



**NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS SOBRE MATERIALES
POROSOS PARA LA SÍNTESIS DE PRODUCTOS DE
ALTO VALOR AÑADIDO**

TESIS DOCTORAL

ALINA MARIANA BALU

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGANICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

2012

TÍTULO: *Nanopartículas soportadas sobre materiales porosos para la síntesis de productos de alto valor añadido*

AUTOR: *Alina Mariana Balu*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2012
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS: NANOPARTÍCULAS SOPORTADAS SOBRE MATERIALES POROSOS PARA LA SÍNTESIS DE PRODUCTOS DE ALTO VALOR AÑADIDO

DOCTORANDO/A: Alina Marina Balu

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma).

En esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo, en primer lugar, la síntesis de nanocristales de CdS soportados sobre almidón y quitosano como soportes biocompatibles, obteniéndose materiales con contenidos en Cd relativamente altos en los que existe una distribución homogénea de nanoentidades de CdS, que debido a sus propiedades ópticas se prevé presenten aplicaciones interesantes en procesos fotocatalíticos, biomedicina y procesos asistidos por láser.

Por otra parte, los catalizadores basados en nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre aluminosilicatos tipo MCM-41 y SBA-15 se han sintetizado mediante el método de impregnación asistido por irradiación con microondas, con contenidos en Fe del 0.4-0.5% en peso. En estos materiales se ha demostrado la existencia de una sinergia Fe-Al en nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre aluminosilicatos mesoporosos, que no sólo influye en la actividad catalítica de los materiales preparados sino también en la acidez de los materiales (aumento de la acidez total y en especial Lewis), y puede tener consecuencias importantes en la mejora de la eficiencia de sistemas bifuncionales en reacciones de oxidación y/o catálisis ácida, así como en procesos tándem de catálisis ácida/rédox. Así, se han ampliado dichos estudios a reacciones de tipo tándem promovidas por centros ácidos y metálicos. De esta forma, sistemas de nanopartículas metálicas de Pd, Pt y Cu sobre aluminosilicatos MCM-41 y SBA-15 han demostrado ser activos, selectivos y reutilizables en la producción de mentol a partir de citronelal mediante un proceso tándem de ciclación/hidrogenación asistido por microondas.

Finalmente, se han investigado la presencia de efectos de microondas en la síntesis de los sistemas óxido de hierro/silicato, obteniéndose que independientemente de la temperatura, la rampa de calentamiento y la agitación (los tres parámetros principales a controlar en la síntesis de dichos materiales), no existen efectos de microondas en los sistemas y, por tanto, las diferencias observadas entre los materiales obtenidos mediante síntesis asistida por microondas y aquellos obtenidos mediante calentamiento convencional se deben a un puro efecto térmico de la rapidez y la eficiencia del calentamiento con microondas en comparación con el calentamiento convencional.

Como fruto de estas investigaciones D^a Alina Mariana Balu ha participado como primera autora en 4 publicaciones en revistas incluidas en el "Journal Citation Reports":

1. **Autores:** Alina M. Balu, Juan Manuel Campelo, Rafael Luque, Fatemeh Rajabi, Antonio A. Romero.
Título: Biomaterials Supported CdS Nanocrystals
Revista: MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS. ISSN: 0254-0584.
Indicios de calidad: Año: 2010 Categoría: Materials Science, Multidisciplinary. Factor de Impacto: 2,35.
Ranking dentro de la Categoría: 43 / 222; primer cuartil (Q1).
Volumen: 124; Páginas: 52-54; Fecha: 2010.
2. **Autores:** Alina M. Balu, Antonio Pineda, Kenta Yosida, Juan Manuel Campelo, Pratibha L Gai, Rafael Luque, Antonio A. Romero.
Título: Fe/Al Synergy in Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on Porous Aluminosilicate Materials: Excelling Activities in Oxidation Reactions
Revista: CHEMICAL COMMUNICATIONS
Indicios de calidad: Año: 2010. Categoría: Chemistry, Multidisciplinary . Factor de Impacto: 5,79.
Ranking dentro de la Categoría: 17/147, primer cuartil (Q1).
Volumen: 46; Páginas: 7825-7827; Fecha: 2010.
3. **Autores:** Alina M. Balu, Juan Manuel Campelo, Rafael Luque, Antonio A. Romero.
Título: One-Step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation/Hydrogenation of Citronellal to Menthols using Supported Nanoparticles on Mesoporous Materials
Revista: ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY
Indicios de calidad: Año: 2010 . Categoría : Chemistry, Organic . Factor de Impacto : 3,45. Ranking dentro de la Categoría: 12/56, primer cuartil (Q1).
Volumen: 8; Páginas: 2845-2849; Fecha: 2010.
4. **Autores:** Alina M. Balu, Doris Dallinger, David Obermayer, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Daniel Carmona, Francisco Balas, Kenta Yoshida, Prathiba L. Gai, Carolina Vargas, C. Oliver Kappe, Rafael Luque.
Título: Insights into the Microwave-Assisted Preparation of Supported Iron Oxide Nanoparticles on Sylica-type Mesoporous Materials
Revista: GREEN CHEMISTRY
Indicios de calidad: Año: 2010 . Categoría: Chemistry, Multidisciplinary. Factor de Impacto : 5,47.
Ranking dentro de la Categoría: 19/147, primer cuartil (Q1).
Volumen: 14; Páginas: 393-402; Fecha: 2012.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 20 de Marzo de 2012

Firma de los directores

Fdo.: Antonio Ángel Romero Reyes

Fdo.: Juan Manuel Campelo Pérez

“Si buscas resultados distintos, no haga siempre lo mismo”

Albert Einstein

Mediante la defensa de esta Memoria de Tesis Doctoral se pretende optar a la mención “Doctorado Internacional” habida cuenta de que la doctoranda reúne los requisitos exigidos para la obtención de tal mención:

1. La doctoranda ha sido beneficiaria de una beca de movilidad de la UCO para realizar una estancia de 3 meses, en el Departamento Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA), Institut National Polytechnique-Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (INP-ENSIACET), Université de Toulouse, Francia. Esta estancia ha contribuido a su formación, y ha permitido desarrollar parte del trabajo experimental de esta Memoria.

2. Cuenta con los informes favorables de dos doctores pertenecientes a instituciones de Enseñanza Superior de países distintos a España.

3. Uno de los miembros del tribunal que ha de evaluar la Tesis Doctoral pertenece a un centro de Enseñanza Superior de otro país.

4. Parte de la defensa de la memoria se realizará en la lengua oficial de otro país: inglés.

*A mí Rafa,
por su amor incondicional,
por apoyarme y darme lo mejor.*

A mi familia.

Multumesc!

Gracias!

Agradecimientos

Juan Manuel Campelo Pérez y José María Marinas Rubio, os agradezco por haberme recibido calurosamente en el Departamento de Química Orgánica y en el grupo de investigación. De igual manera, agradezco al director del Departamento Francisco José Urbano Navarro, en cuyos laboratorios he podido llevar a cabo este trabajo de investigación.

Agradezco al grupo PAI de investigación FQM-162 por la beca y, posteriormente, contrato de los que he disfrutado durante la realización de mi tesis doctoral y por la financiación de este trabajo al Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CTQ 2007-65754-PPQ), Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ 2008-01330/BQU, AT2009-0031 Acción Integrada España-Austria), fondos FEDER y Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (P07-FQM-02695).

También agradezco a la Sociedad Española de Catálisis- SECAT por la ayuda concedida dentro del programa de movilidad para el fomento de la catálisis para realizar una estancia en el Instituto de Tecnología Química- ITQ (UPV-CSIC), Valencia, España.

Además, quiero agradecer al Instituto de Postgrado- IdEP de la Universidad de Córdoba, por la concesión de la beca de movilidad para la obtención de la mención Doctorado Internacional en el anverso del Título de Doctora.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN	1
I.1. Introducción a los Nanomateriales	7
I.2. Materiales Porosos Nanoestructurados	13
I.3. Nanopartículas Metálicas y Óxidos Metálicos	33
I.4. Referencias	39

CAPÍTULO II

OBJETIVOS	47
------------------------	----

CAPÍTULO III

DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS	53
III.1. Técnicas de Rayos-X	59
III.2. Adsorción-Desorción de Nitrógeno (Porosimetría)	67
III.3. Técnicas de Espectroscopia Molecular	73
III.4. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-ATD)	81
III.5. Microscopia Electrónica de Barrido/Análisis elemental (SEM/EDX)	83
III.6. Técnicas de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM/HRTEM) ...	85
III.7. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	89
III.8. Microondas	95
III.9. Otras técnicas empleadas	109
III.10. Referencias	112

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	115
IV.1. Biomaterials Supported CdS Nanocrystals	123
IV.2. Fe/Al Synergy in Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on Porous Aluminosilicate Materials: Excelling Activities in Oxidation Reactions	133
IV.3. One-step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation/Hydrogenation of Citronellal to Menthols using Supported Nanoparticles on Mesoporous Materials	149
IV.4. Insights into the Microwave-Assisted Preparation of Supported Iron Oxide Nanoparticles on Silica-type Mesoporous Materials	175

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES	215
---------------------------	-----

CAPÍTULO VI

ANEXOS	221
VI.1. Comunicaciones a Congresos	225
VI.2. Otras publicaciones que no forman parte del cuerpo de la Tesis Doctoral	229
VI.3. Capítulos de Libro	231
VI.4. Participación en Proyectos de investigación	233
VI.5. Estancias en otros Centros de investigación	235
VI.6. Otras actividades	237
VI.7. Indicios de calidad	239

CAPÍTULO I.
INTRODUCCIÓN

ÍNDICE CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

<u>Preámbulo</u>	5
I.1. Introducción a los Nanomateriales	7
I.2. Materiales Porosos Nanoestructurados	13
I.2.1. Generalidades	13
I.2.2. Materiales síliceos mesoestructurados	14
I.2.2.1. Síntesis mediante autoensamblaje molecular.....	15
I.2.2.2. Química sol-gel para la obtención de sílices mesoporosas.....	16
I.2.2.3. Sílices mesoporosas.....	18
I.2.2.4. Aplicaciones de las sílices mesoporosas.....	27
I.3. Nanopartículas Metálicas y Óxidos Metálicos	33
I.3.1. Generalidades	33
I.3.2. Métodos de preparación de nanopartículas soportadas (NPS)	36
I.3.3. Aplicaciones catalíticas de las nanopartículas soportadas	37
I.4. Referencias	39

Preámbulo

Los procesos catalíticos heterogéneos de reacciones orgánicas sobre sólidos inorgánicos minimizan el uso de materias primas y el consumo de energía, y nos permiten la obtención selectiva de productos con una generación mínima de residuos. La catálisis heterogénea puede considerarse, consecuentemente, una actividad clave y prioritaria para una Química Sostenible (Green Chemistry).

El diseño de catalizadores altamente activos y selectivos, para la producción de compuestos de alto valor añadido, ha experimentado un importante auge en las últimas décadas, debido a la concienciación de la sociedad en temas medioambientales, a la búsqueda de nuevos procesos y metodologías más eficientes y a la vez benignas con el medioambiente, y a la necesidad de la mejora de procesos químicos, tanto del punto de vista económico como desde el punto de vista de la actividad y selectividad de los catalizadores [1-3].

De esta forma, dichos materiales se sintetizan, cada vez con más frecuencia, utilizando metodologías más benignas entre las que se incluyen el uso de disolventes benignos (agua, etanol), las microondas, los ultrasonidos, etc., siguiendo los principios de la Química Sostenible [4]. Muchos de estos nanocatalizadores de diseño han sido descritos en las últimas décadas y empleados en diversas aplicaciones [3, 5], formando algunos de ellos, en la actualidad, parte de procesos industriales [6].

I.1. Introducción a los Nanomateriales

En los últimos años, hemos experimentado una nano-revolución científica donde la nanotecnología y las nanociencias son consideradas como una parte muy importante en el progreso tecnológico futuro, debido al enorme potencial para la manipulación de la materia a esta ultrapequeña escala nanométrica (típicamente entre 1-100 nm) [7, 8].

Una de las clasificaciones propuestas y más acertada para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o de alguno de sus componentes [9]. Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el intervalo de la nanoescala (Figura I.1). A la vista de esta definición de nanomaterial, no se debería incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que todas sus dimensiones serán mayores de 100 nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos que presentan una estructura interna controlada a escala nanométrica replicándose en las 3 direcciones del espacio.

Estos nanomateriales incluyen entre otros, los nanocristales mono- o policristalinos, los materiales porosos con tamaños de poros del orden de los nanómetros, los nanotubos de carbono y/o silicio y las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos (NP).

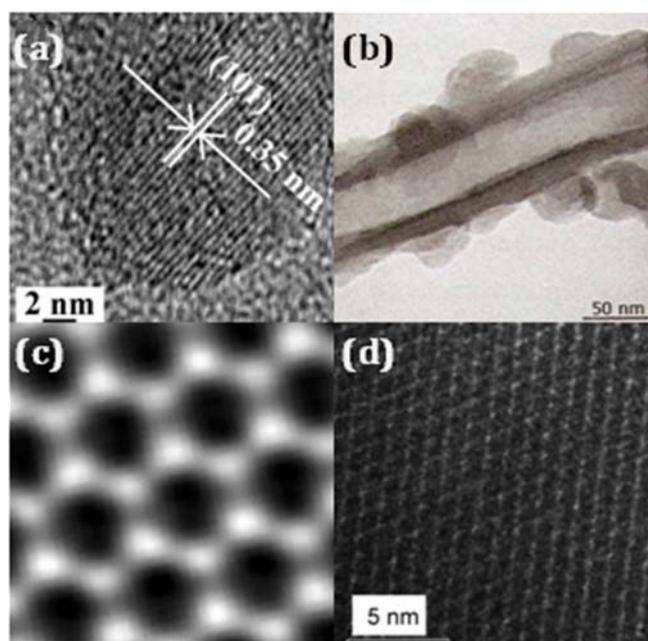


Figura I.1. Microfotografías TEM de diferentes materiales nanoestructurados: (a) nanopartícula de Fe (nanoestructura 0D), (b) nanotubo de sílice (1D), (c) grafeno (2D), (d) MCM-48 (3D).

Un material poroso es aquel que posee una red de poros conectados. Materiales naturales como las arcillas, tejidos biológicos (huesos), rocas y otros materiales sintéticos, entre los que se incluyen óxidos metálicos, membranas y carbones, pueden considerarse materiales porosos. Dichos materiales porosos se caracterizan por su porosidad (macro-, meso- y/o microporosidad o combinaciones entre ellas) así como por sus propiedades físico-químicas, que dependen principalmente de sus constituyentes.

Paralelamente al tamaño, la característica determinante que hace diferenciar estos nanomateriales del material másico es la de poseer propiedades físicas y químicas diferentes de las que éste presenta, consecuencia directa de sus dimensiones en la nanoescala. Una de las principales ventajas en el caso de las *nanopartículas metálicas* es la existencia de una serie de estados degenerados, discretos de energía en comparación con el estado convencional de energía, en los metales que, asimismo, aumentan conforme disminuye el tamaño de la nanopartícula (detalles en la Sección I.3).

Con ellos se establece el concepto de la nanociencia y nanotecnología como la “síntesis, manipulación y visualización de nanomateriales, así como el estudio y la explotación de las diferencias entre el material másico y el nanomaterial, y la comprensión y utilización de las leyes interdisciplinares que rigen la nanoescala” [7].

El gran interés científico generado por la nanotecnología, debido en gran parte a las enormes perspectivas de futuro que se vislumbran en este área, ha llevado a que, desde su aparición, se hallan descrito multitud de nuevos materiales (nanopartículas y nanotubos de carbono, entre otros) y a que muchos de estos materiales conocidos hasta el momento se estén observando desde un nuevo punto de vista, como es el caso de las nanopartículas o los materiales porosos, pudiéndose hablar de un “resurgimiento” de ciertos materiales llevado a cabo por la explosión científica generada por la nanotecnología.

Este es el caso de las nanopartículas metálicas, de las que se tiene conocimiento desde la antigüedad y de las que, ya en 1857, Faraday [10] realizó un primer estudio sistemático, basado en la síntesis y propiedades de suspensiones coloidales de oro. Desde entonces, las nanopartículas metálicas se han utilizado ampliamente, especialmente en la catálisis [11], pero es en los últimos años cuando se ha logrado la mayor parte de los avances en este campo.

El conocimiento de las características propias de las nanopartículas, las cuales permiten variar las propiedades (físicas y químicas) en función de sus dimensiones y no sólo mediante variaciones en su estructura y composición (como sería la manera tradicional), ha generado una intensa actividad investigadora en este área, gracias a la cual se han desarrollado nuevos métodos de síntesis químicos y físicos, con el fin de poder diseñar sus dimensiones, forma, composición, y modificadores de superficie, y de esta forma controlar su comportamiento frente a diversos estímulos (radiación electromagnética o reactividad química, entre otros). Teniendo en cuenta además, las nuevas aplicaciones y mercados asociados a las nanopartículas, éstas han sido durante la última década una de las áreas de investigación más activas en la ciencia de materiales.

Un proceso similar es el que se ha desarrollado en el campo de los materiales porosos. Las zeolitas (sólidos cristalinos microporosos) han sido durante muchas décadas uno de los materiales porosos más importantes tanto a nivel científico como industrial. Sus aplicaciones como catalizadores, especialmente en la industria

petroquímica [12, 13], como intercambiadores de iones en detergentes [14] o como tamices moleculares en separaciones [15], las han hecho indispensables para la preparación de muchos productos utilizados en la vida diaria. Por este motivo, las zeolitas han tenido un gran impacto en ciencia de materiales siendo el eje central de numerosas investigaciones científicas e industriales. En su momento de mayor auge, la ciencia de las zeolitas fue responsable de 3-4% de todas las nuevas publicaciones en ciencias de materiales durante más de dos décadas, siendo uno de los temas más importantes en este campo durante los años 80 y 90 (Figura I.2 – datos obtenidos de la base de datos SciFinder) [16].

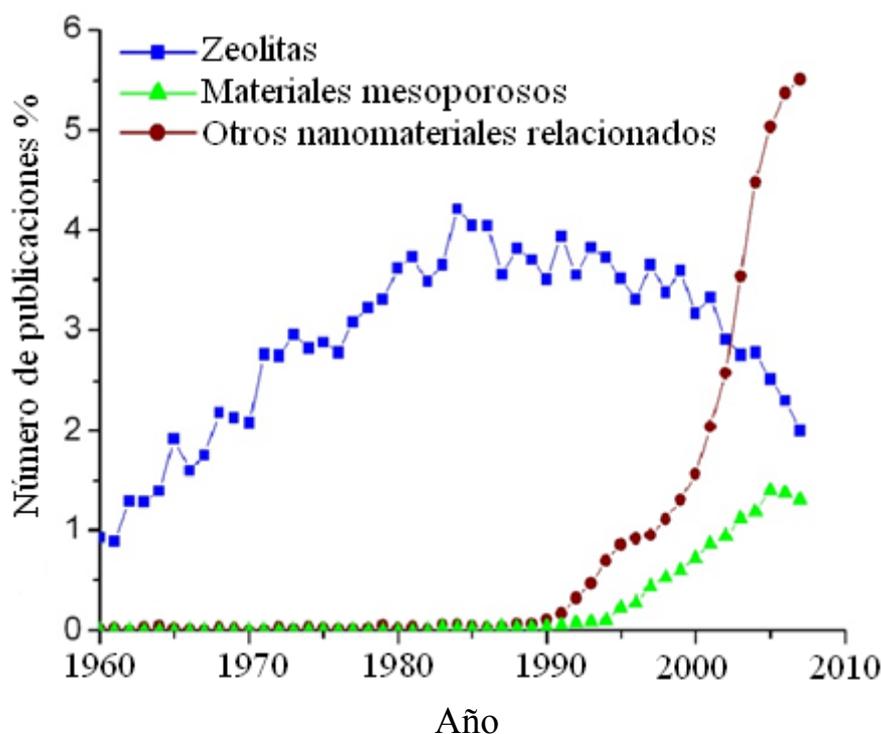


Figura I.2. Datos obtenidos de la base de datos SciFinder: Número de artículos que versan sobre zeolitas, materiales mesoporosos o nanomateriales en relación con número total de publicaciones en el campo de la ciencia de los materiales entre los años 1970 y 2010 [16].

En años subsiguientes, sin embargo, el número de nuevas publicaciones en el campo de los materiales zeolíticos comenzó a descender. Considerando el elevado número de investigaciones en este campo, se hizo más difícil generar nuevos retos y resultados en el área. Sin embargo, el descubrimiento de nuevas clases de materiales porosos como los materiales silíceos mesoporosos o las redes metal-orgánicas (MOF-

por sus siglas en inglés), aumentó la diversificación dentro del campo de los materiales porosos, ofreciendo nuevas perspectivas y estimulando el interés científico y el número de publicaciones centradas, mayoritariamente, en materiales con tamaños de poro en el orden de la nanoescala destinados a superar las limitaciones impuestas por los pequeños poros de las zeolitas (Figura I.2).

Con todo, en los últimos años, el campo de la investigación en materiales porosos se ha redefinido desplazándose de las clásicas aplicaciones industriales para introducirse en nuevas áreas como son: el almacenamiento de hidrógeno, metano y amoníaco, los sensores, las celdas solares, los supercapacitores, el almacenamiento de calor y/o energía, los sistemas de suministro controlado de medicamentos, el uso de soportes y/o moldes para nanopartículas, investigaciones relacionadas con la biomedicina y/o biomoléculas [17-26], los procesos de valorización de biomasa, la preparación de biocombustibles y muchas otras [27-29]. La mayoría de estas aplicaciones sólo han sido posibles tras lograr el control a escala nanométrica.

Por todos estos profundos cambios asociados a la nanotecnología, es por lo que podemos hablar de un resurgimiento en el campo de los materiales porosos y las nanopartículas, que han llegado a ser más y más importantes en áreas y aplicaciones con las que no se habían asociado hasta el momento.

El trabajo de investigación que se presenta en esta Memoria de Tesis, trata de avanzar en este campo de relevante importancia, expandiendo el mosaico de la química de soportes porosos nanoestructurados, desarrollando nuevos métodos de preparación de nanopartículas soportadas sobre materiales silíceos mesoporosos y sus aplicaciones en la producción de compuestos químicos de alto valor añadido.

I.2. Materiales Porosos Nanoestructurados

I.2.1. Generalidades

La síntesis de nanomateriales se lleva a cabo principalmente, mediante dos estrategias que permiten el acercamiento a la nanoescala de dos maneras bien diferenciadas: técnicas descendentes (llamadas *top-down* y basadas en métodos físicos) y técnicas ascendentes (llamadas *bottom-up* y desarrolladas a partir de técnicas sintéticas químicas). La primera de ellas se basa en la reducción del tamaño de una o más de las dimensiones físicas de los materiales másicos hasta límites nanométricos, mientras que la segunda permite la síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas, como moléculas o agregados de moléculas.

En la presente investigación se han aplicado técnicas ascendentes, en las que el uso de unidades de construcción de tamaño nanométrico, de diferentes formas, tamaños y composición, carga y funcionalidad, permite la preparación de sólidos organizados a varias escalas con gran precisión. En la siguiente figura (Figura I.3) se presenta un esquema de tres de las técnicas ascendentes más usadas en la síntesis de nanomateriales.

Como ejemplos de nanomateriales preparados mediante estas técnicas sintéticas se pueden citar, la síntesis de zeolitas (basada en el uso de agentes directores de la estructura, Figura I.3 (a)), la síntesis de materiales mesoporosos (basada en el autoensamblaje molecular, Figura I.3 (b)), y determinadas síntesis de nanopartículas y nanohilos (basada en el uso de moldes, Figura I.3 (c)).

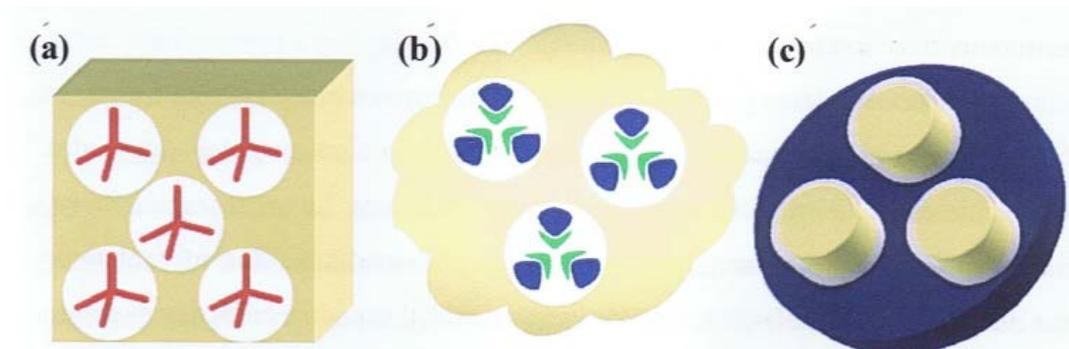


Figura I.3. Representación esquemática de las tres técnicas de construcción de nanomateriales: (a) utilización de plantillas (en rojo) que inducen la formación del sólido (amarillo) a su alrededor y que mantiene su forma original durante la síntesis, (b) autoensamblaje de componentes individuales (azules y verdes) en estructuras supramoleculares en torno a las cuales crece el sólido (amarillo) y (c) mediante el uso de moldes (azul oscuro) es posible preparar sólidos (amarillo) que replican sus huecos mediante el crecimiento restringido en el espacio [30].

I.2.2. Materiales silíceos mesoestructurados

Como ya se ha comentado, este trabajo se centra en materiales porosos mesoestructurados, con tamaño de poro bien definido en el intervalo del mesoporo (según la clasificación IUPAC son poros de tamaños entre 2 y 50 nm) [31], sintetizados mediante química sol-gel y estructurados tomando como base el autoensamblaje molecular [Figura I.3 (b)], en contraste a los materiales con anchas distribuciones de tamaño de poro como pueden ser los geles porosos de sílice.

En los siguientes apartados se describe con más detalle la técnica sintética del autoensamblaje molecular y los procesos basados en la química sol-gel. Además, se hace un breve repaso sobre los diferentes tipos de nanoestructuras porosas silíceas, de tal manera que puedan clasificarse los materiales porosos preparados en este trabajo.

I.2.2.1. Síntesis mediante autoensamblaje molecular

Por autoensamblaje molecular se entiende un proceso por el cuál un conjunto de moléculas se organiza dando lugar a una nueva estructura supramolecular en la cual las moléculas individuales se mantienen unidas mediante enlaces no covalentes (fuerzas de Van der Waals, basadas en el carácter hidrófobo/hidrófilo, puentes de hidrógeno, etc.). En la síntesis de sólidos nanoestructurados mediante autoensamblaje molecular se aprovechan estas estructuras supramoleculares para hacer crecer un sólido entorno a ellas, formando un material complejo denominado “composite” en el cuál el sólido conserva los agregados supramoleculares en su interior reteniendo, de esta manera, su estructuración.

La organización de las moléculas en supraestructuras puede llevarse a cabo mediante dos mecanismos, bien antes de la formación del sólido -mecanismo *del cristal líquido*, en el que el sólido crece en torno a una estructura ordenada previa, o bien durante la formación del nanomaterial- *mecanismo cooperativo*, en el que la interacción entre las moléculas orgánicas y el precursor inorgánico inducen el ordenamiento del sistema [30].

En el caso de los sólidos silíceos nanoestructurados, las moléculas orgánicas responsables de la estructuración del sólido, son moléculas anfifílicas, es decir, están formadas por al menos dos dominios con propiedades muy diferenciadas, en general una zona hidrófila y otra hidrófoba [32].

Esta característica propia de los surfactantes provoca que, en disolución, se produzca la organización supramolecular o autoensamblaje de estas moléculas en micelas con distintas geometrías dependiendo de la naturaleza del surfactante, la concentración y la temperatura (Figura I.4).

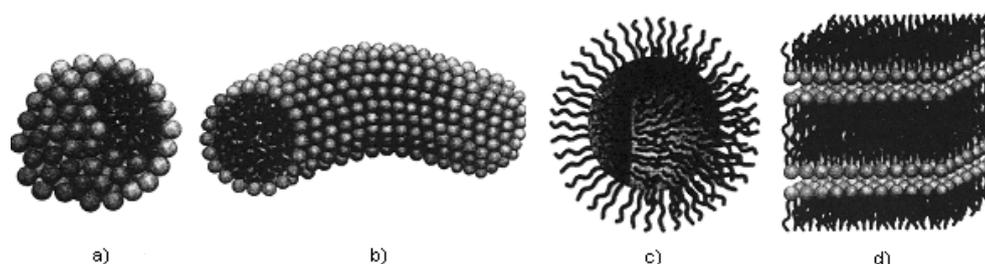


Figura I.4. Diferentes agrupaciones micelares de un surfactante: a) esférica, b) cilíndrica, c) micela inversa y d) laminar.

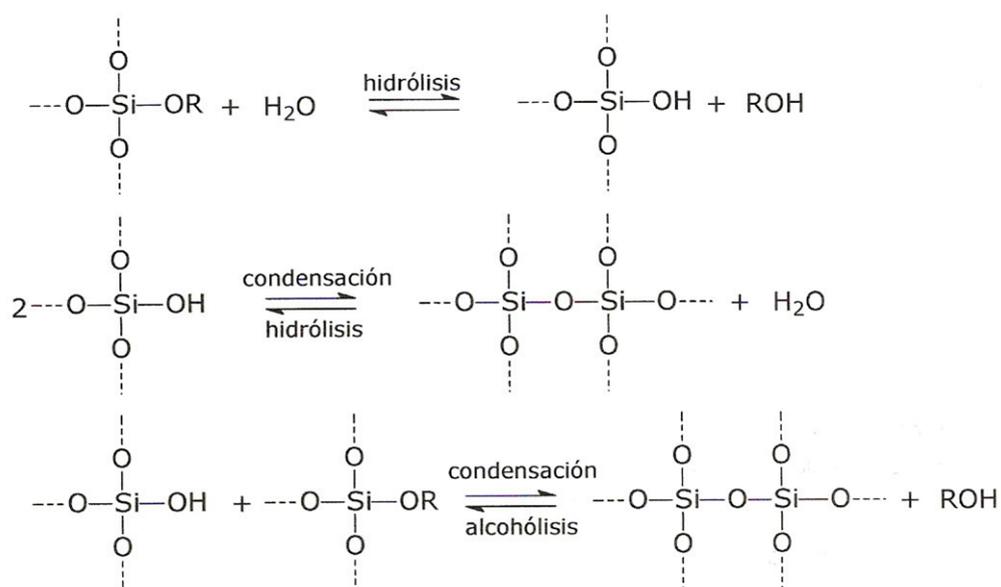
En las síntesis de sílices mesoporosas que se emplean en este trabajo se ha utilizado el mecanismo de cooperación, ya que para la síntesis mediante el mecanismo del cristal líquido, se requieren concentraciones de surfactante muy altas, lo que encarece el proceso.

Las síntesis que se basan en el autoensamblaje molecular dan lugar a una estructuración en la escala nanométrica, dependiendo del tamaño en el que se agreguen los surfactantes utilizados para la síntesis. Tras la eliminación de los surfactantes, se obtienen materiales mesoporosos en los que, mediante el control de las condiciones de síntesis, se pueden ordenar los mesoporos según distintas estructuras.

I.2.2.2. Química sol-gel para la obtención de sílices mesoporosas

El proceso sol-gel involucra la creación de una red sólida a través de sucesivas reacciones de policondensación en un medio líquido. Generalmente, los precursores de la red sólida suelen ser alcóxidos del tipo $M(OR)_n$ donde M puede ser Si, Ti, Zr, Al, etc. y R un grupo alquilo (C_xH_{2x+1}). Una vez iniciada la reacción de hidrólisis del alcóxido, las sucesivas etapas de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente. De esta forma, la viscosidad de la disolución se va incrementando gradualmente, desde una suspensión coloidal de partículas muy pequeñas (1-100 nm) hasta formar una red rígida de gel [33].

En el caso de la sílice, la química sol-gel supone en general la hidrólisis y posterior condensación de alcoxisilanos mediante los tres pasos de reacción básicos que se indican a continuación (Esquema I.1):



Esquema I.1. Pasos de reacción en la formación de una red sílicea por el proceso sol-gel.

Las reacciones de hidrólisis y poli-condensación se inician en numerosos sitios dentro de la suspensión de $\text{Si}(\text{OR})_4$ en H_2O conforme tiene lugar la mezcla. Cuando un número suficiente de enlaces Si-O-Si interconectados se forman en una región, éstos interaccionan cooperativamente para formar partículas coloidales. Con el tiempo, las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se enlazan entre sí para formar una red tridimensional. Condiciones de reacción tales como la temperatura, el tiempo de reacción, el pH, la proporción y concentración de los reactivos y la presencia de los catalizadores, determinan el desarrollo del proceso sol-gel.

El proceso de polimerización es particularmente dependiente del pH. En condiciones ácidas, la hidrólisis se produce de manera lenta y la sílice tiende a generar moléculas lineales débilmente entrecruzadas. Sin embargo, bajo condiciones básicas, la hidrólisis pasa a ser la etapa más rápida, siendo la condensación la que determina la velocidad global de reacción, dando como resultado partículas de mayor tamaño y polímeros más ramificados. A pH intermedios (pH= 5-7), donde se produce la polimerización rápida de los monómeros, la polimerización prevalece sobre el orden y se suelen dar dos fases menos organizadas.

La adición de aniones fluoruro ayuda a obtener nanoestructuras mejor definidas incluso en condiciones donde la condensación de la sílice es rápida [34]. El anión fluoruro actúa promoviendo la activación del enlace Si-O induciendo, mediante un

mecanismo de catálisis nucleofílica, la policondensación de la red a través de enlaces Si-O-Si.

La aplicación del proceso sol-gel para hacer crecer sólidos inorgánicos alrededor de estructuras supramoleculares, obtenidas mediante autoensamblaje molecular, dió lugar a un nuevo concepto en la síntesis de materiales y a la creación de una nueva familia de materiales mesoestructurados porosos.

La mayoría de trabajos publicados sobre sólidos mesoporosos ordenados están basados en sílice aunque, en los últimos años, también se han descrito la síntesis de óxidos mesoporosos de titanio, aluminio, circonio, niobio, estaño, hierro, manganeso, etc. [35] y, más recientemente, la nueva familia de materiales híbridos orgánico-inorgánico conocida como materiales periódicos organosilíceos y denominados PMOs [36-38] por sus siglas en inglés.

I.2.2.3. Sílices mesoporosas

La década de los 90 se inició con el descubrimiento y el diseño de los tamices moleculares mesoporosos (MMS) con estructuras bien definidas, tamaños de poro controlados, superficies específicas y capacidades de adsorción/absorción de hidrocarburos elevadas, pero principalmente, altas estabilidades térmicas y/o hidrotérmicas. Está, por tanto, bien claro que con la aparición de estos MMS se han introducido nuevos grados de libertad en el concepto de catalizador.

De hecho, si tenemos en cuenta las propiedades anteriormente comentadas, los MMS son sólidos que poseen elevadas áreas superficiales (hasta $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para sílices mesoestructuradas) conteniendo, asimismo, diámetros de poro en el intervalo de 2-30 nm y un ordenamiento estereoregular de los canales de poro.

Los materiales mesoporosos M41S fueron los primeros en sintetizarse, por la compañía “Mobil Oil R & D” [39, 40]. Entre los materiales M41S se incluyen la estructura hexagonal (MCM-41), la cúbica (MCM-48) y las fases laminares (MCM-50) (Figura I.5). Este descubrimiento supuso la ampliación de las posibilidades en el diseño de sólidos porosos con un tamaño de poro uniforme en el intervalo de los mesoporos.

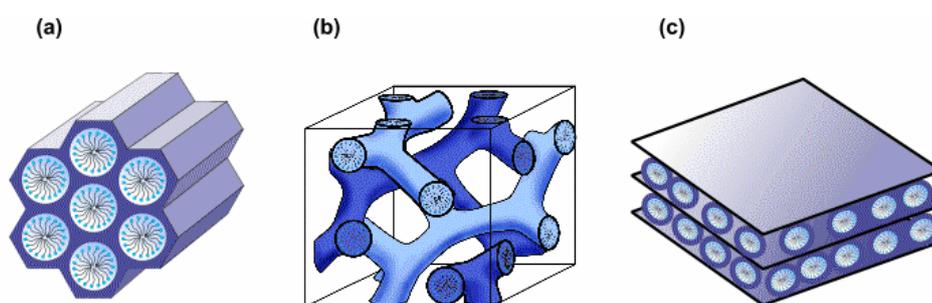


Figura I.5. Representación esquemática de las diferentes estructuras de la familia M41S: (a) hexagonal 2D (MCM-41), (b) cúbica (MCM-48) y (c) laminar (MCM-50) [41].

Las principales características de estos materiales M41S son: un estrecho intervalo de distribución de tamaño de poro [que puede diseñarse en el intervalo de 1,5-10 nm (con una adecuada elección del surfactante, aditivos químicos y/o parámetros de síntesis)], una elevada estabilidad térmica y grandes áreas superficiales ($> 800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y volúmenes de poro ($> 0,8 \text{ mLg}^{-1}$).

La preparación de estos materiales M41S implica el uso de surfactantes iónicos como agentes directores de la estructura (ADES), tales como los iones de amonio cuaternario ejemplificados por el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr).

El material más importante dentro de esta familia de sólidos mesoporosos ordenados y, por tanto, el más ampliamente estudiado, es el material MCM-41 que posee un ordenamiento poroso con simetría hexagonal [Figura 5 (a)]. La estructura hexagonal del CTAB se transfiere a la sílice formada mediante química sol-gel, dando lugar a un sólido denominado mesofásico, en el cual los poros se encuentran ocupados por moléculas de surfactante ocluidas, que han de ser eliminadas para obtener las propiedades de mesoporosidad y alta superficie específica del sólido final. Esta eliminación, como se ha mencionado anteriormente, se lleva a cabo mediante la calcinación del sólido mesofásico o por extracción con disolventes.

La formación de la estructura hexagonal MCM-41 se basa en el mecanismo de síntesis conocido como S^+T (surfactante cargado positivamente y especies inorgánicas cargadas negativamente) y se divide en tres etapas:

1. Las especies de silicato cargadas negativamente interactúan con el surfactante catiónico en su fase micelar.

2. Se produce una polimerización preferencial de la capa silícea en la región interfacial sílice-surfactante.
3. Por último, se establece un equilibrio de carga entre la superficie de la micela y los aniones silicato que la rodean.

Esta compensación de carga es el parámetro fundamental que conduce a la formación de sólidos mesofásicos, de tal forma que pueden obtenerse distintos ordenamientos variando ligeramente algunas condiciones de síntesis tales como pH, temperatura, etc. De este modo, las especies de silicato altamente despolimerizadas tenderán a formar estructuras laminares (MCM-50) o cúbicas (MCM-48), caracterizadas por poseer un menor radio de curvatura y un factor de empaquetamiento más elevado. Por el contrario, las especies de silicato muy polimerizadas y, por tanto, con baja densidad de carga, tenderán a formar estructuras hexagonales del tipo MCM-41 con menor densidad de carga superficial.

La síntesis de los materiales de la familia M41S inspiró a muchos grupos de investigación a desarrollar nuevas rutas sintéticas sol-gel basadas en el autoensamblaje molecular para dar lugar a materiales mesoporosos con poros regulares en diferentes geometrías. Así, en la actualidad se conocen mecanismos alternativos para la síntesis de materiales mesoporosos (como se muestran en la Figura I.6) que incluyen surfactantes aniónicos [42] y neutros [43] además de los citados surfactantes catiónicos, y se pueden llevar a cabo en diferentes intervalos de pH. Ejemplos de esta variedad sintética son las familias de sílices mesoporosas SBA-n [44], HMS [45], MSU-X [46] y AMS [47].

El requerimiento fundamental para la correcta formación de materiales silíceos mesoestructurados es la interacción atractiva entre el ADES y el precursor de sílice, para asegurar la fijación de los ADES sin que ocurra separación de fases. En la Figura I.6 se representan las diferentes interacciones atractivas entre los componentes inorgánicos y los diversos tipos de surfactantes según la propuesta de Stucky y col. [48]. A continuación se describen más detalladamente dichas interacciones.

Cuando la reacción se lleva a cabo en ambiente básico con las especies inorgánicas cargadas negativamente y surfactantes catiónicos como ADES (por ejemplo sales de aminas cuaternarias), el mecanismo de formación es el descrito para los materiales de la familia M41S y conocido como S^+T [Figura I.6 (a)].

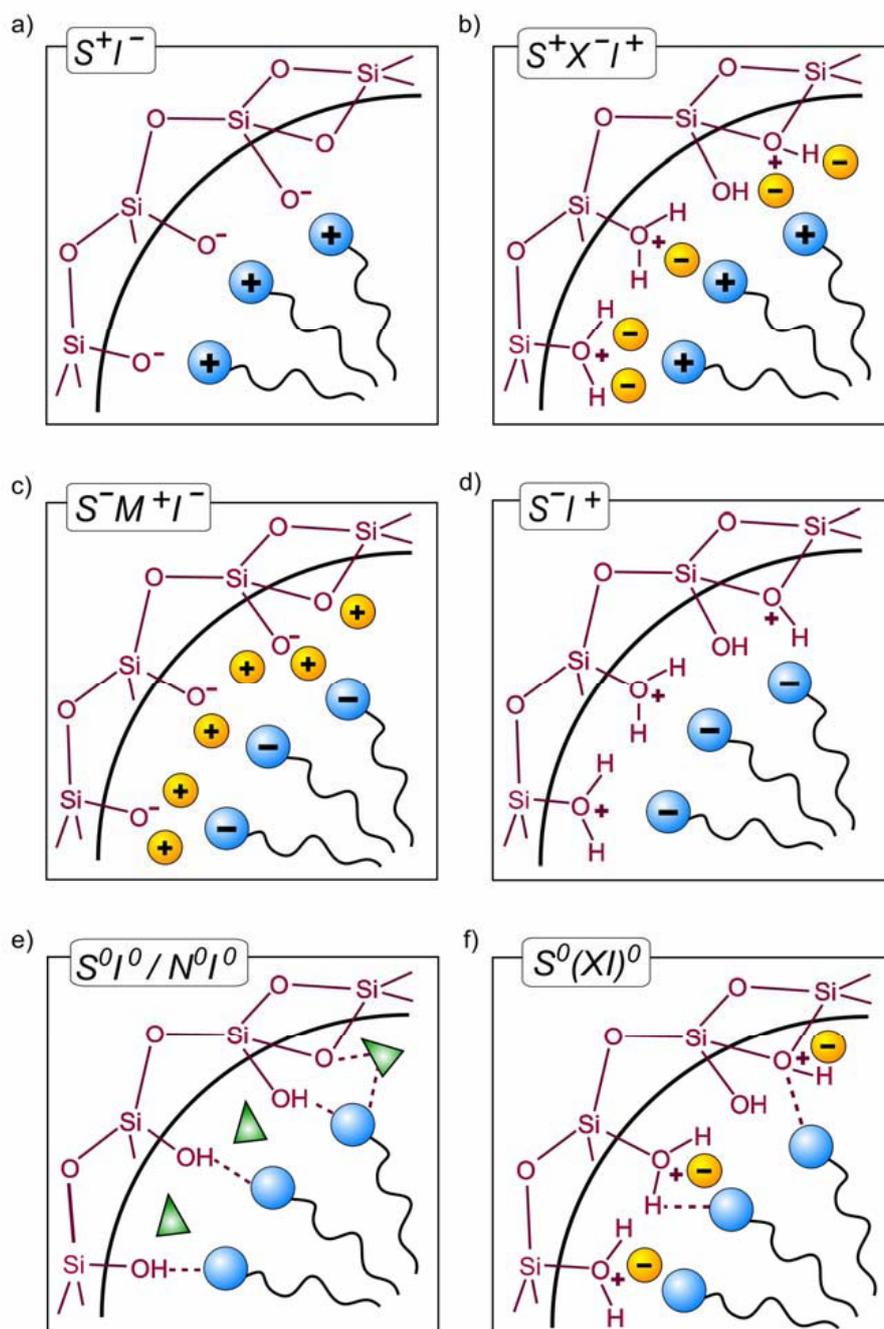


Figura I.6. Representación esquemática de las diferentes interacciones entre las cabezas del surfactante y las especies de sílice bajo diferentes condiciones de pH en el medio de síntesis: (a), (b), (c) y (d) interacciones electrostáticas; (e) y (f) interacciones mediante puentes de hidrógeno [41].

Si la síntesis tiene lugar bajo condiciones ácidas, por debajo del punto isoeléctrico de las especies inorgánicas Si-OH (y otras especies relacionadas) que es ~ 2 , las interacciones atractivas entre las especies inorgánicas cargadas positivamente y los surfactantes catiónicos sólo pueden producirse mediante la incorporación de un ión mediador (haluros en la mayoría de los casos), es el mecanismo llamado $S^+X^+I^+$ [Figura I.6 (b)].

Para reacciones que contienen surfactantes aniónicos actuando como agente director de la estructura se han descrito dos mecanismos dependiendo del pH del medio. Para la síntesis bajo condiciones básicas se necesita (como en el caso anterior) la presencia de un ión mediador para producir interacciones atractivas entre los surfactantes aniónicos y las especies inorgánicas presentes en la disolución (cargadas negativamente), es el mecanismo $S^-M^+I^-$ [Figura I.6 (c)]. Durante reacciones en condiciones ácidas, la atracción entre las especies inorgánicas positivas y los surfactantes aniónicos tienen lugar mediante el mecanismo S^-I^+ [Figura I.6 (d)].

En estos cuatro casos, Figura 6 (a-d), las interacciones electrostáticas dominan el proceso de formación. En contraste con estos mecanismos de formación, se encuentran aquellos basados en interacciones mediante puentes de hidrógeno entre los surfactantes y las especies inorgánicas durante la formación de la mesofase. Como surfactantes no iónicos, se utilizan alquilaminas de cadena larga (S^0) que dan lugar a la familia HMS [45] y surfactantes de polióxido de etileno (familia MSU-X [46]), así como copolímeros tribloque como el $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$ (familia SBA-n [49, 50]), (N^0) que no interaccionan con especies silíceas no-iónicas [S^0I^0/N^0I^0 , Figura 6 (e)] o pares iónicos [$S^0(XI)^0$, Figura I.6 (f)].

Stucky y col. [39, 40] introdujeron en 1998 una nueva ruta sintética de materiales mesoporosos, usando copolímeros anfifílicos de dos y/o tres bloques como agentes orgánicos directores de la estructura. Especialmente, los co-polímeros tribloque consistentes en óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$ de nombre comercial Pluronic, que poseen una habilidad especial para formar cristales líquidos. Estos materiales, representados por la estructura en 2D hexagonal SBA-15 (Figura I.7), poseen un elevado ordenamiento de grandes canales mesoporosos monodispersos y paredes mesoporosas más gruesas (típicamente

entre 3 y 9 nm) que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables que los materiales M41S.

Debido a que los copolímeros de bloque utilizados interactúan de forma débil con la superficie inorgánica del sólido, la separación de dicho surfactante del material mixto, ya sea por calcinación o por extracción con disolventes, es más fácil que en el caso de usar surfactantes iónicos. Así, es posible desorber grandes copolímeros de la estructura SBA-15 a una temperatura del orden de 633 K, similares a las observadas para surfactantes catiónicos.

Tanev y Pinnavaia [45] demostraron que las aminas primarias neutras también pueden utilizarse como ADES para la formación de silicatos mesoporosos. En una síntesis típica, el gel de síntesis (SiO_2 : 0,27 DDA: 9,09 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 29,6 H_2O) se prepara añadiendo el tetraetilortosilicato (TEOS) a una disolución de dodecilamina (DDA) en etanol y agua desionizada. El gel se deja a temperatura ambiente durante 18 h. Este proceso de síntesis en condiciones neutras, conduce a estructuras mesoporosas (denominadas HMS por sus siglas en inglés: Hexagonal Mesoporous Silica, Figura I.7) con paredes porosas más gruesas en relación a los materiales MCM-41 análogos y, además, carecen de ordenamiento mesoporoso de largo alcance. No obstante, dicho proceso permite una recuperación fácil y eficiente del agente moldeante mediante una simple extracción con disolventes.

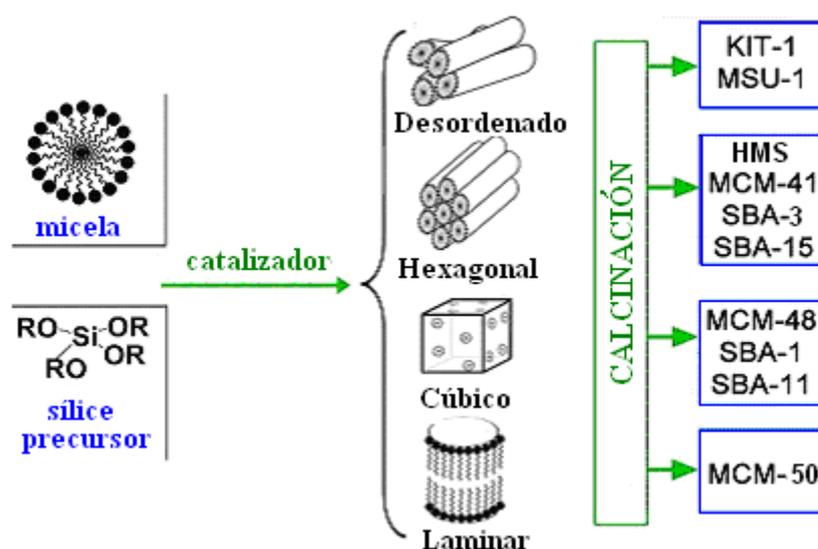


Figura I.7. Esquema de la formación de materiales mesoporosos M41S, SBA y MSU.

Sin embargo, los materiales mesoporosos conteniendo solo silicio tienen una estructura neutra que limita su aplicación en catálisis. Para obtener materiales catalíticamente activos es necesario modificar su estructura mediante la introducción de heteroátomos y/o la incorporación de diferentes funcionalidades en su superficie. Éstos pueden incorporarse durante la etapa de síntesis del sólido precursor mesofásico *in situ* o mediante tratamientos **post-síntesis** del sólido mesoporoso final.

Los métodos tradicionales más empleados para incorporar diferentes grupos catalíticamente activos en las sílices mesoporosas son: estrategias *in situ* y post-síntesis.

Hasta la fecha se han publicado un gran número de metodologías para la incorporación *in situ* de una variedad de metales y moléculas (como se muestra en la figura I.8) en los materiales de sílice mesoporosa [49, 50]. En este trabajo de investigación hemos empleado esta metodología para la incorporación de metales en la estructura de la sílice mesoporosa, por tanto vamos a comentar a, continuación, de forma breve esta técnica.

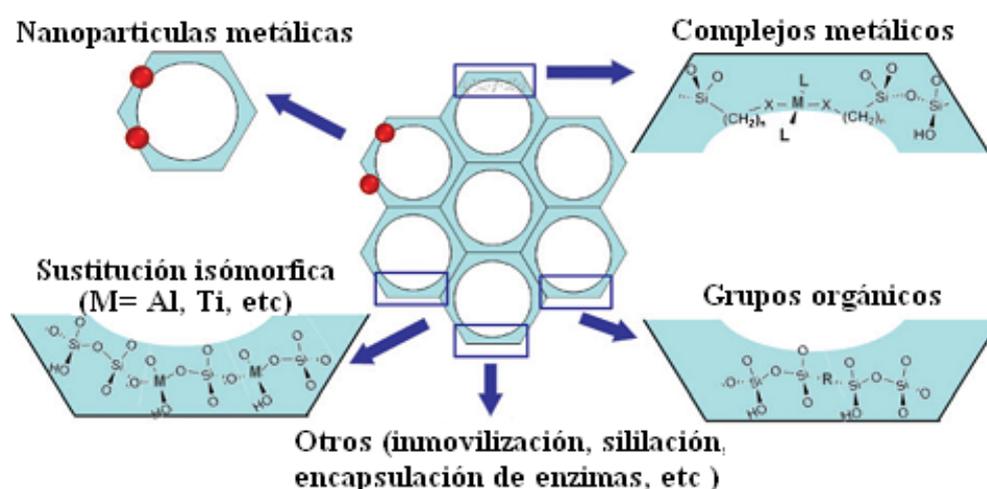


Figura I.8. Estrategias de funcionalización *in situ* de las sílices mesoporosa: incorporación de nanopartículas metálicas, sustitución isomórfica del Si por diferentes metales (Al, Ti, etc.), complejos metálicos, grupos orgánicos en las paredes [49].

Esta metodología consiste en usar las interacciones deseadas, durante la formación *in situ* de los materiales de sílice funcionalizados (Figura I.9, derecha), para asegurarse de que la funcionalidad química se incorpora en las paredes de la sílice y no en su superficie (Figura I.9). Así, atrapando a los grupos funcionales en las paredes del

material se limita la movilidad de los centros activos catalíticamente (nanopartículas metálicas y complejos) y, en consecuencia, se limita la lixiviación y/o la aglomeración de las nanopartículas metálicas.

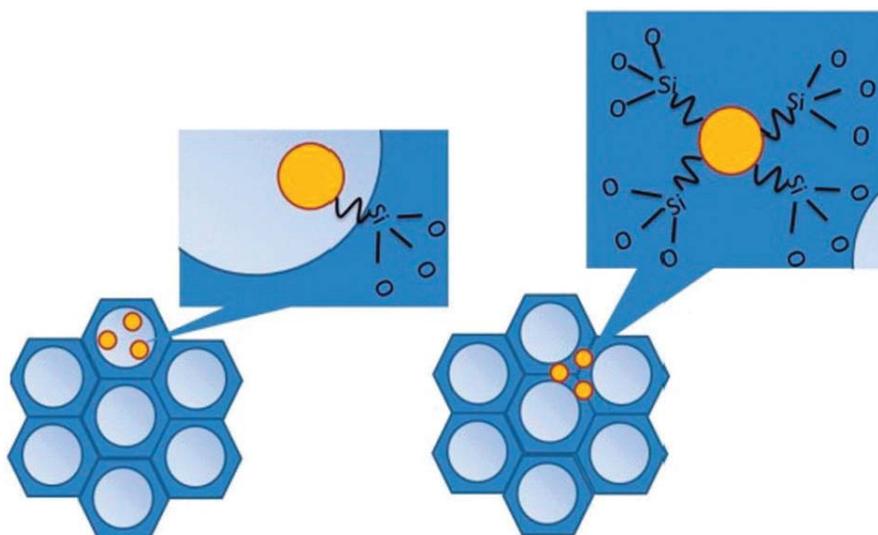


Figura I.9. Esquema de la inmovilización de los grupos funcionales en sílice mesoporosa via anclaje sobre la superficie (izquierda) y dentro de las paredes (derecha) [49].

Por otro lado, los tratamientos **post-síntesis** suelen utilizarse para inmovilizar funcionalidades químicas (por ejemplo, complejos metálicos) en la superficie de materiales mesoporosos. El anclaje de diferentes grupos sobre los materiales mesoporosos a través de la condensación con grupos hidroxilo superficiales es una técnica sencilla, que ha sido ampliamente investigada en los últimos años. El trabajo pionero de Macquarrie y Fairfield [51, 52] puso de manifiesto que una amplia gama de siloxanos (por ejemplo, de 2-cianoetilo y 3-aminopropiltrimetoxisilano) pueden ser incorporados directamente o anclados en los mesoporos y la superficie externa, lo que genera una gran variedad de materiales funcionalizados. Estos materiales son catalíticamente activos en varios procesos, incluyendo condensaciones aldólicas y de Knoevenagel y adiciones de Michael. Sin embargo, la funcionalización post-síntesis de los materiales mesoporosos con grupos orgánicos tiene algunos inconvenientes bien conocidos, que incluyen un pobre control sobre la ubicación final y la geometría del complejo metálico y/o el bloqueo parcial de los poros [53]. Estas limitaciones

indeseables han hecho que estos materiales no sean los más indicados para un número importante de aplicaciones [53-55].

A pesar de los nuevos métodos que se han desarrollado recientemente para un mejor control del anclaje de forma selectiva, la funcionalización de los grupos silanoles (de los mesoporos o de la superficie externa de la sílice) con diferentes grupos orgánicos, sigue siendo un tema de debate.

La preparación de las nanopartículas metálicas (NPM) soportadas sobre materiales porosos es una técnica ampliamente utilizada para obtener catalizadores [1, 56-63] y la describiremos en más detalle en la sección I.3. Muchos soportes nanoestructurados con porosidad controlada y uniforme han servido para este propósito. Especialmente importante y ampliamente estudiado es el caso de los materiales MCM-41, sílice mesoporosa con estructura hexagonal ordenada.

Las técnicas **post-síntesis** tradicionales de deposición incluyendo la impregnación convencional/reducción, el intercambio iónico y la deposición de vapor químico tienen en común la necesidad de un material pre-existente de sílice mesoporosa como soporte para depositar las NPM [1].

Un gran número de catalizadores heterogéneos se han preparado mediante estas metodologías con numerosas aplicaciones en catálisis [1, 64]. Sin embargo, estos materiales suelen tener interacciones débiles entre las nanopartículas (NP) y el soporte, lo que puede conducir a una dispersión deficiente en los materiales, sobre todo si el tamaño de las NP es similar o mayor que el tamaño de los poros del soporte. Incluso si las NP están distribuidas homogéneamente en los poros, pueden aglomerarse (sinterizar) y lixiviar en las condiciones de reacción (Figura I.10, arriba).

Algunas de las limitaciones de las metodologías tradicionales para estabilizar/soportar nanopartículas metálicas sobre soportes porosos son la pobre dispersión de las NPM (preferentemente en la superficie externa más accesible del soporte), su tendencia a aglomerarse para reducir sus elevadas energías superficiales y la lixiviación parcial durante los procesos de reacción [1].

Se han descrito varias técnicas alternativas para estabilizar NPM sobre soportes porosos para evitar estos inconvenientes, como son la prevención de la aglomeración, así como la mejora de su gestión y su reutilización [1, 56-63].

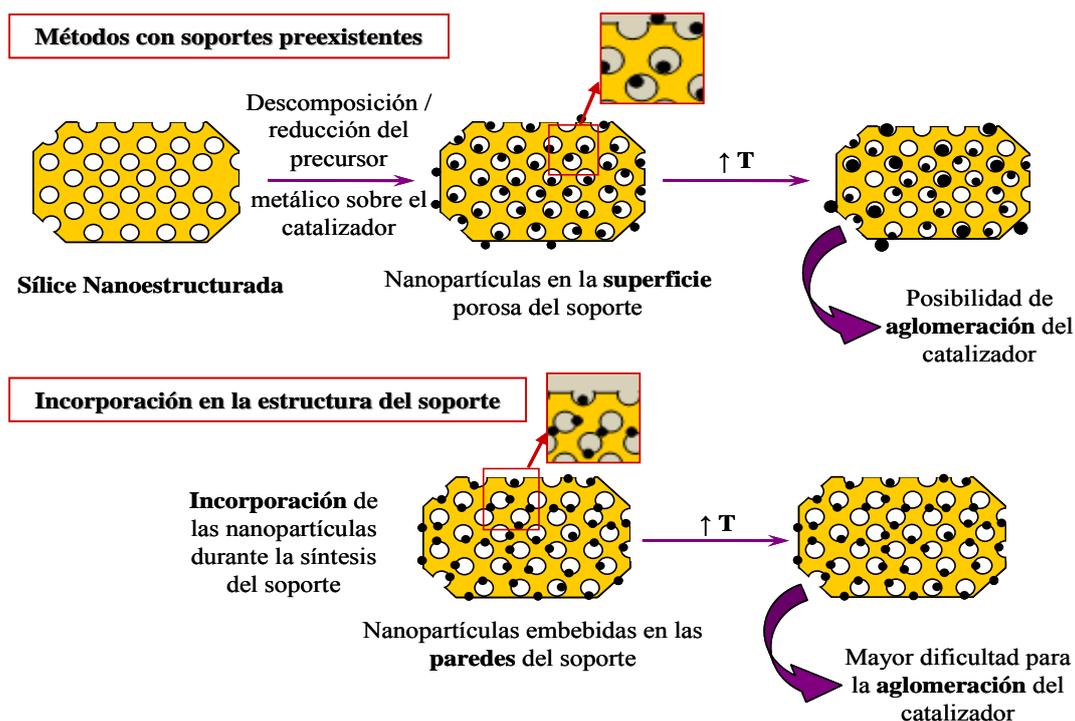


Figura I.10. Comparación entre NPM soportadas sobre materiales síliceos mesoporosos mediante métodos post-síntesis (arriba) e incorporadas *in-situ* en la estructura del soporte (abajo) [64].

I.2.2.4. Aplicaciones de las sílices mesoporosas

El uso de sílices nanoestructuradas tanto como *catalizadores* o *soportes* representa una de las aplicaciones más extendidas de estos sólidos.

A continuación se revisará muy brevemente la *incorporación de heteroátomos* distintos de silicio a los sólidos mesoporosos, así como las propiedades de los sólidos resultantes y su aplicación en procesos catalíticos.

El aluminio fue el primer heteroátomo cuya incorporación se describió en materiales MCM-41 aportándole propiedades ácidas [65] y, por tanto, hacerlos activos en reacciones de interés en petroquímica, química fina y química farmacéutica [66].

Generalmente, la incorporación de aluminio en la estructura del silicato mesoporoso produce una disminución del ordenamiento de la estructura mesoporosa, siendo el efecto tanto más acusado cuanto mayor es el contenido en aluminio. En este sentido, se ha encontrado que es generalmente difícil obtener materiales Al-MCM-41

con relaciones inferiores a 10 y un ordenamiento estructural aceptable [67, 68]. Este hecho puede deberse a la disminución del tamaño del cristal a medida que el contenido de aluminio aumenta, por lo que, a partir de cierto nivel de incorporación de aluminio, los dominios de MCM-41 pueden ser demasiado pequeños como para dar lugar a las líneas de difracción de Rayos X características de la mesofase MCM-41 [51]. Sin embargo, algunos grupos de investigación han conseguido preparar Al-MCM-41 con relación Si/Al = 1,3, valor próximo al límite máximo de incorporación del aluminio a una red de sílice [69].

Un parámetro importante a tener en cuenta, además de la relación Si/Al del material de partida, es la estabilidad de Al en la red de la estructura MCM-41. En este sentido, se ha encontrado que, tras someter estos catalizadores a calcinación para eliminar el ADES, la señal asignada al aluminio en entornos tetraédricos del espectro de RMN de ^{27}Al disminuye su intensidad de forma muy significativa, apareciendo una señal correspondientes al aluminio en coordinación octaédrica que, generalmente, se asocia a la presencia de aluminio en posiciones extrared [70-73]. Estos resultados están en concordancia con datos de la bibliografía [74] que sugieren la migración de una parte importante del aluminio estructural a posiciones extrared, durante la calcinación.

La baja estabilidad del aluminio en la red de sílice parece estar relacionada, por tanto, con la naturaleza amorfa de las paredes que constituyen la estructura mesoporosa. Por ello, se han realizado numerosos intentos para obtener materiales mesoporosos con paredes cristalinas [75, 76]. En este sentido, se han descrito procesos mediante los cuales se pretendía recristalizar las paredes de los sólidos mesoporosos formando microcristalitos de zeolita; sin embargo, la presencia de mezclas de fases zeolíticas y materiales mesoporosos nunca ha podido ser descartada de forma inequívoca [77].

Otros grupos han descrito la formación de materiales Al-MCM-41 con propiedades ácidas similares a las de las zeolitas mediante la adición de un tensioactivo al medio en el que está creciendo (más concretamente nucleando) una zeolita [77]. En estas condiciones se pretendía formar una estructura mesoporosa formada por paredes de microcristales (o núcleos de cristalización) de zeolita que podrían aportar una mayor acidez al material final. Estos resultados, sin embargo, deben ser comprobados de forma exhaustiva, ya que ha sido ampliamente mostrado en la bibliografía que el método de preparación tiene una influencia importante en las propiedades ácidas de los sólidos

mesoporosos resultantes, por lo que será necesario esclarecer si el aumento de acidez es debido a la presencia de entidades microcristalinas de zeolita o al método de preparación [78].

Estos resultados, si bien han sido descritos para materiales Al-MCM-41, también pueden ser aplicados en otros catalizadores mesoporosos a los que se ha incorporado Al, como por ejemplo a materiales tipo Al-MCM-48 [78], Al-SBA-15 [79-80], Al-MSU-1 [78, 71] y Al-SBA-1 [78]. Sin duda alguna, el objetivo de la preparación de estos materiales es llevar a cabo reacciones de catálisis ácida de moléculas muy voluminosas.

El primer ejemplo de la utilización de estos materiales fue como catalizadores de craqueo catalítico de gasoil, observándose una mejor selectividad hacia gasolina y, especialmente, diesel que empleando un catalizador convencional zeolítico del tipo USY [82-84].

Trabajos posteriores han permitido resaltar las diferencias existentes en cuanto al comportamiento catalítico entre catalizadores zeolíticos tipo USY, alúminosilicatos amorfos y materiales mesoporosos Al-MCM-41 [82]. En ellos se ha encontrado que el catalizador zeolítico presenta una actividad catalítica mucho más elevada que la sílice-alúmina o el Al-MCM-41, especialmente para hidrocarburos de cadena corta, como consecuencia de su elevada acidez. Sin embargo, a medida que el peso molecular de los hidrocarburos aumenta, las diferencias entre USY y Al-MCM-41 se hacen mucho más pequeñas, lo que evidencia, claramente, los menores problemas de las moléculas voluminosas para difundir a través del sistema de canales de los materiales mesoporosos y, por tanto, para acceder a los centros activos alojados en ellos. También existen diferencias importantes cuando se comparan las selectividades hacia los productos. Así, se ha observado que los materiales mesoporosos Al-MCM-41 son más selectivos a diesel y producen menos gasolina y coque que los catalizadores zeolíticos [82].

A pesar de las interesantes propiedades de los materiales mesoporosos Al-MCM-41, el empleo de materiales mesoporosos está seriamente limitado por la baja estabilidad de estos sólidos a alta temperatura y en presencia de vapor de agua, en comparación con las zeolitas en los procesos de craqueo catalítico [82]. Sin embargo, donde más se suelen emplear los catalizadores mesoporosos ácidos es en procesos en los que los reactivos o productos sufren serias limitaciones difusionales en catalizadores convencionalmente zeolíticos. Este es el caso de muchas reacciones de interés en *química*

*fin*a donde, en general, se procesan moléculas de alto peso molecular y se desean altas conversiones y, sobre todo, selectividades muy elevadas.

La incorporación de otros átomos de diferentes metales de transición (titanio, vanadio, cromo, cobalto, etc.) ha permitido la aplicación de estos sólidos en reacciones de oxidación. De todos ellos, el primero en incorporarse y el que, finalmente, ha resultado más prometedor es el titanio [30]. Hay numerosas publicaciones en relación a la incorporación de una amplia variedad de iones metálicos a la estructura MCM-41 y de la SBA-15 (Tabla I.1).

Otra de las aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos en los últimos años consiste en la heterogeneización de catalizadores y/o complejos metálicos homogéneos. El objetivo de la heterogeneización es mantener la alta actividad y selectividad que presentan los catalizadores homogéneos sin las limitaciones que, en la práctica, conlleva su uso.

Tabla I.1. Incorporación de iones metálicos a la estructura del silicato en materiales del tipo SBA-15 [85].

Autores [Referencias]	Metal (M)	Relación Si/M
Zhang y col. [86]	Cr	14 - 197
Huang y col. [87]	V	56
Gao y col. [88]	V	10
Shah y col. [89, 90]	Sn	80, 60, 40, 10 ^a
Mandache y col. [91]	Ti	50
M. J. Gracia y col. [92]	Ga	40/20 ^a
	Al Ga	20 ^a
	Al	20 ^a
Lou y col. [93]	Co	3 ^a
Li y col. [94]	Fe	1, 2, 3, 5, 10, 15 ^a
Selvaraj y Kawi [95]	Cr	10 ^a
Iglesias y col. [96]	Ti	4,0 – 6,0 ^a
Fuxiang y col. [97]	Zr	0,38 - 2,32 ^a
Jung y col. [98]	Ti	10-50 ^a
Timofeeva y col. [99]	Ce	2 % en peso
Kilos y col. [100]	Nb	73
	V	2500
	Mo	72

^a Valores de relación molar en el gel de síntesis.

Otras aplicaciones de los sólidos mesoporosos

Dentro de las diversas aplicaciones ***no catalíticas*** de estos materiales destacan principalmente tres:

- La primera de ellas es su utilización como *soporte cromatográfico*, tanto en cromatografía gaseosa como en cromatografía líquida de alta resolución. En este caso, la modificación del MCM-41 o MCM-48 mediante el anclaje de un grupo quiral como la R-naftiletilamina ha permitido la separación de diversas mezclas racémicas [101].

- La segunda aplicación es su empleo *en la eliminación de metales en aguas residuales*, especialmente Hg^{2+} . En este sentido, se ha descrito el uso de materiales de tipo HMS modificados mediante el anclaje de grupos tiol en la eliminación selectiva de Hg^{2+} , Ag^+ y Pb^{2+} de medios residuales acuosos o no acuosos [102-106], incluso en presencia de otros metales, como Zn^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} o Ni^{2+} [106].

- Por último, hay que destacar su aplicación *como ADES para la fabricación de materiales nanotecnológicos*. De este modo, se han preparado nanofilamentos de carbono (grafito) mediante la introducción de monómeros de acrilonitrilo en el interior de los canales de materiales con estructura tipo MCM-41 en disolución o en fase vapor, que son polimerizados posteriormente mediante iniciadores de radicales externos [107]. Del mismo modo, la introducción de anilina en fase vapor y su posterior polimerización con peroxidisulfato en el interior de los canales permite obtener filamentos de polianilina encapsuladas de alta conductividad [108].

Asimismo, se ha descrito la obtención de nanocables de platino metálico, de interés tanto en el campo de la catálisis como en la nanoelectrónica, formados por reducción de complejos de Pt encapsulados en el interior de los canales de los sólidos mesoporosos mediante radiación γ o UV [109, 110].

I.3. Nanopartículas Metálicas y de Óxidos Metálicos

I.3.1. Generalidades

Este tipo de nanopartículas (NP) ha sido objeto de numerosos estudios, en las últimas décadas, debido a su alta actividad y especificidad de interacción, así como a sus propiedades interesantes comparadas con los metales entre las que se incluyen una elevada relación superficie/volumen combinada con sus pequeños tamaños [1, 7, 111].

Una de las principales ventajas de dichas nanopartículas metálicas es la existencia de una serie de estados degenerados discretos de energía en comparación con el estado convencional de energía en los metales, que asimismo aumentan conforme disminuye el tamaño de la nanopartícula (Figura I.11).

Éste fenómeno conlleva una disminución de la densidad de los estados electrónicos que puede facilitar la movilidad de las nanopartículas entre estados y, por tanto, una alta especificidad dependiendo de la aplicación (por ejemplo en medicina, éste fenómeno en nanopartículas de Ag da lugar a la existencia de especies migratorias Ag^+ que poseen una elevada especificidad por el azufre y el fósforo).

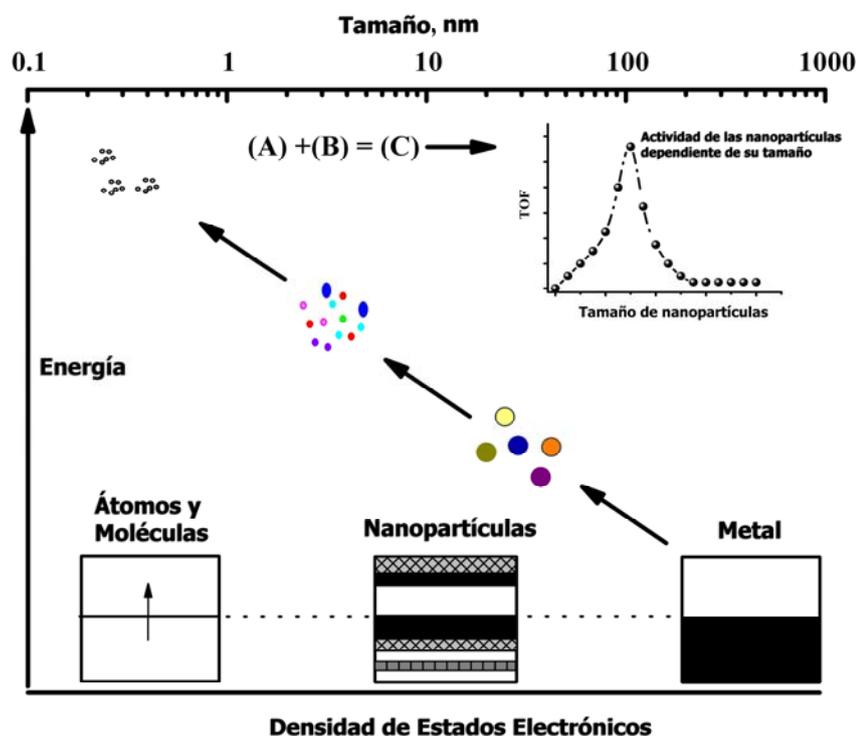


Figura I.11. Propiedades diferenciales de las nanopartículas con respecto a los metales [1].

Sin embargo, este pequeño tamaño y elevadas áreas superficiales les confiere una gran inestabilidad debido a sus elevadas energías superficiales, de tal forma que tienden a agregarse minimizando su energía con el objeto de estabilizarse. Se han descrito diversos métodos con el objeto de estabilizar nanopartículas, entre los que se incluyen la adición de ligandos orgánicos [112, 113], agentes de recubrimiento (“capping”) inorgánicos [112, 114], el uso de líquidos iónicos [115], así como coloides y polímeros solubles [112, 116].

Este tipo de nanopartículas (NP) se denominan generalmente **NP no-soportadas**. Sin embargo, dichas nanopartículas tienen tendencia a agregarse y a desactivarse en el medio de reacción (por ejemplo en su aplicación catalítica).

El uso de soportes/materiales porosos es una alternativa interesante para la controlar la estabilización, la dispersión homogénea y el tamaño de dichas nanopartículas. Las nanopartículas estabilizadas en los materiales porosos se denominan **nanopartículas soportadas (NPS)**.

Las propiedades específicas de las NPS están directamente relacionadas con la morfología y tamaño de las nanopartículas, la dispersión del metal o del óxido metálico sobre el soporte, la carga de metal y las propiedades electrónicas de las NP en el material.

De esta forma, el uso de materiales porosos con una porosidad y propiedades texturales definidas presenta múltiples ventajas en la estabilización de las nanopartículas, dando lugar a la generación de centros específicos de adsorción/interacción de interés en múltiples aplicaciones, así como la posibilidad de controlar el crecimiento y/o reducir la agregación de las nanopartículas. Incluso en algunos casos, el tamaño y la forma de las nanopartículas pueden controlarse mediante selección de las propiedades texturales del soporte (conjuntamente con un proceso de reducción de las NP en algunos casos, Figura I.12) [1, 117, 118].

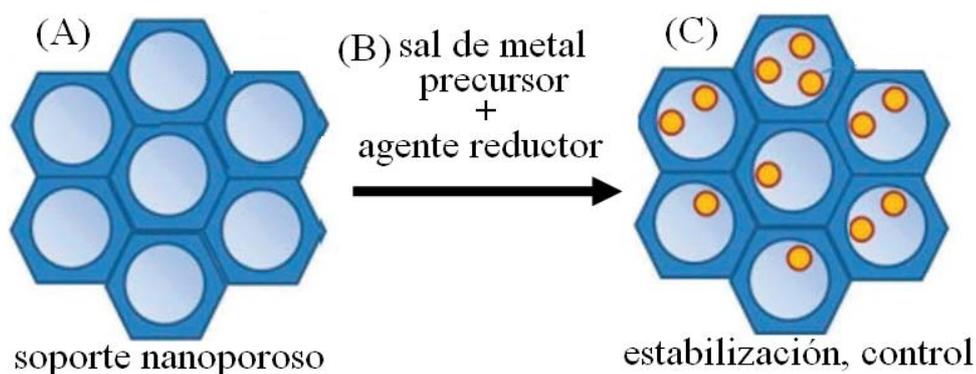


Figura I.12. Preparación de nanopartículas soportadas sobre materiales porosos.

Además, las NPS poseen la ventaja adicional de su facilidad de reciclaje y reuso, una propiedad esencial y deseada en muchas de las aplicaciones de estos nanomateriales en catálisis [1, 64], sensores [119, 120] e incluso medicina [1, 121].

I.3.2. Métodos de preparación de nanopartículas soportadas (NPS)

Existen diversos métodos de preparación de NPS entre los que se incluyen: las metodologías físico-químicas convencionales de impregnación/reducción y coprecipitación [7, 64, 118], la precipitación/deposición [7, 64, 118, 123], así como otros protocolos físicos y/o químicos más novedosos entre los que se incluyen la deposición fotoquímica [7, 64, 118], la deposición por ultrasonidos [7, 64, 118, 123], láser [7, 64, 118], fluidos supercríticos [7, 64, 118, 124], plasma [7, 64, 118], irradiación por microondas [7, 64, 118, 125-129], y más recientemente por molienda mecánica [130].

A continuación se presenta una breve descripción de los métodos más empleados en esta memoria, como son:

- *Métodos químicos tradicionales:* impregnación, co-precipitation
- *Método físico:* irradiación con microondas

Tradicionalmente se preparaban las nanopartículas soportadas por el método de **deposición/reducción convencional** (Figura I.13) que consiste en la impregnación del soporte con la sal del precursor metálico en el primer paso, seguido de la reducción en corriente de H_2 , o con agentes reductores como: boro hidruro de Na, hidracina, etc.



Figura I.13. Representación esquemática de la preparación de nanopartículas soportadas por el método de deposición/reducción convencional.

En nuestras investigaciones estabilizamos y controlamos el tamaño de partícula utilizando métodos alternativos, desarrollados en nuestro laboratorio como son el método mecanoquímico y empleando la radiación de microondas.

De entre todas estas alternativas, la **irradiación por microondas** posee un gran número de ventajas para la deposición de NP sobre materiales porosos. En primer lugar, el control exhaustivo de los parámetros de microondas (por ejemplo el tiempo, la potencia de irradiación y la temperatura) permite un control del tamaño y/o morfología de las nanopartículas [117, 118, 125]. En segundo lugar, las NPS pueden ser sintetizadas en un tiempo corto (del orden de varios minutos) y con una gran pureza mediante el uso de microondas [126]. Por otra parte, las microondas constituyen un medio de reacción más benigno con el medioambiente y los protocolos a desarrollar también poseen un bajo impacto ambiental (por ejemplo la utilización de disolventes como agua y etanol, o metodologías en ausencia de disolvente).

Finalmente, el calentamiento instantáneo y homogéneo del medio de síntesis, junto con la selección del disolvente adecuado en reacciones asistidas por microondas, son capaces de depositar e incluso reducir en algunos casos los precursores metálicos sobre la superficie del soporte, sin la necesidad de adicionar ningún agente reductor (tipo hidracina, NaBH_4) [117, 128, 129].

I.3.3. Aplicaciones catalíticas de las nanopartículas soportadas

El gran potencial de estas NPS puede demostrarse con varios ejemplos. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha preparado diferentes tipos de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos (utilizando el método de deposición por irradiación con microondas) que poseen diversas aplicaciones en procesos de catálisis heterogénea [118, 127-129]. Las NPs obtenidas poseen, en todos los casos, un tamaño de partícula homogéneo (2-10 nm según la aplicación y el material/metal) y una alta dispersión.

De esta forma, se han preparado diferentes NPS de Pd y Cu sobre varios soportes para procesos de transferencia de hidrógeno asistidos por microondas [129, 131], así como

NPS de óxidos de Fe y Cu en la oxidación de alcoholes [132] y N-alquilación de aminas con alcoholes [127].

El denominador común de todos estos materiales es el mismo: la posibilidad de controlar el tamaño y la estabilización de las NP da lugar a elevadas actividades y selectividades, materiales altamente estables y reciclables en las condiciones de reacción y a procesos más benignos con el medioambiente.

Otro protocolo a destacar en el uso de microondas como técnica para la preparación de NPS, es la formación *in-situ* de nanopartículas mediante el procedimiento de coprecipitación [7, 118, 132]. De esta forma, las nanopartículas quedan estabilizadas y embebidas en la red porosa del material generado *in-situ* (Figura I.14). La preparación asistida por microondas de este tipo de materiales a partir de diferentes precursores metálicos puede asimismo dar lugar a la formación de otro tipo de nanoestructuras, descritas por primera vez en la bibliografía por Luque y col. [132], que fueron denominadas como metal-MINT (donde MINT significa “Microwave Induced Nanotubes”, Figura I.14).

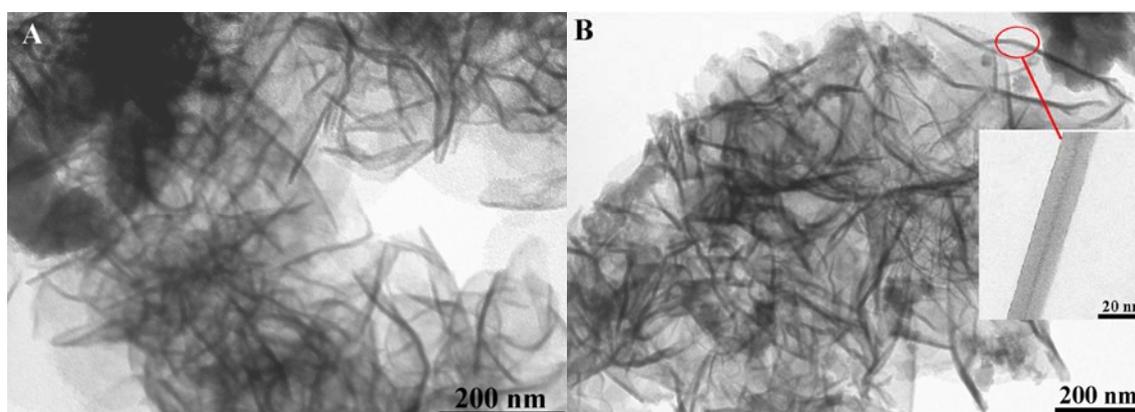


Figura I.14. Nanoestructuras de A) Fe y B y C) Cu obtenidas mediante coprecipitación asistida por microondas de sílices mesoporosas [132].

Este tipo de materiales generados a partir del auto-ensamblaje de los precursores en disolución, poseen interesantes propiedades catalíticas en la arilación de tiofenoles con yoduros de arilo.

I.4. Referencias

- [1] R. J. White, R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 481.
- [2] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7852.
- [3] J. Grunes, J. Zhu, G.A. Somorjai, *Chem. Commun.*, 2003, 2257.
- [4] P. T. Anastas, J. C. Warner, “*Green Chemistry: Theory and Practice*”, Oxford University Press, New York, 1998, pp. 30.
- [5] C. González-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem*, 2008, 1, 746.
- [6] L. A. Oro, D. Carmona, J. M. Fraile, “*Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*”, Editores: G. P. Chiusoli, P. M. Maitlis, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006, pp. 79.
- [7] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, L. Cademartiri, “*Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials*”, 2^a edición, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.
- [8] C. A. Mirkin, *Small*, 2005, 1, 14.
- [9] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, *Physica E*, 2008, 40, 2521.
- [10] M. Faraday, *Phil. Trans. Royal Soc. London*, 1857, 147, 145.
- [11] “*Metal Clusters in Chemistry*”, vols. 2 y 3, Editores: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby. Wiley-VCH (Ed. Weinheim), 1999.
- [12] B. P. Venuto, “*Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*”, Marcell Dekker Inc., New York, 1979.
- [13] A. Corma, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 559.
- [14] C. J. Adams, A. Araya, S. W. Carr, A. P. Chapple, K. R. Franklin, P. Graham, A. R. Minihan, T. J. Osinga, J. A. Stuart, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 105B, 1667.
- [15] C. G. Coe, “*Process Technology Proceedings, 8, Gas Separation Technology*”, Editores: E. F. Vansant, R. Dewolfs, Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 149.
- [16] J. Kecht, Tesis de Doctorado: “*Colloidal Porous Nanoparticles. Synthesis and Functionalization of Nanostructured Aluminosilicates and Silicas*”, Universidad de Munich, 2008.

- [17] M. G. Nijkamp, J. E. M. J. Raaymakers, A. J. van Dillen, K. P. De Jong, *Appl. Phys. A*, 2001, 72, 619.
- [18] B.V. Kazansky, V. Y. Borovkov, A. Serich, H.G. Karge, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, 22, 251.
- [19] T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi, R. Q. Snurr, *Langmuir*, 2004, 20, 2683.
- [20] C. Y. Liu, K. I. Aika, *J. Japan Petrol. Institute*, 2003, 46, 301.
- [21] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 901.
- [22] A. R. Pradhan, S. Uppili, J. Shailaja, J. Sivaguru, V. Ramamurty, *Chem. Commun.*, 2002, 596.
- [23] A. Z. Ruiz, H. Li, G. Calzaferri, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 5282.
- [24] L. Cao, F. Xu, Y. Y. Liang, H. L. Li, *Adv. Mater.*, 2004, 16, 1853.
- [25] M. Tather, A. Erdem-Senatarlar, *Appl. Therm. Eng.*, 1999, 19, 1157.
- [26] H. Chiku, M. Matsui, S. Murakami, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, K. Sakaguchi, *Anal. Biochem.*, 2003, 318, 80.
- [27] C. Platas-Iglesias, L. Vander Elst, W. Zhou, R. N. Muller, C. F. G. C. Geraldes, T. Maschmeyer, J. A. Peters, *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 5121.
- [28] J. E. Mac Dougall, H. Eckert, G. D. Stucky, N. Herron, Y. Wang, K. Moller, T. Bein, D. Cox, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8006.
- [29] C. Sennieng, Trabajo fin de master “*Design and Synthesis of Mixed Oxides Nanoparticles for Biofuel Applications*”, Iowa State University, Ames, Iowa, 2010.
- [30] J. García-Martínez, “*Tomorrow’s Chemistry Today: Concepts in Nanoscience, Organic Materials and Environmental Chemistry*”, Editor B. Pignataro, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008, pp. 47.
- [31] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A.W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- [32] M. Antonietti, *Curr. Op. Colloid Interf. Sci.*, 2001, 6, 244.
- [33] A. Fernández-González, L. Guardia, *Anales Quim.*, 2007, 103, 14.
- [34] G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, *Curr. Op. Colloid Interf. Sci.*, 2003, 8, 109.
- [35] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M.S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 56.
- [36] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 9611.
- [37] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 3302.

- [38] T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature*, 1999, 402, 867.
- [39] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548.
- [40] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024.
- [41] V. Rebbin, Tesis Doctoral: “*Spherical Periodic Mesoporous Organosilicas (sph-PMOs): Syntheses, Characterisation and Application in Chromatography*”, Universität Giessen, 2006.
- [42] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, 1994, 368, 317.
- [43] P. Fejes, V. Kis, K. Lázár, I. Marsi, J.B. Nagy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 112, 377.
- [44] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1147.
- [45] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, 267, 865.
- [46] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, 269, 1242.
- [47] S. Che, A. E. García-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature Mater.*, 2003, 2, 801.
- [48] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176.
- [49] N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9024.
- [50] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 77, 1.
- [51] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1996, 1961.
- [52] D. J. Macquarrie, S. E. Fairfield, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 2201.
- [53] D. S. Shepard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J. M. Matters, C. L. Roper, S. Parsons, B. F. G. Johnson, M. J. Duer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 2719.
- [54] Y. Xie, S. Quinlivan, T. Asefa, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 9996.
- [55] N. Gartmann, D. Brühwiler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 6354.
- [56] A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, 271, 933.
- [57] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature*, 2005, 437, 664.
- [58] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng and Y. Li, *Nature*, 2005, 437, 121.
- [59] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, 2001, 292, 1897.

- [60] X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 298.
- [61] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, 1998, 279, 208.
- [62] I. G. Koo, M. S. Lee, J. H. Shim, J. H. Ahn, W. M. Lee, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4125.
- [63] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293.
- [64] R. Luque, "Supported metal nanoparticles in catalysis. Progress in Heterogeneous Catalysis", Editor D. Marmaduke, Novapublishers, San Diego, 2008, pp 47.
- [65] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- [66] A. Corma, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 2373.
- [67] Z. Luan, C. F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 1018.
- [68] M. T. Navarro, *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Valencia, 1997.
- [69] M. T. Janicke, C. C. Landry, S. C. Christiansen, S. Birtalan, G.D. Stucky, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1342.
- [70] C. Y. Chen, H. X. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, 1993, 2, 17.
- [71] W. Kolodziejewski, A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1993, 2, 253.
- [72] Z. Luan, C. F. Cheng, H. He, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 10590.
- [73] M. Busio, J. Janchen, J. M. C. van Hoof, *Micropor. Mater.*, 1995, 5, 211.
- [74] A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, 1994, 148, 569.
- [75] A. Karlsson, M. Stöcker, R. Schmidt, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 27, 181.
- [76] L. Huang, W. Guo, P. Deng, Z. Xue, Q. Li, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 2817.
- [77] Z. Zhang, Y. Han, F. S. Xiao, S. Qiu, L. Zhu, R. Wang, Y. Yu, Z. Zhang, B. Zou, Y. Wang, H. Sun, D. Zhao, Y. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 5014.
- [78] R. Ryoo, S. Jun, J. M. Kim, M.J. Kim, *Chem. Commun.*, 1997, 2225.
- [79] Y. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, N. Melosh, J. B. D'Espinose, J. Fraissard, *Chem. Commun.*, 1999, 1967.
- [80] Z. Luan, M. Hartmann, D. Zhao, W. Zhou, L. Kevan, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1621.
- [81] S. A. Bagshaw, T. Kemmitt, N. B. Milestone, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, 22, 419.
- [82] A. Corma, M. S. Grande, V. González-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.*, 1996, 159, 375.

- [83] B. A. Aufdenbrink, A. W. Chester, J. A. Herbst, C. T. Kresge, U.S. Pat. 5, 1993, 258, 114.
- [84] W. A. Wacher, U.S. Pat. 5, 1993, 221, 648.
- [85] M. J. Jurado, Tesis Doctoral: “*Metalosilicatos Redox Tipo MCM-41 y SBA-15 como Catalizadores en Procesos de Oxidación Selectiva de Compuestos Orgánicos*”, Universidad de Córdoba, 2010.
- [86] L. Zhang, Y. Zhao, H. Dai, H. He, C. T. Au, *Catal. Today*, 2008, 131, 42.
- [87] F. Ying, J. Li, C. Huang, W. Weng, H. Wan, *Catal. Lett.*, 2007, 115, 137.
- [88] F. Gao, Y. Zhang, H. Wan, Y. Kong, X. Wu, L. Dong, B. Li, Y. Chen, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 110, 508.
- [89] P. Shah, A. V. Ramaswamy, K. Lazar, V. Ramaswamy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, 100, 210.
- [90] P. Shah, V. Ramaswamy, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 114, 270.
- [91] I. Mandache, V. I. Parvulescu, A. Popescu, L. Parvulescu, M. D. Banciu, P. Amoros, D. Beltran, D. Trong On, S. Kaliaguine, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 81, 115.
- [92] M. J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 2008, 349, 148.
- [93] Z. Lou, R. Wang, H. Sun, Y. Chen, Y. Yang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 110, 347.
- [94] Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, Q. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 84, 41.
- [95] M. Selvaraj, S. Kawi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, 101, 240.
- [96] J. Iglesias, J. A. Melero, J. Sainz-Pardo, *J. Mol. Catal. A*, 2008, 291, 75.
- [97] L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, 101, 250.
- [98] W. Y. Jung, S. H. Baek, J. S. Yang, K. T. Lim, M. S. Lee, G.-D. Lee, S. S. Park, S. S. Hong, *Catal. Today*, 2008, 131, 437.
- [99] M. N. Timofeeva, O. A. Kholdeeva, S. H. Jhung, J. S. Chang, *Appl. Catal. A*, 2008, 345, 195.
- [100] B. Kilos, I. Nowak, M. Ziolek, A. Tuel, J. C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, 158, 1461.
- [101] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, 1997, 145, 923.

- [102] J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, M. L. Gong, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 161.
- [103] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Env. Sci. Technol.*, 1998, 32, 2749.
- [104] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 500.
- [105] J. Brown, L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 1999, 69.
- [106] C. G. Wu, T. Bein, *Science*, 1994, 266, 1013.
- [107] C. G. Wu, T. Bein, *Science*, 1994, 264, 1757.
- [108] M. Sasaki, M. Osada, N. Sugimoto, S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1998, 21, 597.
- [109] M. Sasaki, M. Osada, N. Higashimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1999, 141, 223.
- [110] M. Ichikawa, *Platinum Met. Rev.*, 2000, 44, 3.
- [111] M. Králik, B. Corain, M. Zecca, *Chem. Papers*, 2000, 54, 254.
- [112] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.*, 2010, 12, 743.
- [113] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 589.
- [114] X. L. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis*, 2006, 18, 319.
- [115] P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, 2006, 13, 32.
- [116] Y. C. Shen, Z. Tang, M. Gui, J. Q. Cheng, X. Wang, Z. H. Lu, *Chem. Lett.*, 2000, 1140.
- [117] J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green Chem.*, 2008, 10, 853.
- [118] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem*, 2009, 2, 18.
- [119] C. Carrillo-Carrión, S. Cárdenas, B. M. Simonet, M. Valcárcel, *Anal. Chem.*, 2009, 81, 4730.
- [120] X. Hu, S. Dong, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1279.
- [121] D. Cai, J. M. Mataraza, Z. H. Qin, Z. Huang, J. Huang, T. C. Chiles, D. Carnahan, K. Kempa, Z. Ren, *Nature Methods*, 2005, 2, 449.
- [122] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.* 1993, 144, 175.
- [123] A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.*, 2004, 11, 47.
- [124] Y. Zhang, C. Erkey, *J. Supercritical Fluids*, 2006, 38, 252.

- [125] R. Luque, A. M. Balu, J. M. Campelo, C. Gonzalez-Arellano, M. J. Gracia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 117, 408.
- [126] G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17350.
- [127] C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, R. Luque, P. L. Gai, *Green Chem.*, 2010, 12, 1281.
- [128] R. Luque, J. H. Clark, K. Yoshida, P. L. Gai, *Chem. Commun.*, 2009, 5305.
- [129] K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P. L. Gai, *Appl. Catal. A*, 2010, 379, 38.
- [130] A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, A. A. Romero, D. Carmona, F. Balas, J. Santamaría, R. Luque, *ChemSusChem*, 2011; DOI:10.1002/cssc.201100265
- [131] M. J. Gracia, J. M. Campelo, E. Losada, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 4821.
- [132] C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 2009, 4581.

CAPÍTULO II.
OBJETIVOS

Objetivos

Los objetivos propuestos para llevar a cabo este Proyecto de Tesis Doctoral pueden resumirse claramente en los siguientes:

- I. Síntesis y caracterización de materiales mesoestructurados: silicatos mesoporosos del tipo SBA-15 y MCM-41, con varios metales incorporados (por ejemplo Al) empleados como soportes para la estabilización de nanopartículas (NP).
- II. Preparación y diseño de nanopartículas metálicas/óxidos metálicos soportadas (por ejemplo metales de transición más baratos Fe, Cu, Ni frente a Pd, Pt y Au) utilizando metodologías más benignas con el medioambiente, entre las que se incluyen el uso de disolventes benignos (agua, etanol), las microondas y los ultrasonidos, siguiendo los principios de la Química Sostenible (Green Chemistry).
- III. Aplicación de los catalizadores obtenidos a procesos de catálisis heterogénea para la preparación de compuestos químicos de alto valor añadido.

Los dos primeros objetivos han formado a la doctoranda como investigadora en el campo de los nanomateriales. Para complementar su formación básica, la investigadora ha asistido a varios congresos, cursos y escuelas de verano relacionadas con este campo.

El tercer objetivo, requiere además la formación de la doctoranda en varias áreas relacionadas como son la Química Orgánica, la Catálisis Heterogénea y los Nanomateriales.

Para la consecución de estos objetivos, se ha contado con la experiencia de nuestro Grupo de Investigación en la síntesis de nanomateriales, para dar una visión amplia y acertada a la investigadora, desarrollar nuevos métodos de diseño de nanomateriales (más activos y más selectivos catalíticamente) y la producción de compuestos de alto valor añadido.

El objetivo general de la investigación cuyos resultados se recogen en esta Memoria, correspondiente a los estudios de postgrado (tercer ciclo), ha sido la formación de la doctoranda en el ámbito de la Química Fina. La formación teórica obligatoria la ha adquirido al cursar el Máster en Química Fina Avanzada, correspondiente al Programa de Doctorado en Química Fina.

Otras actividades que han contribuido a la formación de la doctoranda se recogen en la Memoria como Anexos VI.1-6.

Aim

The objectives proposed for carrying out this Thesis Project can be summarized clearly as follows:

- I. Synthesis and characterization of nanostructured materials: mesoporous silica SBA-15 and MCM-41 type and incorporated with various metals (e.g. Al) used as supports for the stabilization of nanoparticles (NP).
- II. Preparation and design of supported metal nanoparticles/metal oxides (e.g. cheaper transitional metals Fe, Cu, Ni versus Pd, Pt and Au) using more benign methods, among which include the use of benign solvents (water, ethanol), the microwave, ultrasound irradiation following the principles of Sustainable Chemistry (Green Chemistry).
- III. Applications of the catalysts obtained in heterogeneous catalysis processes for the preparation of fine chemicals (chemical compounds with highly added value).

The first two objectives during the doctoral training helped to the formation of the student as a researcher in the field of nanomaterials. To complement the basic training, the researcher participated in several nationals and internationals conferences in the field, and also attended courses and summer schools related to this field.

The third goal also requires the formation of the PhD student in various related areas such as organic chemistry, heterogeneous catalysis and nanomaterials.

To achieve these goals the major experience of our research group in the synthesis of nanomaterials was taken into account, to give a broad and accurate vision to the researcher in order to be able to develop and design new methods for nanomaterials preparation, more active and selective catalyst for the production of highly valuable compounds.

As a general objective of the research whose results are reproduced in this Thesis, the researcher followed the postgraduated studies (third cycle), for her doctorate training in the field of Fine Chemicals. The theoretical training was obtained while attending the Master in Advanced Fine Chemicals belonging to the Doctoral Program.

Other activities of the PhD student who have contributed to her formation are shown as appendices in the Annex VI.1-6.

CAPÍTULO III.
DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS
EXPERIMENTALES EMPLEADAS

ÍNDICE CAPÍTULO III

DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS

<u>Preámbulo</u>	57
III.1. Técnicas de Rayos-X	59
III.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX)	60
III.1.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	63
III.2. Adsorción-Desorción de Nitrógeno (Porosimetría)	67
III.3. Técnicas de Espectroscopia Molecular	73
III.3.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Reflexión Difusa	73
III.3.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	75
III.4. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-ATD)	81
III.5. Microscopia Electrónica de Barrido/Análisis elemental (SEM/EDX)	83
III.6. Técnicas de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM/HRTEM)	85
III.7. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	89
III.8. Microondas	95
III.9. Otras técnicas empleadas	109
III.9.1. Espectroscopia de Fotoluminiscencia	109

III.9.2. Determinación de las propiedades ácidas mediante la técnica cromatográfica de pulsos	110
III.10. Referencias	113

Preámbulo

El objetivo de este capítulo es presentar, brevemente, las diferentes técnicas empleadas para llevar a cabo la caracterización de los materiales preparados durante la presente Memoria, haciendo hincapié en los aspectos más relevantes para este trabajo. Asimismo, se especifican los equipos y condiciones utilizados en cada caso, así como modelos matemáticos posteriormente utilizados en la interpretación de resultados.

Con este objetivo, se han empleado varias técnicas instrumentales entre las que se incluyen la difracción de rayos-X (DRX), la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), la adsorción-desorción de N₂, el análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD), la microscopia electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM, HRTEM), la espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa (UV-Vis) la resonancia magnética nuclear (RMN) y la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), entre otras.

Asimismo, la actividad catalítica de los materiales se ha evaluado en reacciones asistidas por microondas, analizándose los productos obtenidos en los diferentes procesos catalíticos estudiados mediante cromatografía de gases (GC) y el tandem cromatografía de gases - espectrometría de masas (GC-MS).

III.1. Técnicas de Rayos-X

Dentro de la caracterización de materiales, las técnicas basadas en la utilización de rayos-X [1, 2] constituyen un grupo importante, tanto por su gran variedad como por la cantidad de información que proporcionan. Estas técnicas se pueden dividir, según el fenómeno físico en el que se basan, en [3]:

- técnicas de absorción de rayos-X
- técnicas basadas en el efecto fotoelectrónico
- difracción de rayos-X.

En este trabajo de investigación se han empleado las técnicas de difracción de rayos-X (DRX) y espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para la caracterización de algunos de los materiales preparados.

III.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de rayos-X [4, 5] se produce como consecuencia de la interacción de una onda electromagnética de rayos-X con la nube electrónica de los átomos de un cristal, cuyos parámetros de celda son del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente. Parte de esta radiación es absorbida y, posteriormente, devuelta en forma de una radiación dispersada en todas las direcciones del espacio. Estas radiaciones dispersadas sufren fenómenos de interferencias que, debido a la simetría del cristal, son únicamente constructivas en direcciones muy estrictas y bien definidas dando lugar al patrón de difracción del cristal. El análisis de las direcciones de difracción para un cristal determinado se simplifica haciendo uso de las relaciones geométricas del cristal [6].

Bragg [7] postuló que los planos cristalográficos actúan como una sucesión de superficies paralelas, especulares y semitransparentes a los rayos-X, pudiendo asimilarse el fenómeno de la difracción de los rayos-X por el cristal, al fenómeno de reflexión en dichos planos.

De esta manera, la aplicación de las leyes de reflexión implica que las ondas dispersadas en todos los puntos de un mismo plano reticular (hkl) estén en fase unas con otras. Sólo las ondas dispersadas cuyas diferencias de camino son múltiplos enteros de la longitud de onda ($n\lambda$) estarán en fase.

Dado que los planos cristalográficos son paralelos y equidistantes, se cumple que las diferencias de camino entre las ondas difractadas por los planos adyacentes son idénticas, por lo que todo el conjunto de planos de la serie (hkl) coopera colectivamente a la intensificación de la radiación para determinadas direcciones. Este fenómeno se denomina difracción y es el responsable de la existencia de líneas definidas y características en el difractograma de un determinado cristal.

De la Figura III.1 puede deducirse que la existencia del frente de difracción implica el cumplimiento de la siguiente ecuación, conocida bajo el nombre de Ley de Bragg [7]:

Ley de Bragg: $n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta$

donde: n = número entero

λ = longitud de onda

d_{hkl} = espaciado

θ = ángulo de difracción

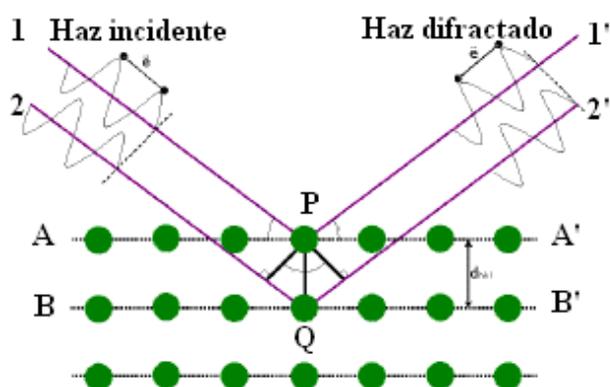


Figura III.1. Representación esquemática de la interacción de la radiación X con un cristal, a partir de la cual se produce la ley de Bragg [7].

Utilizando esta ley, a partir del valor del ángulo de detección correspondiente a una dirección de difracción, se obtiene directamente el espaciado d_{hkl} de la familia de planos (hkl) que ha dado lugar a esta difracción. Es importante señalar que aunque la ley de Bragg no describe de forma rigurosa el fenómeno de difracción, es muy útil y comúnmente empleada.

En la obtención de información que proporciona la difracción de rayos-X pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios [8]:

- Por una parte, la geometría de las direcciones de la difracción, que está únicamente condicionada por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla.

- El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que estos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

La aplicación de la técnica de DRX a materiales mesoporosos permite la caracterización estructural de los mismos en términos de ordenamiento, distancia poro-poro, estimación del grosor de la pared del poro (complementada con las isothermas de adsorción-desorción de N₂ u otros gases), etc. Del mismo modo, en el caso de las nanopartículas, permite la identificación de las estructuras cristalinas de las mismas.

En esta investigación, la difracción de rayos-X se ha empleado en la caracterización de dos tipos de materiales:

- **Materiales porosos:** la utilización de difracción de rayos-X, aplicada a materiales mesoporosos ordenados y/o con poros de tamaño regular, permite la determinación de la estructura en el intervalo nano o micrométrico mediante la medida de la intensidad de la difracción a ángulos bajos ($2\theta < 10^\circ$), tal como se muestra en los artículos que constituyen la presente Memoria de Tesis Doctoral, para los materiales silíceos. El equipo empleado es un difractómetro de rayos-X convencional, modelo Siemens D-5000, 40 KV, 30 mA, provisto con un filtro de níquel y la radiación K_α del cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Se han realizado las medidas en un barrido de 1,8 - 10°, con una velocidad del goniómetro de 1° min⁻¹. Para los materiales con estructura tipo SBA-15, se ha empleado un difractómetro modelo PHILIPS X'PERT MPD PW3040 (intervalo $0,5 < 2\theta < 8^\circ$), utilizando una radiación monocromática CuK_α.
- **Nanopartículas metálicas/de óxidos metálicos:** las nanopartículas preparadas en el capítulo IV han sido analizadas mediante difracción de rayos-X, la cual ha permitido la identificación en algunos casos de fases cristalinas (por ejemplo la fase hematites en el caso de las NPs de óxido de hierro). Para ello se ha empleado un barrido de 5 a 80° ($5 < 2\theta < 80^\circ$), en el difractómetro de rayos-X modelo Siemens, D-5000, 40 KV, 30 mA, previsto con un filtro de níquel y la radiación K_α del cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

III.1.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X, es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. La técnica XPS se cataloga dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque se detectan electrones.

El análisis XPS más básico de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica, se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

El principio de la espectroscopia XPS es el siguiente: cuando se hace incidir radiación de rayos-X sobre una muestra, parte de la energía inicial se invierte en liberar electrones y darles la suficiente energía cinética para expulsarlos de los átomos, que quedan parcialmente ionizados (Figura III.2). Este proceso se conoce como efecto fotoeléctrico [1, 2]. El átomo así excitado recupera su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos dejados en las capas más internas. Para analizar el efecto fotoelectrónico cuantitativamente utilizando el método deducido por Einstein, es necesario plantear la siguiente ecuación:

$$E_B = h\nu - KE$$

Donde: E_B : es la energía de enlace del electrón en el átomo

$h\nu$: es la energía de la fuente de rayos-X, y

KE: energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

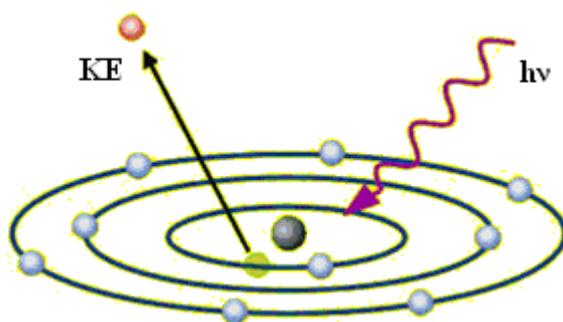


Figura III. 2. Esquema del efecto fotoeléctrico: el fotón transmite su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, y éste es emitido.

La aplicación de este fenómeno es inmediata. Si se irradia una muestra de composición desconocida con un haz de rayos-X, ésta liberará fotoelectrones con una energía cinética determinada y característica de los elementos que la componen. Asimismo, si se puede medir la energía cinética de los electrones liberados se puede conocer la composición elemental de la muestra y la concentración de cada elemento en ella [9]. Todo se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos mediante un espectrómetro. Cuando un sólido es irradiado por rayos-X, también puede ocurrir la emisión de *electrones Auger*. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación [10].

En un espectro típico de XPS, se representa el número de electrones detectados frente a la energía de ligadura que poseen dichos electrones. Cada elemento produce un conjunto característico de picos XPS a unos valores determinados de energía de enlace, lo que permite identificar cada elemento que se encuentra en/sobre la superficie del material que se está analizando. Estos picos característicos corresponden a la configuración electrónica de los electrones en el interior de los átomos (1s, 2s, 2p,...). El número de electrones detectado en cada pico está relacionado directamente con la cantidad de este elemento que se encuentra en la zona irradiada. Para generar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la zona respectiva, la intensidad de cada señal XPS sin refinar (número de electrones detectados) debe dividirse por un factor denominado de sensibilidad relativa y normalizar de este modo todos los elementos detectados. Las medidas deben realizarse en ultra alto vacío para minimizar

el porcentaje del error, al contar el número de electrones en cada valor de energía cinética.

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se corrobora con las siguientes evidencias:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0,1 %.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $< \pm 10$ %).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

Es importante señalar que la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X detecta sólo los fotoelectrones que proceden de los 10-12 nm de la superficie del material ya que todos los fotoelectrones emitidos a mayor profundidad en la muestra quedan capturados o atrapados en los diversos estados excitados del material.

Por tanto, las aplicaciones de esta técnica están enfocadas a caracterizar la superficie química de los materiales, siendo esta la aplicación que se le ha dado en la presente Memoria.

La caracterización por XPS de las superficies de los materiales preparados en el presente trabajo de investigación se realizó en el SCAI (Servicio Central de Apoyo a la Investigación) de la Universidad de Córdoba, con un espectrómetro de ultra alto vacío (UHV) modelo mSpecsTM (Alemania) equipado con un analizador de electrones semiesférico y una fuente de radiación de rayos-X (XR-50, Specs, Mg-K α ($h\nu = 1253,6$ eV, 1 eV = $1,603 \times 10^{-19}$ J) que funciona en modo “*stop and go*”. Los materiales en polvo se prepararon en pastillas y se depositaron sobre un puertamuestras empleando una cinta adhesiva de doble cara, manteniéndose en la cámara de análisis hasta alcanzar el vacío correspondiente ($< 10^{-6}$ Torr) antes de la adquisición del espectro. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente con una energía de paso de 25 y 10 eV. Para la deconvolución de las curvas obtenidas se ha utilizado el programa Casa XPS.

III.2. Adsorción-Desorción de Nitrógeno (Porosimetría)

Las medidas de adsorción de gases son ampliamente utilizadas en la determinación del área superficial y de la distribución del tamaño de poro de una gran variedad de sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y materiales de construcción. La aplicabilidad de los materiales mesoporosos MCM-41 y SBA-15 sintetizados en esta Memoria como catalizadores a nivel industrial y/o de investigación, se basa en los fenómenos de adsorción relacionados con su sistema poroso [11].

La representación de la cantidad adsorbida por un sólido frente a la presión relativa del gas a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. La existencia de características particulares, ha permitido su clasificación en seis tipos distintos (Figura III.3) [12]. La interpretación de estas isotermas mediante distintos modelos, permite la caracterización de la textura porosa de los sólidos estudiados [13]. Atendiendo a la clasificación realizada en función del tamaño de poro, según la IUPAC, pueden distinguirse tres tipos de materiales porosos: materiales *microporosos* (diámetro de poro inferior a 2 nm), *mesoporosos* (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y *macroporosos* (diámetro de poro mayor de 50 nm).

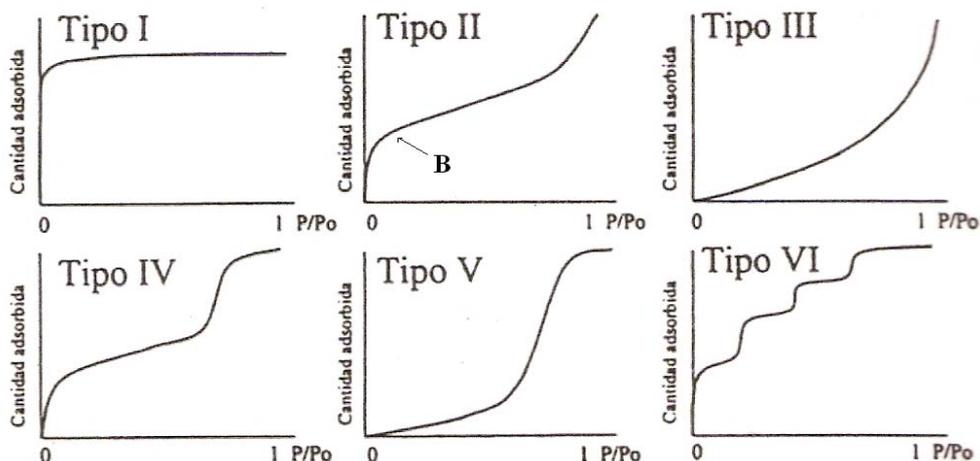


Figura III.3. Representación de los seis tipos de isothermas según la clasificación dada por la IUPAC [12].

El primer paso en la interpretación de una isoterma de adsorción es la identificación del tipo de isoterma y, así, de la naturaleza del proceso de adsorción: adsorción en monocapa-multicapa, condensación capilar o adsorción en microporos.

A continuación se resumen las características de cada una de las isothermas:

- Isoterma del *tipo I*: esta isoterma se denomina, frecuentemente, isoterma de Langmuir. Este tipo de isoterma es característica de sólidos microporosos con una superficie externa muy pequeña. El volumen del gas adsorbido está limitado por la accesibilidad de los microporos.
- Isoterma del *tipo II*: es la forma característica de las isothermas obtenidas para sólidos adsorbentes no porosos o macroporosos, y representa una adsorción en monocapa-multicapa sin restricción. En este tipo de isoterma es posible, en principio, obtener la capacidad de adsorción en monocapa del sólido, dato que puede utilizarse en el cálculo de la superficie específica de éste. El punto B, en el inicio de una porción casi lineal de la isoterma, se asigna a la etapa en la cual la adsorción en monocapa se completa y comienza la adsorción en multicapa.
- Isoterma del *tipo III*: tiene una forma convexa en todo el intervalo de p/p_0 y no presenta punto B. Este tipo de isoterma es poco frecuente y es característica de

sistemas en los que las interacciones adsorbato-adsorbente son muy débiles y, por tanto, las interacciones adsorbato-adsorbato han de tenerse en cuenta. Ejemplos de este tipo son la adsorción del nitrógeno sobre polietileno y del vapor de agua sobre grafito.

- Isoterma del *tipo IV*: la principal característica de este tipo de isoterma es que se observa un ciclo de histéresis, que está asociado a la condensación capilar en los mesoporos del sólido. La parte inicial de la isoterma del tipo IV se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa ya que, a bajos valores de p/p_0 , la forma de la isoterma es similar al tipo II. Estas isotermas son típicas de adsorbentes y catalizadores industriales.
- Isoterma del *tipo V*: son poco frecuentes y están íntimamente relacionadas con las isotermas del tipo III, diferenciándose en que existe una interacción adsorbato-adsorbente débil. Este tipo de isoterma se obtiene con determinados adsorbentes porosos.
- Isoterma del *tipo VI*: forma escalonada característica depende del sistema y de la temperatura, representando la adsorción en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. La altura de cada etapa representa la capacidad de monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más sencillo, permanece constante para dos o tres capas adsorbidas. Las isotermas del tipo VI se obtienen con argón o criptón sobre grafito a la temperatura del nitrógeno líquido.

La *superficie específica* se define como el número de m^2 que ocuparía la proyección del recubrimiento de poros de un gramo de catalizador. Para la determinación del área superficial de materiales porosos se utiliza el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) como procedimiento estándar a pesar de la sobre simplificación del modelo en el cual se basa la teoría. La ecuación de BET, en su forma lineal, se expresa como:

$$p / [V (p_0 - p)] = 1 / (V_m C) + (C - 1) p / (V_m C p_0)$$

donde: V , es el volumen de N_2 adsorbido, en condiciones normales, a la presión p ;
 V_m , el volumen requerido para cubrir la superficie del adsorbente con una capa monomolecular de adsorbato;
 p , la presión de equilibrio;

- p_0 , la presión de saturación del adsorbato líquido utilizado;
 C , una constante relacionada con el calor de adsorción en la primera capa.

De acuerdo con la teoría BET, el valor de la constante C puede utilizarse para caracterizar la isoterma, en el intervalo de aplicabilidad de la ecuación BET, mostrándonos la magnitud de la interacción adsorbato-adsorbente. La ecuación BET necesita una relación lineal entre $p / [V (p_0 - p)]$ y p/p_0 . Este intervalo de linealidad está limitado a una parte de la isoterma, normalmente, en el intervalo de presiones relativas $p/p_0 = 0,05-0,30$.

Sin embargo, la aplicabilidad de la ecuación BET se ve restringida al caso de materiales porosos y finamente divididos. En el caso de sólidos no porosos o microporosos, los valores de área superficial, obtenidos por el método de BET, no pueden aceptarse como valores correctos. En estos sistemas, el problema de la determinación del área superficial se resuelve haciendo uso de las isotermas de adsorción "estándar", obtenidas con sólidos de referencia no porosos.

Otras características fundamentales son: *forma*, *tamaño* y *distribución de poros* ya que de ellas dependen los fenómenos de difusión que hacen que las moléculas de los reaccionantes accedan a los denominados "centros activos" del sólido poroso, cuando éste actúa como catalizador de un determinado proceso. Asimismo, estas características son las responsables de la difusión de los productos.

Además de la teoría BET, la caracterización de los materiales porosos se completa aplicando el método desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH) para el cálculo del diámetro y *volumen de los poros* presentes en los sólidos, así como la distribución de tamaños de poros. Estos parámetros se pueden determinar a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno empleando dicho método. A pesar de que por este método se determinan tamaños de poro ligeramente inferiores a los reales, es el más ampliamente utilizado en la caracterización de sólidos mesoporosos. En general, los métodos de cálculo del tamaño de poros y de la distribución de los mismos se basan en la ecuación de Kelvin:

$$\ln p/p_0 = (-2\sigma V_m \cos \theta) / (r_K R T)$$

donde: σ : la tensión superficial del adsorbato líquido;

V_m : el volumen molar del adsorbato líquido;

θ : el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie;

r_K : el radio de curvatura o radio de Kelvin (positivo para una superficie cóncava).

Cuando la distribución del tamaño de poro que posee un sólido no es muy amplia, presenta gran utilidad el concepto de radio medio de poro, r_p , que se define como:

$$r_p = 2 V_g / S_g$$

siendo V_g el volumen de poro y, S_g , la superficie específica (ambos por gramo de sólido).

Las propiedades texturales de los diferentes materiales empleados en la presente Memoria de Tesis Doctoral se han obtenido a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en un porosímetro Micromeritics ASAP 2000. La masa de muestra utilizada para la medida de la textura porosa se encuentra en el intervalo de 0,18 – 0,23 g. Todos los sólidos se han sometido a un proceso previo de desgasificación a una temperatura de 373 - 403 K durante 24 h.

En la determinación de la superficie específica de los sólidos, se ha utilizado la parte lineal de la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) en el intervalo $0,05 < P_o < 0,22$ para los materiales del tipo MCM-41 y $0,05 < P_o < 0,30$ para los materiales del tipo SBA-15. La distribución del tamaño de poro (PSD) se ha calculado usando la rama de adsorción de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno y la ecuación de Barret-Joyner-Halenda (BJH).

III.3. Técnicas de Espectroscopia Molecular

III.3.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis)

El principio de la espectroscopia UV-Vis, involucra la absorción de la radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) de la radiación incidente comprende el intervalo de 190 a 800 nm. En dicho intervalo la absorción de la radiación UV-Vis se restringe a un número limitado de cromóforos, que contienen los electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

Las bandas de absorción en las regiones ultravioleta y visible se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. Los electrones involucrados en dichas transiciones corresponden a aquéllos más débilmente atraídos por el conjunto de los núcleos atómicos que componen la molécula y, cuyos estados pueden ser descritos a

través de orbitales moleculares, que se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos de la capa de valencia. Los enlaces σ son muy estables y los electrones situados en estos enlaces no se ven afectados por longitudes de onda mayores de 200 nm. Sin embargo, los electrones situados en enlaces de tipo π están menos sujetos a la acción atractiva del núcleo atómico y por ello pueden ser excitados más fácilmente que los electrones situados en orbitales σ , promocionándose a orbitales de mayor energía.

En la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa se mide la luz reflejada en todas las direcciones (reflectancia difusa), como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, tras la incidencia de la radiación ultravioleta-visible sobre la muestra. En los espectrofotómetros UV-Vis de reflectancia difusa, una esfera integradora recubierta con una capa de material con alta reflexión (MgO o BaSO₄) aumenta la fracción de reflexión difusa que alcanza el detector (30 – 50 %), evaluándose el espectro por relación con una muestra sin absorción significativa. Debido a la complejidad de estos espectros, se han propuesto tratamientos semiempíricos de los datos, tales como la función de remisión de Kubelka-Munk:

Ecuación de Kubelka- Munk [14]:

$$F(R'_{\infty}) = (1-R'_{\infty})^2 / 2R'_{\infty} = \alpha/S$$

Donde: $R'_{\infty} = R_{\infty}(\text{muestra}) / R_{\infty}(\text{estándar})$

Siendo: $R_{\infty} = (I/I_0)$ es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito (> 2 mm) de material no transparente ($0 < R_{\infty} < 1$)

α = es la absorbancia en unidades cm^{-1}

S = el factor de dispersión que se supone independiente de la longitud de onda para partículas con tamaño mayor a la longitud de la onda de la luz, válido para partículas mayores a 5 μm .

En esta Memoria se han realizado medidas de espectroscopia UV-Vis para el análisis inorgánico de las muestras, principalmente para el estudio de las nanopartículas soportadas sobre materiales mesoporosos. Las medidas de reflectancia difusa de

materiales tales como catalizadores (nanopartículas de óxido de hierro soportadas) nos dan la posibilidad, por ejemplo, de conocer el estado de coordinación de las especies implicadas.

Los espectros UV-Vis de reflectancia difusa se han adquirido utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Varian CARY-IE con modo fotométrico ABS, equipado con accesorio para sólidos, realizando barridos correspondientes a longitudes de onda entre 190 y 800 nm con una velocidad de 900 nm min^{-1} tomando un intervalo entre dato y dato de 1 nm. Las muestras no han requerido una preparación previa y como referencia se utilizaron los correspondientes materiales porosos empleados como soportes.

III.3.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La extensa aplicación de las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear para proporcionar detalles de estructuras y dinámicas moleculares se basa sobre todo en la posibilidad de obtener espectros de alta resolución. Este tipo de espectros se definen como aquéllos en los que se reflejan distintos detalles de la estructura molecular o cristalina para regiones específicas y/o patrones específicos en el espectro, es decir, detalles que son distinguibles con las características disponibles de dispersión y anchuras de bandas espectrales. La espectroscopia RMN puede aplicarse para investigar el entorno químico de ciertos isótopos nucleares, es decir, número de coordinación, la simetría local y la conectividad.

En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la Figura III.4 (parte superior), los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β .

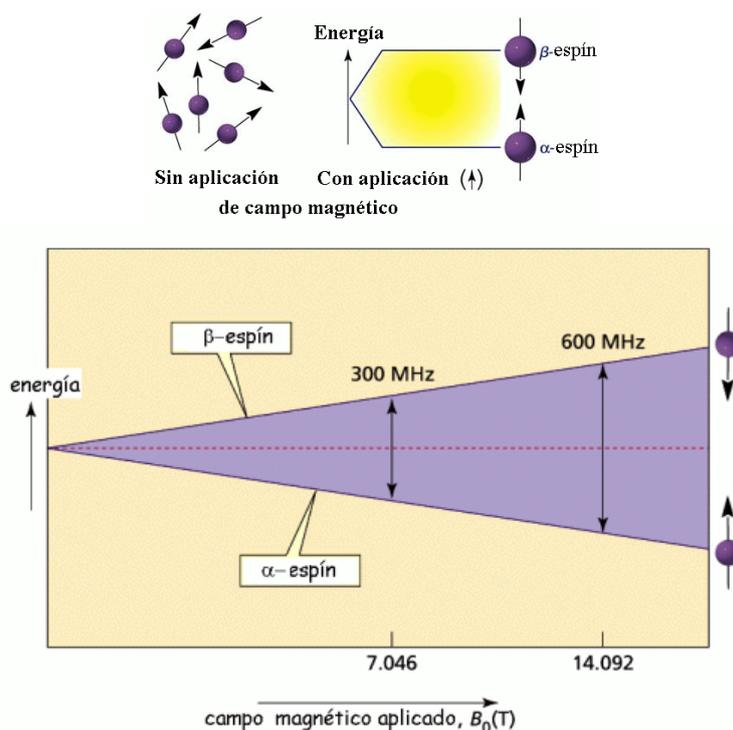


Figura III.4. Representación gráfica del aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético externo (B_0).

Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado B_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. En la Figura III.4 se representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético. Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β . El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a la intensidad, que es el llamado espectro de RMN.

La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético B_0 (medida en Teslas, T).

$$\Delta E = h \nu = \gamma (h/2\pi) B_0$$

donde γ : constante giromagnética

El valor de la constante giromagnética depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del ^1H es de 267,53 rad/T. Si el espectrómetro de RMN posee un campo magnético fuerte, la frecuencia de absorción del núcleo estudiado será mayor. Así por ejemplo, un campo magnético de 14,092 T requiere una frecuencia de trabajo de 600 MHz para el protón [15].

Los experimentos de pulso simple a la frecuencia de absorción de los núcleos del átomo que se pretende estudiar son los más sencillos. Este tipo de estudios consiste en generar un pulso de magnetización con un ángulo de 90° ($\pi/2$) durante un periodo de tiempo de varios microsegundos para luego registrar la radiación electromagnética emitida por los núcleos al relajarse y recuperar el estado inicial. A partir de la señal registrada (Free Induction Decay, FID) se obtiene el espectro correspondiente mediante el tratamiento matemático adecuado (Transformadas de Fourier, principalmente).

En RMN de líquidos el movimiento rápido y al azar de las moléculas da lugar, en general, a un promedio eficiente de las interacciones magnéticas locales. Por tanto, se pueden detectar detalles de la dispersión espectral debido a desplazamientos químicos y a interacciones espín-espín indirectas sin más manipulación de las anchuras de banda. El criterio habitual para alta resolución con muestras sólidas en polvo es la capacidad de distinguir resonancias con diferentes desplazamientos químicos isotrópicos. La mejora de la resolución en un experimento convencional de alta resolución para muestras en estado sólido no es suficiente, normalmente, para observar acoplamientos espín-espín indirecto entre núcleos. Sin embargo, esto puede conseguirse usando técnicas especiales de desacoplamiento.

Generalmente, hay cuatro tipos de interacciones de espín que deben ser tenidas en cuenta para explicar los espectros de RMN de una muestra sólida diamagnética:

- El desplazamiento químico debido a la resonancia entre los electrones del núcleo implicado y el campo magnético aplicado, para un determinado valor del mismo.
- Interacciones magnéticas dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos nucleares.
- Interacciones espín-espín de los núcleos (o acoplamientos J).
- Interacción eléctrica de cuadrupolo entre núcleos con momentos magnéticos de espín $I > 1/2$, debida a la interacción eléctrica entre el momento cuadrupolar de un núcleo (con una distribución de carga no esférica y simétrica) y el gradiente de campo eléctrico.

Al aplicar radiación electromagnética a los núcleos con dipolo magnético permanente es posible inducir transiciones en las orientaciones de sus momentos magnéticos si se alcanza la condición de resonancia:

$$\omega = \gamma B_{\text{loc}} = \gamma(B_0 + B_{\text{int}})$$

donde: ω : frecuencia de la radiación electromagnética en la condición de resonancia,

γ : constante giromagnética,

B_{loc} : fuerza del campo magnético en el núcleo,

B_0 : campo magnético aplicado,

B_{int} : campo interno derivado de los entornos eléctricos y los momentos magnéticos circundantes.

La medida de la diferencia entre la fuerza del campo magnético local y el campo externo aplicado, da una idea del entorno químico y electrónico del núcleo.

En el caso de los sólidos, las interacciones dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos de los núcleos vecinos producen un ensanchamiento de las líneas de resonancia en el espectro. Una técnica comúnmente empleada para eliminar este efecto, es la rotación de la muestra con un ángulo θ de $54,44^\circ$ con respecto a la dirección del campo magnético y se denomina RMN de rotación en *ángulo mágico* (“magic angle spinning”), (RMN-MAS). De este modo se consiguen reducir al mínimo las

interacciones dipolares y cuadrupolares entre diferentes núcleos y, por tanto, la anchura de las bandas del espectro.

En este Memoria de Tesis Doctoral, los espectros de RMN MAS de ^{27}Al se han utilizado para determinar el entorno químico del aluminio (Al tetraédrico u octaédrico) en los aluminosilicatos (Al-MCM-41 y Al-SBA-15) preparados por sustitución isomórfica del silicio por metal (Capítulo IV.2). Además, su estudio también ha servido para caracterizar los nanocatalizadores de Fe_2O_3 soportado sobre dichos materiales (Al-MCM-41 y Al-SBA-15) y observar si estos han mantenido su estructura tras la estabilización de las NPS.

Los espectros RMN MAS del ^{27}Al se han realizado a 104,26 MHz, con un espectrómetro multinuclear Bruker AVANCE WB400 ubicado en la Unidad de RMN del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. El campo magnético externo utilizado ha sido de 9,4 Teslas. Todas las medidas se han llevado a cabo a temperatura ambiente con una sonda MAS estándar. Las muestras son empaquetadas en rotores de dióxido de circonio de 4 mm y son girados con un ángulo “mágico” de $54^{\circ}44'$, con respecto al campo magnético, y una velocidad de giro 3,5 kHz.

Así, los espectros RMN MAS del ^{27}Al se han efectuado después de aplicar un pulso de 2 μs y un tiempo de relajación de 3 s, con el fin de evitar los efectos de saturación. Como referencia externa estándar se ha empleado el complejo acuoso $\text{Al}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Además, las muestras se han humedecido a temperatura ambiente, dejándolas alcanzar el equilibrio con el vapor de agua sobre una disolución acuosa saturada de NH_4Cl , durante 24 h. De esta forma, los espectros RMN MAS del ^{27}Al de los aluminosilicatos sintetizados, cumplen las tres condiciones expuestas por Klinowski y col. [16, 17] para que sean cuantitativos: (a) los materiales deben estar completamente húmedos; (b) deben utilizarse pulsos de radiofrecuencias muy cortos; (c) los materiales deben girarse muy rápidamente en un campo magnético alto.

III.4. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-ATD)

La termogravimetría (ATG) se define según la ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) como una técnica en la que se determinan variaciones en el peso de una sustancia, en un ambiente específico, calentado o enfriado a velocidad controlada, que se registran en función del tiempo o de la temperatura. Esta técnica suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas: calcinación, actividad catalítica, quimisorción, descomposición, desolvatación, higroscopicidad, cinéticas, reacciones en estado sólido, adsorción-desorción, estabilidad térmica, etc.

El análisis térmico diferencial (ATD) es la técnica de análisis térmico más empleada. La diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia se registra mientras ambos son sometidos al mismo programa de calentamiento. Algunos de los procesos antes referidos son exotérmicos (ocurren con desprendimiento de calor) y otros son endotérmicos (ocurren con absorción de calor). En la gráfica de ATD se considera exotérmico un pico orientado en el sentido positivo del eje de flujo de calor y

endotérmico al contrario, lo que permite identificar su naturaleza de forma muy sencilla, aunque no así la asignación a un determinado proceso [18].

Estas técnicas consisten en colocar la muestra en polvo en el interior de un electrobalanza de alta sensibilidad, que está cerrada al ambiente. Una vez cerrada, se hace pasar un flujo de gas (argón o aire) a través de la muestra y se empieza a calentar mediante una rampa a temperatura programada. El instrumento puede constar de un ordenador que registra continuamente la temperatura, la pérdida de peso y el flujo de calor. Conforme ocurre algún proceso de tipo térmico que modifique el peso del sólido se observará una variación en la curva y un máximo o un mínimo en el flujo de calor (según se absorba o se desprenda en dicho proceso).

Los cambios de energía que ocurren en la muestra durante el calentamiento (en forma de curva ATD) son claramente observables, siempre que la sensibilidad sea adecuada, y el área del pico en la curva de flujo de calor refleja la energía implicada. La curva ATD es propia de cada material, ya que ligeras variaciones en la composición química o estructura se reflejan en balances termodinámicos de temperatura o calor de reacción diferentes.

El análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de los sólidos se ha llevado a cabo en presencia de aire como gas portador (40 mL/min), utilizando un sistema Setaram Setsys 12, con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material de referencia, y un termopar de Pt/Pt-Rh(10%). La velocidad de calentamiento ha sido de 10 K/min, y el intervalo de temperaturas de 303-1173 K.

III.5. Microscopia Electrónica de Barrido/Análisis Elemental (SEM/EDX)

El análisis elemental es un proceso que permite determinar la composición (normalmente, en porcentaje en peso) elemental de la muestra.

En microscopia electrónica de barrido (SEM) cuando un haz electrónico incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios, electrones Auger, rayos-X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, etc.) y los equipos actuales disponen de detectores que permiten el análisis de la mayor parte de estas señales.

Básicamente, la técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción (contando el número de electrones secundarios de baja energía, emitidos por cada punto de la superficie). La señal procedente del detector de electrones secundarios (o retrodispersados) se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la muestra, formándose así la imagen [19].

Dentro de los fenómenos más importantes que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante en SEM es la emisión de electrones secundarios con energías de unas cuantas decenas de eV, seguido de la emisión de electrones retrodispersados con mayores energías. Hay detectores adecuados que discriminan los electrones en función de su energía permitiendo, por tanto, formar imágenes con ambos tipos que representan las características de la superficie de la muestra. Otra emisión importante que tiene lugar cuando el haz de electrones interacciona inelásticamente con la muestra, tanto en SEM como en TEM, es la de fotones de rayos-X con energía y longitud de onda característica de los elementos que forman la muestra, permitiendo identificar y establecer la concentración de los elementos presentes. En la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX) se mide el número y la energía de los rayos-X emitidos desde una muestra tras el bombardeo de esta con el haz de electrones.

El haz de electrones incidente es capaz de excitar un electrón en una capa interior del átomo, haciéndolo saltar a una capa superior con la consiguiente creación de un par electrón-hueco. Un electrón de una capa más externa puede ocupar el dicho hueco, liberando energía en forma de rayos-X. Dado que la energía de estos rayos-X es característica de la diferencia de energía entre las dos capas y de la estructura atómica del elemento desde el que han sido emitidos, el análisis de estos rayos-X permite determinar la composición elemental de la muestra desde la que se emitieron.

Con un detector adecuado se puede formar una imagen empleando los rayos-X emitidos, usando el mismo principio de formación de imagen que con electrones secundarios. La imagen final en este caso será un mapa de distribución elemental en la cual la variación de contraste refleja la concentración del elemento elegido. Con el software se puede realizar el análisis cualitativo y semicuantitativo representando en un gráfico la composición porcentual de los elementos presentes en la muestra.

El análisis elemental de los materiales se realizó empleando un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6300 equipado con un sistema de microanálisis Inca Energy 250, detector de Si/Li tipo de ventana (ATW2), rango de detección: del boro al uranio, resolución: 137 eV a 5,9 KeV. El software permite el análisis cualitativo y semicuantitativo, mapeado de elementos, distribución elemental en una línea de barrido.

III.6. Técnicas de Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM/HRTEM)

El estudio de materiales porosos por microscopia electrónica de transmisión no deja de ser un reto, en primer lugar debido a la falta de homogeneidad en estos materiales y a la ausencia, en general, de estructura cristalina a escala atómica en las paredes que componen el material poroso.

La microscopia electrónica de transmisión se ha convertido en una herramienta indispensable para el estudio de catalizadores basados en nanopartículas metálicas dispersas sobre materiales porosos, puesto que permite observar las nanopartículas de forma “directa” evitando la imposición de hipótesis físicas y matemáticas. En principio, con TEM se puede medir visualmente el diámetro de partículas discretas y por tanto se puede calcular el tamaño de partícula promedio [19].

La técnica de microscopia electrónica de transmisión se basa en la irradiación de la muestra delgada con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme, cuya

energía esta generalmente dentro del intervalo de 100-200 KeV. Como se ha comentado anteriormente en el apartado III.5, una parte de estos electrones son transmitidos, otros son dispersados y, finalmente, otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos tales como emisión de luz, electrones Auger, rayos-X, etc.

En esta técnica, se emplea la transmisión/dispersión de los electrones para generar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, así como la emisión de rayos-X característicos para conocer la composición elemental de la muestra (análisis EDX). Para que se pueda producir la transmisión de los electrones a través de la muestra es necesario que esta sea preparada en una capa fina (delgada), es decir transparente a los electrones, normalmente de un grosor inferior a 100 nm (cuanto menor es el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener). Mediante la irradiación con electrones a la muestra se obtienen imágenes con alta resolución espacial, siendo la resolución que actualmente se puede alcanzar en TEM menor de 0,1 nm (empleando correctores de aberraciones en las imágenes).

En el caso de la microscopia de campo oscuro, adicionalmente los elementos de mayor número atómico dispersan los electrones con mayor eficacia y a mayores ángulos de desviación de los átomos ligeros, presentando por tanto un mayor contraste en las imágenes TEM.

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es un modo de imagen que permite la proyección de la estructura cristalina de una muestra a escala atómica. Debido a su alta resolución, es una herramienta muy valiosa para estudiar las propiedades a nanoescala de materiales cristalinos como semiconductores y metales. En la actualidad, la resolución más alta alcanzada ha sido de 0,8 Å, pero las investigaciones en curso y el desarrollo de los equipos harán que pronto la resolución baje de los 0,5 Å. A esta escala tan pequeña, es posible obtener imágenes de los átomos individuales e incluso de los defectos cristalinos de los materiales.

Estas técnicas, tanto la microscopia de TEM de campo oscuro como la HRTEM, nos han permitido llevar a cabo un estudio muy completo sobre la caracterización de las nanopartículas de óxido de hierro soportadas que describiremos en el capítulo IV.

En el presente trabajo de investigación se han utilizado tanto la técnica TEM como la de HRTEM para estudiar la morfología, composición, dispersión de nanopartículas y estructura de los materiales preparados.

Las microfotografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se han obtenido utilizando un sistema FEI Tecnai G2, equipado con una cámara CCD (“charge coupling device”) para una mayor facilidad y rapidez de uso.

Las microfotografías de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de los materiales han sido realizadas en diferentes centros.

En el Nanocentre of the University of York, se ha empleado un instrumento JEOL 2200FS “double aberration corrected” (AC-TEM/STEM), trabajando a 200 kV. El doble corrector de anomalías permite tomar imágenes AC-TEM y AC-STEM a partir de las mismas regiones en la muestra del nanocatalizador, permitiéndonos una poderosa visión de la nanoestructura del catalizador. Asimismo, se adquirió el AC-HAADF-TEM (“Aberration Corrected High-Angle Annular Dark-Field-TEM”) para tomar la imagen de los centros metálicos aislados directamente. Debido a su alta sensibilidad al número atómico, el HAADF puede tomar imágenes de átomos pesados que aparecen como puntos claros en las microfotografías.

En el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA), en Zaragoza, se ha empleado un sistema Tecnai F30, provisto con “Field Emission Gun FEG” y un voltaje de aceleración de 300 KeV.

Las muestras se suspenden en etanol y se depositan directamente sobre una rejilla de carbono, dejándose secar, antes del análisis.

III.7. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, del nombre en inglés Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas.

Las ventajas principales de esta técnica de análisis elemental radican en la alta precisión, bajos límites de detección y la posibilidad de analizar la mayoría de los elementos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en poco tiempo. Es por tanto, una técnica ideal en el análisis de aguas, lixiviados de rocas y minerales, alimentos, etc.

El argón es el gas empleado para la generación del plasma, siendo una fuente muy eficaz para la generación de iones en su estado M^+ . Estos iones se detectan utilizando un espectrómetro de masas que, generalmente, emplea como analizador un analizador de masas de cuadrupolo.

- *Principios Básicos de ICP-MS*

En la Figura III.5, se muestra de forma esquemática, el sistema de introducción de muestra (a la izquierda), y la detección de iones con un analizador de masas de cuadrupolo (a la derecha).

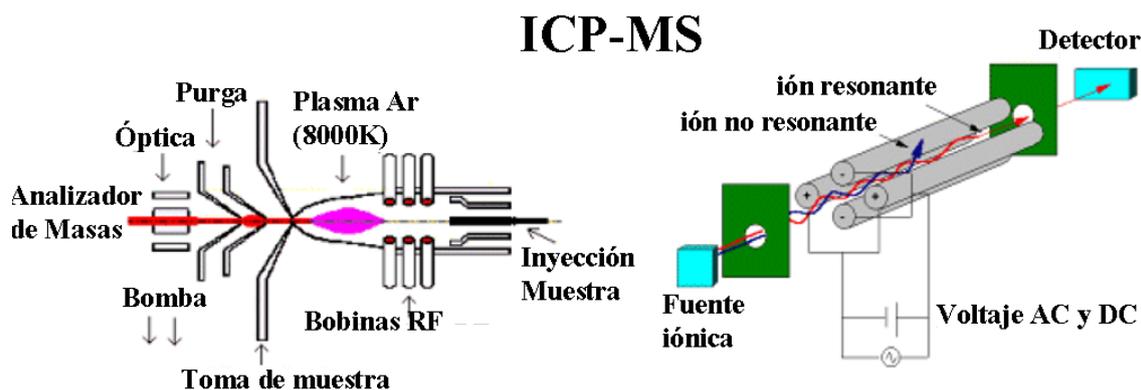


Figura III.5. Representación esquemática del sistema de introducción de muestra (izquierda), y sistema de detección de iones con un analizador de masas de cuadrupolo (derecha) [20].

El sistema de introducción de la muestra líquida se realiza empleando una bomba peristáltica, que lleva la muestra hasta un nebulizador, donde se produce un aerosol, que es llevado a la base del plasma. La muestra va atravesando el plasma a través de una antorcha que se encuentra a diferentes temperaturas, sufriendo diferentes procesos sucesivos, así, se seca, se vaporiza, se atomiza y, finalmente, se ioniza. La muestra en la zona analítica del plasma se encuentra a una temperatura de 6000-7000 K, donde se producen los iones y los átomos en su estado excitado.

La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (normalmente Ar), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes se aceleran siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente, generado

por el emisor de radiofrecuencias, que origina colisiones no elásticas entre Ar^+ y e^- . De esta forma, por efecto Joule, se alcanzan temperaturas de hasta 10.000 K, que producen más iones de Ar^+ , los cuales excitan a los átomos presentes en el plasma hasta una energía característica del primer potencial de ionización del Ar de 15,76 eV.

Coexistiendo con el plasma encontramos, al menos, las siguientes especies iónicas: electrones (e^-), iones de argón (Ar^+), átomos de argón en estado fundamental (Ar^0), átomos de argón excitados (Ar^*), moléculas de argón ionizadas (Ar_2^+), neutras (Ar_2^0) y excitadas (Ar_2^*).

Tanto el plasma como los iones deben pasar desde condiciones a presión atmosférica al alto vacío que requiere el espectrómetro de masas. Esto se consigue gracias a la interfase de extracción de iones (Ion Extraction Interface). La interfase posee dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de tamaño decreciente. Al primer cono se le denomina “sampler”, y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es una lámina separadora “skimmer” y a través de ella, se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generada por una bomba turbomolecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas se separa de los iones (+). Los iones extraídos se enfocan en el cuadrupolo (la presión es de 10^{-6} mbar) donde los iones se separan en base a su relación m/z para su posterior detección [20].

- *Preparación de muestra*

Las operaciones de preparación de las muestras dependen de su naturaleza sólida o líquida. Para la mayoría de las muestras sólidas es necesaria la disolución, siendo esta una de las operaciones más comunes en laboratorios de química analítica. Se utilizan ácidos minerales fuertes combinados de forma apropiada para la digestión de la muestra. Generalmente, la digestión de la muestra se realiza en cápsulas que resisten los incrementos de presión, temperatura y el ataque de los ácidos.

Las muestras conteniendo sílice (~25 mg) se han digerido previamente empleando una mezcla de ácidos 1: 1: 1, HF: HNO_3 : HCl. Las diluciones se hicieron con agua miliQ (bidestilada) hasta un contenido máximo de 1% HF, ya que el HF es el único ácido que disuelve a los silicatos formando SiF_6^{2-} en solución ácida que tiene un

bajo punto de ebullición. Esto hace que sea fácilmente volatilizable. Si la digestión se hace abierta, se puede perder el SiF_4 (punto de ebullición = -86°C) volatilizado durante la digestión. Por supuesto, otros fluoruros y cloruros también se pierden. Incluso a bajas concentraciones, el HF ataca el vidrio, haciendo preferible el uso de plástico o teflón savillex. Cualquier residuo de HF en la muestra puede atacar la parte interna del ICP ya que HF es muy corrosivo y tóxico, siendo uno de los ácidos más peligrosos que se utilizan en el laboratorio. Causa daños irreparables en la piel y ojos, por lo que es necesaria su manipulación en una campana extractora de gases. Cualquier ataque con HF en la piel debe limpiarse con agua y aplicar un gel de gluconato de calcio [20].

- *Determinación de Fe*

Para el análisis cuantitativo de hierro en los distintos catalizadores sintetizados se ha empleado un ICP-MS Elan DRC-e (PerkinElmer SCIEX) ubicado en el Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba.

Una ventaja de esta técnica analítica (ICP-MS), es la posibilidad de poder realizar análisis semicuantitativos preliminares. Este tipo de análisis inorgánico, nos permite identificar la presencia, de forma aproximada, de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. Es una herramienta muy útil para realizar un estudio previo de las posibles interferencias, y de esa forma, elegir el isótopo más adecuado del elemento de interés (en el caso de no ser monoisotópico), así como, poder ajustar mejor las concentraciones necesarias para la obtención de las rectas de calibración para su análisis cuantitativo.

En la Figura III.6, se muestra el espectro de masas para el hierro en una muestra objeto de estudio. Se observan los cuatro isótopos del Fe, de menor a mayor abundancia, ^{58}Fe , ^{57}Fe , ^{54}Fe y ^{56}Fe .

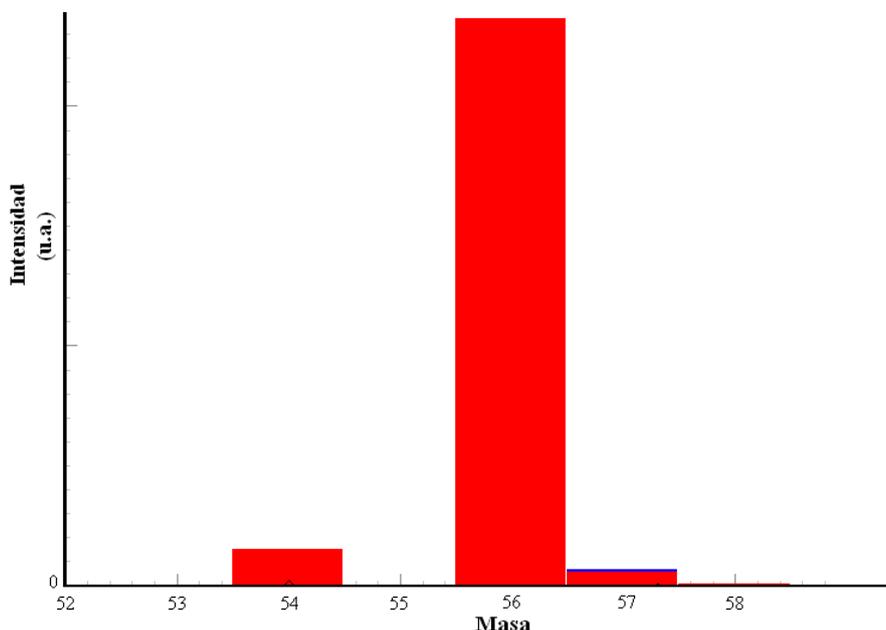


Figura III.6. Espectro de masas para el hierro en una muestra de nanopartículas de óxido de Fe soportadas sobre SBA-15 con un contenido máximo de 1% Fe (en peso).

El hierro tiene interferencias debidas a varias moléculas, siendo el CaO y ArO, las principales.

La interferencia ArO, inherente a la técnica, se eliminó empleando la celda de reacción (DRC) con gas metano.

El estudio previo semicuantitativo de las muestras corroboró la ausencia de cantidades significativas de Ca, por tanto, el isótopo mayoritario ^{56}Fe se podría emplear para su determinación cuantitativa. Sin embargo, para evitar el empleo de concentraciones elevadas de dicho elemento, se optó por un isótopo menos abundante, el ^{54}Fe (además, es el isótopo menos interferido por interferencias poliatómicas), ya que como se comentó anteriormente, la técnica de ICP-MS es muy sensible.

Una vez elegido el isótopo de hierro, se procedió a la realización de la recta de calibrado. Se empleó Rh como patrón interno.

En la Figura III.7 se muestra la recta de calibrado obtenida para el ^{54}Fe con DRC. Las concentraciones varían desde 1 ppb a 200 ppb, obteniéndose un coeficiente de correlación r^2 superior a 0,999.

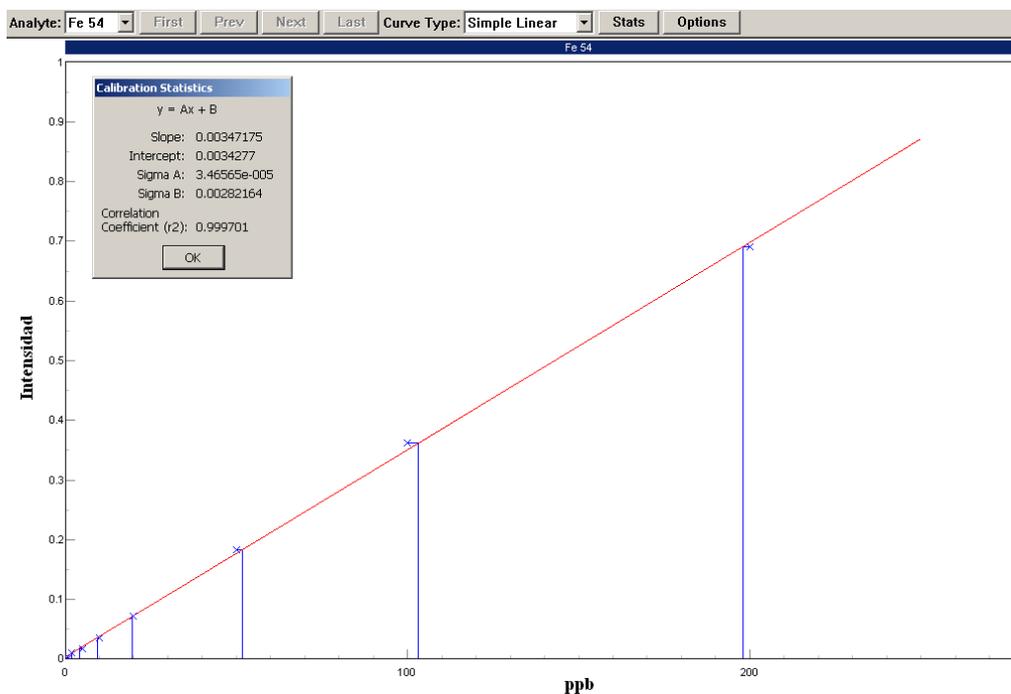


Figura III.7. Recta de calibrado obtenida para el ^{54}Fe con DRC con un coeficiente de correlación r^2 superior a 0,999.

III.8. Microondas

El descubrimiento del calentamiento por microondas ocurrió en 1940 durante la segunda guerra mundial, sin embargo, fue en 1975 cuando Sutton observó que la radiación de microondas calentaba los materiales cerámicos, algo sorprendente considerando que la región de microondas en el espectro electromagnético está situada por debajo del IR (en el intervalo de frecuencia de 0,3 a 300 GHz), lo que supone una zona de bajas energías (Figura III.8).

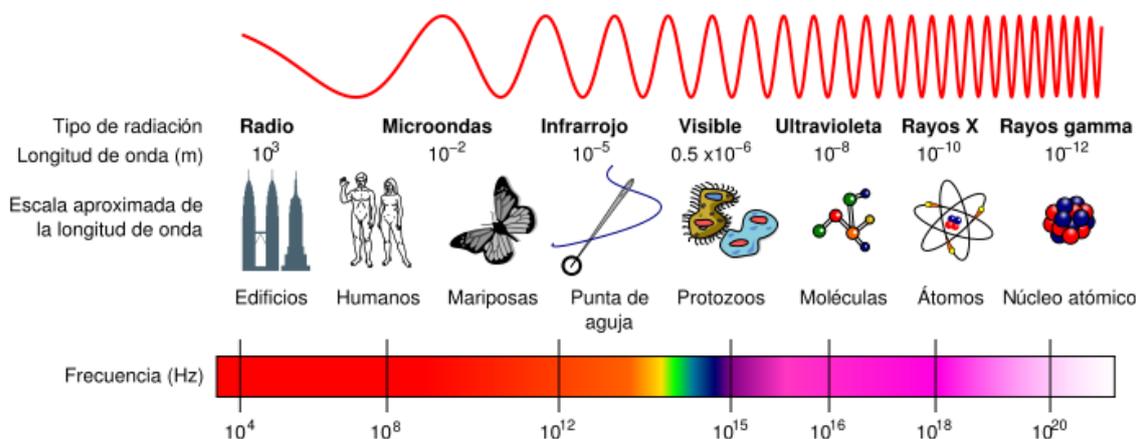


Figura III.8. Espectro electromagnético. La región de microondas se sitúa en un intervalo de frecuencias de 0,3 a 300 GHz [21].

Las primeras publicaciones del uso de las microondas en síntesis Química Orgánica aparecieron en 1986 [22]. Fueron dos los grupos de investigación que publicaron los resultados obtenidos en sus laboratorios utilizando microondas domésticos sencillos. Encontraron que las reacciones estudiadas se completaban mucho más rápidamente cuando utilizaban el horno microondas que cuando utilizaban la calefacción convencional. Sin embargo, hay algunos problemas serios asociados a la utilización de hornos microondas domésticos para la química. El primero y más importante, no están diseñados para contener disolventes y reactivos orgánicos, y son, por tanto, inseguros para esta aplicación. Además, cuando utilizamos microondas domésticos sin modificar no es posible medir adecuadamente la temperatura de reacción, y la potencia de las microondas se controla, generalmente, por ciclos de encendido-apagado del magnetrón (pulsos de irradiación).

En la actualidad, los equipos microondas científicos están disponibles comercialmente y están generando una creciente popularidad de la calefacción microondas como una herramienta para la síntesis química en laboratorio. Asimismo, se han introducido reactores capaces de evitar explosiones en el interior de la cavidad del microondas, con un control de la temperatura y de la presión, así como, agitación magnética de la mezcla de reacción.

Los equipos de microondas pequeños están diseñados de forma que en la cavidad, en la cual se coloca la muestra, posea la longitud de una sola onda y son denominados equipos de microondas focalizados. Colocando la muestra en medio de la cavidad, ésta puede irradiarse constantemente con la energía microondas (Figura III.9). En un microondas focalizado, es posible calentar de forma muy eficaz muestras tan pequeñas como 0,2 mL. El límite superior en un equipo microondas focalizado lo determina el tamaño de la cavidad microondas y es entorno a unos 100 mL. Para volúmenes de reacción superior o para llevar a cabo reacciones múltiples simultáneamente, se necesita una cavidad microondas mayor.

Cuando las microondas entran en la cavidad rebotan en las paredes. Cuando hacen esto generan zonas de alta energía y baja energía, ya que las ondas en movimiento se refuerzan o cancelan unas a otras. Este equipo de microondas se denomina microondas no focalizado (“multimode microwave”, Figura III.10). El campo de

microondas no es uniforme en la cavidad microondas. Habrá zonas calientes y zonas frías, correspondiéndose con zonas de alta o baja energía, respectivamente. No obstante, cuando se lleva a cabo una reacción múltiple, el calentamiento es bastante uniforme siempre que las mezclas de reacción sean bastante similares, ya que las muestras en movimiento son lo suficientemente grandes para absorber completamente la energía microondas.



Figura III.9. Equipos de microondas focalizado.

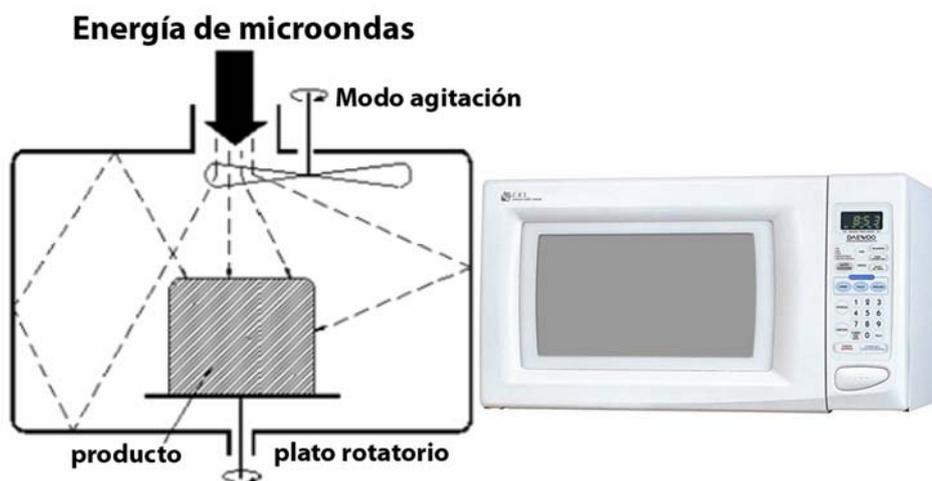


Figura III.10. Equipos de microondas no focalizado.

Cuando hacemos la comparación con una mezcla de reacción calentada utilizando una placa calefactora (calefacción convencional), la radiación microondas es

mucho más eficiente y reduce enormemente el tiempo de reacción. El calentamiento tiene lugar a nivel molecular, cuando se utiliza la radiación microondas y explica porqué las reacciones inducidas por microondas son mucho más rápidas. Con la irradiación microondas, la energía está interaccionando con las moléculas a una velocidad muy rápida, las moléculas no tienen tiempo de relajarse y el calor generado puede ser, durante tiempos cortos, mucho más grande que la temperatura registrada de la mezcla de reacción en su conjunto, es decir, puede haber un sobrecalentamiento localizado instantáneo [22].

El calentamiento se produce debido a que el campo eléctrico de las microondas es alterno, provocando un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo. La resistencia a dicho movimiento genera calor.

- *Interacción de la microondas con la materia*

Como es sabido, una onda electromagnética tiene una componente eléctrica y una componente magnética como se muestra en la Figura III.11.

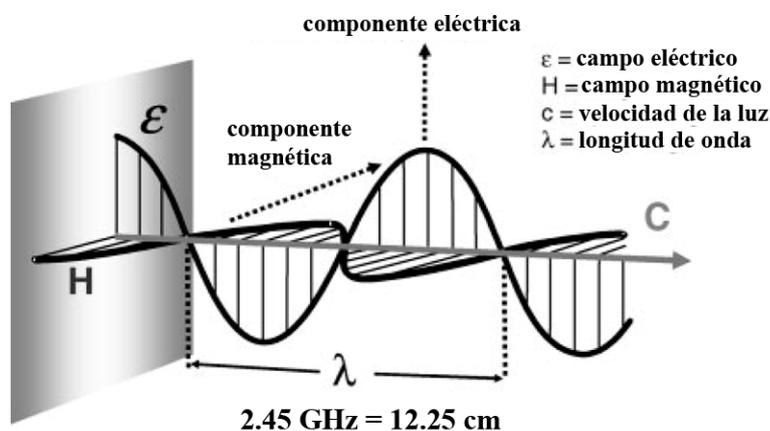


Figura III.11. Onda electromagnética.

La componente eléctrica de una onda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por los materiales. En función de la interacción de las microondas con la materia, encontramos los siguientes grupos (Figura III.12):

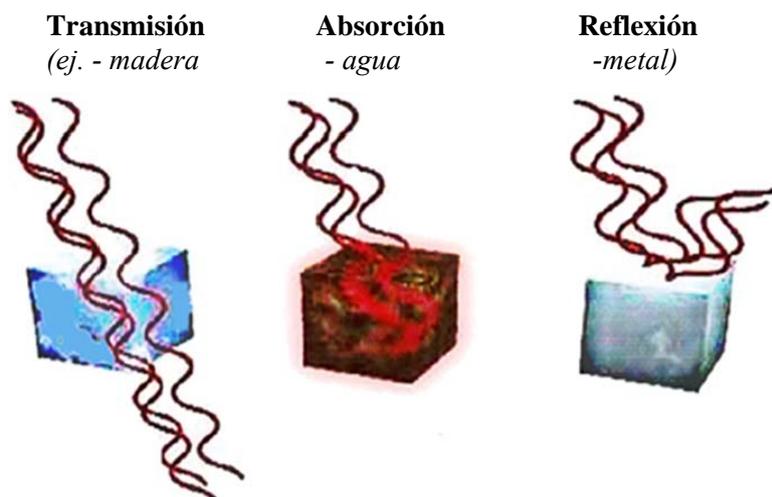


Figura III.12. Tipos de interacción del campo electromagnético con los materiales.

- i) *Materiales transparentes:* materiales con baja pérdida dieléctrica o aislantes como el vidrio (pyrex) que permiten que la onda atraviese el material con una pequeña atenuación.
- ii) *Materiales absorbentes:* es el caso de los materiales dieléctricos, son capaces de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor.
- iii) *Materiales reflectantes:* materiales conductores con electrones libres, como los metales, que reflejan la radiación y no permiten que la onda electromagnética atraviese el material.

La interacción entre las componentes eléctrica y magnética puede dar como resultado pérdidas dieléctricas y magnéticas, originando un calentamiento. Las pérdidas dieléctricas se pueden atribuir a una redistribución de las cargas o a una polarización. La pérdida por polarización dieléctrica (α_t) incluye: polarización electrónica (α_e), polarización dipolar (α_d), polarización atómica (α_a) y polarización interfacial (α_i) (Figura III.13):

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_d + \alpha_a + \alpha_i$$

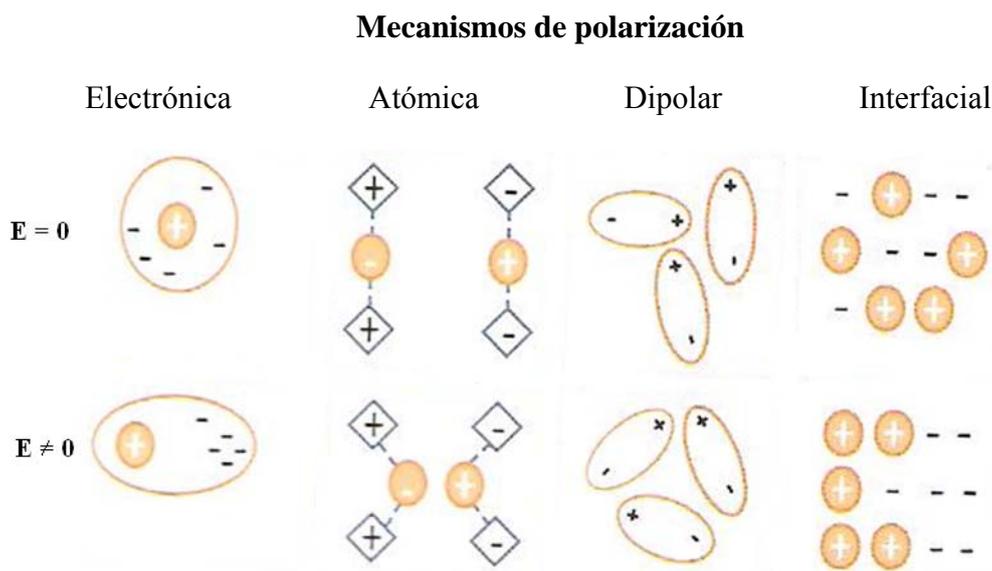


Figura III.13. Diferentes mecanismos de polarización. Reordenamiento de las cargas al aplicar un campo eléctrico [23].

La contribución de los distintos mecanismos de polarización depende de la frecuencia (f , Hz). La rotación dipolar ocurre en materiales que contienen moléculas polares, las cuales tienen un momento dipolar eléctrico que se alinea con el campo magnético (por ejemplo, agua). Puesto que el campo electromagnético es alterno en un microondas, dicho momento cambia de dirección continuamente. En los materiales con una alta conductividad, como los metales, el calentamiento depende fundamentalmente de pérdidas de conducción. Que un material puede o no calentarse por microondas dependerá de cuanta energía se le suministre y como de rápido pueda absorber dicha energía. La velocidad de absorción de la energía de microondas, en términos de potencia por unidad de volumen se expresa como:

$$P_a \text{ (W/m}^3\text{)} = \text{pérdidas eléctricas} - \text{pérdidas magnéticas} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{ef} \cdot E_{\text{rms}}^2 + \omega \cdot \mu_0 \cdot \mu''_{ef} \cdot H_{\text{rms}}^2$$

donde:

- ω , frecuencia angular = $2\pi f$
- ϵ_0 , permitividad eléctrica del vacío
- ϵ''_{ef} factor de pérdida dieléctrica relativa efectiva
($\epsilon''_{\text{polarización}} + \epsilon''_{\text{conducción}}$)

E_{rms}^2 , valor eficaz del campo eléctrico interno

μ_0 , permitividad magnética del vacío

μ''_{ef} , factor de pérdida magnética efectiva

H_{rms}^2 , valor eficaz del campo magnético interno

Los materiales con $\mu''_{\text{ef}} < 10^{-2}$ tienen una gran dificultad para calentarse, los materiales con $\mu''_{\text{ef}} > 5$ se calientan principalmente en la superficie y los materiales con $10^{-2} < \mu''_{\text{ef}} < 5$ son los candidatos óptimos para calentarse por microondas [24].

La habilidad de un material para incrementar su temperatura cuando es sometido a microondas, se conoce como *ángulo de pérdida* ($\tan\delta$):

$$\tan\delta = (\epsilon'' / \epsilon')$$

Este factor da información sobre la capacidad del material de convertir la energía electromagnética en calor. Se relaciona con la permitividad (ϵ') que indica el grado de penetración de las microondas en el material, y el factor de pérdida (ϵ'') que indica la habilidad de un material para almacenar energía. El factor $\tan\delta$ en medios acuosos y en la mayoría de los medios de reacción orgánicos disminuye cuando se incrementa la temperatura, es decir, el acoplamiento con la energía de microondas es peor a temperaturas elevadas [25].

- *Calentamiento por microondas*

Tradicionalmente, en síntesis Química Orgánica, la mezcla de reacción se ha calentado utilizando una placa calefactora o un baño de aceite o agua caliente. Esta es una forma relativamente lenta e ineficaz de transferir calor a la muestra ya que depende de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de la mezcla de reacción. También, las paredes del reactor pueden estar más calientes que la mezcla de reacción. Estos gradientes térmicos conllevan que reactivos o productos puedan descomponer a lo largo del tiempo. Además, las reacciones se desarrollan, frecuentemente, en un periodo de tiempo largo. Si utilizamos una calefacción inducida por microondas, obtenemos no sólo reacciones más rápidas, sino más eficientes, benignas con el medio ambiente y seguras (Figura III.14). Asimismo, la radiación de microondas generalmente reduce los

tiempos de reacción y el consumo de energía e incrementa los rendimientos y las selectividades de las reacciones estudiadas [26].

Las principales características del calentamiento por microondas son las siguientes:

- a) *Radiación penetrante,*
- b) *Calentamiento rápido, volumétrico y selectivo,*
- c) *Sobrecalentamiento,*
- d) *Enfriamiento simultáneo.*
- e) *Efectos no-térmicos*

a) *Radiación penetrante:* En un tratamiento térmico convencional, la energía es transferida al material mediante convección y conducción creando gradientes térmicos. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético (Figura III.14).

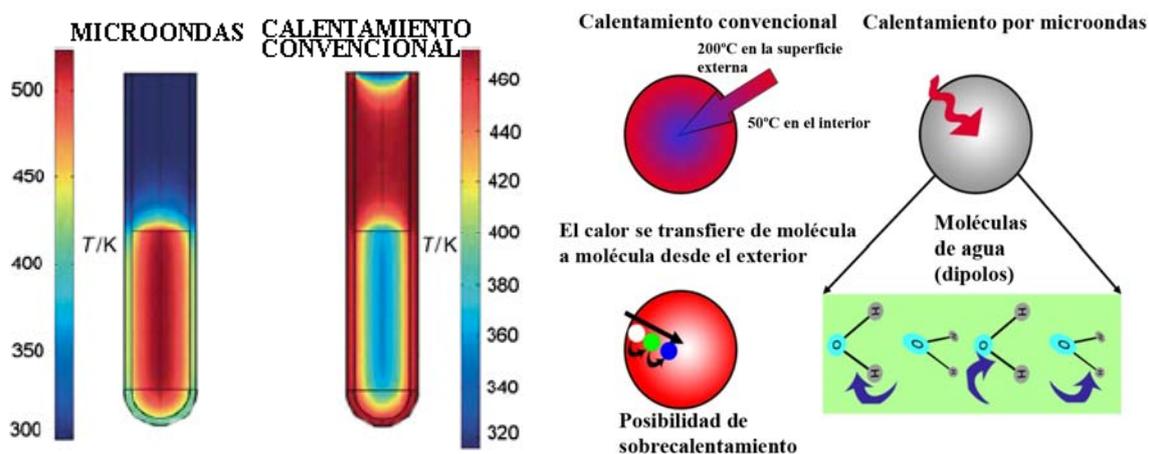


Figura III.14. Gradiente de temperatura invertida de microondas respecto a calefacción convencional (izquierda) y comparación de la transferencia de energía entre los dos (derecha).

La profundidad que alcanza la radiación varía en función del material y de otros factores como las propiedades dieléctricas y magnéticas, la frecuencia y potencia del microondas, la temperatura, la conductividad, el tamaño y la densidad del material.

b) *Calentamiento rápido, volumétrico y selectivo*: El calentamiento *volumétrico* implica el calentamiento del volumen total de la muestra desde el centro, es decir, en la dirección opuesta al calentamiento convencional (Figura III.14). Esto da lugar a un perfil de temperatura opuesto y contribuye al calentamiento rápido de la muestra. Para una mezcla de reacción o material sólido altamente absorbentes, debemos considerar la profundidad de penetración de las microondas que es muy limitada, especialmente para materiales altamente absorbentes. El *calentamiento selectivo* significa, normalmente, que una muestra conteniendo más de un componente, sólo aquel componente que se acopla con las microondas se calienta selectivamente. Esto es un efecto muy importante en reacciones catalíticas en las cuales el catalizador puede calentarse selectivamente. Los componentes no absorbentes no son, por tanto, calentados directamente y sólo lo hacen por transferencia de calor desde los componentes calentados.

c) *Sobrecalentamiento*: El *sobrecalentamiento* causa un calentamiento a una temperatura más alta que la esperada por calentamiento convencional. Puede ocurrir un sobrecalentamiento de la mezcla de reacción líquida o un sobrecalentamiento localizado del sólido, por ejemplo, un catalizador. El sobrecalentamiento de una mezcla de reacción líquida por encima del punto de ebullición [27, 28] y el calentamiento localizado de muestras sólidas generando gradientes de temperatura [29] es responsable, muy frecuentemente, del incremento en las velocidades de reacción de reacciones homogéneas y, especialmente, heterogéneas. El sobrecalentamiento tiene lugar porque la muestra se calienta tan rápidamente que la convección a la superficie del líquido y la vaporización no pueden disipar adecuadamente el exceso de energía. Dicho sobrecalentamiento puede reducirse o suprimirse añadiendo plato poroso o con una agitación eficiente.

Las inhomogeneidades del campo electromagnético contribuyen sustancialmente a la creación de zonas/puntos calientes. Los puntos calientes pueden crearse por sobrecalentamientos localizados, calentamiento selectivo, y como resultado de inhomogeneidades del campo electromagnético.

Si el calentamiento por microondas da lugar a la mejoría de las velocidades de reacción, es posible asumir que los centros activos sobre la superficie del catalizador (puntos calientes microscópicos) están expuestos a un calentamiento selectivo que causa que un mecanismo de reacción predomine. Con catalizadores metálicos soportados, el metal puede calentarse sin calentar el soporte, debido a las diferentes propiedades dieléctricas de ambos componentes del catalizador. La naturaleza no isoterma del catalizador calentado por microondas y la temperatura de reacción más baja afecta favorablemente no sólo a la velocidad de reacción sino también a la selectividad de tales reacciones.

Es obvio que las condiciones no isotermas inducidas por la irradiación microondas dan lugar a resultados muy diferentes a aquellos obtenidos bajo calentamiento convencional. En resumen, los efectos microondas tales como sobrecalentamiento, calentamiento selectivo y puntos calientes, pueden caracterizarse todos por gradientes de temperatura desde el intervalo macroscópico a dimensiones a escala molecular.

d) *Enfriamiento simultáneo*: El *enfriamiento simultáneo* durante el calentamiento por microondas es un nuevo método en síntesis Química Orgánica. Es el efecto de microondas descubierto más recientemente en catálisis heterogénea y puede favorecer substancialmente los rendimientos y las selectividades de las reacciones catalíticas [30].

Como se ha mencionado, es obvio que las condiciones no isotermas inducidas en los catalizadores por el calentamiento con microondas pueden dar lugar a resultados muy diferentes respecto a los obtenidos en condiciones de calentamiento convencional. Cuando se utiliza un enfriamiento intensivo, por ejemplo con nitrógeno líquido, estas diferencias son aún más profundas [30]. Debido a que la temperatura de la mezcla de reacción es más baja que la temperatura del catalizador, reacciones inversas, paralelas o consecutivas pueden sucederse en menor extensión, es decir, la selectividad de la reacción puede mejorarse significativamente. Simultáneamente, el enfriamiento externo nos permite aplicar una mayor potencia de irradiación microondas para distribuirse directamente a la mezcla de reacción. Las aplicaciones publicadas de la técnica de enfriamiento simultáneo son muy pocas hasta el momento debido, probablemente, a la falta de disponibilidad del instrumento adecuado. Este problema se ha resuelto

recientemente por la comercialización de instrumento de microondas focalizado CEM Discover Cólmate para experimentos a pequeña escala, que puede mantener temperaturas bajas en el intervalo de 193 a 308 K [31].

e) *Efectos no-térmicos*: Muchos grupos de investigación están estudiando actualmente una serie de anomalías que se han denominado “efectos no-térmicos” y que incluyen todo aquello que es distinto al calentamiento de los métodos convencionales y que no puede ser predicho ni explicado fácilmente basándose en la diferencia de perfil de temperaturas entre el calentamiento por microondas y el convencional [32].

El debate actual radica en la presencia de algún tipo de efecto entre el campo eléctrico y las interfases de las partículas, la posible formación de un plasma causado por la radiación microondas o el aumento de la difusión en los sólidos por efectos de segundo orden [33, 34].

La propuesta de algunos autores sobre el papel de los efectos no térmicos es aún tema de controversia [26, 35, 36]. En la bibliografía, los efectos microondas son objeto de algunas interpretaciones erróneas. La mayoría de estos errores se han cometido cuando los autores consideraron que “efecto microondas” significa “efecto específico”, es decir, un efecto no térmico. En las reacciones catalíticas heterogéneas, las diferencias entre las velocidades de reacción o selectividades bajo condiciones de calefacción microondas y convencional han sido explicadas por efectos térmicos.

- *Las microondas en el contexto de la catálisis heterogénea y la Química Sostenible*

Para llevar a cabo experimentos en catálisis heterogénea es necesario entender los efectos de las microondas sobre las reacciones catalizadas heterogéneamente. La catálisis inducida por microondas es un proceso catalítico desarrollado en presencia de un campo de microondas (electromagnético) en el cual el catalizador actúa como un “conversor” de energía. Es necesario destacar que cualquier radiación electromagnética corta o microondas no es un catalizador en sí mismo, como se ha publicado erróneamente [30]. Es decir, no es correcto afirmar que la irradiación microondas cataliza las reacciones químicas. A pesar de que las reacciones catalíticas activadas mediante irradiación microondas han sido objeto de numerosos estudios, el mecanismo

de estas reacciones no se ha interpretado aún completamente [37]. En catálisis heterogénea en sistemas líquido-sólido y gas-sólido, numerosos resultados han puesto de manifiesto diferencias significativas entre las velocidades de reacción del proceso calentado convencionalmente y mediante irradiación microondas. A la misma temperatura, las reacciones inducidas por microondas fueron, normalmente, más rápidas que las calentadas convencionalmente y la mejoría en la velocidad de reacción fue superior en un orden de magnitud.

La utilización del calentamiento por microondas es asimismo consistente con los principios de la “Química Verde”, ya que es más eficiente que el calentamiento convencional. Además, es posible obtener frecuentemente rendimientos más altos de la molécula deseada utilizando la aproximación microondas, generando menos residuos y utilizando menos reactivos. También, ya que el calentamiento microondas es más rápido, por lo general no hay tiempo suficiente para la descomposición de los productos, por lo que la purificación de los productos se hace más limpia y fácil. Asimismo, los químicos han utilizado las ventajas inherentes del calentamiento por microondas para desarrollar alternativas más limpias a reacciones conocidas. Por ejemplo, la utilización de agua como disolvente en lugar de disolventes orgánicos como el diclorometano y el benceno. Los trabajos realizados han mostrado que el agua es un disolvente excelente en Química Orgánica, especialmente combinado con el calentamiento microondas. Así, es posible calentar el agua por encima de su punto de ebullición en un reactor sellado, de forma muy segura y eficiente, utilizando la radiación microondas. A estas temperaturas más elevadas, el agua se comporta más como un disolvente orgánico. Mientras la mayoría de los compuestos orgánicos no son solubles en agua a temperatura ambiente, pueden ser solubles en agua a esta temperatura más alta o al menos parcialmente solubles. Esto significa que la reacción puede tener lugar y, cuando la mezcla de reacción se enfría al final, el producto cristaliza y se recupera fácilmente. Al tiempo que nos permite utilizar un disolvente más benigno con el medio ambiente, hace que la purificación sea más fácil. También es posible realizar química utilizando agua como disolvente en un reactor abierto empleando, simplemente, un reflujo. De nuevo, el calentamiento por microondas puede utilizarse para hacer esto de forma segura y eficiente.

Otra ventaja del calentamiento utilizando la irradiación microondas es la posibilidad, bastante frecuente, de reducir la cantidad de catalizador necesaria para una reacción química. Los catalizadores de metales de transición trabajan muy bien bajo condiciones de irradiación microondas. Además, los ciclos catalíticos pueden llevarse a cabo un sorprendente número de veces [22].

Los ensayos realizados en fase líquida asistidos por la técnica de microondas han sido llevados a cabo en un microondas focalizado modelo CEM-Discover, controlado y monitorizado por un ordenador. En el dispositivo experimental se han llevado a cabo dos grupos de ensayos: (i) utilizando el método estándar “Discover” bajo presión, que nos permite el control de la potencia de irradiación, temperatura y presión, (ii) utilizando el modo “Open Vessel”, que nos permite el control de la potencia de irradiación y la temperatura, trabajando a presión atmosférica. Concretamente, las condiciones empleadas para la síntesis de los materiales y la actividad catalítica se especifican en el capítulo IV.

III.9. Otras técnicas empleadas

III.9.1. Espectroscopia de Fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia es un método no destructivo utilizado para determinar/analizar la estructura electrónica de los materiales. Así, el haz de luz se dirige sobre la muestra, donde se absorbe y, posteriormente, se transmite el exceso de energía en el material mediante un proceso llamado foto-excitación. Una forma de disipar este exceso de energía puede ser a través de la emisión de luz (luminiscencia). En el caso de la foto-excitación, esta luminiscencia se denomina fotoluminiscencia. La intensidad y el contenido espectral de esta fotoluminiscencia es una medida directa de diversas propiedades importantes en materiales opto-electronicos.

En nuestro caso, los espectros de fotoluminiscencia de las nanopartículas de CdS soportadas sobre biomateriales (capítulo IV.1) se han realizado con un espectrofluorofotómetro Shimadzu RF-5301PC en el intervalo de 400-700 nm.

III.9.2. Determinación de las propiedades ácidas mediante la técnica cromatográfica de pulsos

Con esta técnica es posible determinar tanto la acidez como la basicidad superficial en materiales, mediante la aplicación de un método dinámico, en fase gaseosa, basado en la adsorción de diferentes moléculas sonda. Dicho método dinámico, permite determinar la acidez y la basicidad superficial bajo las mismas condiciones en las que transcurren las reacciones catalizadas [38].

Las propiedades ácido-básicas superficiales constituyen un aspecto importante en la caracterización de catalizadores, debido al hecho de que las actividades catalíticas de muchos materiales pueden correlacionarse, directamente, con dichas propiedades.

Un sólido ácido (o básico) determinado no tiene una única clase de centros ácidos (o básicos), sino que, normalmente, muestra una amplia distribución de fuerzas de centros ácidos (o básicos), resultado de la no homogeneidad en la composición del sólido, la existencia de interacciones de corto alcance y/o de estructuras superficiales diferenciadas. No obstante, en la mayoría de los casos, coexisten en la superficie de un sólido tanto centros de tipo Brønsted como de Lewis (ácidos y/o básicos).

En conjunto, los catalizadores ácidos son importantes en diversas reacciones orgánicas catalizadas, tanto a nivel industrial como de laboratorio: reformado catalítico de fracciones petrolíferas, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, alquilación y desalquilación, deshidratación, transposición, etc.

Por tanto, se vislumbra como importante en el diseño y estudio de un nuevo catalizador la medida de sus características ácido-básicas superficiales, como una información necesaria para la caracterización del mismo y, por tanto, para la predicción de su comportamiento catalítico.

En la presente Memoria, se ha utilizado a la técnica cromatográfica de pulsos para determinar las propiedades ácidas de los aluminos y galosilicatos MCM-41 y SBA-15, así como de estos materiales con nanopartículas de Fe_2O_3 , Pt, Pd, y Cu soportadas.

La determinación de las propiedades ácidas superficiales se ha realizado a 573 K. Los pulsos se han efectuado por medio de un microinyector en el lecho catalítico a partir de una disolución del agente valorante piridina (PY) y 2,6-dimetilpiridina (DMPY), respectivamente.

El catalizador se estandariza antes de cada valoración, en un flujo de nitrógeno (50 mL min^{-1}) deshidratado y desoxigenado (99,999% de pureza) a 573 K durante una hora. El catalizador utilizado ($\sim 0,030 \text{ g}$) se fija, mediante topes de lana de vidrio Pyrex, en el interior de un microreactor tubular de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interno. La base inyectada se analiza por cromatografía de gases, con un detector de ionización de llama y utilizando una columna analítica de 0,5 m de longitud, conteniendo un 5%, en peso, de polifeniléter en Chromosorb AW-DMCS 80/100.

La integración de la señal se lleva a cabo por conexión del cromatógrafo de gases a un integrador digital. El tamaño del pulso está en el intervalo correspondiente a 0,1-0,5 monocapas. Así, no sólo evitamos dificultades en la velocidad de adsorción del soluto sino que, además, la detección de los picos efluyentes es más precisa. Asimismo, se ha comprobado que la contribución de la lana de vidrio es insignificante.

El procedimiento seguido en la técnica de valoración cromatográfica, puede desglosarse en dos etapas, bien definidas, que se describen a continuación:

- a) **Saturación de la muestra.** Para dicha saturación, se efectúan pulsos, de idéntico volumen, de una disolución ciclohexánica de la base valorante sobre la muestra, hasta la obtención de un valor constante en el área integrada del pico de soluto. Generalmente, la integración del pico de la base valorante en el primer pulso es cero, ya que ésta es adsorbida en su totalidad por la superficie del catalizador.
- b) **Calibrado de la respuesta del detector.** Una vez alcanzada la saturación, se inyectan diferentes volúmenes de la base, obteniéndose una respuesta lineal del detector respecto a la base valorante, en el intervalo de pulso elegido (con coeficientes de correlación superiores a 0,997).

La cantidad de base, *adsorbida irreversiblemente por la muestra*, se determina por diferencia entre la cantidad total de base inyectada y la cantidad de base detectada (no adsorbida) hasta la saturación de la muestra. La cantidad de base adsorbida hasta que se alcanza la saturación, se calcula a partir de las áreas integradas de estos picos y el calibrado de la respuesta del detector. Los cálculos se realizan a partir de la siguiente ecuación:

$$C_a = \frac{\sum_{i=0}^n (C_0 - C)}{m}$$

donde: C_a , es la cantidad de base adsorbida, irreversiblemente, por gramo de catalizador ($\mu\text{mol g}^{-1}$);

n , es el número de pulsos hasta saturación de la muestra;

C_0 , es la cantidad de base inyectada en cada pulso (μmol);

C , es la cantidad de base no adsorbida en cada pulso (μmol);

m , es la masa de catalizador (g).

III.10. Referencias

- [1] E. P. Bertin, “*Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*”, Plenum Press, New York, 1978.
- [2] A. K. Cheetham, P. Day, “*Solid State Chemistry*”, Oxford University Press, New York, 1987.
- [3] J. M. Albella, A. M. Cintas, T. Miranda, J. M. Serratos, “*Introducción a la Ciencia de los Materiales*”, Textos Universitarios CSIC, Madrid, 1993.
- [4] M. Rodríguez Gallego, “*La Difracción de Rayos-X*”, Alhambra Universidad, Madrid, 1982.
- [5] J. Bermúdez Polonio, “*Métodos de Difracción de Rayos-X. Principios y Aplicaciones*”, Piramide, Madrid, 1981.
- [6] M. M. Woolfson, “*An Introduction to X-Ray Crystallography*”, Vol. III, Cambridge University Press, 1962.
- [7] W. H. Bragg, “*X-Ray and Crystal Structure*”, Bell & Sons, Londres, 1981, 174.
- [8] J. Rouquerol, “*Characterization of Porous Solids III*”, Elsevier Science Publishers, B. V. Amsterdam, 1994.
- [9] B. V. Crist, “*Annotated Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*,” PDF de los Volúmenes 1 y 2, XPS International LLC, Mountain View, CA, USA, 2005.
- [10] M. P. Seah, D. Briggs, “*Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”, Wiley and Sons, Chichester, UK, 1992.
- [11] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”, 2ª Edición, Academic Press, New York, 1982.
- [12] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- [13] J. H. de Boer, “*Structure and Properties of Porous Materials*”, Editores: D.H. Everett, S. Stone, Butterworths, Londres, 1958.
- [14] G. Kottim, “*Reflectance Spectroscopy*”, Springer Verlag, New York, 1969.
- [15] <http://www.ugr.es/~quiorred/espec/rmn.htm>
- [16] Z. H. Luan, C. F. Cheng, H. He, J. Klinowski, *J. Chem. Mater.*, 1995, 99, 10590.

- [17] P. P. Man, J. Klinowski, A. Trokiner, H. Zanni, P. Papon, *Chem Phys. Lett.*, 1988, 151, 143.
- [18] M. E. Brown, “*Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*”, Chapman y Hall, New York, 1988.
- [19] I. Diaz, A. R. Landa, L. C. Otero-Diaz, “*Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*”, Editores M. Faraldos, C. Goberna, CSIC, Madrid, 2002, pag. 455.
- [20] http://www.uam.es/personal_pas/txrf/icpms.html
- [21] <http://www.areatecnologia.com/ondas-electromagneticas.htm>
- [22] M. Hajek, “*Microwave in Organic Synthesis*”, Editor A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [23] J. Prado-Gonjal, E. Morán, *Anales de Química*, 2011, 107, 129.
- [24] D. M. P. Mingos, D. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.*, 1991, 20, 1.
- [25] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, 2001, 57, 9225.
- [26] B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 12182.
- [27] D. M. P. Mingos, *Res. Chem. Intermed.*, 1994, 20, 85.
- [28] D. Stuerga, P. Gaillard, *Tetraedron*, 1996, 52, 5505.
- [29] J. Kuefürstová, M. Hajek, *Res. Chem. Intermed.*, 2004, 30, 673.
- [30] C. O. Kappe, A. Stadler, “*Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*”, Wiley-VCH, Editores: R. Mannhold, H. Kubinyi, G. Folkers, 2005, pag. 54.
- [31] W. Juszczyk, M. Marczewski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 3591.
- [32] M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.*, 2008, 73, 36.
- [33] R. Wroe, A.T. Rowley, *J. Mater. Sci.*, 1996, 31, 2019.
- [34] A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 164.
- [35] J. D. Moseley, C. O. Kappe, *Green Chem.*, 2011, 13, 794.
- [36] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1992, 674.
- [37] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, 213.
- [38] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, J. J. Calvino, M. P. Rodriguez-Luque, *J. Catal.*, 2005, 230, 327.

CAPÍTULO IV.
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ÍNDICE CAPÍTULO IV**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

<u>Preámbulo</u>	121
IV.1. Biomaterials Supported CdS Nanocrystals	123
Resumen	123
IV.1. Abstract	125
IV.1.1. Introduction	126
IV.1.2. Experimental	126
IV.1.2.1. Reagents.....	126
IV.1.2.2. Materials Syntheses.....	127
IV.1.2.3. Materials Characterization.....	127
IV.1.3. Results and discussion	128
IV.1.4. Conclusions	131
IV.1.5. Acknowledgements	131
IV.1.6. References	132
IV.2. Fe/Al Synergy in Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on Porous Aluminosilicate Materials: Excelling Activities in Oxidation Reactions	133
Resumen	133
IV.2.1. Introduction	138
IV.2.2. Results and discussion	138
IV.2.3. Conclusions	146
IV.2.4. References	147

IV.3. One-step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation/ Hydrogenation of Citronellal to Menthols using Supported Nanoparticles on Mesoporous Materials	149
Resumen	149
IV.3.1. Introduction	154
IV.3.2. Experimental	155
IV.3.3. Materials Characterisation	156
IV.3.4. Catalytic Activity	157
IV.3.5. Results and discussion	158
IV.3.6. Conclusions	166
IV.3.7. References	167
IV.3.8. Electronic Supporting Information (ESI)	169
IV.4. Insights into the Microwave-Assisted Preparation of Supported Iron Oxide Nanoparticles on Silica-type. Mesoporous Materials	175
Resumen	175
IV.4.1. Introduction	180
IV.4.2. Results	182
IV.4.2.1. Reaction Optimization- Factors influencing the formation of Supported Nanoparticles under Microwave Irradiation.....	183
IV.4.2.1.1. Effect of the Reaction Temperature.....	185
IV.4.2.1.2. Effect of the Hold Time.....	186
IV.4.2.1.3. Effect of the Ramp Time.....	187
IV.4.2.1.4. Effect of the Stirring Rate.....	190
IV.4.2.2. Microwave versus Conventional Heating.....	191

IV.4.3. Discussion	197
IV.4.4. Conclusions	200
IV.4.5. Experimental	201
IV.4.5.1. General.....	201
IV.4.5.2. Materials Preparation. Microwave and Conventional Heating Experiments.....	201
IV.4.5.2.1. Microwave Experiments in Pyrex or SiC Vials.....	201
IV.4.5.2.2. Conductive Heating Experiments.....	202
IV.4.5.3. Materials Characterization.....	203
IV.4.5.3.1. Nitrogen Absorption Measurements.....	203
IV.4.5.3.2. Transmission Electron Micrograph (TEM) studies.....	203
IV.4.5.3.2.1. Conventional (HR) TEM analysis.....	203
IV.4.5.3.2.2. Aberration Corrected (AC) Electron Microscopy Experiments.....	204
IV.4.6. Acknowledgements	205
IV.4.7. References	206
IV.4.8. Electronic Supporting Information (ESI)	210

Preámbulo

El diseño de productos y de procesos medioambientalmente benignos se guía por lo que se conocen como los doce principios de la Química Verde. Estos principios son una clasificación de los enfoques fundamentales del concepto de sostenibilidad para alcanzar los objetivos de la química verde, productos y procesos benignos, y son utilizados como pautas y criterios de diseño por los científicos en diversos procesos. Varios de estos principios están basados en lo que constituye la temática de esta Memoria, es decir, la catálisis.

Así por ejemplo, el primer principio indica que es mejor prevenir la producción de desechos que intentar eliminarlos una vez formados (*selectividad*). El segundo principio alude a la utilización de métodos sintéticos que impliquen la máxima incorporación de los reactivos usados en el producto final (*economía atómica*). El sexto principio se refiere a operar en condiciones suaves (*ahorro energético*). Y uno de los principios, el noveno, menciona concretamente la catálisis: “El uso preferente de reacciones catalíticas, tan selectivas como sea posible, en lugar de reacciones estequiométricas”.

En este contexto, la catálisis se considera frecuentemente el pilar de la Química Sostenible. Las reacciones catalíticas, además de reducir los requerimientos energéticos e incrementar la selectividad a productos en muchos casos, evitando la costosa separación de productos, pueden permitir el uso de materias primas renovables o reducir al mínimo las cantidades de reactivos necesarios. Hoy en día, un 85% de los productos manufacturados precisan de un catalizador en al menos una etapa de su preparación.

Los catalizadores pueden ser moléculas orgánicas (catálisis orgánica), enzimas o bien derivados de metales. Se clasifican en catalizadores homogéneos (que son complejos de metales de transición) y catalizadores heterogéneos (que son óxidos o superficies metálicas). Ambos tienen sus ventajas y sus inconvenientes. Los catalizadores heterogéneos son cada vez más utilizados en aplicaciones industriales debido a su existencia en un estado diferente al de los reactivos y/o productos, además se pueden separar y reutilizar con facilidad. Asimismo, se están utilizando actualmente en sistemas de flujo continuo que permiten aumentar la escala de las condiciones de reacción (por ejemplo cuando se trabaja con reacciones asistidas por las microondas) mediante la traslación de las condiciones optimizadas de altas presiones y temperaturas que se alcanzan en un vial de microondas a sistemas de flujo de mayor interés industrial. Para ello, se necesitan catalizadores robustos y altamente activos y selectivos, capaces de mantener su actividad en modo continuo y en condiciones drásticas de P y T que son necesarias para mejorar la selectividad en este tipo de reacciones.

Tras esta introducción general a la Química Sostenible y a la Catálisis Heterogénea, pasaremos a describir los resultados más relevantes de las publicaciones incluidas en esta Memoria.

IV.1. Biomaterials Supported CdS Nanocrystals

Resumen

Como se ha resaltado en la introducción de la presente Memoria, los nanomateriales se han convertido recientemente en una de las áreas de investigación más prolíficas, con un increíble aumento en el número de publicaciones en distintas áreas relacionadas con el campo multidisciplinar de las nanociencias. Dentro del campo de los nanomateriales, los nanocristales de semiconductores (por ejemplo CdS, ZnS, CdSe) han sido objeto de numerosos estudios en los últimos años debido, principalmente, a sus exclusivas propiedades ópticas y electrónicas, que son generalmente dependientes del tamaño de nanocristal/nanopartícula. Estos nanocristales de semiconductores han mostrado altas actividades y selectividades en un gran número de aplicaciones entre las que se incluyen la nanomedicina, la química analítica (como sensores y detectores), y la (foto)catálisis. Sin embargo, debido a su tamaño diminuto, estos nanocristales poseen elevadas energías superficiales que los hacen muy inestables termodinámicamente y tienden a agregarse para estabilizarse en agregados de mayor tamaño. Entre los métodos más extendidos para la estabilización de todas estas

nanoestructuras, el uso de biopolímeros tipo almidón o quitosano como soportes en estado sólido ofrece la posibilidad de la estabilización y el reuso de nanopartículas en diversos procesos, los cuáles necesitarían de sistemas complejos de separación de dichos materiales que no son compatibles con algunas aplicaciones (por ejemplo biomedicina).

El objetivo del presente trabajo ha sido la preparación eficiente de nanocristales de CdS soportados sobre biopolímeros como el almidón y el quitosano utilizando un método simple de deposición por impregnación/coprecipitación. Los materiales sintetizados han sido caracterizados mediante una serie de técnicas que han demostrado la presencia de una distribución homogénea de nanocristales de CdS con tamaños de nanopartículas comprendidos entre 5-8 nm dependiendo del tipo de material sintetizado. El contenido en Cd de los materiales, determinado por ICP, ha sido de aproximadamente 4.5-5% en peso y los estudios de UV y fotoluminiscencia muestran el potencial de los materiales en futuras aplicaciones en fotocatalisis y/o biomedicina, así como en procesos asistidos por láser en los que los nanocristales podrían ser utilizados mediante el empleo de un láser a la longitud de onda adecuada para excitar el plasmón de dichas nanopartículas.

En conclusión, el método propuesto consigue el objetivo de la síntesis de nanocristales de CdS soportados sobre almidón y quitosano como soportes biocompatibles, alcanzando materiales con contenidos en Cd relativamente altos en los que existe una distribución homogénea de nanoentidades de CdS, que debido a sus propiedades ópticas se prevé presenten aplicaciones interesantes en procesos fotocatalíticos, biomedicina y procesos asistidos por láser.

IV.1. Biomaterials Supported CdS Nanocrystals

Alina Mariana Balu, Juan Manuel Campelo, Rafael Luque, Fatemeh Rajabi, Antonio Angel Romero

Received 20 March 2010, Received in revised form 10 May, Accepted 18 July 2010

DOI: 10.1039/c0cc02015j

Abstract

CdS quantum dot materials were prepared through a simple room temperature deposition of CdS nanocrystals on biomaterials including starch and chitosan. Materials obtained were found to contain differently distributed CdS nanocrystals on the surface of the biopolymers, making them potentially interesting for biomedical applications as contrast agents and/or in photocatalysis.

Keywords: *quantum dots; biomaterials; CdS; starch; chitosan*

IV.1.1. Introduction

Nanoscale materials including nanoscale forms of carbon (i.e. fullerenes and nanotubes), inorganic materials and nanoparticles have recently attracted a great deal of attention [1, 2]. In particular, semiconductor nanocrystals (e.g. CdS, ZnS, CdSe) have recently received more interest due to their unique size-dependent optical and electronic properties [3, 4]. These nanosized materials can provide highly active and specific active centres for a wide range of applications including medicine, catalysis, sensors and so on but typically they are very small and thermodynamically unstable due to their high surface energies and large surfaces, easily undergoing aggregation [2]. Among the most common methods to stabilise these nanocrystals/nanoparticles, the use of (bio)polymers as solid supports offer the added advantage of particle stability and potentially reusability of the materials in a range of applications where the use of homogeneous nanoparticle systems of challenging separation/isolation is not the most adequate (e.g. medicinal applications) [5].

Herein, we report the efficient preparation of supported CdS nanocrystals on biopolymers including starch and chitosan via simple deposition method.

IV.1.2. Experimental

IV.1.2.1. Reagents

Cadmium nitrate tetrahydrate (purity $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich), sodium sulfide (Aldrich), Potato starch (National Starch) and Chitosan (from shrimp cells, $\geq 75\%$ deacetylated, Sigma-Aldrich) were used as purchased. Deionised water was employed as solvent.

IV.1.2.2. Materials syntheses

CdS/starch and chitosan materials were prepared in a very simple and straightforward methodology. Typically, starch or chitosan (0.5 g) were suspended in an aqueous solution of cadmium nitrate followed by the dropwise addition at room temperature of an aqueous solution of sodium sulfide to achieve the desired metal loading (5 wt% Cd). The final mixture was stirred at room temperature overnight and the final yellow solution was subsequently concentrated on a rotary evaporator and thoroughly washed with acetone and ethanol to yield a highly coloured yellow material. The final material was eventually dried at 80°C for 6 h.

IV.1.2.3. Materials characterisation

Scanning electron micrographs (SEM) and elemental composition of materials were recorded using a JEOL JSM-6300 Scanning Microscope with energy-dispersive X-ray analysis (EDX) at 20 kV. Samples were Au/Pd coated on a high resolution sputter SC7640 at a sputtering rate of 1.5 kV per minute, up to 7 nm thickness.

TEM micrographs were recorded in a FEI Tecnai G² fitted with a CCD camera for ease and speed of use. The resolution is around 0.4 nm. Samples were suspended in ethanol and directly deposited on a copper grid prior to analysis.

UV-Vis absorption spectra were recorded in the 350 to 800 nm range using a Shimadzu UV-301 spectrophotometer equipped with an integrating sphere, using BaSO₄ as reference.

The photoluminescence spectrum was recorded in a Shimadzu RF-5301PC spectrofluorophotometer in the 400-700 nm range.

Metal content was determined using Inductively Coupled Plasma (ICP) in a Philips PU 70000 sequential spectrometer equipped with an Echelle monochromator

(0.0075 nm resolution). Samples were digested in HNO_3 and subsequently analysed by ICP.

IV.1.3. Results and discussion

SEM micrographs of starch and/or chitosan CdS materials in Figure 1 showed the morphology of the parent supports remained unchanged after the deposition of CdS. CdS/starch material had regular spherical particle morphologies (Figure 1B), in a similar way to the parent potato starch (Figure 1A), with typical particle sizes of ca. 5-10 μm . In contrast, the typical fibre-like morphology found for chitosan (Figure 1C) was also found for the CdS/chitosan material (Figure 1D).

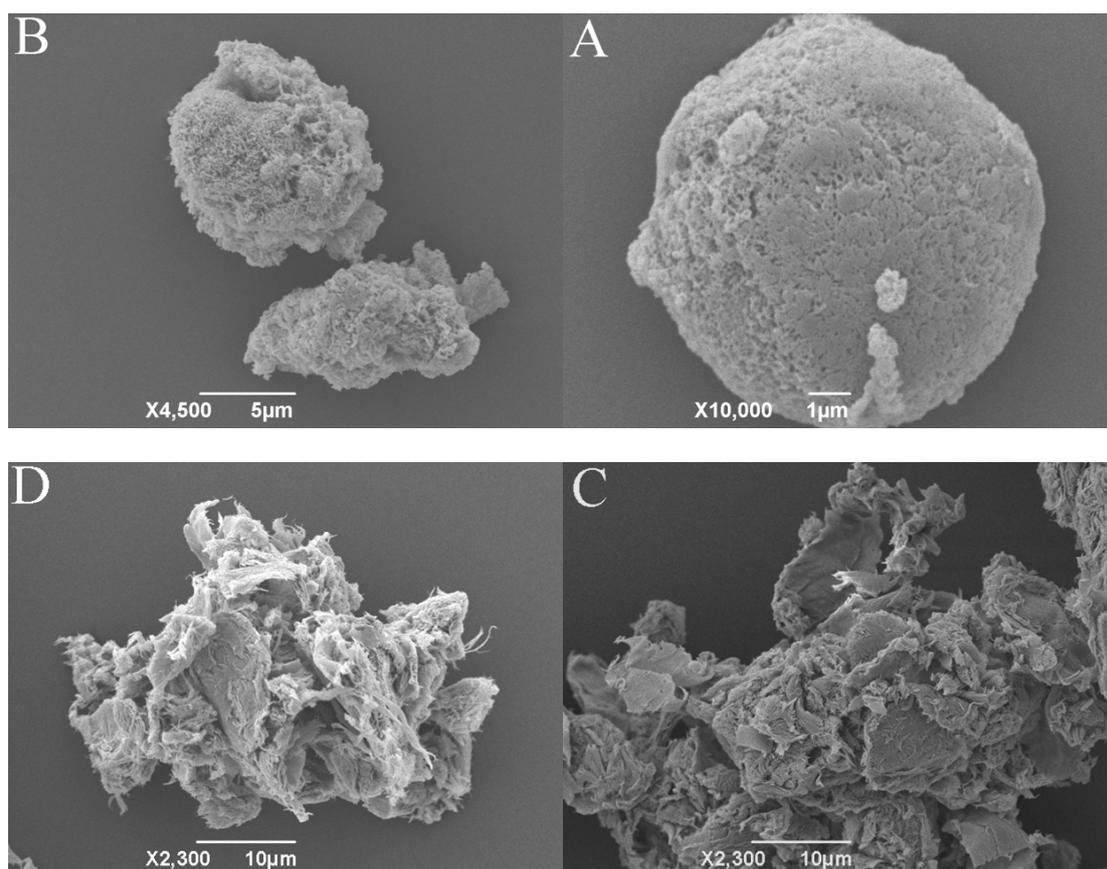


Figure 1. SEM micrographs of A) starch; b) CdS/starch; c) chitosan; d) CdS/chitosan.

TEM micrographs of biomaterials supported CdS nanocrystals showed a relatively even distribution of CdS with a narrow particle size distribution (5-8 nm, 6 and 7.5 nm average nanoparticle size for CdS/starch and CdS/chitosan, respectively). The reason for this narrow particle size seems to be related to the mechanism of CdS nanocrystal formation. In a first step, the hydroxyl-rich surface in the biopolymers binds Cd^{2+} ions in solution, thus favouring the formation of well distributed nucleation centers in a similar way as reported for the binding and reduction of metals in solution in hydroxyl-rich surfaces [6, 7]. Upon dropwise addition of the sodium sulfide solution, S^{2-} species quickly react with Cd^{2+} to generate the CdS nanocrystals due to the high affinity of S^{2-} for Cd and related metals [8]. Cd loading measured by ICP showed a 4.92 and 4.57 wt% metal for CdS on starch and chitosan, respectively.

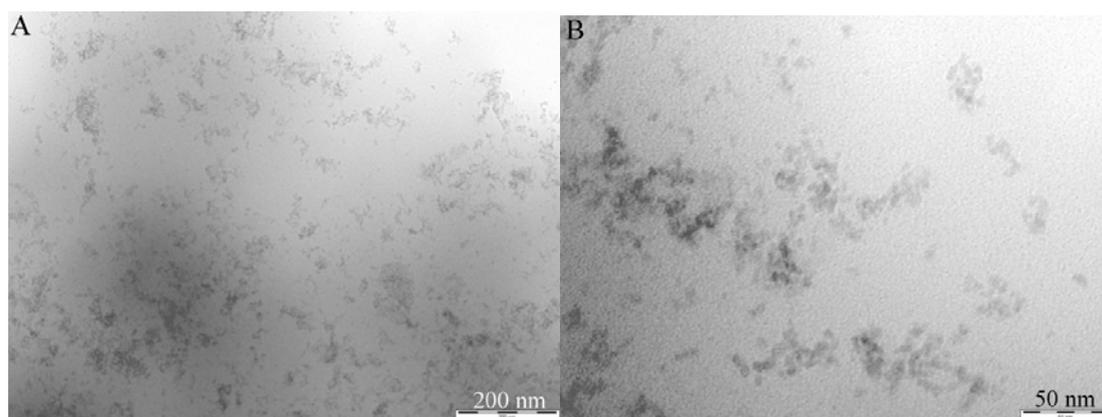


Figure 2. TEM micrographs of CdS/starch at different magnifications.

The optical properties of the nanomaterials were subsequently investigated by UV-Vis and photoluminescence experiments. Results depicted in Figure 3 show the UV-Vis spectrum has the characteristic absorption of the CdS nanoparticles. The absorption edges, very similar for both CdS/starch and CdS/chitosan were found to be located at ca. 475-480 nm (corresponding to an energy gap of approximately 2.72 eV), which is significantly blue-shifted compared to the reported absorption band edge of

bulk CdS (515 nm, 2.41 eV) [9, 10]. These absorption edges can be assigned to the optical transition of the first excitonic state [9].

The observed shift reveals quantum size effects in the CdS materials. Generally, a decrease in particle size leads to a decrease in the wavelength of the maximum exciton absorption as a consequence of quantum confinement effects of the photo generated electron-hole pairs [9-12].

The inset in Figure 3 shows the photoluminescence (PL) spectrum of CdS/starch comprises of a broad and intense band centered at ca. 550 nm. As photoluminescence originates from the recombination of surface states [13, 14], such strong PL emission may imply the surface states remain very shallow as quantum yields of band edge decrease exponentially with increasing depth of surface state energy levels [13, 15].

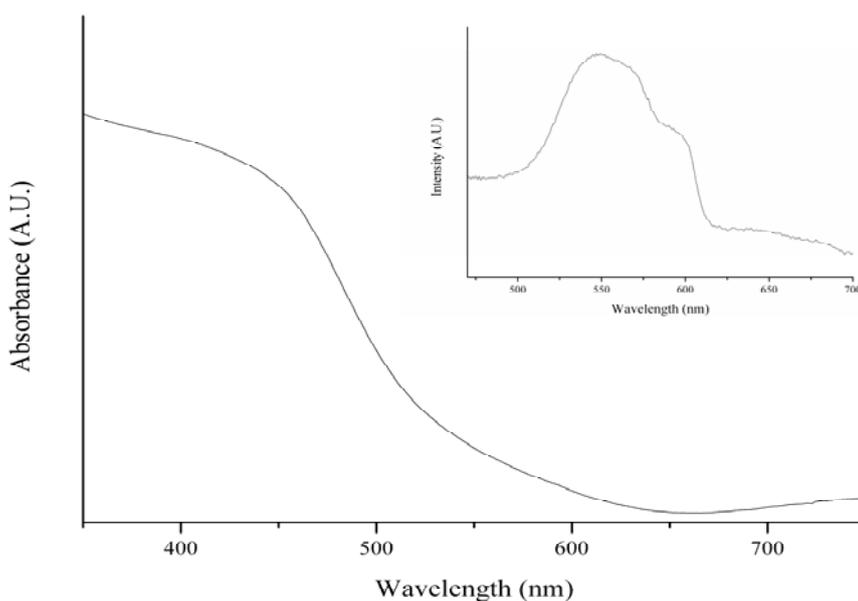


Figure 3. UV-Vis and photoluminescence (inset) spectra of CdS/starch.

Due to their optical properties, these type of materials may have interesting applications in photocatalysis and biomedical applications including novel contrast agents and tissue staining due to their size and biocompatibility. Studies are underway to test some relevant applications of these biomaterials supported CdS nanoparticles.

IV.1.4. Conclusions

We report a facile and efficient protocol for the preparation of CdS quantum dot biomaterials that potentially have interesting applications in biomedicine and (photo)catalysis. Further work in these areas is envisaged to test the potential of these materials in such important areas.

IV.1.5. Acknowledgements

RL gratefully acknowledges Ministerio de Ciencia e Innovación for the concession of a Ramon y Cajal contract (RYC-2009-04199). Authors greatly acknowledge funds from Ministerio de Ciencia e Innovación (Projects CTQ2007-65754/PPQ and CTQ2008-01330) and Junta de Andalucía (FQM-191), cofinanced with FEDER funds.

IV.1.6. References

- [1] G. A. Ozin, A. Arsenault, L. Cademartiri, “*Nanochemistry. A chemical approach to nanomaterials*”, RSC publishing, Cambridge, UK, 2009.
- [2] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 481.
- [3] A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, 271, 933.
- [4] S. Coe, W. K. Woo, M. Bawendi, V. Bulovic, *Nature*, 2002, 420, 800.
- [5] L. S. Bouchard, S. R. Burt, M. S. Anwar, K. V. Kovtunov, I. V. Koptug, A. Pines, *Science*, 2008, 319, 442.
- [6] T. Tuval, A. Gedanken, *Nanotech.*, 2007, 18, 255.
- [7] P. Mukherjee, C. R. Patra, A. Ghosh, R. Kumar, M. Sastry, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 1678.
- [8] T. Kang, Y. Park, J. Yi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 1478.
- [9] M. F. Kotkata, A. E. Masoud, M. B. Mohamed, E. A. Mahmoud, *Physica E: Low-Dimensional Systems Nanostructures*, 2009, 41, 1457.
- [10] P. S. Nair, N. Revaprasadu, T. Radhakrishnana, G. A. Kolawolea, *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 1555.
- [11] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 8706.
- [12] W. Wang, I. Germanenko, M. S. El-Shall, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 3028.
- [13] Q. Wei, S. Z. Kang, J. Mu, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2004, 247, 125.
- [14] N. Chestnoy, T. D. Harris, R. Hull, L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 3393.
- [15] R. J. Heath, J. J. Shiang, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, 27, 65.

IV.2. Fe/Al Synergy in Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on Porous Aluminosilicate Materials: Excelling Activities in Oxidation Reactions

Resumen

Las reacciones de oxidación son procesos esenciales en Síntesis Orgánica y juegan un papel importante en un gran número de procesos, permitiendo la generación de la funcionalidad deseada en intermedios y compuestos de alto valor añadido tales como compuestos farmacéuticos, agroquímicos y de química fina (“Fine Chemicals”).

Entre los diferentes tipos de transformaciones oxidativas, la oxidación de alcoholes a compuestos carbonílicos ocupa un lugar importante tanto a nivel de laboratorio como industrial. La aplicación de las reacciones de oxidación en síntesis a gran escala está sin embargo muy limitada debido a la utilización de metales pesados en cantidades estequiométricas, elevadas temperaturas de reacción y la obtención de una

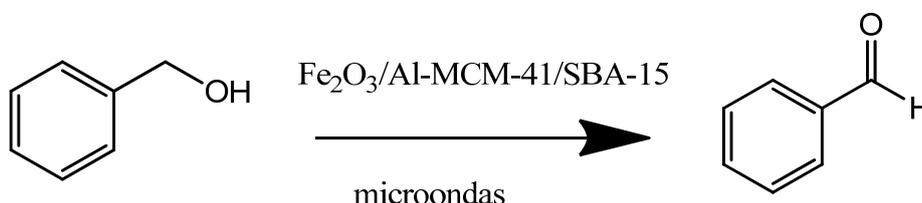
moderada selectividad química para compuestos altamente funcionalizados en la mayoría de las reacciones de oxidación.

Consecuentemente, se está potenciando el desarrollo de reacciones catalíticas (preferentemente en fase heterogénea) en lugar de los métodos de oxidación clásicos que emplean cantidades estequiométricas de oxidantes inorgánicos, que son altamente tóxicos y contaminan el medioambiente. Además, para reducir el impacto medioambiental de dichos procesos oxidativos, se utilizan los denominados oxidantes benignos (“green oxidants”), como el oxígeno molecular o el H_2O_2 , que minimizan asimismo la producción de residuos químicos y/o subproductos en la reacción estudiada.

De esta forma, el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos selectivos conjuntamente con el empleo de oxidantes benignos para oxidaciones de alcoholes a compuestos carbonílicos constituye una alternativa interesante a los procesos de oxidación convencionales, los cuáles están comenzando a ser reemplazados por los primeros incluso a nivel industrial. Así, se han descrito en la bibliografía sistemas tales como nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre sílice mesoporosa de tipo MCM-41, nanopartículas de Ag soportadas sobre hidrotalcitas, nanopartículas de Au soportadas sobre óxidos metálicos y nanopartículas de Pd soportadas sobre SBA-15 entre otros, que combinados con el uso de oxígeno molecular (principalmente para nanopartículas de Pd y Au) y H_2O_2 (para nanopartículas de óxido de hierro, Ag y Pd) en la oxidación selectiva de alcoholes aromáticos (alcohol bencílico) y/o alifáticos (hexanol) generan sus correspondientes aldehídos y/o cetonas, minimizando la generación de ácidos y/o subproductos de oxidación relacionados.

En el presente artículo se ha planteado como principal objetivo la síntesis y caracterización de nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre aluminosilicatos mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15, utilizando la metodología anteriormente descrita de impregnación asistida por microondas (Apartado III.9). Entre las ventajas inherentes a los catalizadores basados en Fe cabe destacar su disponibilidad y bajo precio, así como su bio-compatibilidad y benignidad con el medioambiente. Los sistemas desarrollados se han aplicado en la oxidación selectiva del alcohol bencílico a

benzaldehído asistida por irradiación microondas, utilizando H_2O_2 como oxidante (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del benzaldehído a partir de alcohol bencílico.

Los catalizadores basados en nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre aluminosilicatos tipo MCM-41 y SBA-15 se han sintetizado mediante el método de impregnación asistido por irradiación con microondas, con contenidos en Fe del 0.4-0.5% en peso. Dichos materiales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas que indicaron la presencia de especies activas correspondientes a la forma alotrópica *hematites* (Fe_2O_3) en los materiales. Asimismo, los estudios de RMN de ^{27}Al y de XPS mostraron una peculiar interacción del Al con el Fe en los materiales, de tal forma que la contribución de centros de Al en coordinación octaédrica (pico a 0 ppm, Al fuera de la red mesoporosa) desaparece prácticamente en su totalidad tras la incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro en los materiales. Esta interacción, corroborada asimismo por el aumento significativo de acidez de tipo Lewis en los materiales tras la incorporación de las nanopartículas de óxido de hierro a pesar del bajos contenido en Fe en los materiales, se cree ser la responsable de la actividad de los materiales en el proceso selectivo de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído. Dicho efecto sinérgico ha dado lugar a una actividad catalítica notablemente superior de los materiales Fe_2O_3 /aluminosilicatos (que pueden alcanzar el 50% de conversión con un >85% de selectividad a benzaldehído en 1.5 minutos de reacción) en comparación con materiales Fe_2O_3 /silicatos, en los que la ausencia de la observada sinergia Fe-Al los da

lugar a conversiones del 20-25% con selectividades >9% de benzaldehido exclusivamente tras 60 minutos de reacción asistida por microondas.

En conclusión, este importante hallazgo de sinergia Fe-Al en nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre aluminosilicatos mesoporosos, que no solo influye en la actividad catalítica de los materiales preparados sino también en la acidez de los materiales (aumento de la acidez total y en especial Lewis), puede tener consecuencias importantes en la mejora de la eficiencia de sistemas bifuncionales en reacciones de oxidación y/o catálisis ácida, así como en procesos tandem de catálisis ácida/rédox.

COMMUNICATION

www.rsc.org/chemcomm | ChemComm

IV.2. Fe/Al Synergy in Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on Porous Aluminosilicate Materials: Excelling Activities in Oxidation Reactions

Alina Mariana Balu^a, Antonio Pineda^a, Kenta Yoshida^b, Juan Manuel Campelo^a, Pratibha L. Gai^{b,c}, Rafael Luque^a and Antonio Angel Romero^a

Received 22nd June 2010, Accepted 23rd August 2010

DOI: 10.1039/c0cc02015j

A sinergetic Fe-Al effect in Fe₂O₃ nanoparticles supported on mesoporous aluminosilicates compared to pure siliceous silicates has been demonstrated, for the first time, by a remarkably superior catalytic activity of the former in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. This significant finding, that also deeply influences the acidity of the materials (increasing total and particularly Lewis acidity), can have important consequences in the improved efficiency of these systems in related oxidations as well as in acid catalysed processes.

IV.2.1. Introduction

Transition metal nanoparticles (NPs) have recently attracted a great deal of interest in our aim to develop readily available and cheaper as well as more efficient catalysts as alternatives to the traditional widely employed noble metal catalysts in a wide range of catalytic reactions [1]. Among these transition metals, iron NPs have been explored as catalysts for a range of catalytic processes including oxidations [1-3], couplings [4] and alkylation-type processes [5]. Their stabilisation onto supports via alternative methodologies including microwave irradiation (MWI), ultrasounds (US) and ball-milling (BM) are some of the most appealing approaches for NPs control and stabilisation to the design of well dispersed, small size nanomaterials with enhanced catalytic applications [2, 6].

In this regard, we recently reported the synthesis of low-loaded Fe NPs supported on a range of porous materials as high active and selective catalysts in the microwave-assisted oxidation of alcohols [3]. Interesting activities were obtained for Fe supported on purely siliceous MCM-41 silica materials, with good yields and excellent selectivities to products in relatively short times of reaction (typically 1 hour) [3]. The catalysts were also highly reusable under the investigated conditions which also demonstrated the usefulness of the microwave protocol for the preparation of active, selective, stable and reusable heterogeneous catalysts.

IV.2.2. Results and discussion

In our aim to further expand the reported protocol to other supports, serendipity brought us to observe, for the first time, a synergic effect of extraframework aluminum in mesoporous aluminosilicates on the activity of iron NPs in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. This fascinating discovery was facilitated by the investigation of isomorphously substituted acidic mesoporous materials including

Al-SBA-15 and Al-MCM-41 as supports for iron NPs. Materials were prepared in a similar way to those reported in our previous work [3, 4], with the exception of the use of the Al- and Zr-derived supports, and characterised using available techniques including X-Ray diffraction (XRD), Nitrogen physisorption, Elemental Analysis, Surface acidity, High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), X-Rays Photoelectron Spectroscopy (XPS) and UV-Vis. Al-MCM-41 and SBA-15 materials have a Si/Al ratio= 15. The synthesized catalysts were then subsequently investigated in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde using hydrogen peroxide as green oxidant.

Table 1 summarises the main remarkable findings of this work. As compared to Fe/MCM-41 or SBA-15 pure siliceous or zirconium materials, the corresponding Fe/Al-MCM-41 or SBA-15 exhibited much improved activities in the reaction, with very good selectivities to benzaldehyde, at significantly reduced times of reaction (typically 1-3 min, Table 1). The metal content, determined by elemental analysis was close to ca. 0.5 wt% Fe, so a difference in Fe content could not be correlated with the observed varying behaviour between catalysts.

Table 1. Activities and selectivities to benzaldehyde ($S_{\text{Benzaldehyde}}$, mol%) of iron NPs supported on mesoporous materials in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide as oxidant^a.

Catalyst	Metal loading (wt%)	Time of reaction (min)	Conversion (mol%)	$S_{\text{Benzaldehyde}}$ (mol%)
Siliceous support	-	60	-	-
Fe/Si-MCM-41	0.48	60	25	>99
Fe/Si-SBA-15	0.42	60	22	>99
Al-supports	-	60	<15	>99
Fe/Al-MCM-41	0.54	1.5	53	90
Fe/Al-SBA-15	0.63	1.5	54	92

^aReaction conditions: 2 mmol benzyl alcohol, 0.3 mL H₂O₂ 50% (v/v), 2 mL acetonitrile, 0.05 g catalyst, microwave irradiation, 300 W.

Puzzled by these extraordinary results, we were then prompted to investigate the reasons for such increase in activity by the introduction of Al into the support. Logically, there is no connection between acidity and activity in the materials as the investigated reaction is a redox process. The first step was to characterise the textural and surface properties of the materials, as shown in Table 2.

The microwave-assisted iron NPs deposition onto the mesoporous silicates rendered materials containing similar textural properties (e.g. surface areas, pore size and volumes) but with a remarkably increased surface acidities as measured by using pyridine (PY) and 2,6-dimethylpyridine (DMPY) as probe molecules [7]. In particular, the Lewis acidity was enhanced upon iron deposition on the mesoporous supports, which may be indicative of an existing interaction of Fe with the (extra)framework Al, otherwise mainly responsible for the measured acidity in such materials (pure siliceous samples do not have any measurable acidity).

Table 2. Textural properties [Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), pore size (nm) and pore volume (mL g^{-1})] and surface acidity [measured as μmol adsorbed of probe molecule (PY or DMPY) per gram of catalyst] of iron NPs supported on mesoporous materials and their respective supports.

Catalyst	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore size/volume (nm/mL g^{-1})	Surface Acidity at 300°C ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	
			PY (total acidity)	DMPY (Brönsted acidity)
Si-MCM-41	879	2.3/0.53	-	-
Al-MCM-41 (Si/Al=30)	937	2.3/0.66	102	77
Fe/Al-MCM-41	970	2.3/0.67	265	102
Si-SBA-15	880	8.4/0.79	-	-
Al-SBA-15 (Si/Al=37)	747	8.0/0.65	82	61
Fe/Al-SBA-15	688	7.8/0.63	104	88

XRD patterns of low loaded Fe materials did not show any distinctive peaks to ascertain the Fe species present in the samples (Figure 1, top pattern). Therefore, a high loaded Fe material (2 wt% theoretical Fe loading) was synthesized in order to find out the Fe species responsible of the oxidation activity in the materials. The middle XRD pattern in Figure 1 shows the actual Fe/Al-MCM-41 containing a 1.89 wt% Fe (measured by Elemental Analysis) exhibited a series of distinctive diffraction lines that could be well correlated with the hematite (Fe_2O_3) diffraction pattern (Figure 1, bottom XRD pattern). No other lines corresponding to other Fe species were observed in the XRD experiments.

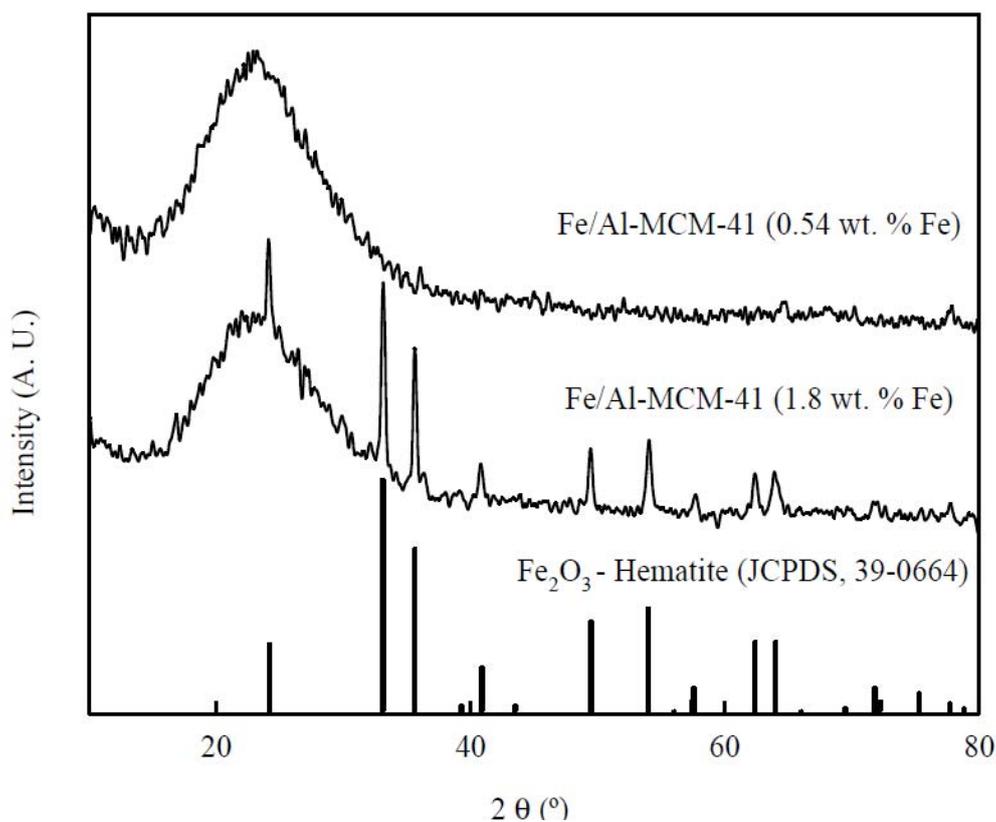


Figure 1. XRD patterns of Fe/Al-MCM-41 materials with different iron loadings and their comparison with the distinctive diffraction lines of hematite (Fe₂O₃, bottom).

Having identified the hematite as active Fe phase on the materials, the next steps were focused on the characterisation of the Fe₂O₃ species and their potential interaction with the (extra)framework aluminum of the mesoporous supports.

HRTEM micrographs showed iron oxide nanocrystals (Figure 2, left; imaged as bright spots) were supported onto the mesoporous materials. A discreet iron oxide nanocrystal (NP sizes 4-5 nm) can be clearly seen in Figure 2, right image.

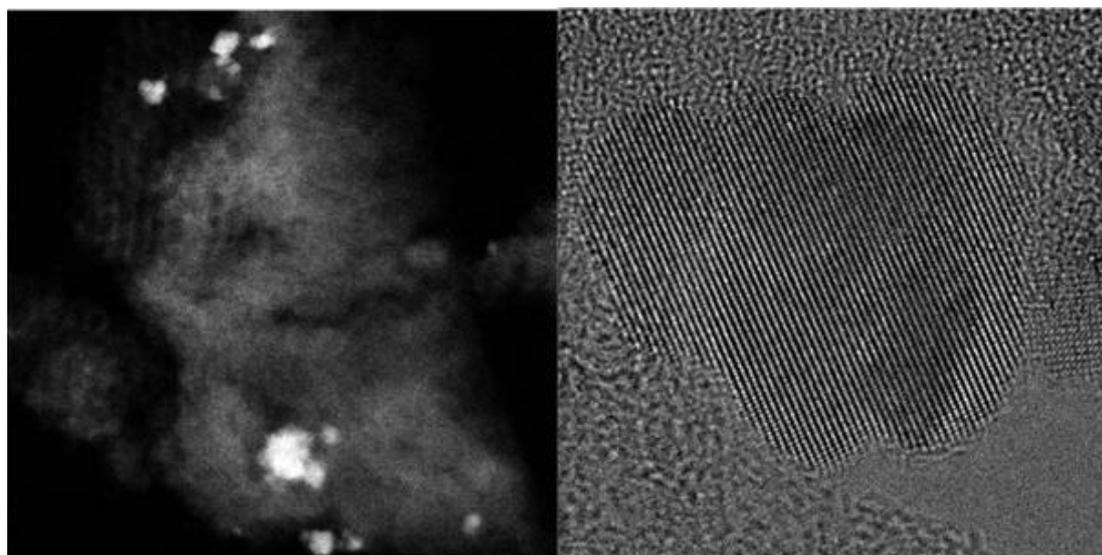


Figure 2. HRTEM micrographs of Fe/Al-MCM-41. Left image corresponds to a 200 nm scale bar High Angle Dark Field (HAADF)-STEM image of the iron oxide nanoparticles (bright spots) on the Al-MCM-41 support. A highly resolved discrete Fe_2O_3 nanoparticle is shown in the right image.

Fe containing materials were found to have similar UV-Vis spectra regardless of the material employed as support (Figure 4). Samples exhibited two main bands, namely a shoulder at 240 nm and an intense band at ca. 300 nm that have been reported to correspond to Fe^{3+} isolated sites, most probably in tetrahedral (240 nm) and higher coordination (290 nm) [8]. These high coordinated Fe species could be related to the observed interaction Fe/Al in the materials. No bands at higher wavelengths, correlated to the presence of agglomerates, were observed, as expected for the low iron loading (~0.6 wt%) present in the materials. These bands could be clearly seen as a broad band in the 450-550 nm range in the UV-Vis spectrum of the high loaded Fe sample (Figure 4, discontinuous line) [8].

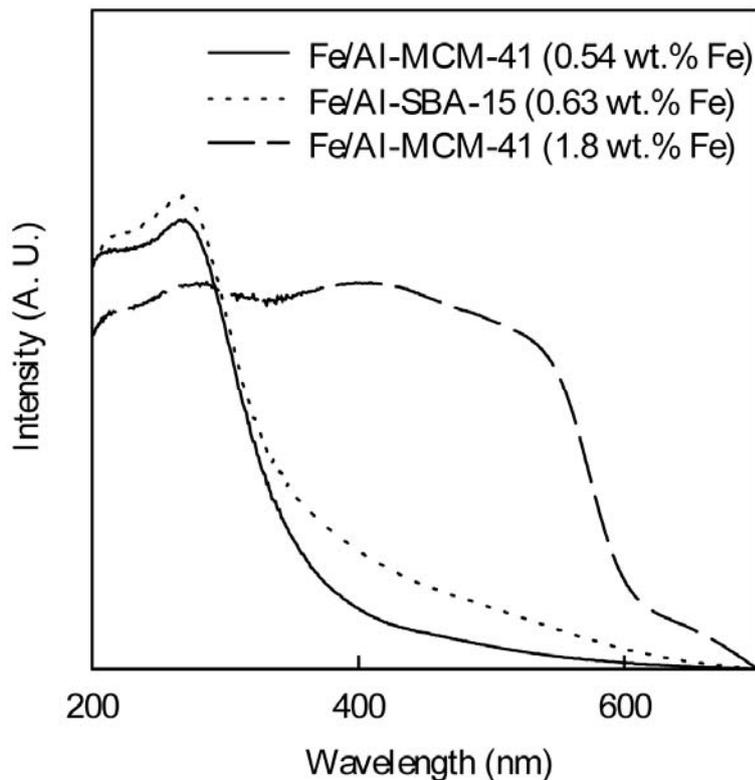


Figure 3. UV-Vis spectra of various Fe-containing mesoporous materials.

XPS measurements were in good agreement with XRD data, showing the main peaks corresponding to Fe_2O_3 species (B.E. 711.7 and 723.9 eV). Interestingly, the deconvolution of the O1s bands showed the presence of two main O components that could be ascribed to the typical bands of Si-O-Si in the mesoporous framework (ca. 531.2 eV) and Si-O-Al (ca. 530.0 eV) species [9, 10]. A small contribution could also be observed at lower binding energies (529.4 eV) and shifted to lower binding energies as compared to the O1s bands in Fe_2O_3 [9b], which might be related to Fe-O-Al species [9, 10]. However, no clear evidence of the formation of such species could be claimed from these results.

The true outbreak of this work, which evidenced a singular Fe/Al interaction upon deposition of the hematite NPs, was obtained in the ^{27}Al -NMR spectra of Al-containing materials (Figure 4, left) as compared to iron oxide NPs supported on the aluminosilicate supports (Figure 4, right).

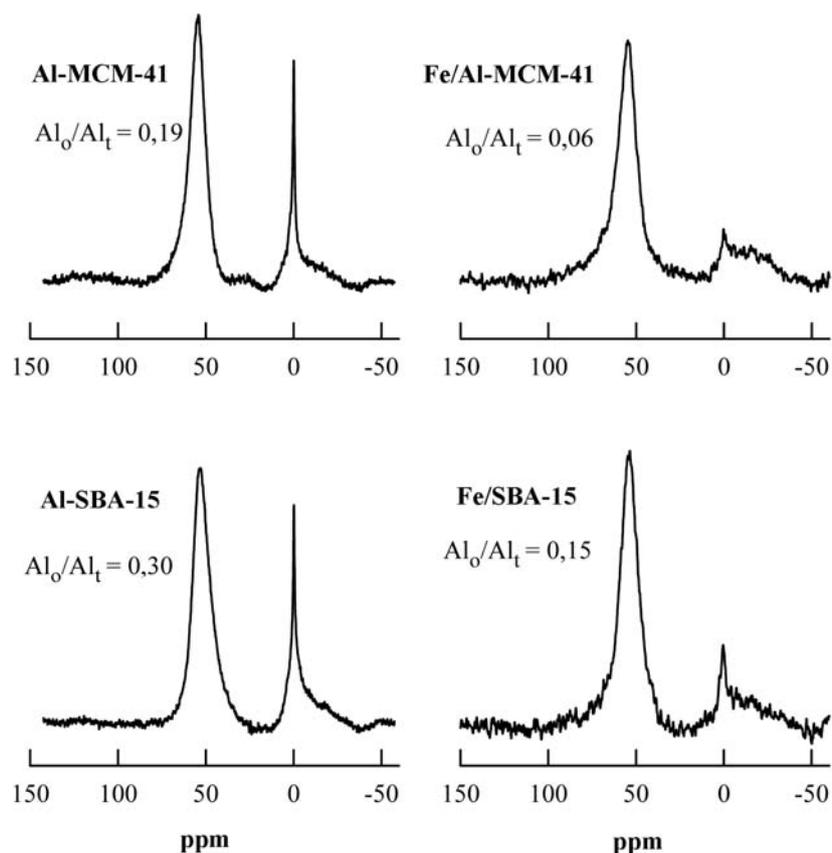


Figure 4. ^{27}Al NMR spectra of Al- and Fe/Al-MCM-41 and SBA-15 materials. The interaction Fe/Al can be clearly seen by the disappearance of the Al in octahedral coordination upon deposition of the Fe_2O_3 NPs.

Two main contributions are generally present in these materials, corresponding to Al in tetrahedral coordination (framework Al_t , 53 ppm) and octahedrally coordinated Al (extraframework Al_o , 0 ppm) [11]. Both contributions, with an expected higher Al framework content were present in the parent aluminosilicates. Interestingly, the deposition of Fe_2O_3 NPs onto the supports remarkably affected the octahedrally coordinated Al species that almost disappeared in these materials (Figure 4, right spectra) regardless of the structure of the aluminosilicate. These evidences support the theory of the sinergetic interaction Fe/Al observed in the extraordinary activity of Fe/Al-MCM-41 or SBA-15 materials as compared with Fe/Si-mesoporous materials. Furthermore, the significant changes

in Al coordination species as well as the intrinsic Lewis acidity of Fe species may also account for the increased acidity observed in the Fe/Al-materials.

Previous studies have shown the Fe-O bond energy in supported Fe₂O₃ NPs can be quite high (ca. 409 KJ mol⁻¹) when such oxides were supported onto silica materials [12]. These catalysts were consequently poorly active in the heterogeneous oxidation of alcohols, whereby high temperatures were required for the reaction to allow the inflexible lattice oxygen within the materials to be more flexible and thus improving the catalytic activity of the catalysts [12]. In this work, the flexibility of the metal oxide bond seems to be crucial for an efficient and effective microwave activation. The evidences shown in the surface acidity measurements, UV, XPS as well as in the ²⁷Al NMR spectra clearly point to an interaction of the hematite with the more available aluminum extraframework Al₆ species in the mesoporous materials. This interaction could possibly reduce the high binding energy of the Fe-O bond in the Fe₂O₃ NPs, therefore making them more reactive in the oxidation process, with a more flexible lattice oxygen within the catalyst. The type of sinergetic interactive effect between Al and Fe is yet to be fully established but we believe it might be plausible through an oxygen bridge atom, originally belonging to the hematite NPs, that could be partially coordinated by some of the Al extraframework species.

IV.2.3. Conclusions

In conclusion, we have reported here, for the first time, a fascinating Fe/Al sinergetic effect in the performance of supported Fe₂O₃ NPs on Al-containing supports. The hematite NPs seemed to interact preferentially with the Al extraframework species, rendering more active species in oxidation reactions. The investigated case can in principle be extended to related alcohol oxidations and has a lot of potential to be further applied to other redox processes and/or acid catalysed reactions. Further studies are currently ongoing in our lab to complete these preliminary investigations with further evidences to prove the exceptional properties of these exciting materials in related catalytic processes.

IV.2.4. References

- [1] a) D. Astruc, “*Transition-metal nanoparticles in catalysis: from historical background to state in the art, Nanoparticles and catalysis*”, Ed. D. Astruc, 2008, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 1; b) D. A. Alonso, C. Najera, I. M. Pastor, M. Yus, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 5274.
- [2] H. Lim, J. Lee, S. Jin, J. Kim, J. Yoon, T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 2006, 463.
- [3] C. González-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem*, 2008, 1, 746.
- [4] T. Zeng, W.W. Chen, C. M. Cirtiu, A. Moores, G. Song, C. J. Li, *Green Chem.*, 2010, 12, 570.
- [5] a) C. Gonzalez-Arrellano, K. Yoshida, P. L. Gai, R. Luque, *Green Chem.*, 2010, 12, 1281; b) R. Martinez, D. J. Ramon, M. Yus, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 2176.
- [6] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem.*, 2009, 2, 17.
- [7] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, J. J. Calvino, M. P. Rodriguez-Luque, *J. Catal.*, 2005, 230, 327.
- [8] a) M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *J. Catal.*, 2004, 227, 384; b) F. Heinrich, C. Schmidt, E. Löffler, W. Grünert, *Catal. Commun.*, 2001, 2, 317.
- [9] a) “*Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*”, Ed. C.D. Wagner, W. N. Riggs, L. E. Davis, G. F. Moulder, G. E. Muilenberg, Perkin Elmer, Eden Prairie, 1979; b) X. Deng, J. Lee, D. Matranga, *Surf. Sci.*, 2010, 604, 627.
- [10] D. A. Pawlak, M. Ito, M. Oku, K. Shimamura, T. Fukuda, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 504.
- [11] P. Marturano, L. Drozdová, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Catal.*, 2000, 192, 236.
- [12] H. Mounzer, *Ph.D thesis*, University of Birmingham, 2009.

Notes: ^aDpto. Química Orgánica, Universidad de Córdoba, E14014, Córdoba (Spain).

^bNanocentre, The University of York, Heslington, York, UK.

^cDepartment of Physics, University of York, Heslington, York, YO10 5DD.

IV.3. One-step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation/ Hydrogenation of Citronellal to Menthols using Supported Nanoparticles on Mesoporous Materials

Resumen

En las últimas décadas, las normativas para la comercialización de fármacos basados en moléculas quirales son cada vez más exigentes y, por consiguiente, los científicos están dedicando más esfuerzos y recursos a la investigación y desarrollo de estrategias que permitan sintetizar selectivamente uno de los dos enantiómeros del compuesto quiral. Actualmente, es de hecho posible preparar catalizadores “a medida” que pueden discriminar con alta precisión entre las dos caras enantiotópicas de una molécula aquiral.

El artículo descrito a continuación presenta un caso representativo de catálisis asimétrica heterogénea que utiliza catalizadores de diseño para la síntesis del mentol, un compuesto químico que posee interesantes aplicaciones industriales.

El mentol es bien conocido por su aroma y sabor refrescante. Es un compuesto que se encuentra en numerosos productos de la vida cotidiana, desde alimentos hasta pasta de dientes, pasando por goma de masticar, bebidas gaseosas, dulces e incluso fármacos. Dos tercios de la producción mundial del mentol se obtienen por extracción de la planta *Menta Arvensis* en la India (9.700 toneladas) y en la China (2.100 toneladas), seguida de cristalización del extracto.

Una ruta sintética utilizada por la empresa Symrise, que produce hasta 3.600 toneladas al año, consiste en hidrogenar el timol con un catalizador heterogéneo para obtener la mezcla racémica (+/-) del mentol y, a continuación separar (destilación seguida por cristalización) hasta obtener el (-)-mentol.

El segundo método más ampliamente utilizado (uno de los mayores procesos utilizados en la industria especialmente en Japón y Alemania hasta 3.000 toneladas al año) fue desarrollado por la empresa Takasago. Este proceso utiliza una síntesis asimétrica que implica la ciclación e isomerización de (+)-citronelal a (-)-isopulegol en primer paso, empleando $ZnBr_2$ como catalizador, seguido por la hidrogenación del doble enlace del isopulegol para obtener el (-)-mentol (Esquema 1 del artículo).

Como metodología alternativa a las propuestas por diversos autores en bibliografía y relacionadas con las anteriormente descritas a nivel industrial, nuestro trabajo publicado en la revista *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8, 2845 presenta el diseño de sistemas catalíticos heterogéneos bifuncionales basados en nanopartículas metálicas soportadas sobre aluminio- y galosilicatos mesoporosos y su empleo en la síntesis asimétrica de mentoles a partir de citronelal, con una alta diastereoselectividad a (-)-mentol, a través de un solo paso de ciclación/hidrogenación asistido mediante irradiación de microondas en condiciones suaves de reacción. Los materiales sintetizados, típicamente variando tres metales (Pd, Pt y Cu) y cuatro tipos de soportes (Ga-MCM-41, Ga-SBA-15, Al-SBA-15 y Al-MCM-41), han sido preparados utilizando la técnica de impregnación asistida por microondas, previamente descrita por el grupo, que da lugar a nanopartículas metálicas altamente dispersas sobre el soporte ácido.

La reacción fue inicialmente llevada a cabo con una mezcla racémica de citronelal que dio lugar a una mezcla racémica de mentol. Sin embargo, y como se demuestra en el artículo, el empleo de citronelal enantioméricamente puro (+)-citronelal

y la adición de modificadores quirales al sistema (tipo cinchonidina, cinchonina, etc.) da lugar a una reacción diastereoselectiva en la cuál se producen elevadas selectividades (>70%) al compuesto (-)-mentol.

La reacción descrita en la presente Memoria es un proceso secuencial en dos etapas, en el cuál en un primer paso tiene lugar la ciclación del citronelal a isopulegol, principalmente sobre centros ácidos de tipo Lewis, mientras que la presencia de nanopartículas soportadas en condiciones de transferencia de hidrógeno (2-propanol + medio alcalino) da lugar a la posterior hidrogenación del doble enlace en los isopulegoles obteniéndose mentoles (racémicos o enantioméricamente puros dependiendo de la naturaleza del citronelal de partida).

El proceso que generalmente tiene lugar con bajas conversiones y selectividades a productos bajo calentamiento convencional, incrementa las velocidades de reacción utilizando el método de irradiación con microondas que posibilita una producción alta de mentoles en tiempos de reacción cortos (normalmente 15-30 minutos). De entre los sistemas empleados, Pd, Pt y Cu como metales y alumino- y galosilicatos tipo MCM-41 y SBA-15, el material 2%Pt-Ga-MCM-41 posee los valores óptimos de conversión y selectividad a mentoles, con rendimientos altos en el primer paso a isopulegoles (a través de la ciclación promovida por centros ácidos de tipo Lewis) y las mejores conversiones en la hidrogenación del doble enlace a mentoles obtenidas sobre los centros metálicos de Pt, que en todos los casos fue superior al 85% (tanto conversión como selectividad a (±)-mentol). Como cabría esperar, las reacciones utilizando a los soportes alumino- o galosilicatos como catalizadores dieron lugar a conversiones bajas en todos los casos.

Cuando se emplea (+)-citronelal enantioméricamente puro como material de partida en lugar del compuesto racémico, se observó una selectividad máxima del 55% a (-)-mentol. Asimismo, la adición de pequeñas cantidades de un modificador quiral como cinchonidina aumenta la selectividad de (-)-mentol hasta un 75%.

Asimismo, el estudio de la reutilización del sistema 2%Pt-Ga-MCM-41 tras la reacción ha demostrado que los catalizadores son altamente reciclables en el proceso, bajo las condiciones de reacción estudiadas, hasta un máximo de 4 usos.

Finalmente, y como conclusión del presente estudio, el ejemplo desarrollado en este trabajo demuestra el potencial existente en el diseño de catalizadores bifuncionales para procesos tandem de tal forma que, sistemas conteniendo nanopartículas metálicas de Pd, Pt y Cu soportadas sobre galo- y aluminosilicatos mesoporosos de tipo MCM-41 y SBA-15, obtenidos utilizando la metodología de impregnación asistida por microondas, son altamente activos, estables y reutilizables en la síntesis del mentol a partir de citronelal, bajo las condiciones de reacción estudiadas, y por tanto pueden ofrecer una alternativa interesante al proceso convencional desarrollado a nivel industrial para la producción de estos importantes productos naturales.

PAPER

www.rsc.org/obc | Organic & Biomolecular Chemistry

IV.3. One-step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation/ Hydrogenation of Citronellal to Menthols using Supported Nanoparticles on Mesoporous Materials

**Alina Mariana Balu, Juan Manuel Campelo, Rafael Luque and
Antonio Angel Romero**

Received 26th February 2010, Accepted 7th April 2010

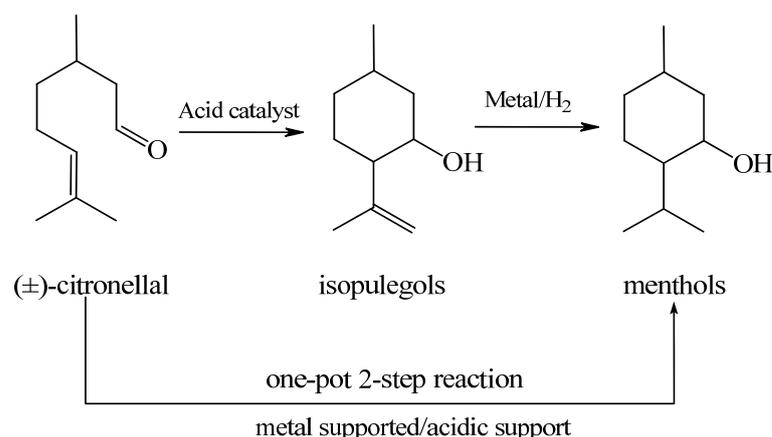
First published as an Advance Article on the web 29th April 2010

DOI: 10.1039/c003600e

The selective conversion of citronellal to menthols, with good diastereoselectivities to (-)-menthol for the case of (+)-citronellal as starting material, can effectively be carried out in a one-step reaction under microwave irradiation catalysed by supported nanoparticles on mesoporous materials. 2%Pt/Ga-MCM-41 was found to be the optimum catalysts for the reaction, with a quantitative conversion of starting material and selectivities above 85% to menthols obtained in short times of reaction (typically 15 min). These results constitute the first report of a simple microwave-assisted one-step cyclisation/hydrogenation process for the production of menthols.

IV.3.1. Introduction

Menthol is among the most demanded chemicals in industry, with a wide range of uses in pharmaceuticals, agrochemicals, cosmetics, flavourings and personal-care applications [1]. Despite the many industrial applications of racemic (\pm)-menthol, (-)-menthol is actually the compound that exhibits the characteristic peppermint odour and unique cooling sensation [1]. At industrial scale, the Takasago process is one of the major routes currently utilised for menthol production. It involves the cyclisation and isomerisation of (+)-citronellal to (-)-isopulegol (Scheme 1, first step) using ZnBr_2 as catalyst [1-3], followed by a hydrogenation of the exo-double bond in the isopulegol to give (-)-menthol (Scheme 1, second step).



Scheme 1. Production of menthols from (\pm)-citronellal using heterogeneous catalysts.

For the first step (citronellal cyclisation), the use of a wide variety of heterogeneous catalysts including Lewis acid supported catalysts [2, 4], heteropolyacids [5] and metal fluorides [1] has been reported to replace the very selective and active conventional homogeneous methodologies that were able to give isopulegol yields up to 99.3% [6]. For the second step (hydrogenation of the double bond in isopulegol), a conventional metal-reducing step under hydrogen has been reported to provide high selectivities to menthols (>93%, with diastereoselectivities of 85%) [7]. However, despite several attempts to combine these reactions into one-step process [7, 8],

currently there is no simple, mild, and environmentally friendly methodology that can provide good yields of menthols in a one-step process, at short reaction times under mild conditions.

In our recent work in the area of supported nanoparticles on porous materials, we have demonstrated that a wide range of functionalities including ketones and aldehydes could be easily hydrogenated using a simple and efficient microwave-assisted transfer hydrogenation (TH) system with 2-propanol as stable hydrogen donor [9]. In parallel to these studies, a significant variety of supported metal and metal oxide nanoparticles (SMNPs) including Au, Ag, Fe, Cu, Pt and Pd on a variety of porous materials have also been prepared and investigated in a number of heterogeneously catalysed processes [10-12].

Herein, we report the use of versatile heterogeneous catalytic systems in the asymmetric chemical transformation of (\pm)- or (+)-citronellal to (\pm)-menthols, with high diastereoselectivities to (-)-menthol, via one-step cyclisation/hydrogenation promoted under microwave irradiation and mild reaction conditions.

IV.3.2. Experimental

Ga- and Al-MCM-41 supports were prepared using previously reported protocols [13], in a similar way to the Al- and/or Ga-SBA-15 employed as supports [14]. In this way, Ga- and Al-MCM-41 and SBA-15 materials with Si/Al 15 ratio were synthesized.

A typical methodology to prepare supported Pd, Pt and Cu materials was performed under microwave irradiation in a similar way to a previously reported protocol [9] as follows: 0.4 g pre-synthesized support and 15 mL of a water solution containing the needed quantity of metal salt precursor (tetraamine platinum (II) nitrate, palladium (II) acetate or Copper (II) chloride) to achieve a 2% loading were added to a round-bottomed flask and microwaved for 30 min in a CEM-Discover microwave reactor in pressurised closed-vessel mode. The final solid was then

placed in a rotary evaporator for around 30 min, subsequently calcined at 550°C for 4 h and further reduced under hydrogen stream for 2 h (50 mL min⁻¹) at 400°C to ensure the generation of supported metal nanoparticles.

IV.3.3. Materials Characterisation

Materials were characterised by means of porosimetry, pyridine titration and elemental analysis. N₂ adsorption measurements were performed in a volumetric adsorption analyser Micromeritics ASAP 2000. Samples were degassed for 24 h at 100°C under vacuum ($p < 10^{-2}$ Pa) and subsequently analysed.

Pyridine (PY) titration was carried out using a previously reported gas-chromatography methodology [15].

Elemental analysis was performed using Inductively Coupled Plasma (ICP) in a Philips PU 70000 sequential spectrometer equipped with an Echelle monochromator (0.0075 nm resolution). Samples were digested in HNO₃ and subsequently analysed by ICP.

XPS measurements were performed in a ultra high vacuum (UHV) multipurpose surface analysis system (SpecsTM model, Germany) operating at pressures $< 10^{-10}$ mbar using a conventional X-ray source (XR-50, Specs, Mg-K, 1253.6 eV) in a “stop-and-go” mode to reduce potential damage due to sample irradiation. Survey and detailed Cu high-resolution spectra (pass energy 25 and 10 eV, step size 1 and 0.1 eV, respectively) were recorded at room temperature with a Phoibos 150-MCD energy analyser. Powdered samples were deposited on a sample holder using double-sided adhesive tape and subsequently evacuated under vacuum ($< 10^{-6}$ Torr) overnight. Eventually, the sample holder containing the degassed sample was transferred to the analysis chamber for XPS studies. Binding energies were referenced to the C1s line at 284.6 eV from adventitious carbon.

IV.3.4. Catalytic activity

Microwave reaction experiments were carried out in a CEM-DISCOVER model with PC control and monitored by sampling aliquots of reaction mixture. Samples were analysed by GC/GC-MS using an Agilent 6890N GC model fitted with a Rt- γ DEXsaTM cyclodextrin based column (30 m, 0.25 i.d.) and an FID detector. Experiments were conducted in closed-vessel mode (10 mL, pressure controlled) under continuous stirring. The microwave method was generally power controlled where samples were irradiated at different power outputs and various temperatures were reached. The effect of the power, time of irradiation and quantity of catalyst in the reaction were investigated under optimised conditions.

In a typical experiment, 10 mmol citronellal (1.54 g), 5 mL 2-propanol, 1 mol K₂CO₃ and 0.05 g catalyst were microwaved for 15 min at 100 W. The final mixture was then analysed by GC and GC/MS. Response factors of reaction products were determined with respect to the corresponding starting material from GC analysis using known compounds in calibration mixtures of specified compositions. Reaction products were also identified through their MS and ¹H NMR spectra (Bruker 300 MHz). Stereoselectivities were evaluated by GC with the chiral column that allows good separation of products as well as corroborated by ¹H NMR. Materials were also reused following the proposed methodology. With this purpose, 0.1 g catalyst (to facilitate the recovery of the catalyst in successive reuses) was utilised in the process under identical reaction conditions. Upon reaction completion, the catalyst was filtered off, washed thoroughly with acetone and ethanol and oven-dried overnight at 120°C prior to its reuse in the reaction.

Reaction runs with added chiral modifiers were performed as follows: The chiral modifier (few milligrams to reach a substrate/modifier 200/1 ratio) was dissolved in 2-propanol (1-2 mL) under gentle heating (30-50°C), prior to its addition to a microwave tube. Then, the resulting solution was added to the typical reaction mixture (10 mmol citronellal, 3-4 mL 2-propanol, 1 mmol K₂CO₃ and

0.05 g catalyst) and eventually microwaved for 15 min at 100 W.

IV.3.5. Results and discussion

Results for N₂ physisorption, PY titration and elemental analysis (metal content) experiments are summarised in Table 1. Metal content in the materials was close to the theoretical 2 wt.% selected for the reaction, regardless of the metal (Pt, Pd or Cu) employed in their preparation (Table 1).

Table 1. Metal content (wt.%, as measured by elemental analysis), textural properties and PY titration data (mmol PY adsorbed per gram of catalyst at 300°C) of different supported metal nanoparticles on acidic mesoporous supports.

Entry	Catalyst	Metal content (wt%)	Surface Area (m ² g ⁻¹)	Pore size (nm)	Pore Volume (mL g ⁻¹)	PY Titration at 300°C
1	Pd/Al-MCM-41	1.88	928	1.9	0.69	193
2	Pd/Ga-MCM-41	1.96	796	2.0	0.76	38
3	Pd/Al-SBA-15	1.96	903	5.9	0.81	185
4	Pd/Ga-SBA-15	1.92	799	4.5	0.83	65
5	Pt/Al-MCM-41	2.02	905	1.9	0.71	199
6	Pt/Ga-MCM-41	1.99	807	2.1	0.76	45
7	Pt/Al-SBA-15	1.87	910	6.0	0.82	181
8	Pt/Ga-SBA-15	1.89	812	4.6	0.89	70
9	Cu/Al-MCM-41	1.85	752	2.0	0.72	210
10	Cu/Ga-MCM-41	1.78	816	1.9	0.69	43
11	Cu/Al-SBA-15	1.98	890	6.0	0.85	230
12	Cu/Ga-SBA-15	1.93	824	4.6	0.87	68

XPS analysis of the materials showed Pd and Pt nanoparticles were mostly present as reduced metals (Pd⁰ and Pt⁰) on the supports while Cu nanoparticles were mostly present as reduced copper species (>60% total copper content, peaks at ca.

932-933 eV) and CuO (<40% of total copper content, characteristic shape-up peaks at 940-945 eV, only seen when Cu²⁺ species are present), in good agreement with our previous reports both for Pd and/or Pt systems [9, 11a, 16] and Cu [12a, 12c].

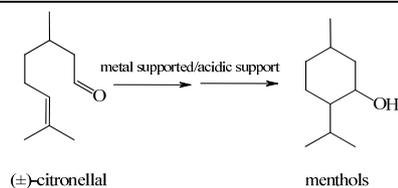
Pyridine titration data showed different acidities between materials. These could be well correlated with the nature of the supports. Al-MCM-41 and Al-SBA-15 exhibited a remarkably higher total acidity compared to those of the analogous Ga- systems, while acidities of MCM-41 and SBA-15 materials were almost comparable (Table 1). Ga materials have been previously reported to have mostly Lewis acid sites [13a, 14] while Al materials have a combination of both Lewis and Brønsted acid sites [2, 13b, 15].

Materials were then tested for activity in the one-step cyclisation/hydrogenation of (±)-citronellal to (±)-menthols. Table 2 summarises the preliminary screening of catalysts and conditions in the proposed reaction. Acidity of the supports is believed to be sufficient to promote the cyclisation step, while the microwave conditions and the presence of supported nanoparticles could catalyse the hydrogenation of the double bond generated upon formation of isopulegol via hydrogen transfer (Scheme 1).

Blank runs (without catalyst) gave minimum conversion of starting material after 60 min microwave irradiation. Al and Ga materials provided relatively good conversions of starting material, with relatively high selectivities to isopulegols (Table 2, entries 2 to 5, superior to 80% for Ga materials) and minor selectivities to other products including citronellol (via isomerisation of citronellal on weak acid sites) as well as related byproducts from citronellal dehydration, cracking and/or etherification with 2-propanol employed as solvent/hydrogen donor in the reaction (Table 2, entries 3 and 5). These byproducts have been observed in catalysts containing higher and stronger acidities (e.g. Al-MCM-41 and Al-SBA-15).

2%Pt-Ga-MCM-41 was selected as optimum material in terms of conversion and selectivity to menthols for the reaction, with its balanced combination of Lewis acidity of the support [13a, 14] as well as superior hydrogenation activity of Pt compared to Cu and Pd nanoparticles.

Table 2. Catalytic performance [total conversion and selectivity to products (S_{product} , mol%) of supported nanoparticles on porous materials in the one-step microwave-assisted tandem cyclisation/hydrogenation of (\pm)-citronellal.



Entry	Catalyst	Conversion (mol%)	$S_{\text{isopulegols}}$ (mol%)	S_{menthols} (mol%)	S_{others}^c (mol%)
1	No catalyst ^b	<5	-	-	-
2	Al-MCM-41	78	70	Traces	30
3	Ga-MCM-41	59	>90	-	<10
4	Al-SBA-15	85	65	Traces	35
5	Ga-SBA-15	65	85	-	15
6	Pd/Al-MCM-41	>90	20	50	30
7	Pd/Ga-MCM-41	80	15	75	10
8	Pd/Al-SBA-15	>95	15	40	45
9	Pd/Ga-SBA-15	75	20	60	20
10	Pt/Al-MCM-41	>95	15	60	25
11	Pt/Ga-MCM-41	>90	8	87	5
12	Pt/Al-SBA-15	>99	10	60	35
13	Pt/Ga-SBA-15	85	10	80	10
14	Cu/Al-MCM-41	90	30	30	40
15	Cu/Ga-MCM-41	75	50	40	10
16	Cu/Al-SBA-15	>95	25	30	45
17	Cu/Ga-SBA-15	85	35	50	15

^aReaction conditions: 10 mmol citronellal, 5 mL 2-propanol, 1 mmol K_2CO_3 , 0.05 g catalyst, 100W, 120-130°C, 15 min reaction; ^bBlank run after 1 h microwave irradiation;

^cOther detected products include citronellol and byproducts from citronellal etherification and cracking.

These findings were in good agreement with previous reports that claimed the cyclisation step is readily catalysed by strong Lewis and/or weak Brønsted acid sites [2, 17] and it is actually the rate determining step in this process [18].

The effect of different microwave parameters in the activity of the optimum 2%Pt-Ga-MCM-41 was subsequently investigated

Table 3. Effect of various parameters in the catalytic performance of 2%Pt-Ga-MCM-41 in the one-step microwave-assisted tandem cyclisation/hydrogenation of (\pm)-citronellal.^a

Reaction conditions	Conversion (mol%)	Selectivity to menthols (mol%)
Effect of the added quantity of catalyst		
100 W, 120-130°C, 0.05 g cat. , 15 min	>90	87
100 W, 120-130°C, 0.1 g cat. , 15 min	>99	75
100 W, 120-130°C, 0.2 g cat. , 15 min	>99	69
Effect of time of microwave irradiation		
100 W, 120-130°C, 0.05 g cat., 10 min	78	89
100 W, 120-130°C, 0.05 g cat., 15 min	>90	87
100 W, 120-130°C, 0.05 g cat., 30 min	>99	80
100 W, 120-130°C, 0.05 g cat., 45 min	>99	77
Effect of microwave power		
50 W , 100°C, 0.05 g cat., 15 min	82	88
100 W , 125°C, 0.05 g cat., 15 min	>90	87
150 W , 129°C, 0.05 g cat., 15 min	>95	80
200 W , 130°C, 0.05 g cat., 15 min	>99	70

^aReaction conditions: 10 mmol citronellal, 5 mL 2-propanol, 1 mmol K₂CO₃, 120-130°C. Main reaction byproducts were citronellal etherification, cracking and dehydration compounds.

Results in Table 3 gave an interesting insight into the effect of microwaves in the activity and selectivity of the systems. Microwaves have been reported to improve rates of reaction in many organic syntheses as well as sometimes selectivities to targeted products [19]. An increase in the quantity of catalyst increased the conversions in the systems at the expense of menthols selectivity (Table 3, first three entries).

Similar trends were found at increasing microwave power and times of reaction, although relatively high selectivities to menthols could still be obtained changing the latter (Table 3, middle entries).

The heterogeneous nature of the catalyst was then investigated under the reaction conditions. Results included in Figure 1 demonstrated that 2%Pt-Ga-MCM-41 is a highly stable and reusable catalyst under the investigated microwave conditions, preserving over 90% of its initial activity after 3 reuses.

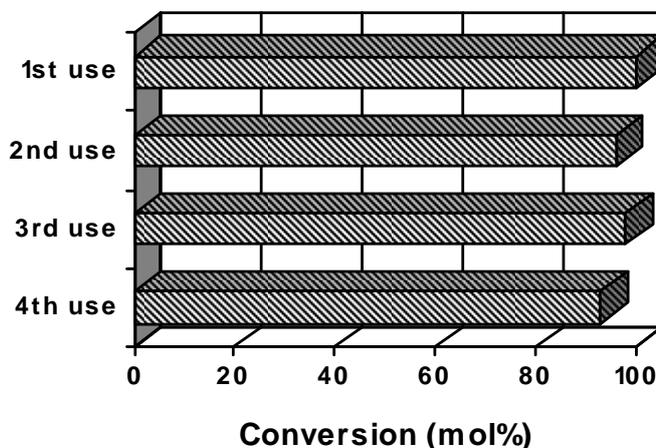
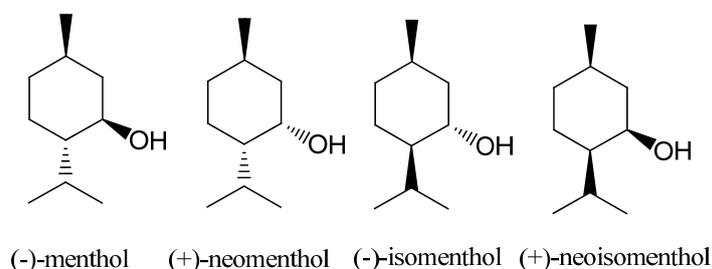


Figure 1. Reuses of 2%Pt-Ga-MCM-41 catalyst in the one-step conversion of citronellal to menthols under microwave irradiation. Reaction conditions: 10 mmol citronellal, 5 mL 2-propanol, 1 mmol K_2CO_3 , 0.1 g catalyst, 100W, 120-130°C, 15 min reaction.

Interestingly, the selectivity to menthols was not significantly affected by the reuse of the catalyst. Nanoparticle sizes also remained unaltered upon reuse, with no aggregation of nanoparticles under the investigated reaction conditions. Pt

nanoparticles were also found to be highly stable with no significant quantities of metal leached in solution (<2 ppm) after the reaction, as confirmed by ICP and the fact that no hydrogenation activity was observed in the final mixture filtrate (after 1 h of microwave irradiation) upon catalyst reuse.

Further studies were performed in order to investigate the diastereoselectivities in the optimised systems as well as the possibility to obtain (-)-menthol using (+)-citronellal and chiral catalysts/modifiers as alternatives. Stereoisomers that can be obtained in the reaction are included in Scheme 2 (for the particular case of enantiomerically pure citronellal), namely (-)-menthol, (+)-neomenthol, (-)-isomenthol and (+)-neoisomenthol.



Scheme 2. Stereoisomers obtained in the one-step tandem cyclisation/hydrogenation of (+)-citronellal.

The diastereoselectivity of the reaction was originally probed using racemic citronellal. Results included in Figure 2 show two very interesting and different trends for the chosen catalytic systems (those providing the best activities/selectivities to menthols in Table 2).

For the Pd and Pt catalysts (showing the optimum selectivities to menthols), a maximum of 55% (\pm)-menthol was observed (2%Pt/Ga-MCM-41, out of the 87% selectivity to menthols), with varying quantities (5-20%) of other diastereoisomers. Surprisingly, the poorly selective 2%Cu/Ga-SBA-15 material (only 50% menthols production) was found to have an outstanding 43% selectivity to (\pm)-menthol. Only minor quantities of (\pm)-neomenthol and (\pm)-isomenthol were observed in the reaction (Figure 2).

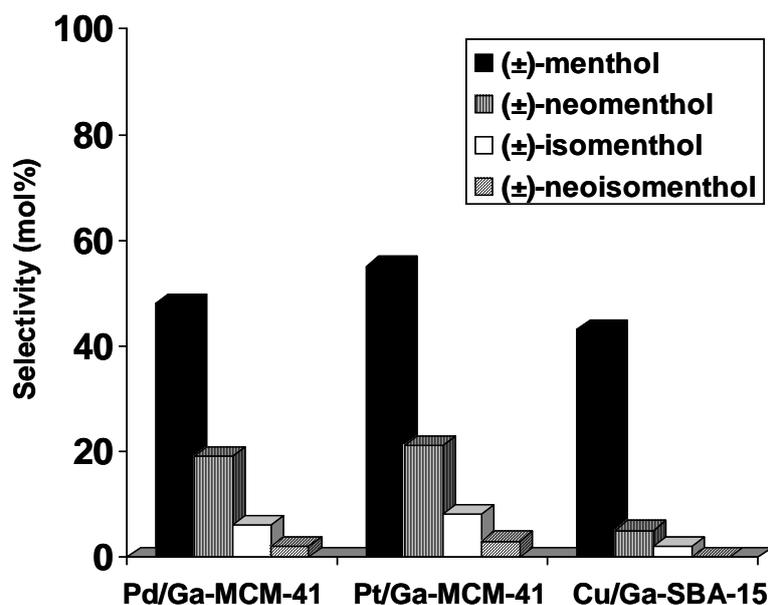


Figure 2. Diastereoisomer distribution in the microwave-assisted tandem cyclisation/hydrogenation of (±)-citronellal to (±) menthols using optimised catalytic systems. Reaction conditions: 10 mmol citronellal, 5 mL 2-propanol, 1 mmol K_2CO_3 , 0.05 g catalyst, MW, 100 W, 120-130°C (maximum temperature reached), 15 min reaction.

We were also prompted to investigate whether higher diastereoselectivities to (-)-menthol could be obtained from enantiomerically pure (+)-citronellal. Studies showed the selectivities obtained for the investigated catalysts were slightly higher [ca. 60% (-)-menthol for the 2%Pt/Ga-MCM-41 material] but in any case very similar to those obtained from (±)-citronellal, implying the purity and diastereoselectivity of the starting material was not as important as the non chiral catalysts employed in the microwave-assisted process. In any case, these findings were found to be in good agreement to previous reports by Ravasio *et al.* in which (-)-menthol could be achieved in high yields with high selectivities using Cu/SiO₂ catalysts [18].

In any case, we were inspired by previous reports showing the addition of chiral modifiers including alkaloids (quinine, cinchonine, cinchonidine) could significantly improve selectivities and enantiomeric excess in asymmetric reactions including enantioselective hydrogenations [20, 21]. We then devised a similar

microwave protocol in which a chiral modifier [including quinine (QN), cinchonine (CN) and cinchonidine (CD)] was added to investigate its potential effect in the distribution of the diastereoisomers using enantiomerically pure (+)-citronellal as starting material. Results are summarised in Figure 3.

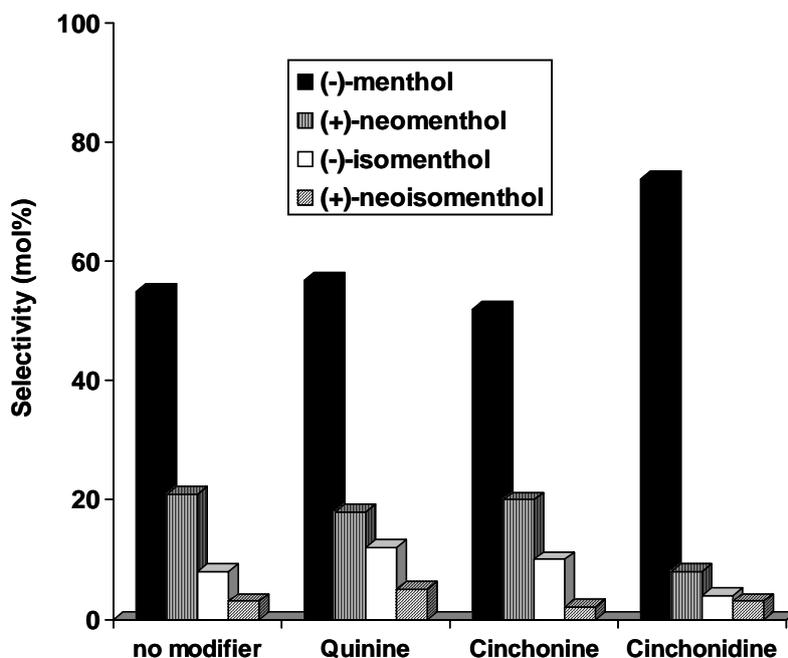


Figure 3. Effect of the addition of chiral modifiers in the distribution of stereoisomers of the 2%Pt-Ga-MCM-41 catalysed production of menthols from (+)-citronellal. Reaction conditions: 10 mmol citronellal, 5 mL 2-propanol, 1 mmol K_2CO_3 , 0.05 g catalyst, 0.008 g modifier (substrate/modifier 200 ratio), MW, 100 W, 120-130°C (maximum temperature reached), 15 min reaction.

The addition of cinchonidine (CD) had a remarkable effect in the diastereoselectivity of the poor (-)-menthol systems, with a maximum of a 75% selectivity to the target menthol achieved with the 2%Pt/Ga-MCM-41 catalyst.

Further investigations are currently ongoing to unravel the involvement of the alkaloid in the microwave-assisted process as to further extend the protocol to other chiral modifiers including quinidine, quinoline, lepidine, etc. and/or catalysts (e.g. supported nanoparticles on chitosan and other chiral supports).

The remarkable increase in (-)-menthol stereoselectivity found for CD might be related to the higher interaction of CD within the system due to its higher adsorption strength, in good agreement with previous reports [22, 23]. More work is needed to verify and support these findings.

IV.3.6. Conclusions

A simple, efficient and environmentally friendly one-step process has been developed for the microwave-assisted conversion of (\pm)-citronellal to (\pm)-menthols. (\pm)-Citronellal cyclisation to (\pm)-isopulegols is favoured on Lewis acid sites, while the presence of supported nanoparticles under hydrogen transfer conditions (2-propanol + base) further promoted the subsequent hydrogenation of the double bond in isopulegols to (\pm)-menthols. Reaction rates on both steps are improved under microwave irradiation to give high yields of menthols in short times of reaction (typically 15 minutes). 2%Pt-Ga-MCM-41 exhibited the optimum conversion and selectivity to menthols, combining high isopulegol yields (via Lewis promoted cyclisation) with the superior performance of Pt in the hydrogenation of the double bond to (\pm)-menthols.

When enantiomerically pure (+)-citronellal was employed as starting material instead of the racemic compound, a 55% maximum selectivity to (-)-menthol was observed. The addition of small quantities of a chiral modifier such as cinchonidine increased the selectivity to (-)-menthol up to a 75%. Supported nanoparticles on such mesoporous materials were also proved to be highly stable and reusable under investigated conditions, offering a potentially interesting alternative to the conventional production of these important natural products.

IV.3.7. References

- [1] S.M. Coman, P. Patil, S. Wuttke, E. Kemnitz, *Chem. Commun.*, 2009, 460.
- [2] C. Milone, A. Perri, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno, *Appl. Catal. A*, 2002, 233, 151.
- [3] M. Misono, N. Nojiri, *Appl. Catal.*, 1990, 64, 1.
- [4] R. G. Jacob, G. Perin, L. N. Loi, C. S. Pinno, E. J. Lenardao, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44, 3605.
- [5] K. A. da Silva, P. A. Robles-Dutenhefner, E. M. B. Sousa, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Catal. Commun.*, 2004, 5, 425.
- [6] M. Fuentes, J. Magraner, C. De las Pozzas and R. Roque-Malherbe, *Appl. Catal.* 1989, 47, 367.
- [7] Y. Nie, W. Niah, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.*, 2007, 248, 1.
- [8] A. F. Trasarti, A. J. Marchi, C. R. Apesteguia, *J. Catal.*, 2004, 224, 484.
- [9] M. J. Gracia, J. M. Campelo, E. Losada, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 4821.
- [10] (a) J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green Chem.*, 2008, 10, 853; (b) C. Gonzalez-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem*, 2008, 1, 746.
- [11] (a) V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, R.J. White, *Green Chem.*, 2008, 10, 382; (b) A. Barau, V. Budarin, A. Caragheorgheopol, R. Luque, D. J. Macquarrie, A. Prella, V. S. Teodorescu, M. Zaharescu, *Catal. Lett.*, 2008, 124, 204; (c) V. Purcar, D. Donescu, C. Petcu, R. Luque, D. J. Macquarrie, *Catal. Commun.*, 2009, 10, 395.
- [12] (a) C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 2009, 1410; (b) J. M. Campelo, A. F. Lee, R. Luque, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Chem. Eur. J.*, 2008, 14, 5988; (c) K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P. L. Gai, *Appl. Catal. A*, 2010, 379, 38.

- [13] (a) R. Luque, J. M. Campelo, T. D. Conesa, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, 103, 333; (b) R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, 84, 11.
- [14] M. J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 2008, 349, 148.
- [15] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, J. J. Calvino, M. P. Rodriguez-Luque, *J. Catal.* 2005, 230, 336.
- [16] R. Luque, K. Yoshida, J. H. Clark, P. L. Gai, *Chem. Commun.*, 2009, 5305.
- [17] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, L. J. Harrison, *J. Catal.*, 2001, 200, 351.
- [18] (a) N. Ravasio, F. Zaccheria, A. Fusi, R. Psaro, *Appl. Catal. A*, 2006, 315, 114; (b) N. Ravasio, N. Poli, R. Psaro, M. Saba, F. Zaccheria, *Topics Catal.*, 2000, 13, 195.
- [19] C. O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 1127.
- [20] (a) M. Hetbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 4732; (b) E. Orglmeister, T. Mallat, A. Baiker, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, 347, 78.
- [21] (a) S. Caddick, R. Fitzmaurice, *Tetrahedron*, 2009, 65, 3325; (b) P. C. Yan, J. H. Xie, G. H. Hou, L. X. Wang, Q. L. Zhou, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, 351, 3243.
- [22] W. R. Huck, T. Burgi, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.*, 2003, 216, 276.
- [23] M. Bartók, M. Sutyinszki, K. Balázsik, G. Szoellosi, *Catal. Lett.*, 2005, 100, 161.

IV.3.8. Electronic Supporting Information (ESI)

One-step microwave-assisted asymmetric cyclisation/ hydrogenation of citronellal to menthols using supported nanoparticles on mesoporous materials

Alina Mariana Balu^a, Juan Manuel Campelo^a, Rafael Luque^a and Antonio Angel Romero^a

Reaction conditions

Reaction samples were analysed (after reaction completion under microwave irradiation) by GC/GC-MS using an Agilent 6890N GC model fitted with a Rt- γ DEXsaTM cyclodextrin based column (30 m, 0.25 i.d.) and an FID detector. The products analysis was performed in a similar to that reported for the analysis of peppermint oils by Chiral GC/MS [1, 2]. 1 μ L of sample was injected. Injector temperature was set to 230°C. Helium (constant pressure) was employed as carrier gas at a flow rate of 35 cm/s. The oven temperature for the analysis of the natural products was programmed as follows: 40°C initial temperature; 40 to 120°C at a heating rate of 5°C/min; from 120 to 140°C at a heating rate of 2°C/min and finally from 140 to 200°C at 5°C/min.

Products obtained are presented in the GC trace shown in Figure 1 for the particular case of Pd/Ga-MCM-41, that shows the presence of the menthol isomers (peaks between approx. 24 to 26 min, retention time) together with other products found in the reaction including minor quantities of isopulegols, citronellal ethers and related by-products (see manuscript for more details). The GC trace of this catalyst was selected to better appreciate

the menthol isomers as well as the other products. A standard calibration was also performed to ensure no significant differences of products between products and reactions runs.

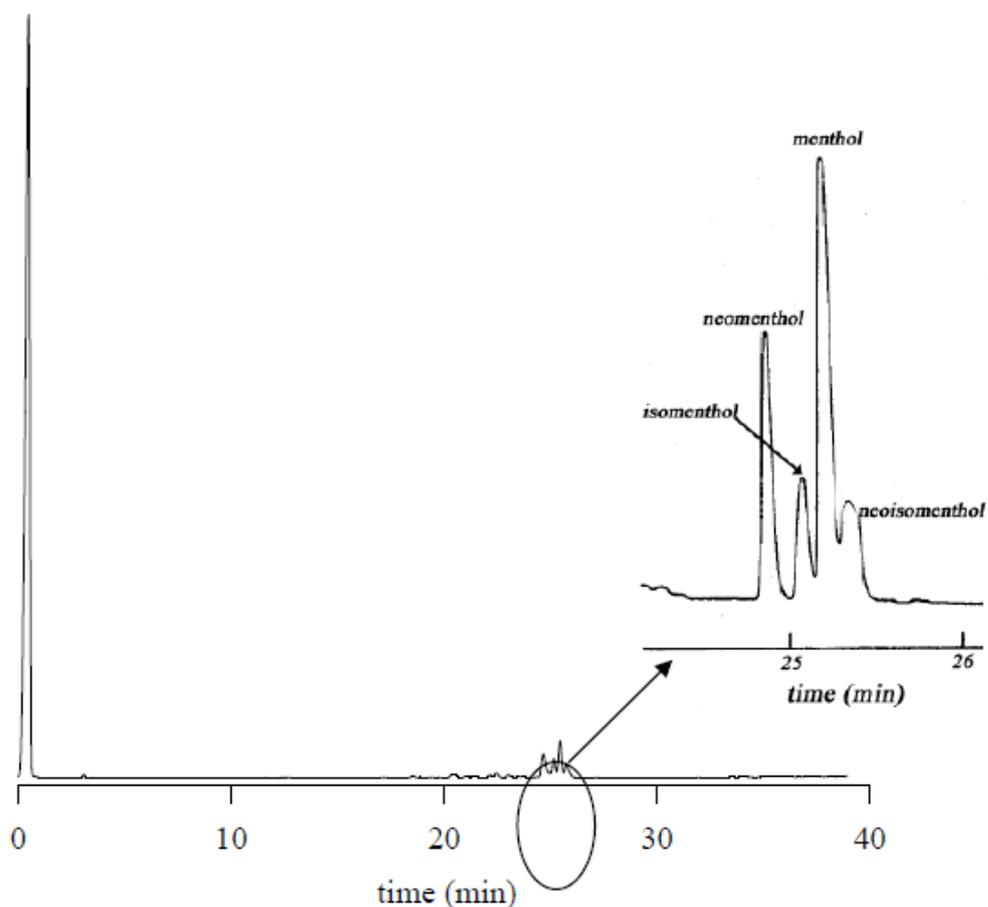


Figure 1. GC trace showing reaction products of the microwave-assisted tandem cyclisation/hydrogenation of (±)-citronellal to (±)-menthols using Pd/Ga-MCM-41 as catalyst.

Catalyst characterisation

Materials were also characterised by means of porosimetry, Scanning and Transmission Electron Microscopy (SEM and TEM) and XPS (see manuscript for more details and results).

N₂ adsorption measurements were performed in a volumetric adsorption analyser Micromeritics ASAP 2000. Samples were degassed for 24 h at 100°C under vacuum ($p < 10^{-2}$ Pa) and subsequently analysed. An example for 2%Pt-Ga-MCM-41 material is shown in Figure 2.

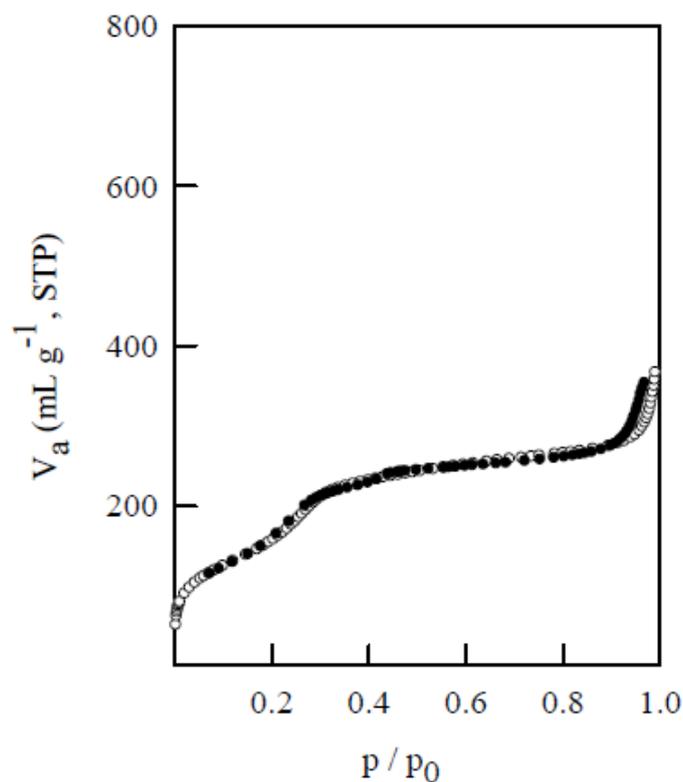


Figure 2. N₂ adsorption isotherm of 2%Pt-Ga-MCM-41

Scanning electron micrographs (SEM) and elemental composition of the calcined samples were recorded using a JEOL JSM-6300 Scanning Microscope with energy-dispersive X-ray analysis (EDX) at 20 kV. Samples were coated with Au/Pd on a high resolution sputtering SC7640 instrument at a sputtering rate of 1.5 kV per minute, up to 7 nm thickness. An example for 2%Pt-Ga-MCM-41 is depicted in Figure 3.

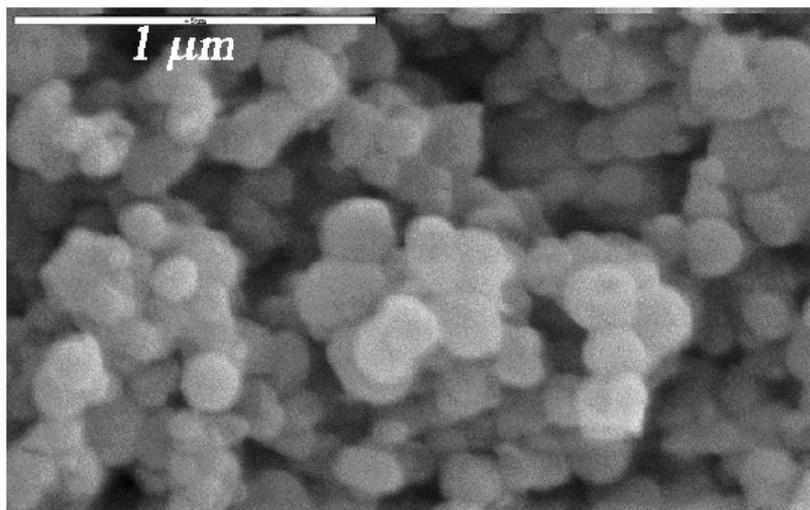


Figure 3. Scanning Electron Microscopy (SEM) micrograph of 2%Pt-Ga-MCM-41

TEM micrographs were recorded on a FEI Tecnai G2 fitted with a CCD camera for ease and speed of use. The resolution is around 0.4 nm. Samples were suspended in ethanol and deposited straight away on a copper grid prior to analysis. An example for 2%Pt-Ga-MCM-41 is presented in Figure 4.

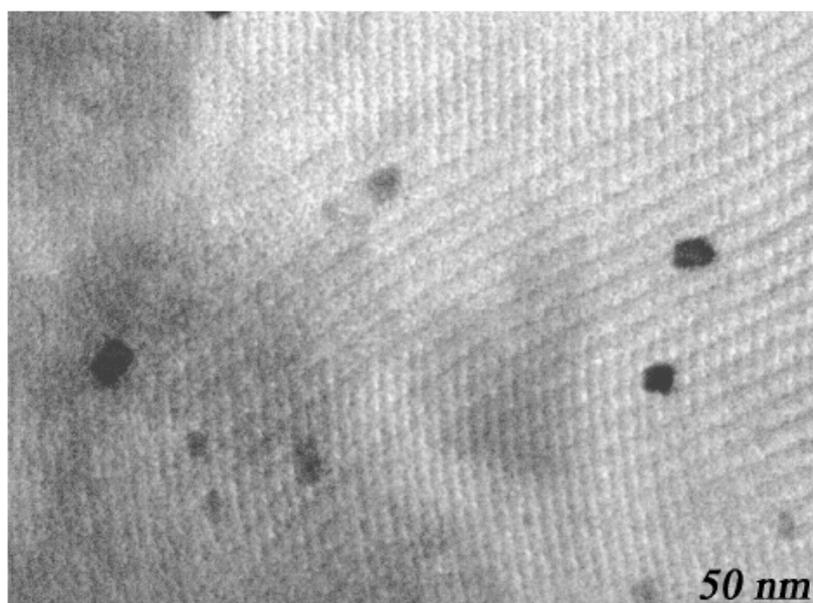


Figure 4. Transmission Electron Microscopy (TEM) micrograph of 2%Pt-Ga-MCM-41 material

References

- [1] J. Kowalski, Evaluating peppermint oils by Charal GC/MS using a Rt- γ DEXsaTM column, available online: http://www.restek.com/advantage/adv_2005_04_07.pdf.
- [2] S. Alankar, *Asian J. Pharmaceutical Clinical Res.* 2009, 2, 27-33.

IV.4. Insights into the Microwave-Assisted Preparation of Supported Iron Oxide Nanoparticles on Silica-type Mesoporous Materials

Resumen

En este último trabajo de la presente Tesis Doctoral se resume un compendio de inquietudes de nuestro grupo de investigación relacionadas con la síntesis de nanopartículas soportadas utilizando el método de impregnación asistida por microondas, presentes en la mayoría de las síntesis de esta Memoria. En este sentido, las investigaciones desarrolladas por nuestro grupo se han descrito en sub-apartados previos que versan sobre la preparación de nanopartículas soportadas sobre materiales (CdS/almidón y quitosano) y sistemas bifuncionales (metal/aluminosilicato) activos en procesos de catálisis heterogénea (oxidaciones y procesos tandem ciclación/hidrogenación), sin profundizar en el detalle del fundamento y entendimiento de la síntesis asistida por microondas de dichas nanopartículas soportadas sobre soportes sólidos.

De esta forma, con este trabajo pretendemos avanzar en el entendimiento de la síntesis de nanopartículas soportadas asistida por microondas con respecto a la síntesis mediante calentamiento convencional. Para ello, se ha investigado la presencia de *efectos debidos a la radiación de las microondas* en dicha preparación de los nanomateriales (por ejemplo: diferencias en tamaño de partícula, distribución, agregación, deposición, etc.). Se ha escogido el sistema nanopartículas de óxido de hierro/Si-SBA-15 como modelo para todos los estudios debido a la experiencia del grupo en la síntesis de estos materiales.

Con este objetivo en mente, se ha llevado a cabo la deposición de las nanopartículas sobre los soportes mesoporosos mediante dos metodologías diferentes: 1) utilizando viales convencionales de vidrio pyrex, transparentes a las microondas en el sistema y 2) utilizando viales de carburo de silicio SiC como material cerámico inerte que absorbe casi en su totalidad las microondas y las transforma en calor, para comprobar si la deposición de nanopartículas se debe al calentamiento rápido o hay algún efecto de los microondas implicado en la formación de dichas nanopartículas soportadas (Figura 1). Dichos resultados, han sido asimismo comparados con los obtenidos para la síntesis de nanopartículas soportadas por calentamiento convencional.

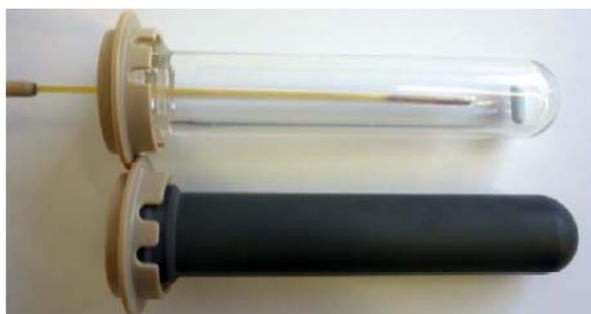


Figura 1. Imagen fotográfica de los viales de carburo de silicio (tubo negro, debajo) y de vidrio pyrex (tubo transparente, arriba) utilizados en los estudios de la presente Memoria.

La síntesis de los materiales se ha llevado a cabo en un microondas especial Prototipo MONOWAVE-300 de Anton Paar que no está comercializado, con una

cámara para monitorizar la agitación durante la reacción, en colaboración con el grupo del Prof. C. Oliver Kappe en la Universidad de Graz (Figura 2).



Figura 2. Imagen fotográfica del equipo MONOWAVE-300 de Anton Paar.

En este sentido, se han realizado una serie de experimentos, con una optimización previa de los parámetros de reacción (principalmente, temperatura) para cada uno de los experimentos (SiC y Pyrex en microondas y en calentamiento convencional en un baño de aceite, respectivamente). Todos los materiales obtenidos han sido caracterizados mediante las técnicas disponibles en nuestros laboratorios así como en colaboración con otros grupos de investigación, con el objetivo de buscar algún efecto de microondas en los diferentes sistemas.

Los experimentos han sido realizados, asimismo, por dos operarios diferentes y los materiales caracterizados en distintos centros de diferentes países, con la finalidad de minimizar los errores y la posible subjetividad del procedimiento de síntesis y/o caracterización de los sistemas. En todos los casos, se he controlado cuidadosamente la temperatura de preparación de los materiales utilizando una fibra óptica inmersa en la mezcla de síntesis.

Los datos de caracterización de los materiales ponen de manifiesto que existen tres parámetros fundamentales que afectan de forma significativa a la síntesis asistida por microondas de las nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre Si-SBA-15. Estos son la velocidad de agitación, la rampa (velocidad) de calentamiento y el tiempo

de irradiación. Velocidades de agitación bajas contribuyen de forma importante a la generación de inhomogeneidades y a la formación de grandes “clusters” en los sistemas, mientras que velocidades de calentamiento muy rápidas y tiempos de irradiación largos (más de 10 minutos) contribuyen, asimismo, a la presencia de clusters de gran tamaño en los sistemas estudiados bajo las condiciones de síntesis investigadas, dando lugar a una pobre incorporación y dispersión del precursor de hierro sobre el soporte mesoporoso.

Finalmente, y como conclusión, los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización de los sistemas son concluyentes e indican que no existen diferencias significativas (y por tanto no existe efecto de microondas) entre las nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas sobre Si-SBA-15 preparadas mediante el procedimiento de impregnación asistida por microondas y la impregnación convencional. Sin embargo, si es cierto que la utilización de la metodología asistida por microondas permite obtener de forma reproducible nanopartículas de óxido de hierro (fase alotrópica hematites) de 3-5 nm en tiempos de 3-5 minutos de irradiación a temperaturas de entre 150-200 °C, altamente dispersas sobre el soporte silicato, lo que en definitiva son tiempos significativamente inferiores a los necesarios mediante calentamiento convencional. No obstante, estas diferencias sólo pueden ser atribuidas al calentamiento casi instantáneo y homogéneo que se consigue en los procesos asistidos por microondas, ya que la calidad de los nanomateriales obtenidos en términos de dispersión, homogeneidad y tamaño de nanopartícula ha resultado ser independiente del modo de calentamiento (microondas o convencional) siempre que se mantengan idénticas las condiciones y el mismo perfil de temperatura de síntesis.

PAPER

www.rsc.org/greenchem/**GreenChemistry**

IV.4. Insights into the Microwave-Assisted Preparation of Supported Iron Oxide Nanoparticles on Silica-type Mesoporous Materials

Alina M. Balu^{a,b}, Doris Dallinger^b, David Obermayer^b, Juan M. Campelo^a, Antonio A. Romero^a, Daniel Carmona^c, Francisco Balas^c, Kenta Yohida^d, Pratibha L. Gai^d, Carolina Vargas^e, C. Oliver Kappe^b, Rafael Luque^a

Received 20 September 2011, Received in revised form 10 October, Accepted 18 October 2011

DOI: 10.1039/c0cc02015j

Keywords: *supported nanoparticles, iron oxide, microwave irradiation, microwave effects, transmission electron microscopy*

Abstract

A detailed investigation on the microwave-assisted preparation of iron oxide nanoparticles on mesoporous Si-SBA-15 support is described, employing a dedicated single-mode microwave reactor with internal reaction temperature control. Using iron(II) chloride as iron precursor and ethanol as solvent, extensive optimization studies demonstrate that after 3-5 min at 150-200 °C well-defined 3-5 nm iron oxide

- 179 -

nanoparticles (Fe_2O_3 , hematite phase) are obtained. In contrast to the chosen reaction temperature, reaction time and stirring efficiency are of critical importance in the preparation of these supported nanoparticles. Extended reaction times (>10 min) lead to a significant proportion of larger aggregates while inefficient stirring also produces low quality nanoparticles as a result of poor dispersion and delivery of the iron precursor to the mesoporous support. Carefully executed control studies between microwave and conventionally heated experiments applying otherwise identical reaction conditions demonstrate that the quality of the obtained supported iron oxide nanoparticles is largely independent on the heating mode, as long as a the exact same temperature profile can be maintained.

IV.4.1. Introduction

Metal nanoparticles have attracted a great deal of attention in recent years due to their interesting properties compared to bulk metals. These include high surface areas and accessibility as well as a series of energy degenerated states which make them particularly useful for specific applications including (bio)medicine, opto-electronics, sensors and catalysis [1-3]. Due to their large surface areas, nanoparticles have also high surface energies which significantly affect their stability. This promotes a tendency to aggregate in order to stabilize and decrease such high surface energies [3a]. Several strategies have been devised to achieve the stabilization of these nanoentities involving, for example, the use of ligands, capping agents, ionic liquids and related stabilizing agents. A promising research avenue to stabilize nanoparticles relates to the use of another nanotechnology, that of nanoporous supports. High surface area nanoporous materials can offer an optimized medium for a controllable deposition and stabilization of nanoparticles both on the surface of the support and within the porous framework [3, 4.]

With respect to the deposition of nanoparticles, several novel methodologies have recently been developed for the preparation of advanced functional materials, as alternatives to the more traditional impregnation/deposition and co-precipitation

protocols. These include the use of ultrasound, laser ablation, photochemistry, electrochemistry and microwave irradiation technologies [3, 5]. Many of these procedures offer the added advantages of a tunable and somehow controllable deposition of nanoparticles on the support (in terms of particle sizes and distributions) as well as the possibility to design specific functional materials depending on the envisaged application.

Our group recently developed an efficient and facile microwave-assisted approach to the one-step preparation of a wide range of supported metal and metal oxide nanoparticles on mesoporous materials (e.g. Pd, Cu, Ag, Pt, Rh, Ru on silica-type materials, mesoporous carbons, mesoporous starch, etc.) [4a, 5a, 6, 7]. Microwave irradiation was found to be highly useful for the controllable and selective deposition of nanoparticles on such supports, leading to advanced materials with relevant applications as heterogeneous catalysts. Most of our recent research endeavors were devoted to transition metal and metal oxide nanoparticles (e.g., Fe and Co oxides, Cu) as alternatives to the widely investigated noble metals (e.g. Au, Pd, Pt) which can both exhibit higher activities and selectivities in the investigated redox chemistries as well as improving the green and economic credentials of the processes (being less toxic, more environmentally acceptable and significantly cheaper). The design of such advanced materials for efficiency-improved and economically cost-competitive processes is one of the current challenges of (nano)materials science for the 21st century [3,8].

However, to date, there is a general lack of understanding with regards to the design of these supported metal and metal oxide nanoparticles, particularly related to microwave-assisted synthetic protocols. To best of our knowledge, critical investigations on the specific role that microwave irradiation plays in these processes have not been reported in the literature [9]. In particular, it has not been determined whether the high speed formation and exquisite size control often achieved in these reactions involve a purely thermal effect facilitated by the rapid and homogeneous heating under such conditions, or involves so-called “specific” or “non-thermal” microwave effects as a result of, e.g., selective heating phenomena [10].

In view of these premises, we herein report the first comprehensive study on the effects of microwave irradiation in the preparation of Fe oxide nanoparticles on

mesoporous Si-SBA-15 type materials. Iron was selected as transition metal due to its important implications in redox- and acid-catalyzed reactions [7, 11], as well as in environmental remediation [12], because of its non-toxic nature, wide availability and low price. Carefully executed control experiments in combination with atomic level aberration corrected electron microscopy methods and a range of additional characterization techniques, allowed us to separate purely thermal from putative “specific” and “non-thermal” microwave effects in the generation of these Fe/SBA-15 nanomaterials [10].

IV.4.2. Results

Supported Fe nanomaterials were prepared using a previously described methodology developed by our group for the deposition of metal nanoparticles onto porous supports [6, 7]. With this purpose in mind, we employed mesoporous SBA-15 because of its well defined structure, hydrothermal stability, and its large pore sizes as compared to similar M41S materials. EtOH was utilized as solvent due to the good solubility of the metal precursors and its reported reducing and stabilization properties [13]. $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ was selected as iron precursor and added in such concentration to reach a theoretical 1 wt% Fe loading in the final materials (see Experimental for more details). Upon materials preparation, as-synthesized materials (referred henceforth as Fe/SBA-15) were then filtered off, washed with an excess of EtOH and acetone and dried overnight at 70 °C. The Fe species in the materials under the investigated synthesis conditions were found to be mostly Fe_2O_3 (hematite phase), similarly to those previously reported [6a, 7a]. This was confirmed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-Ray Diffraction (XRD) [results not included].

In contrast to our original protocols [6, 7], all microwave heating experiments reported in this work were performed utilizing a dedicated single-mode microwave reactor (Anton Paar Monowave 300) with 850 W maximum magnetron output power [14]. This instrument features highly accurate simultaneous temperature monitoring by both external IR and internal fiber-optic (FO) probes, and allows either

the IR or the FO sensor to be used as lead sensor, with the other temperature probe used as slave [15]. The use of this methodology makes it possible to carefully scrutinize any problems associated with external versus internal temperature monitoring in microwave chemistry [16]. With the Monowave 300, carefully controlled and monitored heating to a given set temperature is achieved by either choosing the “as-fast-as-possible” mode, or by selecting an appropriate ramp time. In general terms, the total microwave irradiation time is divided into the “ramp time” in which the desired set temperature is attained, and the so-called “hold time” referring to the time period for which the reaction mixture is kept at the set temperature [10].

It is worth highlighting that in order to minimize the chance for experimental errors and at the same time to maximize the statistical relevance and reproducibility of the results, all relevant experiments and sample preparations were performed several times by two different operators. In addition, sample analyses were performed by three Microscopy facilities at different locations in Europe (NanoCentre, Aragon Institute of Nanoscience and Universidad Rey Juan Carlos), providing fully consistent results.

IV.4.2.1. Reaction Optimization - Factors Influencing the Formation of Supported Nanoparticles under Microwave Irradiation

Using the previously described conditions (see above) [7], as a starting point, we first wanted to critically examine as many reaction parameters as possible in order to determine their effect on the Fe/SBA-15 synthesis. The used solvent (EtOH, 2.5 mL), type and quantity of mesoporous support (SBA-15, 200 mg) and Fe precursor ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 14 mg) were not modified since these elements had already been optimized for the generation of highly catalytically active materials in our previous experiments (see Table 1 and the Experimental Section for details) [7]. Several of the variable reaction parameters in a microwave-assisted reaction are likely to have significant influence on the preparation of Fe/SBA-15 materials, and will thus change the distribution of Fe oxide NPs on SBA-15. These include time of microwave irradiation (ramp and hold time), temperature, stirring rate and even cooling issues.

Table 1. Comparison of textural properties for iron oxide nanoparticles supported on SBA-15 prepared by microwave irradiation ^[a].

Material	S _{Area} (m ² g ⁻¹)	Pore Diameter (nm)	Pore Volume (mL g ⁻¹)	Fe content (%)
Effect of temperature				
150 °C , 5 min hold, 1.5 min ramp, 600 rpm	761	6.8	1.18	0.76
187 °C , 5 min hold, 1.5 min ramp, 600 rpm	617	6.9	1.03	0.84
200 °C , 5 min hold, 1.5 min ramp, 600 rpm	642	6.4	1.03	1.12
Effect of hold time				
187 °C, 1 min hold , 1.5 min ramp, 600 rpm	721	6.7	1.02	0.72
187 °C, 3 min hold , 1.5 min ramp, 600 rpm	707	6.7	1.20	0.81
187 °C, 5 min hold , 1.5 min ramp, 600 rpm	617	6.9	1.03	0.84
187 °C, 10 min hold , 1.5 min ramp, 600 rpm	535	6.9	1.00	0.92
Effect of ramp time				
187 °C, 5 min hold, 50 s ramp , 600 rpm	606	6.9	1.00	0.89
187 °C, 5 min hold, 1.5 min ramp , 600 rpm	617	6.9	1.03	0.84
187 °C, 5 min hold, 5.0 min ramp , 600 rpm	635	6.5	1.00	0.86
Effect of stirring speed				
187 °C, 5 min hold, 1.5 min ramp, 600 rpm	617	6.9	1.03	0.84
187 °C, 5 min hold, 1.5 min ramp, 100 rpm	615	6.4	0.99	1.07

^[a] Reaction conditions: 200 mg SBA-15, 14 mg FeCl₂ · 4 H₂O, 2.5 mL EtOH.

For further details, see the Experimental Section.

All mentioned parameters were investigated to ascertain their effect on size and distribution of the deposition of Fe oxide NPs on SBA-15 in a temperature range of

150-200 °C. Table 1 summarizes the textural properties of the various synthesized materials prepared to investigate the different aforementioned effects. Differences between prepared samples and conditions will be discussed in subsequent sections.

IV.4.2.1.1. Effect of the Reaction Temperature

Contrary to common believe, the chosen reaction temperature was not found to be critical for the preparation of the material, as temperatures of 150 °C (10 bar pressure) were already sufficient to drive a homogeneous and almost monodispersed deposition of supported 3-5 nm nanoparticles (Fig. 1A). For 200 °C (25 bar pressure) similar materials were obtained but a larger proportion of bigger nanoparticles (>10 nm) was also noticeable (Fig. 1C, and Fig. S1 in the Supporting Information). This is most probably the reason of the observed decrease in both surface areas and average pore diameters and volumes, which relates to bigger nanoparticles partially blocking the mesopores. Interestingly, an increase in temperature did however favor the deposition of iron oxide nanoparticles as reflected in an increase of the Fe content in the materials (Table 1, effect of the temperature).

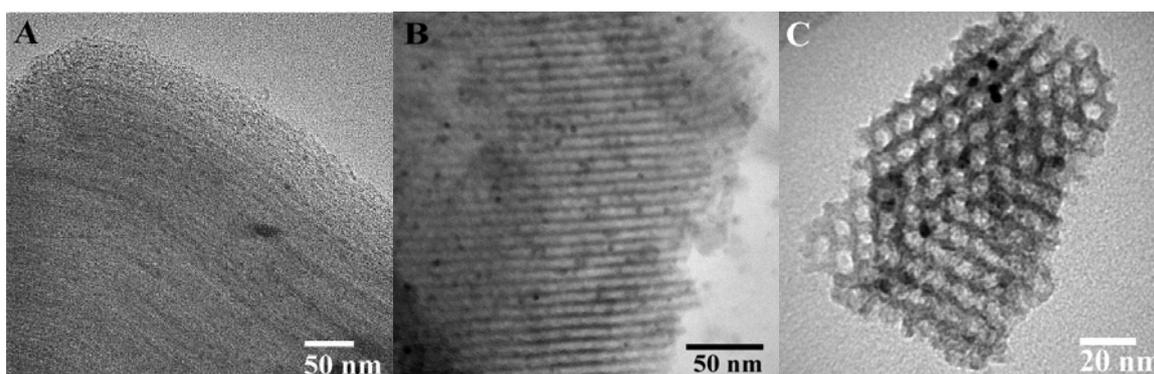


Figure 1. TEM micrographs of representative images of Fe/SBA-15 materials prepared at A) 150 °C; B) 187°C and C) 200 °C, respectively. Preparation conditions: 1.5 ramp time, 5 min.

TEM micrographs clearly show the well ordered SBA-15 hexagonal array of pores (pore size ca. 6-7 nm) as well as the iron nanoparticles as dark spots (average NP size ca. 3-5 nm). Iron oxide NP size and distribution was very similar to our previous work carried out at 130 °C [7a, 11a], a further confirmation of the relatively unimportant effect of temperature in the preparation of the materials under the investigated microwave conditions. As temperature is not a critical factor, all future experiments were performed at a carefully monitored 187 °C internal reaction temperature (20 bar pressure), corresponding to a 185 °C set temperature of the IR sensor in case temperature control was performed by the external IR sensor (see Experimental Section for details).

IV.4.2.1.2. Effect of the Hold Time

In terms of time of microwave irradiation, we have previously demonstrated for similar supported NP systems that this was an essential parameter to avoid the formation of large inactive metal clusters particularly for catalytic applications [4a]. In the case of the Fe/SBA-15 materials investigated herein, overall irradiation times of only 2.5 min (1 min hold time and 1.5 min ramp time) at 187 °C with a total reaction time – including cooling to 55 °C – of 5.5 min were sufficient to achieve a highly dispersed and monomodal distribution of Fe oxide NPs (Fig. 2A). A prolonged hold time of 10 min gave rise to a significant proportion of larger aggregates (20-50 nm) which in principle may be poorly active (catalytically speaking) (Fig. 2B). Results obtained in this work were in good agreement with our previous results for supported Pd materials [4a].

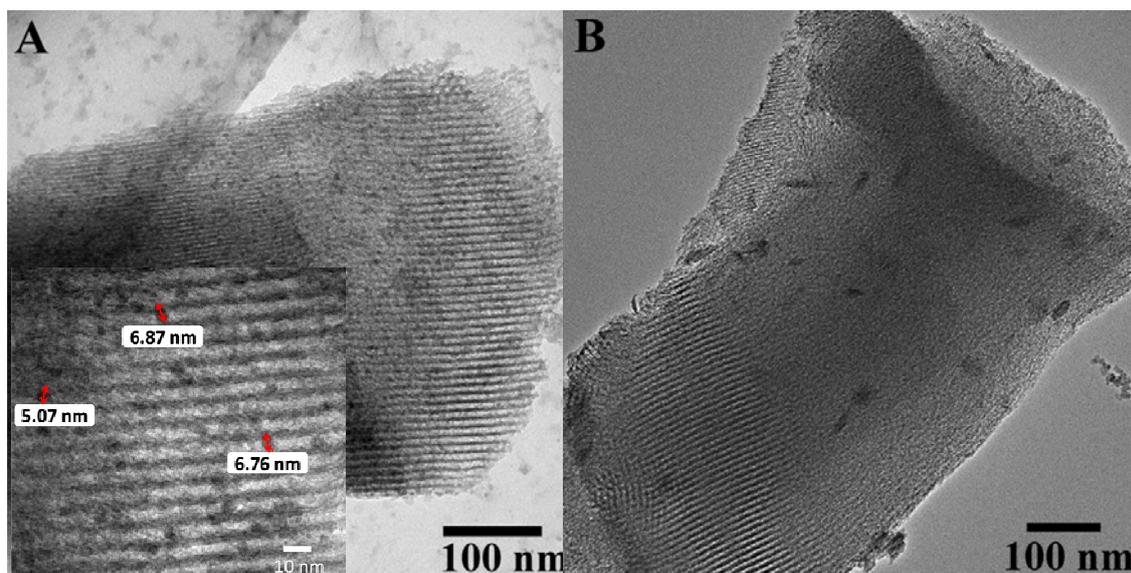


Figure 2. Representative TEM micrographs of Fe/SBA-15 materials prepared at after A) 2.5 min (1 min hold time and 1.5 min ramp time, inset corresponds to a higher resolution domain where nanoparticle sizes were counted) and B) 11.5 min (10 min hold time and 1.5 min ramp time) of microwave irradiation.

IV.4.2.1.3. Effect of the Ramp Time

In a recent investigation involving microwave-assisted homogeneous Ni-catalyzed cyclotrimerization processes we have observed that the ramp (and also cooling) times can be critical factors in determining the rate of chemical reactions, in particular in those instances where the overall reaction times are short (<10 min), and therefore the ramp time constitutes a significant proportion of the total irradiation time [17]. Therefore, a careful match of not only the final reaction temperature and time but also of heating and cooling ramps is important.

For reactions lasting only a few minutes, the temperature–time history during the heating and cooling stages will be important and must be carefully considered in order to obtain valid results [17].

In the present investigation on the formation of Fe oxide supported NPs, ramp times are a very important parameter which turned out to be critical in order to avoid the formation of large NP aggregates. Initially, all experiments were performed with a ramp time of ~ 1.5 min, but this original value was subsequently varied.

It should be emphasized that the ramp time parameter is directly related to the microwave power used by the microwave instrument, particularly as related to the first seconds of microwave heating (Fig. 3). Initial power profiles (during the ramp time) depicted in Fig. 3 turned out to be remarkably different between individual experiments depending on the duration of the ramp time. The figure exhibits Temperature (T) as top lines and power (P) profiles at the bottom under the same colour of the different samples. Three different ramp times were investigated with a 5 min hold time for all experiments: an “as-fast-as-possible” (50 s), a 1.5 min and a 5 min ramp were selected for this purpose.

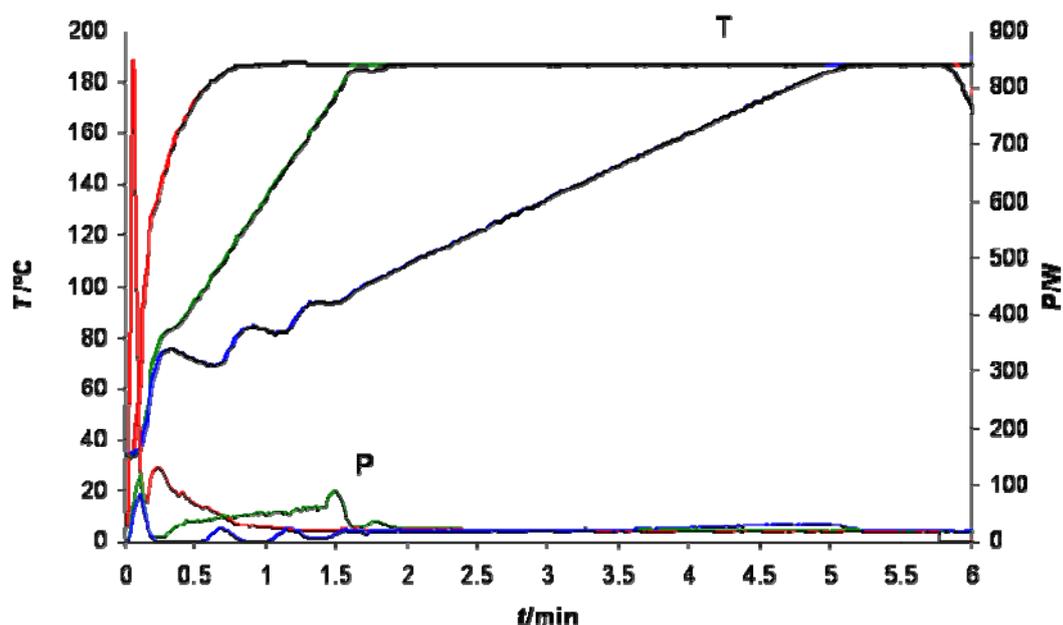


Figure 3. Temperature (T, top lines) and power (P, bottom lines) vs. time of irradiation profiles for the different experiments performed at varying ramp times (Table 1). A) “as-fast-as-possible” (red); B) 1.5 min (green); C) 5 min (blue). For reasons of clarity only the first 6 min of the temperature-time history is shown.

With the heat “as-fast-as-possible” mode possible with the microwave reactor (red curve, Fig. 3), a high power burst up to 850 W in the initial phase (1-6 s) was observed and the set temperature of 187 °C was thus reached within only 50 s. On the other hand, with a set ramp time of 1.5 (green curve, Fig. 3) or 5 min (blue curve, Fig. 3), respectively, much lower power levels were obtained within the first seconds of irradiation, with maximum power values of 115 (1.5 min ramp) and 83 W (5 min ramp).

TEM micrographs of the final materials showed interesting differences in terms of NP size and distribution, with the largest formation of aggregates and uneven distribution of Fe oxide NPs corresponding to the “as-fast-as-possible” heating mode (Fig. 4A). In contrast, using a 1.5 min (Fig. 4B) or even a 5 min ramp time (Fig. 4C) provided the optimum distribution of NPs in the materials. Longer ramp times are likely to lead to the formation of agglomerates in the materials, similar to applying longer hold times (see above) as this will ultimately provide longer overall microwave irradiation times.

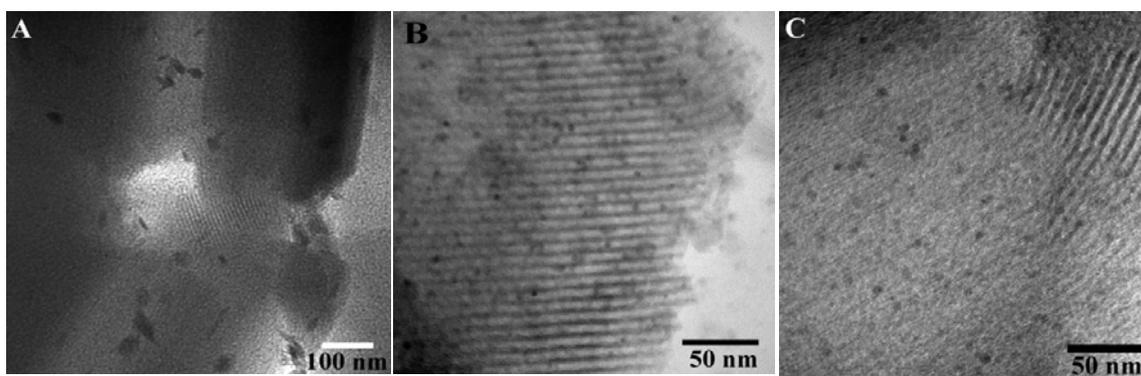


Figure 4. Representative TEM images of Fe/SBA-15 materials prepared under microwave irradiation using A) an “as-fast-as-possible” (50 s), B) 1.5 min and C) 5 min temperature ramp, respectively.

IV.4.2.1.4. Effect of the Stirring Rate

This parameter has been extensively demonstrated as critical to achieve optimum and reproducible results in microwave-assisted reactions [16a, 18]. If efficient stirring cannot be ensured in a microwave-heated experiment, temperature inhomogeneity as a result of variations in microwave field density may result [16a, 19].

In our hands, the stirring speed proved to have a profound influence on the quality of the obtained Fe/SBA-15 nanomaterials (Fig. 5). A low stirring speed (100 rpm) turned out to be inefficient for the dispersion and delivery of the Fe precursor to the support. Large areas of Fe-rich domains could be found in several parts of the materials as visualized by TEM (Fig. 5, inset).

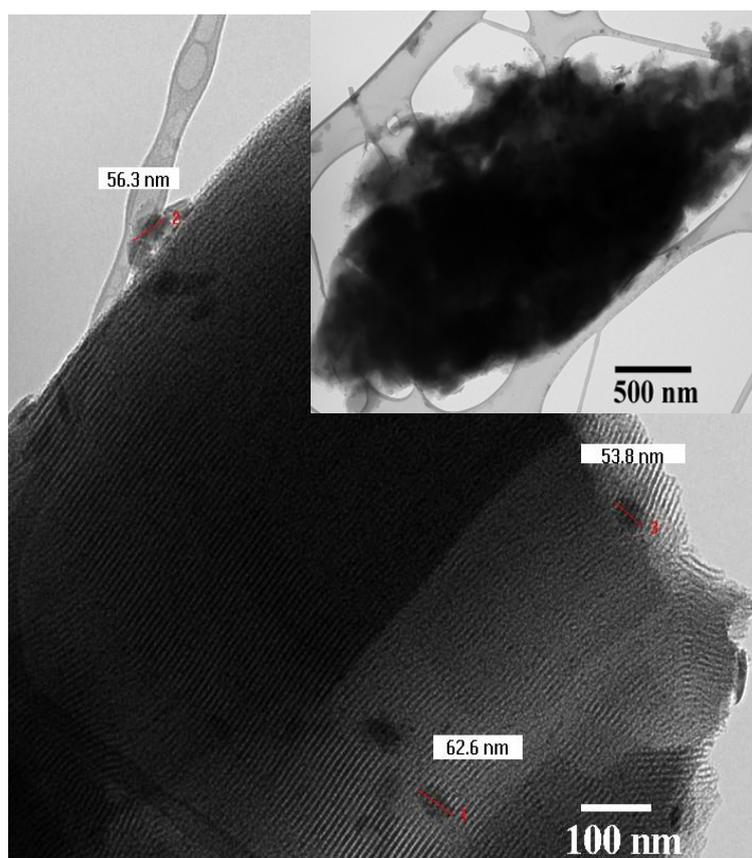


Figure 5. TEM micrographs of microwave heating experiments performed at 100 rpm stirring rate (Table 1). Inset corresponds to a representative domain of the 100 rpm sample showing large quantities of unreacted Fe precursor.

In contrast, samples prepared at higher stirring rates (600 rpm) rendered homogeneously dispersed Fe oxide nanoparticles on SBA-15 (Fig. 5). We assume that a good agitation of the heterogeneous mixture is indeed required to evenly distribute the insoluble SBA-15 support within the reaction mixture and the microwave vial, thus ensuring efficient mass and heat transfer. At low stirring speeds, SBA-15 support will accumulate at the bottom part of the vial, leading to undesirable variations in the Fe precursor to support concentration. In order to achieve as efficient agitation as possible of the heterogeneous reaction mixture two stir bars were employed in all experiments [14b].

Suitable conditions for the preparation of high quality Fe/SBA-15 nanomaterials under microwave irradiation conditions therefore appear to involve a ramp time of ca. 1.5-5 min, a hold time ~5 min, and a reaction temperature of 150-200 °C (less critical), with proper stirring ensured.

With a set of optimized conditions in hand, we next addressed the question if the use of microwave irradiation was essential in order to obtain high quality Fe/SBA-15 nanomaterials, and therefore the critical issue if similar materials could also be obtained using conventional heating techniques (microwave effects) [10].

IV.4.2.2. Microwave versus Conventional Heating

In order to directly and accurately compare the results obtained via microwave dielectric heating with the outcome of a conventionally heated Fe/SBA-15 synthesis *under otherwise identical reaction conditions*, we have employed reaction vials made out of strongly microwave absorbing sintered silicon carbide (SiC) ceramic in the Monowave 300 microwave instrument [14].

This technique allows to mimic a conventionally heated autoclave experiment, while retaining the rapid heating (flash heating) and excellent process control features inherent to microwave chemistry [14]. Since by employing a SiC vial in a dedicated single-mode microwave reactor any effects of the electromagnetic field on the reaction mixture can be eliminated, this technology makes it possible to effectively separate

thermal from “specific”/“nonthermal” microwave effects [14, 20]. As an additional control experiment, the supported Fe oxide NP synthesis was also performed in a conventionally heated sealed Pyrex vial with internal temperature control that allowed us to accurately mimic the heating profiles obtained in the microwave experiments [16]. Internal temperature control using fiber-optic technology was used for both microwave and conventionally heated runs since recent evidence has demonstrated that monitoring reaction temperatures by conventional infrared sensors on the outside vessel wall is not an acceptable technique if an accurate temperature profile for comparison studies needs to be obtained [15, 16].

The reaction conditions for these studies, based on the optimization experiments described above, involved a ~2 min ramp time to the target temperature of 187 °C (internally monitored by FO probe), a 5 min hold time at this temperature, and a 600 rpm stirring speed. Under these conditions a 20 bar pressure develops in the vial (Fig. 6 and Fig. S2 in the Supporting Information).

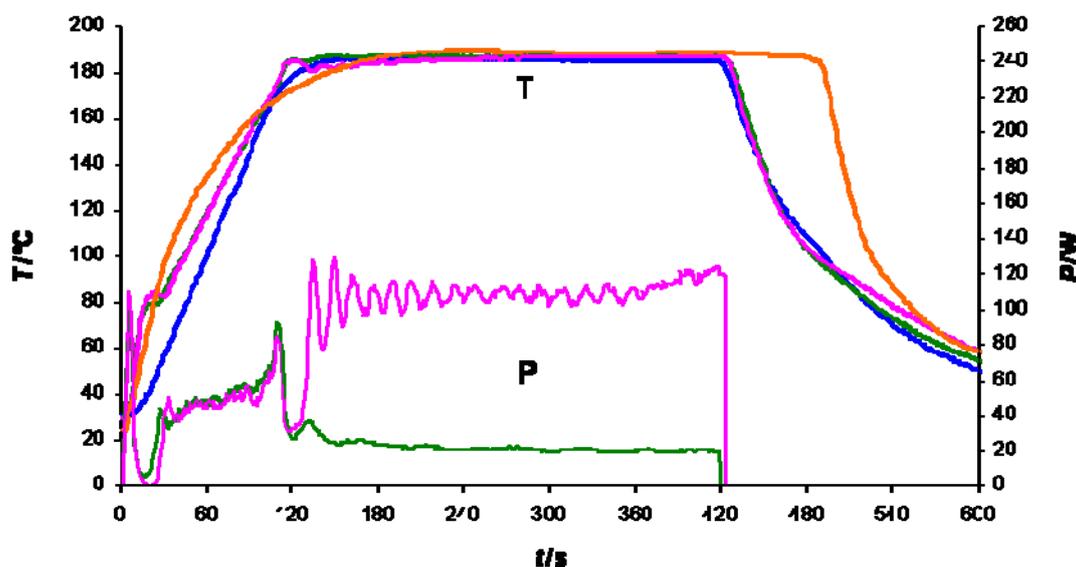


Figure 6. Temperature and microwave power vs time of irradiation profiles for the generation of Fe oxide nanoparticles on SBA-15 support. Conditions: EtOH, 2 min ramp time, 5 min hold time at 187 °C. For further details, see the Experimental Section. A) MW-SiC (blue); B) MW-Pyrex (green); C) MW-Pyrex w/cooling (pink) and D) CONV (orange). For reasons of clarity, the power curve for the SiC vial experiment has been omitted and is shown in Fig. S3.

Additionally, the formation of the Fe/SBA-15 nanomaterials was also evaluated when the reaction vial was concurrently cooled with compressed air during microwave irradiation. This so-called “simultaneous cooling” technique allows higher levels of microwave power to be administered to the reaction mixture (see below), thereby potentially enhancing any effects that are dependent on the electric field strength (“specific” and “nonthermal” microwave effects) [16b, 21].

Results included in Fig. 6 depict the comparison of the aforementioned experiments in terms of reaction temperature, microwave power and time. As can be seen, the heating profiles for all the microwave experiments (MW-Pyrex, MW-SiC, MW-Pyrex w/cooling) match quite nicely, reaching the desired set temperature in ~2 min (ramp time). When the standard Pyrex vessel is employed (MW-Pyrex) the heating curves (ramp, hold and cooling) are pretty much identical, no matter if simultaneous cooling is applied or not (compare green and pink bold curve). The power curves on the other hand differ significantly; when simultaneous cooling is switched on after the set temperature of 187 °C is reached, the power increases dramatically to an average value of 107 W for the hold time period compared to only 22 W when the reaction is performed without external cooling (compare pink and green light curve). With the SiC vial (MW-SiC), the ramp time is somewhat slower (see blue curve) which is due to the heating algorithm of the instrument, but still is in good agreement with the other two curves. For the conventionally heated experiment (CONV) the time to reach the 187 °C target temperature took around 1 min longer (3 min vs. ca. 2 min), as a consequence the overall irradiation time is longer (see orange curve in Fig. 6).

Table 2 summarizes the main textural properties of the different investigated materials and Figs. 7 and 8 show characteristic HAADF-STEM and HRTEM of selected samples. In terms of textural properties, all synthesized samples were very similar, with surface areas in the 800-600 m² g⁻¹ range, pore sizes of ca. 7 nm and pore volumes larger than 1 mL g⁻¹. Nanostructural investigations at the atomic level from High Angle Annular Dark Field spectroscopy (HAADF) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) micrographs demonstrated that in both cases the anticipated Fe oxide NPs on SBA-15 support were formed, however also pointed to the existence of minor, but consistently observed, differences on nanoparticle density, iron

content and distribution in materials obtained using the methods described in Table 2 (Fig. 7).

Table 2. Textural properties and iron content of various Fe oxide nanoparticles supported on SBA-15.

Material	S_{Area} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^[a]	Pore Diameter (nm) ^[b]	Pore Volume (mL g^{-1}) ^[c]	Fe content (ICP/MS, wt. %)
Si-SBA-15	881	7.1	1.19	-
Fe/SBA-15 MW-SiC	821	6.7	1.28	0.65
Fe/SBA-15 MW-Pyrex	617	6.9	1.03	0.69
Fe/SBA-15 MW-Pyrex cooling	629	6.9	1.02	0.70
Fe/SBA-15 Conv heating	641	6.9	1.07	0.75

^[a] Measured by the BET method. ^[b] calculated from the adsorption branch of the N_2 physisorption isotherms and the Barret-Joyner-Halenda (BJH) formula. ^[c] obtained from the PSD curve.

Materials prepared in the microwave reactor using both Pyrex vessels (“microwave dielectric heating”) and SiC vessels (“conductive heating”) were confirmed to be highly ordered porous structures as depicted in Fig. 7b (top and bottom), in which the hexagonal periodic structure of SBA-15 was maintained. The measurements are consistent with the lattice parameter of ~ 11 nm (and the $d(100)$ spacing of about 9.5 nm).

Interestingly, samples prepared in SiC vials appeared to show a higher concentration and better distribution of NPs, especially those within the materials mesopores, which in principle does not seem to be related to iron content in these SiC-prepared materials (Fig. 7, Table 2).

These samples were also found to have a somewhat rougher surface in comparison with materials synthesized in Pyrex vials and using conventionally heated conditions. In addition, materials prepared in SiC vials exhibited considerably smaller Fe oxide NPs on the surface near the edges of the sample (Fig. 7c, top images). Several areas of the sample examined showed a large number of NPs distributed in the sample. A higher magnification image of (c) at the atomic level has also been included in Fig. 8 and Figs. S4 and S5 in the Supporting information.

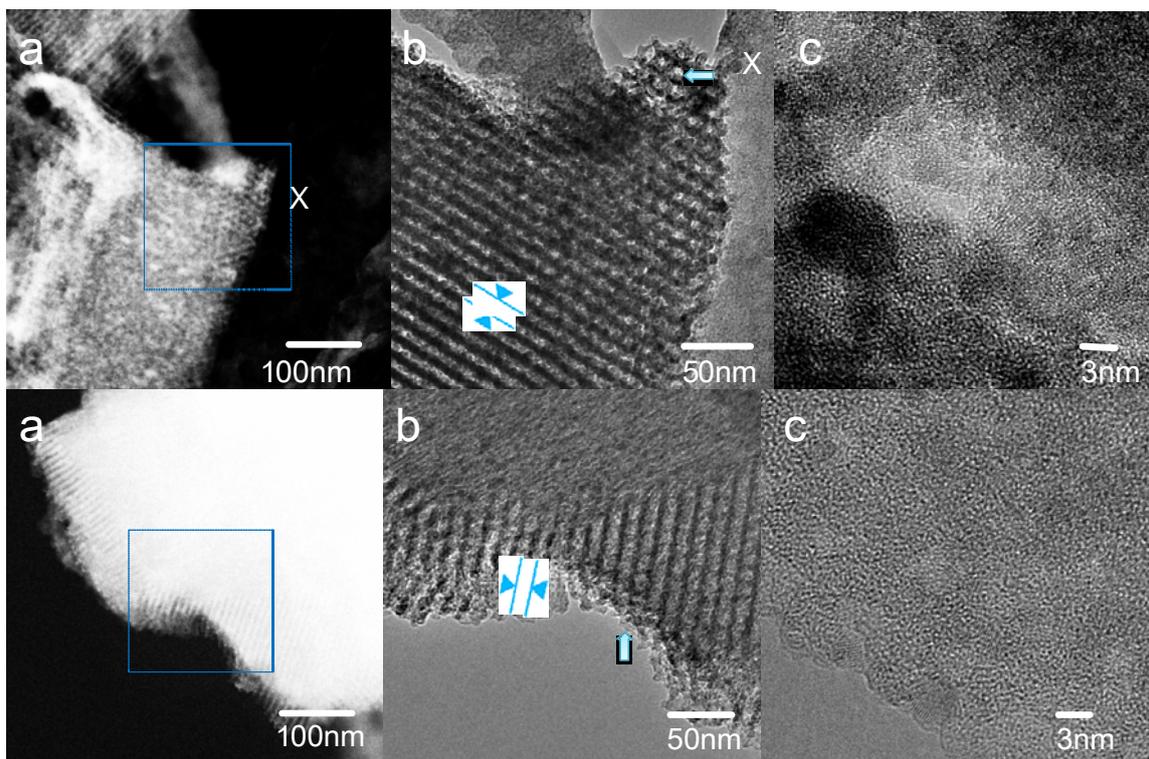


Figure 7. HAADF-STEM images (a) and High Resolution AC-TEM (b, c) micrographs of supported Fe oxide nanoparticles prepared in SiC (top images) and Pyrex vials (bottom images) under microwave irradiation. Preparation conditions: EtOH, ramp time 2 min, hold time 5 min, 187 °C.

The average particle size of the nanoparticles was estimated at 3.7 nm in diameter. A few larger particles (6-7 nm size) were also observed. In comparison, materials prepared using Pyrex vials had highly porous structures containing several Fe-rich oxide domains (Fig. 7, bottom images), which are likely to be the reason of the

decrease in surface areas of the materials. Pyrex-synthesized materials generally possessed comparable iron content to those observed for SiC (if slightly larger).

However, their density was lower as compared to supported nanoparticles prepared using SiC vials. This is clearly illustrated in the various set of images of the materials at identical magnifications (Fig. 7, see also Supporting Information, Figs. S4 and S5 in the Supporting Information). Several areas of the sample examined showed lower concentration and distribution of the NPs in the material synthesized using a Pyrex vial under microwave irradiation.

In contrast, simultaneous cooling during microwave irradiation (Pyrex) [16b, 21] did not seem to have a significant effect in the preparation of the materials in terms of particle size and distribution or textural properties, although samples were generally somewhat thicker and more nanoparticles were observed in certain domains (Fig. 8B) as compared to a microwave Pyrex sample prepared without cooling (Fig. 8A). This has been illustrated in the atomic level structure image in Figure 8.

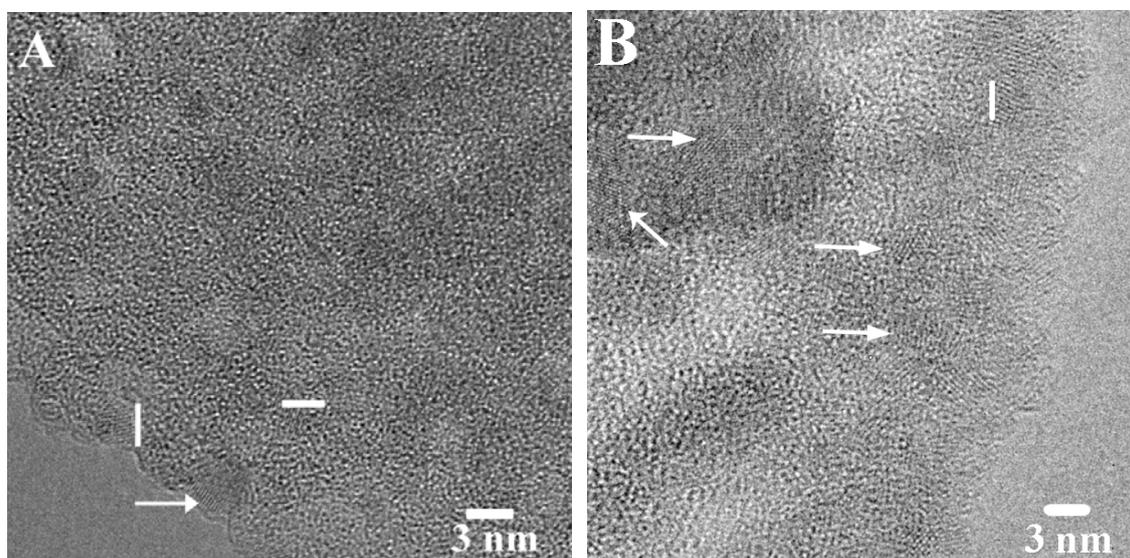


Figure 8. HRTEM atomic level structure of Fe oxide nanoparticles supported on SBA-15 prepared in a Pyrex vial under microwave irradiation A) without and B) with simultaneous cooling. Arrows and white lines point to nanoparticles clearly visible in the materials.

Therefore, despite the large differences in the applied microwave power during the hold time (107 versus 22 W, see Fig. 6) no significant variations in size of the obtained iron oxide NPs can be seen in Figure 8.

In comparison to the materials obtained from a microwave experiment involving a Pyrex reaction vial, which depict generally well and homogeneously distributed NPs, conventionally heated samples prepared at the same temperature showed a somewhat larger proportion of aggregates as clearly seen by TEM analysis, similar to the results obtained using a SiC vial (Fig. 9).

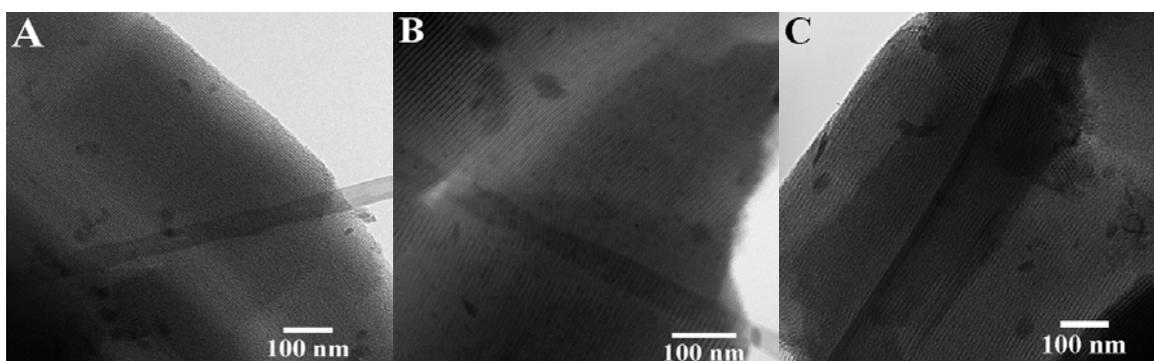


Figure 9. TEM micrograph comparison between SiC (A), microwave Pyrex without cooling (B) and conductive heating (C) prepared supported Fe oxide NPs on SBA-15.

IV.4.3. Discussion

The formation of Fe oxide NPs supported on SBA-15 mesoporous support utilizing microwave conditions investigated herein apparently is a complex process dependent on many variables. In order to answer the question if microwave dielectric heating will lead to any not reproducible effects by standard convective heat transfer principles (“specific” or “nonthermal” microwave effects) [10], a series of control experiments were carried out. An initial set of trial experiments was aimed at identifying some of the important general reaction parameters such as reaction time and temperature in order to arrive at a set of conditions providing high quality materials.

These experiments demonstrated that efficient stirring/agitation is of key general importance in the preparation of these materials. We assume this is mainly related to the fact that the reaction mixture is strongly heterogeneous (200 mg SBA-15 support in 2.5 mL of solvent), and that therefore the insoluble SBA-15 support needs to be properly dispersed in the reaction mixture. At low stirring rates, the quality of the obtained material is low (Fig. 5). It should be mentioned that the typical cylindrical 10 mL reaction vessels used in most of the single-mode microwave instruments do not allow appropriate stirring of heterogeneous or more viscous reaction mixtures, which has led to erroneous conclusions about the putative role of special microwave effects in the past [14b, 18b].

While the reaction temperature is evidently not a very critical factor – Fe oxide NPs of almost equal quality were obtained between 130-200 °C (Fig. 1) [7] – it was found that the reaction time and exposure to microwave irradiation is very important. High quality material can be obtained within only 2.5 min of microwave irradiation applying a 1.5 min ramp time to the target temperature (187 °C) followed by a 1 min hold time at this temperature level (Fig. 2A). Prolonged exposure to microwave irradiation (e.g., by applying a hold time of 10 min) leads to the formation of clearly visible larger aggregates (Fig. 2B). These have been extensively described in the literature for different nanoparticles and nanomaterials, generally attributed to the stabilization of high surface energies small nanoparticles via Ostwald ripening [22].

Of key importance was the ramp time, and therefore the initially applied microwave power. By opting for a very short ramp time, the microwave system tries to reach the set target temperature as fast as possible. In this heating mode, a very high initial microwave power level is applied (Fig. 3). In case of the high field-density single-mode microwave reactor used in the present studies [23], a peak power level of 850 W is applied during the first 6 s of irradiation. Apparently, this high microwave power/rapid heating mode has a negative effect on the quality of the obtained NPs, showing a large proportion of aggregates and uneven distribution of Fe oxide NPs (Fig. 4A). There are several possible explanations for this phenomenon. First of all, applying these high power levels to a strongly microwave absorbing reaction mixture (EtOH is a good microwave absorbing solvent, especially in the presence of ionic

precursos) [9, 10], may lead to local superheating of the reaction mixture in regions of high electromagnetic field density [19]. Therefore, the temperature reading of the fiber-optic probe sensor, measuring the reaction temperature in only one narrow spot, may not be representative of the bulk reaction temperature, and higher reaction temperatures may locally occur [16a]. This will be a particular problem when efficient stirring (translating to high heat and mass transfer rates) is a critical parameter as for the reaction system described herein. Alternatively, the high microwave power may lead to selective heating of either the Fe salt precursor [24], or of the already formed Fe oxide NPs themselves [25]. However, the latter explanation appears unlikely, since the experiments conducted under simultaneous cooling mode (where significantly higher microwave power levels are applied in comparison to standard microwave heating, see Fig. 6), do not appear to have a significant effect on the quality of the supported NPs (no formation of aggregates, see Fig. 8).

In any event, it is apparent that the first few minutes (or even seconds) in the microwave-assisted formation of these NPs are of key importance and will thus critically influence the quality of the obtained materials in terms of size and distribution. Consequently, these effects need to be taken into account when performing control experiments using conventional (conductive) heating principles. In our investigations, we have therefore paid utmost attention to achieving as similar heating profiles as possible (including ramp, hold, and cooling times) for experiments using the two different heating modes (Fig. 6). The textural properties (Table 2), Fe content analysis (Table 2) and extensive microscopic investigations (Fig. 7 and Fig. 8) of the various materials obtained reveal that, essentially, the formation of Fe oxide NPs supported on SBA-15 is largely independent of the heating mode. As long as a similar temperature profile is maintained, the resulting materials have very similar properties. A detailed HRTEM analysis, however, does point to some differences in nanoparticle density/distribution between materials prepared by genuine microwave dielectric heating using Pyrex vessel (MW-Pyrex), and samples prepared by conductive heating principles (MW-SiC and conventional heating in a heating block). We speculate that these differences may perhaps be rationalized by the more efficient heat transfer to the sample and in particular to the SBA-15 support (in-core volumetric heating), one of the hallmarks of microwave chemistry [9, 10]. Similarly, the elimination of wall effects

applying direct microwave heating may also play some role [26], as in the conductively heated experiments the Fe chloride precursor may at least in part first start to transform to Fe oxide on the reactor walls (SiC or Pyrex) and not on the SBA-15 support. However, it cannot be totally excluded that the observed variations result from differences in the effective stirring speed in the vials, since we have previously observed that stirring in the SiC ceramic vessels is not as efficient as in Pyrex glass [14b], and reliable measurements on the true stirring speed were not performed in any of the experiments. In any event, the occurrence of significant “specific” or “nonthermal” microwave effects was not observed.

IV.4.4. Conclusions

In summary, we can conclude there are two key parameters that need to be carefully controlled to design the deposition of supported nanoparticles on porous materials under microwave irradiation. These are stirring (essential to ensure a homogeneous dispersion of the metal precursor on the SBA-15 support) and reaction time (incorporating ramp, hold and cooling times) to avoid the formation of large aggregates with low catalytic activity. These factors need to be carefully controlled in order to ensure the formation of high quality monodisperse nanoparticles. Reaction temperature was found to be a less critical factor for the design of the functional materials investigated herein. Carefully executed control experiments using either microwave dielectric heating or conductive heating principles under otherwise identical reaction conditions demonstrated that no major differences between the two heating modes exist. As long as the same heating and cooling profiles can be ensured, the obtained Fe oxide nanoparticles on mesoporous SBA-15 support will have similar properties. We envisage the experimental investigations described herein will provide very useful for future research related to the rapid generation of high quality functional materials based on metal or metal oxide supported nanoparticles.

IV.4.5. Experimental

IV.4.5.1. General

$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (99 %), ethanol, and acetone were obtained from Sigma-Aldrich and used as received. SBA-15 material was prepared according to a previously reported literature protocol [27]. The red-orange powders were characterized by means of several techniques including XRD, nitrogen physisorption, (HR)TEM, XPS and UV-Vis (see below). Microwave experiments were performed in a Monowave 300 instrument from Anton Paar GmbH. The details of this reactor have been reported elsewhere [14, 15].

IV.4.5.2. Materials Preparation. Microwave and Conventional Heating Experiments

IV.4.5.2.1. Microwave Experiments in Pyrex or SiC Vials

A stock solution of 140 mg $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in 25 mL of anhydrous EtOH was prepared. To a 10 mL Pyrex or SiC microwave vial, respectively, equipped with two 3×10 mm stir bars were added 200 mg of SBA-15 and 2.5 mL of the stock solution. The vials were sealed with the proper cap. The reaction mixture was stirred at 1200 rpm on a magnetic stirrer for 15 min prior to MW heating. Subsequently, the vial was placed into the microwave cavity and heated at 187 °C (internal reaction temperature monitored by FO sensor). For ramp times, hold times and stirring speed, see text and Table 1. After cooling to 55 °C by compressed air, the mixture was filtered, washed with 6 mL of EtOH, and the solid was dried overnight at 70 °C.

For experiments in Pyrex vessels the temperature was controlled via the internal fiber-optic probe and the external IR sensor was used as slave, whereas in the SiC

vessel the temperature was controlled via the external IR sensor and the internal fiber-optic probe was used as slave. For experiments with simultaneous cooling, the external cooling was switched on after the ramp time has elapsed and the set temperature was reached.

IV.4.5.2.2. Conductive Heating Experiments

The assembly used for conventional experiments consists of a standard 10 mL CEM Pyrex process vial which is sealed with a special PTFE cap fitted with a quartz tube (inner diameter = 1 mm, outside diameter = 2 mm) for inserting a fiber-optic probe (GaAs principle, Opsens, accuracy ± 1.5 °C). When the main screw (made of PEEK) is tightened, the assembly is sealed and can be operated at temperatures up to 250 °C and a pressure of 20 bar (pressure is not monitored). The details of this assembly have been previously reported [16a]. For heating purposes, an aluminum heating block placed on a standard hot-plate was pre-heated to 240 °C (measured via the contact thermometer of the hot-plate inserted into a special bore hole in the heating block). To the CEM Pyrex vial, equipped with two 3×10 mm stir bars, were added 200 mg of SBA-15 and 2.5 mL of the stock solution. The vial was sealed with the proper assembly. The reaction mixture was stirred at 1200 rpm on a magnetic stirrer for 15 min prior to heating. Subsequently, the vial was placed into the aluminum block and stirring was set 600 rpm. The temperature was recorded internally with a fiber-optic probe, and when 187 °C were reached, the temperature was held for 5 min before it was cooled in a water bath to simulate a similar cooling profile as achieved by compressed air in the microwave experiments. The mixture was filtered, washed with 6 mL of EtOH, and the solid was dried overnight at 70 °C.

IV.4.5.3. Materials Characterization

TEM micrographs of the materials were recorded in three different laboratories, namely the Nanocentre of the University of York, Universidad Rey Juan Carlos (URJC) in Madrid and Instituto de Nanociencia de Aragon (INA).

IV.4.5.3.1. Nitrogen Adsorption Measurements

Measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2010 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. The samples were outgassed for 2 h at 100 °C under vacuum ($p < 10^{-2}$ Pa) and subsequently analyzed. The linear part of the BET equation was used for the determination of the specific surface area. The pore size distribution was calculated from the adsorption branch of the N₂ physisorption isotherms and the Barret-Joyner-Halenda (BJH) formula. The cumulative mesopore volume V_{BJH} was obtained from the PSD curve.

IV.4.5.3.2. Transmission Electron Micrograph (TEM) studies

IV.4.5.3.2.1. Conventional (HR)TEM analysis

TEM micrographs were collected at Universidad Rey Juan Carlos (Madrid) on a Phillips Tecnai 20 microscope equipped with a LaB6 filament under an accelerating voltage of 200 keV. The instrument possessed a resolution of 0.27 nm and the possibility to twist samples at $\pm 70^\circ$. Prior to the observation, the samples were dispersed in acetone, stirred in an ultrasonic bath and finally deposited over a carbon-coated copper grid.

HRTEM images were recorded at the INA in Zaragoza using a high resolution transmission electron microscope Tecnai F30, equipped with a Field Emission Gun FEG, operating at 300 KeV acceleration voltage. The TEM instrument has a STEM module with a high angle annular dark field (HAADF) to obtain images of this type and an EDAX module with super ultra thin window to perform X-ray microanalysis of materials (EDX). For materials preparation, powder samples were in all cases softly crushed in a mortar, mixed with ethanol, and sonicated for 2 minutes. A drop of each sample was then placed on Lacey carbon film copper grids and allowed to dry before TEM analysis.

IV.4.5.3.2.2. Aberration Corrected (AC) Electron Microscopy Experiments

Nanostructures of the samples were investigated directly by AC electron microscopy methods, including AC-transmission electron microscopy (AC-TEM) and AC-high angle annular dark field scanning TEM (AC HAADF-STEM) at the Nanocentre at the University of York. A JEOL 2200 FS double aberration-corrected TEM/STEM operating at 200 kV was used. The dual TEM and STEM aberration correctors provide insights into the atomic level structure and the heterogeneity at or below 0.1 nanometer (nm) level, which is below the atomic level. These atomic level insights are crucial to understanding the existence and the distribution of NPs throughout the sample. In HAADF-STEM, electrons undergoing Rutherford scattering are collected and the intensity of such images is roughly proportional to Z^2 where Z is the atomic number of the element present in the sample. Therefore it is a powerful method to observe nanoparticles on supports.

IV.4.6. Acknowledgements

RL acknowledges Ministerio de Ciencia e Innovacion, Gobierno de España for the provision of a Ramon y Cajal contract (RYC-2009-04199). Funding from projects P10-FQM-6711 and P09-FQM-4781 from Consejeria de Ciencia e Innovacion, Junta de Andalucía as well as support from an Integrated Action Austria-Spain (ES 09/2010; AT2009-0031) and CTQ2010-18126 from Ministerio de Ciencia e Innovacion, Gobierno de España, is also gratefully acknowledged. This work was supported by a grant from the Christian Doppler Research Society (CDG).

Notes: ^aDepartamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, E14014, Córdoba (Spain)

^bChristian Doppler Laboratory for Microwave Chemistry (CDLMC) and Institute of Chemistry, Karl-Franzens-University Graz, A-8010 Graz (Austria),

^cNanocentre, The University of York, YO10 5DD, York (UK), Department of Physics, The University of York, YO10 5DD, York (UK)

^dAragon Institute of Nanoscience, Universidad de Zaragoza, CIBER de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina, E50018, Zaragoza (Spain)

^eUniversidad Rey Juan Carlos, School of Experimental Sciences and Technology C/ Tulipan s/n, E28933, Mostoles (Spain)

IV.4.7. References

- [1] For biomedicine related applications, see: a) “*Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*” (Eds: B. Corain, G. Schmid, N. Toshima), Elsevier, Amsterdam, 2008; b) N.T.K. Thanh, L.A.W. Green, *Nano Today*, 2010, 5, 213; c) I. Mannelli, M. P. Marco, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 398, 2451; d) N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 2532.
- [2] For applications of nanoparticles as sensors, see: a) X. Hu, S. Dong, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1279; b) P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1578.
- [3] For catalytic applications of nanoparticles, see: a) R. J. White, R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 481; b) “*Metal Nanoparticles in Catalysis*” (Ed. D. Astruc), Wiley, Weinheim, Germany, 2008; c) D. Hernandez-Santos, M. B. Gonzalez-Garcia, A. C. Garcia, *Electroanalysis*, 2002, 14, 1225.
- [4] a) J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green Chem.*, 2008, 10, 853; b) J. A. Rojas-Chapana, M. Giersig, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2006, 6, 316; c) S. Navalon, M. de Miguel, R. Martin, M. Alvaro, H. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 2218; d) A. Primo, A. Corma, H. Garcia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 886.
- [5] For methodologies to prepare supported nanoparticles see: a) J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem*, 2009, 2, 18; b) Z. Ma, S. Dai, *Nano Res.*, 2011, 4, 3; c) B. Karimi, H. Behzadnia, E. Farhangi, E. Jafari, A. Zamani, *Curr. Org. Synth.*, 2010, 7, 543; d) T. He, in “*Advanced Wet-Chemical Synthetic Approaches to Inorganic Nanostructures*”, Ed. P.D. Cozzoli, 2008, pp 253.
- [6] a) K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P. L. Gai, *Appl. Catal. A*, 2010, 379, 38; b) A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8, 2845.

- [7] a) A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, K. Yoshida, P. L. Gai, A. A. Romero, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7825; b) C. Gonzalez-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem*, 2008, 1, 746.
- [8] G. A. Ozin, A. Arsenault, L. Cademartiri, “*Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*”, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2009.
- [9] For reviews on the use of microwave heating in nanomaterials chemistry, see: a) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 440; b) G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *ChemPhysChem*, 2006, 7, 296; c) A. S. Vanetsev, Y. D. Tretyakov, *Russ. Chem. Rev.*, 2007, 76, 397; d) V. Polshettiwar, M. N. Nadagouda, R. S. Varma, *Aust. J. Chem.*, 2009, 62, 16; e) C. A. O. Yuan, W. E. I. Hong-juan, X. I. A. Zhi-ning, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, 19, 656; f) I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale*, 2010, 2, 1358; g) J. Klinowski, F. A. A. Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 321; h) M. Baghbanzadeh, L. Carbone, P. D. Cozzoli, C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, in press.
- [10] For a definition and examples for thermal, specific and nonthermal microwave effects, see: a) C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6250. See also: b) C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, “*Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists - Strategies, Instruments, and Protocols*”; Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [11] a) C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, P. L. Gai, R. Luque, *Green Chem.*, 2010, 12, 1281; b) A. Gervasini, C. Messi, P. Carniti, A. Ponti, N. Ravassio, F. Zaccheria, *J. Catal.*, 2009, 262, 224; c) N. Ravassio, F. Zaccheria, A. Gervasini, C. Messi, *Catal. Commun.*, 2008, 9, 1125.
- [12] K. M. Cross, Y. Lu, T. Zheng, J. Zhan, G. McPherson, V. John, “*Nanotechnology Applications for Clean Water*”, Eds. N. Savage, M. Diallo, J. Duncan, A. Street, R. Sustich, William Andrew Inc., Norwich, USA, 2009, 347.
- [13] P. Mukherjee, C. R. Patra, A. Ghosh, R. Kumar, M. Sastry, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 1678.

- [14] a) D. Obermayer, B. Gutmann, C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 8321; b) B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 1282.
- [15] D. Obermayer, C. O. Kappe, *Org. Biomol. Chem.*, 2010, 8, 114.
- [16] a) M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.*, 2008, 73, 36; b) M. Hosseini, N. Stiasni, V. Barbieri, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 1417.
- [17] D. Dallinger, M. Irfan, A. Suljanovic, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.*, 2010, 75, 5278.
- [18] a) J. D. Moseley, P. Lenden, A. D. Thomson, J. P. Gilday, *Tetrahedron Lett.*, 2007, 48, 6084; b) M. Irfan, M. Fuchs, T. N. Glasnov, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 11608.
- [19] J. Robinson, S. Kingman, D. Irvine, P. Licence, A. Smith, G. Dimitrakis, D. Obermayer, C. O. Kappe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 4750.
- [20] For an application of this technology in the investigation of microwave effects in the formation colloidal CuInS₂ nanocrystals, see: A. Pein, M. Baghbanzadeh, T. Rath, W. Haas, E. Maier, H. Amenitsch, F. Hofer, C. O. Kappe, G. Trimmel, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 193.
- [21] a) B. L. Hayes, M. J. Collins, Jr. World Patent, 2004, WO 04002617; b) B. L. Hayes, *Aldrichim. Acta*, 2004, 37, 66.
- [22] D. Wang, D. Li, L. Guo, F. Fu, Z. Zhang, Q. Wei, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 5984.
- [23] B. Gutmann, A. M. Schwan, B. Reichart, C. Gspan, F. Hofer, C. O. Kappe, *unpublished results*.
- [24] a) A. L. Washington, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 8916; b) A. L. Washington, G. F. Strouse, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 3586; c) A. L. Washington, G. F. Strouse, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 2770.
- [25] a) X. Hu, J. C. Yu, J. Gong, Q. Li, G. Li, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 2324; b) X. Hu, J. C. Yu, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 880; c) L. Gou, M. Chipara, J. M. Zaleski, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 1755; d) X. Hu, J. Gong, L. Zhang, J. C. Yu, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4845; e) X. Hu, J. C. Yu, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 6743.
- [26] S. Horikoshi, H. Abe, K. Torigoe, M. Abe, N. Serpone, *Nanoscale*, 2010, 2, 1441.

- [27] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024.

IV.4.8. Electronic Supporting Information (ESI)

Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry
This is The Royal Society of Chemistry 2011

SUPPORTING INFORMATION

Insights into the Microwave-Assisted Preparation of Supported Iron Oxide Nanoparticles on Silica-type Mesoporous Materials

By Alina M. Balu, Doris Dallinger, David Obermayer, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Daniel Carmona, Francisco Balas, Kenta Yohida, Pratibha L. Gai, Carolina Vargas, C. Oliver Kappe, Rafael Luque

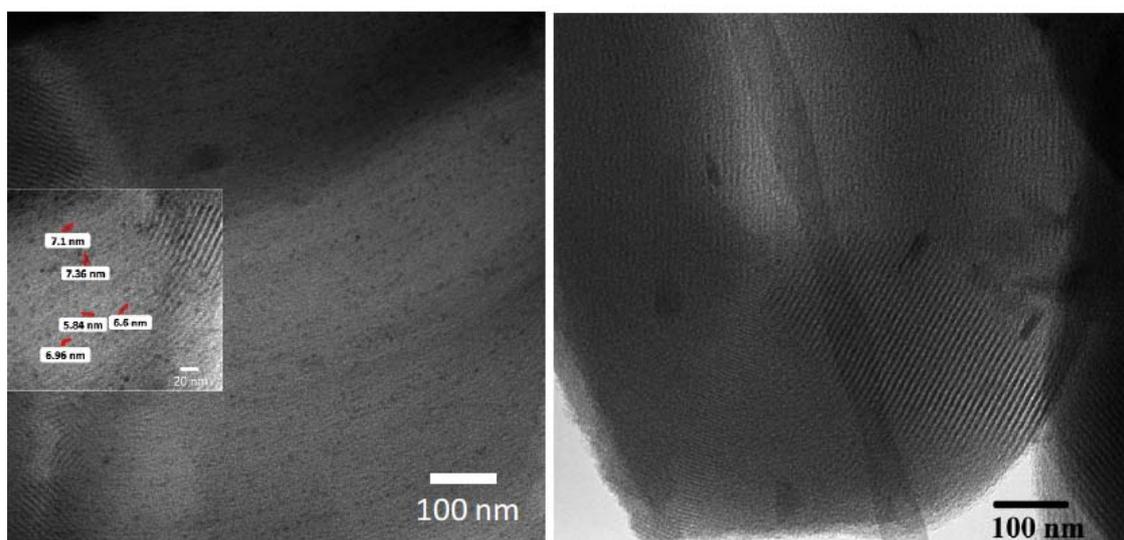


Figure S1. TEM micrographs of Fe/SBA-15 materials prepared at 187°C under typical conditions (1.5 min ramp, 5 min irradiation; left image) and 200°C (1,5min, 5min irradiation; right image).

Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry
This is The Royal Society of Chemistry 2011

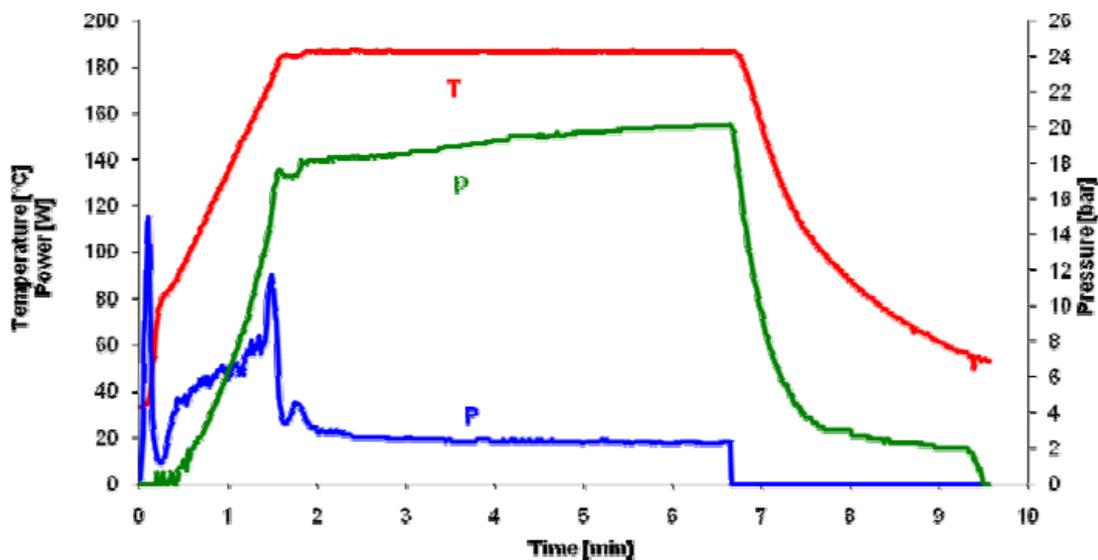


Figure S2. Temperature (T), Power (p) vs time irradiation profile for the experiment performed in Pyrex at 187°C within a 1.5 min ramp and 5 min hold time using 600 rpm stirring.

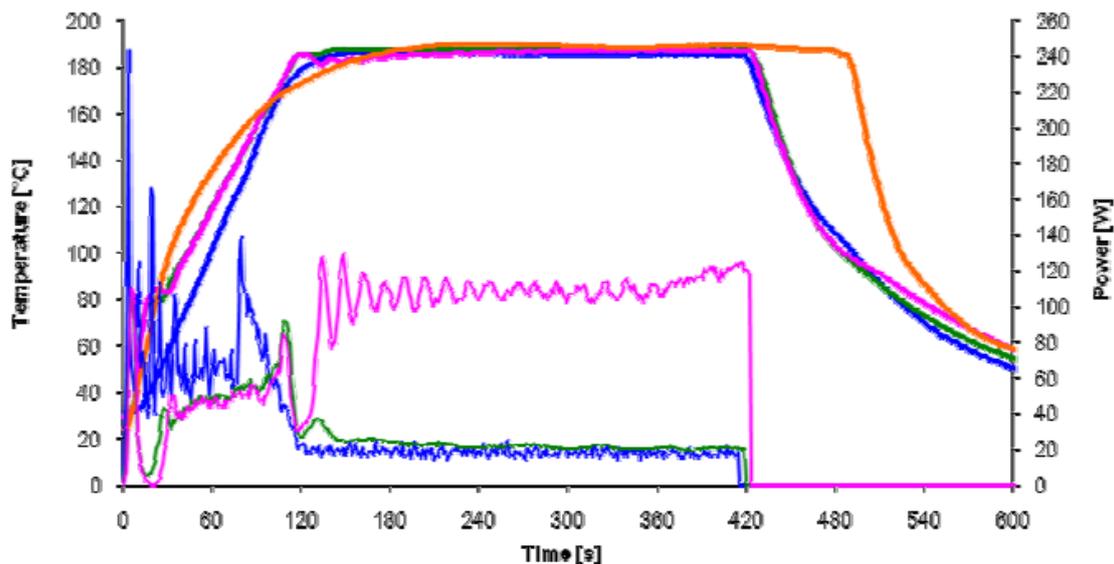


Figure S3. Temperature and Power vs time of irradiation profiles for A) SiC (blue); B) Pyrex (no cooling, green); C) Pyrex (with cooling, pink) and D) Conventional heating (orange).

Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry
This is The Royal Society of Chemistry 2011

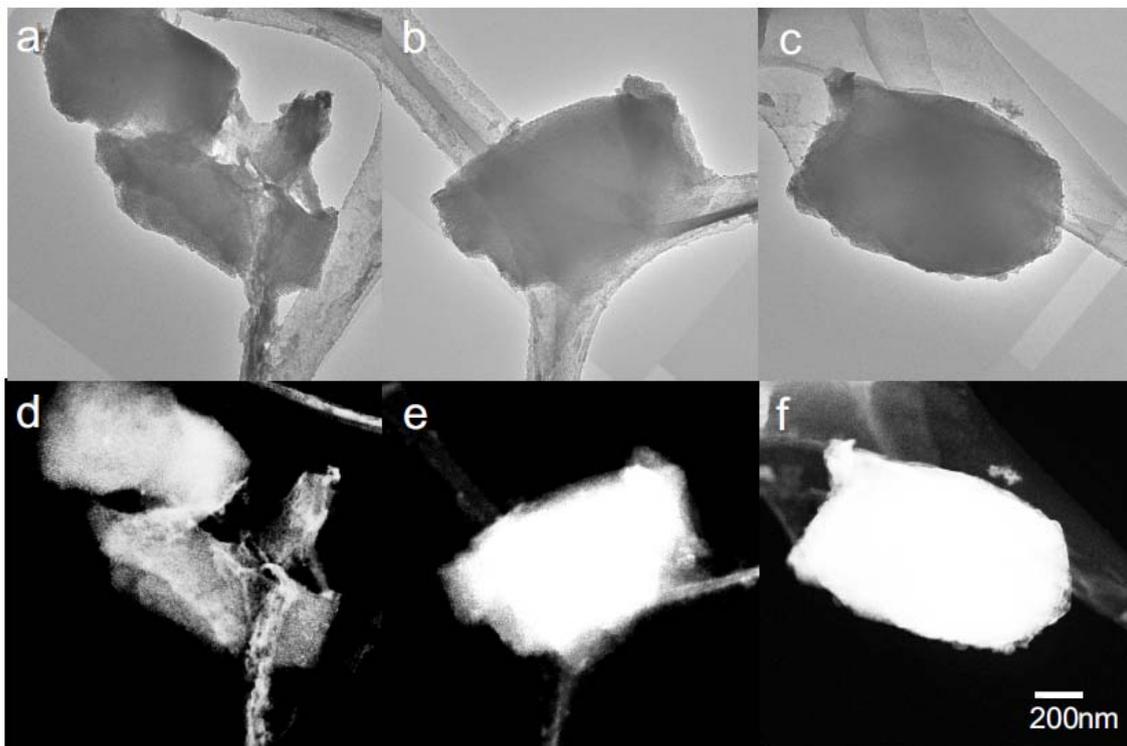


Figure S4. HRTEMs (a, b and c) and AC-HAADF STEM images (d, e and f) iron oxide nanoparticles supported on SBA-15 materials prepared using SiC vials (a, d), Pyrex vials without cooling (b, e) and Pyrex vials with cooling (c, f).

Electronic Supplementary Material (ESI) for Green Chemistry
This is The Royal Society of Chemistry 2011

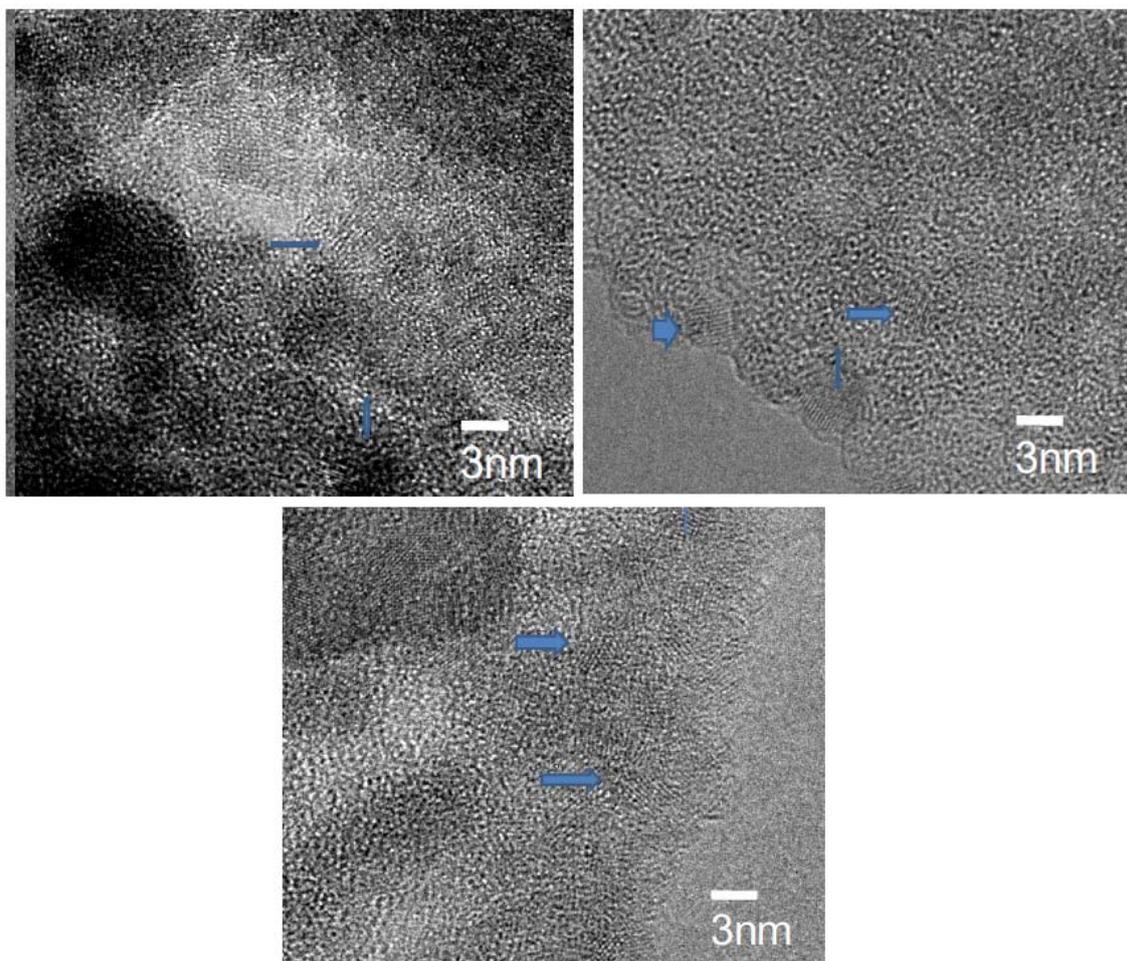


Figure S5. Atomic level resolution of HRTEM images from Fe/SBA-15 materials prepared using SiC vials (top, left image), Pyrex without cooling (top, right image) and Pyrex with cooling vials (bottom image), respectively.

CAPÍTULO V.
CONCLUSIONES

Conclusiones

Como resultado de las investigaciones realizadas para la elaboración de la presente Memoria de Tesis Doctoral, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- ▶ Se han sintetizado diferentes materiales porosos, empleando el método sol-gel combinado con el tratamiento hidrotérmico, sílices mesoporosas de tipo MCM-41 y SBA-15, así como la preparación de aluminato- y galosilicatos con estructuras MCM-41 y SBA-15. Asimismo, se han empleado con éxito metodologías in-situ para la incorporación de metales (por sustitución isomórfica del Si por Al y Ga) en la estructura de dichos materiales.
- ▶ Se han desarrollado nuevos métodos para la deposición de nanopartículas en los soportes mesoporosos anteriormente mencionados, como son el método de impregnación asistido por microondas y el método de co-precipitación, que han demostrado ser muy eficientes en la deposición de NPs soportadas sobre materiales mesoporosos.

- ▶ A través de la deposición de nanopartículas de metales (Cu, Pd, Pt), de óxidos metálicos (Fe_2O_3) y de nanocristales de semiconductores (CdS) sobre varios soportes, se han obtenido catalizadores bifuncionales conteniendo NPs de tamaño controlable y altamente dispersas.
- ▶ Los sistemas de nanopartículas soportadas descritos en la presente Memoria poseen actividades catalíticas en procesos redox, tal como la oxidación del alcohol bencílico, así como en procesos tándem de tipo isomerización/ciclación e hidrogenación. Así, los sistemas Fe_2O_3 /aluminosilicato han mostrado ser altamente activos en la oxidación selectiva del alcohol bencílico a benzaldehído asistida por microondas (>50% conversión a >85% selectividad a benzaldehído, en 3 minutos). Por su parte, los sistemas bifuncionales, y en particular el sistema Pt/GaMCM-41, han demostrado ser especialmente activos en la producción de mentol a partir de citronelal, mediante un proceso de ciclación (a isopulegoles) y posterior hidrogenación. Además, el protocolo desarrollado permite asimismo la obtención de (-)-mentol a partir de (+)-citronelal enantioméricamente puro, a través de la adición de modificadores quirales tipo cinconina y cinconidina.
- ▶ Las metodologías presentadas poseen un gran potencial en el diseño y preparación de un gran número de nanopartículas metálicas (Cu, Ni, Co, Ag, etc.), con importantes aplicaciones en catálisis y en otras áreas como sensores, materiales con actividad biológica (antifúngicos, etc.) que están siendo en la actualidad investigados en nuestro laboratorio.
- ▶ Por su parte, los nanocristales de CdS sobre biopolímeros, como el almidón y el quitosano, presentan un alto interés en fotocatalisis y en aplicaciones biomédicas que están siendo actualmente investigadas en colaboración con diversos centros nacionales e internacionales
- ▶ Se ha investigado la posible presencia de efectos de microondas en la síntesis de los sistemas de nanopartículas soportadas, llegándose a la conclusión de que no existen diferencias significativas en términos de tamaño, dispersión y distribución de nanopartículas en los materiales sintetizados bajo radiación de

microondas en comparación con aquellos obtenidos, en idénticas condiciones, bajo calentamiento convencional.

- ▶ Se ha determinado que existen tres parámetros fundamentales a controlar para maximizar la calidad y, consecuentemente, la actividad catalítica de los sistemas de NPs soportados sintetizados por microondas. Estos son la velocidad de agitación del sistema (para evitar inhomogeneidades), el tiempo de irradiación y la velocidad de calentamiento (con el objeto de minimizar la formación de grandes “clusters” de nanopartículas de baja actividad y especificidad).

CAPÍTULO VI.

ANEXOS

ÍNDICE CAPÍTULO VI

ANEXOS

VI.1. Comunicaciones a Congresos.....	225
VI.2. Otras publicaciones que no forman parte del cuerpo de la Tesis Doctoral.....	229
VI.3. Capítulos de Libro.....	231
VI.4. Participación en Proyectos de investigación.....	233
VI.5. Estancias en otros Centros de investigación.....	235
VI.6. Otras actividades.....	237
VI.7. Indicios de calidad.....	239

VI.1. Comunicaciones a Congresos

1. R. Luque, A. A. Romero, **A. M. Balu**, A. Pineda, J. M. Campelo, J. M. Marinas, *Environmentally compatible nanomaterials for the production of energy and high-value added chemicals from biomass*, **43rd IUPAC World Chemistry Congress**, Comunicación oral, 30 de Julio-5 de Agosto, 2011, San Juan, Puerto Rico (EEUU).
2. R. Luque, V. Polshettiwar, A. Fihri, J. M. Campelo, A. A. Romero, **A. M. Balu**, *Au-KCC-1: a novel highly active dual catalyst for redox transformations of biomass-derived platform molecules*, **43rd IUPAC World Chemistry Congress**, Póster, 30 de Julio-5 de Agosto, 2011, San Juan, Puerto Rico (EEUU).
3. A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Catalytic activity of Co_3O_4 nanoparticles supported on aluminosilicate materials*, **5th International FEZA Conference**, Póster, 3-7 de Julio, 2011, Valencia (España).
4. **A. M. Balu**, A. Pineda, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Síntesis y caracterización de nanopartículas soportadas sobre*

- materiales mesoporosos para su aplicación en catálisis heterogénea*, **SECAT'11**, Presentación oral, 29 Junio-1 Julio, 2011, Zaragoza (España).
5. A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Actividad Catalítica de Nanopartículas de Co_3O_4 soportadas sobre aluminosilicatos SBA-15*, **SECAT'11**, Póster, 29 Junio-1 Julio, 2011, Zaragoza (España).
 6. **A. M. Balu**, A. Pineda, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, *Novel supported nanoparticles on porous materials. Methods and catalytic applications*, **COST Action D36 Final Workshop, Internacional Conference on performance relationship in functional materials: catalysis, electrochemistry and surfactants**, Presentación oral, 17-20 de Mayo, 2011, Fuengirola, Málaga (España).
 7. **A. M. Balu**, A. Pineda, J. M. Campelo, A. García, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Nanopartículas soportadas sobre materiales mesoporosos para la síntesis de productos de alto valor añadido*, **NANOUCO III Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces**, Presentación oral, 10 y 11 de Febrero, 2011, Córdoba (España).
 8. R. Luque, A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green preparation of supported nanoparticles on porous materials: methods and applications*, **NANOUCO III Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces**, Póster, 10 y 11 de Febrero, 2011, Córdoba (España).
 9. A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Actividad catalítica de nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre materiales mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 en reacciones de oxidación inducidas por microondas. Efecto sinérgico Fe/Al*, **NANOUCO III Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces**, Póster, 10 y 11 de Febrero, 2011, Córdoba (España).
 10. R. Luque, A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green preparation of supported nanoparticles on porous materials:*

Methods and Applications, **PACIFICHEM 2010 - 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies**, Póster, 15-20 de Diciembre, 2010, Honolulu, Hawaii (EEUU).

11. **A. M. Balu**, A. Pineda, J. M. Campelo, C. González-Arellano, R. Luque, A. A. Romero, *Nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre materiales porosos: síntesis y actividad catalítica*, **VII SIMPOSIO Investigadores Jovenes RSEQ-SIGMA ALDRICH**, Presentación oral, 10-12 de Noviembre, 2010, Valencia (España).
12. R. Luque, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Microwave-assisted asymmetric transformations of natural products*, **9th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals**, Póster, 13-16 de Septiembre, 2010, Zaragoza (España).
13. A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, *Supported iron oxide nanoparticles in the microwave-assisted selective oxidation of the alcohols and sulfides using hydrogen peroxide*, **9th Congress on Catalysis Applied to Fine Chemicals**, Póster, 13-16 de Septiembre, 2010, Zaragoza (España).
14. A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Supported Fe oxide nanoparticles on Al-MCM-41 as active catalyst in the microwave assisted selective oxidation of benzyl alcohol*, **16th International Zeolite Conference & 7th International Mesostructured Materials Symposium**, Presentación oral, 4-9 de Julio, 2010, Sorrento (Italia).
15. **A. M. Balu**, R. Luque, A. Pineda, C. González-Arellano, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Microwave-assisted heterogeneous catalysis using supported iron oxide nanoparticles*, **International Symposia on Advancing the Chemical Sciences (ISACS 3)**, Póster, 20-23 de Julio, 2010, Hong Kong (China).
16. **A. M. Balu**, A. Pineda, G. Ionita, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Supported Cu oxide nanoparticles on Al-MCM-41 as active catalysts in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol*, **14th**

International Conference on Physical Chemistry ROMPHYSCHEM-14,
Póster, 2-4 de Junio, 2010, Bucarest (Rumania).

17. A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol using low loaded supported iron oxide nanoparticles on Al-MCM-41*, **II Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia en la Universidad de Córdoba, NANO-UCO**, Póster, 14 de Enero, 2010, Córdoba (España).
18. **A. M. Balu**, *Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos básicos y su reactividad en la reacción de Knoevenagel asistida por microondas*, **I Congreso Científico de Investigadores en Formación**, Comunicación oral, 15 y 16 de Octubre, 2009, Córdoba (España).
19. **A. M. Balu**, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Activity of amino-functionalized mesoporous solid bases in the microwave-assisted Michael reactions*, **42nd IUPAC CONGRESS**, Póster, 2-7 de Agosto, 2009, Glasgow (Reino Unido).
20. R. Luque, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Actividad de materiales mesoporosos ácidos en la ciclación del citrónelal asistida por microondas*, **SECAT'09**, Póster, 29 de Junio-1 de Julio, 2009, Ciudad Real (España).
21. **A. M. Balu**, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Condensación de Knoevenagel asistida por microondas utilizando sólidos básicos*, **SECAT'09**, Póster, 29 de Junio-1 de Julio, 2009, Ciudad Real (España).
22. **A. M. Balu**, J. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Microwave-assisted efficient Michael reaction using amino functionalized mesoporous solid bases*, **The International Conference dedicated to the 50th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova**, Póster, 26-28 de Mayo, 2009, Kichinev (Moldavia).

VI.2. Otras publicaciones que no forman parte del cuerpo de la Tesis Doctoral

1. M. Catalina, J. Cot, **A. M. Balu**, J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, **Tailor-Made Biopolymers from Leather Waste Valorisation**, *Green Chem.*, 2012, *14*, 308.
2. A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, **High Alkylation Activities of Ball-Milled Synthesized Low-Load Supported Iron Oxide Nanoparticles on Mesoporous Aluminosilicates**, *Catal. Today*, 2012, DOI: 10.1016/j.cattod.2012.02.028.
3. J. C. Serrano-Ruiz, A. Pineda, **A. M. Balu**, R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, J. M. Ramos-Fernández, **Catalytic Transformations of Biomass-Derived Acids into Advanced Biofuels**, *Catal. Today*, 2012, DOI: 10.1016/j.cattod.2012.01.009.
4. **A. M. Balu**, B. Baruwati, E. Serrano, J. Cot, J. García-Martínez, R. S. Varma, R. Luque, **Magnetically Separable Nanocomposites with Photocatalytic Activity under Visible Light for the Selective Transformation of Biomass-Derived Platform-Molecules**, *Green Chem.* 2011, *13*, 2750.
5. A. Pineda, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, A. A. Romero, D. Carmona, F. Balas, J. Santamaria, R. Luque, **A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly**

- Active Nanoparticles Supported on Porous Materials**, *ChemSusChem*, 2011, 4, 1561.
6. F. Rajabi, **A. M. Balu**, F. Toreinia, R. Luque, **A Versatile Supported Cobalt(II) Complex for Heterogeneously Catalysed Processes: Conventional vs. Microwave Irradiation Protocols**, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 1051.
7. R. A. Aracon, H. R. Barros Jr, **A. M. Balu**, C. Vargas, R. Luque, **Valorisation of Corncob Residues to Functionalised Porous Carbonaceous Materials for Simultaneous Esterification/Transesterification of Waste Oils**, *Green Chem.*, 2011, 13, 3162.
8. N. Linares, E. Serrano, M. Rico, **A. M. Balu**, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, **Incorporation of Chemical Functionalities in the Framework of Mesoporous Silica**, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9024.
9. A. Lazarescu, S. Shova, J. Bartolome, P. Alonso, A. Arauzo, **A. M. Balu**, Y. A. Simonov, M. Gdaniec, C. Turta, G. Filoti, R. Luque, **Heteronuclear (Co-Ca, Co-Ba) 2,3-Pyridinedicarboxylate Complexes: Synthesis, Structure and Physico-Chemical Properties**, *Dalton Trans.*, 2011, 40, 463.
10. C. Vargas, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, C. González-Arellano, R. Luque, A. A. Romero, **Towards Greener and More Efficient C-C and C-Heteroatom Couplings: Present and Future**, *Current Organic Synthesis*, 2010, 7, 568.
11. C. González-Arellano, **A. M. Balu**, R. Luque, D. J. Macquarrie, **Catalytically Active Self-assembled Silica-Based Nanostructures Containing Supported Nanoparticles**, *Green Chem.*, 2010, 12, 1995.
12. M. D. Gracia, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Evidences of the In Situ Generation of Highly Active Lewis Acid Species on Zr-SBA-15**, *Appl. Catal. A*, 2009, 371, 85.
13. R. Luque, **A. M. Balu**, J. M. Campelo, C. González-Arellano, M. J. Gracia, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Tunable Shapes in Supported Metal Nanoparticles: from Nanoflowers to Nanocubes**, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, 117, 408.

VI.3. Capítulos de Libro

1. Rafael Luque, **Alina Mariana Balu**, Juan Manuel Campelo, María Dolores Gracia, Elia Losada, Antonio Pineda, Antonio Ángel Romero, Juan Carlos Serrano-Ruiz, **Catalytic Applications of Mesoporous Silica-Based Materials**, “*Catalysis*”, Editores: James J. Spivey, Mayank Gupta, Yi-Fan Han, 2012, RSC PUBLISHING, ISBN: 978-1-84973-477-6, DOI: 10.1039/9781849781849734776-00253.
2. Carolina Vargas, **Alina Mariana Balu**, Juan Manuel Campelo, María Dolores Gracia, Elia Losada, Rafael Luque, Antonio Pineda, Antonio Ángel Romero, **Microwave-Assisted Catalytic Asymmetric Transformations**, “*Focus on Catalysis Research: New Developments*”, Editores: Minjae Ghang y Bjørn Ramel, 2011, páginas 281-294, NOVA PUBLISHERS, ISBN: 978-1-62100-444-8.
3. **Alina Mariana Balu**, Antonio Pineda, Juan Manuel Campelo, Adela I. Carillo, Noemi Linares, Javier Garcia-Martínez, Elena Serrano, Rafael Luque, Antonio Ángel Romero, Vivek Srivastava, **Supported Pd nanoparticles: Methods and applications**, “*Paladium: Compounds, Production and Applications*”, Editor: Kenneth M. Brady, 2011, páginas 165-192, NOVA PUBLISHERS, ISBN: 978-1-1122-084-1.

VI.4. Participación en Proyectos de investigación

1. **P10-FQM-6711**, *Biomass valorisation via gasification and reforming processes*. Financiado por la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía, 2010-2014. Investigador principal: Dr. Rafael Luque.
2. **CTQ2011-28954-C02-02**, *Transformations of platform molecules to fuels and chemicals using heterogeneous catalysis*. Financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, 2011-2014. Investigador principal: Dr. Rafael Luque.
3. **AIB2010PT-00205**, *Materiales catalíticos de diseño para reacciones tandem redox/acoplamiento C-C y C-X más selectivas*. Financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, 01/01/2011-31/12/2012. Investigador principal: Dr. Rafael Luque.
4. **P09-FQM-4781**, *Catalizadores sólidos para procesos de síntesis orgánica en el contexto de la química verde (Química Sostenible)*. Financiado por la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía, 03/02/2010-02/02/2013. Investigador principal: Prof. José María Marinas Rubio.

5. **AT2009-0031**, *Heterogeneous catalysis using supported metal nanoparticles under microwave and continuous flow conditions*. Financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, 01/01/2009-31/12/2011. Investigador principal: Prof. Antonio Ángel Romero Reyes.
6. **CTQ2008-01330**, *Algunos procesos químicos, de vigente actualidad en química verde, catalizados de forma heterogénea*. Financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación, 01/01/2009-31/12/2011. Investigador principal: Prof. José María Marinas Rubio.

VI.5. Estancias en otros Centros de investigación

1. Septiembre-Noviembre de 2011 (duración: 12 semanas), **Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA)**, Institut National Polytechnique-Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (INP-ENSIACET), Université de Toulouse, Supervisada por Carlos Vaca-García, Toulouse, Francia.
2. Julio-Agosto de 2011 (duración: 5 semanas), **Christian Doppler Laboratory for Microwave Chemistry (CDLMC)**, Institut für Chemie Organische & Bioorganische Chemie, Karl-Franzens Universität, Supervisada por C. Oliver Kappe, Graz, Austria.
3. Junio-Julio de 2010 (duración: 2 semanas), **Instituto de Tecnología Química (ITQ)**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad Politécnica de Valencia (CSIC-UPV), Supervisada por Avelino Corma, Valencia, España.
4. Mayo-Junio de 2010 (duración: 3 semanas), **Christian Doppler Laboratory for Microwave Chemistry (CDLMC)**, Institut für Chemie Organische & Bioorganische Chemie, Karl-Franzens Universität, Supervisada por C. Oliver Kappe, Graz, Austria.

VI.6. Otras actividades

1. **Curso: Postgraduate Spanish-Moroccan Course on Organic Waste Recovery**, 13-16 de Diciembre, 2011, Córdoba, España (certificado de asistencia).
2. **Escuela de verano: 1st European Training Course on Biorefinery: “Biorefining: Principles and technologies**, 28 de Agosto-1 de Septiembre, 2011, Paris, Francia (certificado de participación y acreditación de 1 credito ECTS por la SEVAB-Escuela doctoral- Universidad de Toulouse).
3. **Participación en las Jornadas/Curso “DOCTORES PARA LA INNOVACIÓN”**, cuyo objetivo ha sido la preparación de la doctoranda para el futuro profesional después del doctorado e incrementar sus opciones de empleo, poniendo a su disposición ideas útiles para enfrentarse al mundo laboral, así como, ir sentando bases para poder tomar decisiones antes de finalizar, que le han permitido estar mejor preparada en este momento. 15-16 de Junio, 2011, Universidad de Córdoba, España (27 horas, certificado de participación).
4. **Asistencia a la Conferencia: 4th anual Biorefining for the Pulp and Paper Industry**, 24-26 de Mayo, 2011, Barcelona, España (certificado de asistencia).

5. **Coordinación de actividades** para celebrar en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Córdoba -2011- el Año Internacional de la Química (IYC2011), <http://www.uco.es/quimica2011>, Córdoba, España (certificado acreditativo).
6. **Organización de jornadas** (certificado de participación en la organización de la jornada NANOUCO III- Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces, 10-11 de Febrero de 2011, Córdoba).
7. **Curso de formación: “APROXIMACIÓN INTEGRAL A LAS ACTIVIDADES DEL PROFESOR UNIVERSITARIO”** 10-12 de Enero, 2011, Córdoba, (10 horas, certificado de asistencia y aprovechamiento).
8. **Colaboradora en la docencia de prácticas** en laboratorios de Química Orgánica durante el curso 2010-2011 para las siguientes asignaturas: *Fundamentos de Química Orgánica*, *Experimentación en Química Orgánica*, *Compuestos Orgánicos de Interés en Farmacia* y *Química Orgánica* (80 horas).
9. **Participación en las Terceras y Cuartas Jornadas de Introducción al Laboratorio Experimental de Química para Alumnos de Bachillerato**, en la impartición de prácticas “*La espiral luminosa: generación de luz mediante una reacción química*” y “*Ensayos sencillos con polímeros de uso cotidiano*”, durante los años 2010 y 2011 (30 horas, certificados de participación).
10. **Becaria del Curso de Postgrado “Determinación de Estructuras en Sólidos Reales: Técnica de Resonancia Magnético Nuclear”**, organizado por Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro de Investigaciones Científicas “Isla de la Cartuja”, 7-11 de septiembre de 2009, Sevilla (diploma).
11. **Escuela de Verano del SECAT’09**, organizada por el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Castilla la Mancha, 1-4 de julio de 2009, Ciudad Real (certificado de asistencia).
12. **Curso de 3 créditos ECTS: “Metrología en Química Fina”**, durante el curso académico 2008-2009 en la Universidad de Córdoba, IdEP-Instituto de Estudios de Postgrado, (sobresaliente).

VI.7. Indicios de calidad

Clave:	Artículo
Título:	Biomaterials Supported CdS Nanocrystals
Autores:	Alina M. Balu, Juan Manuel Campelo, Rafael Luque, Fatemeh Rajabi, Antonio A. Romero
Nombre de la revista: (Año, vol., pág.)	MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS (2010, <u>124</u> , 52-54)
Editorial:	Elsevier Science SA
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR):	✓ Si Base de datos SCI
Índice de impacto:	2,35
Categoría:	MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY
Lugar que ocupa la revista en la categoría:	43 de 222
Cuartil:	Primer cuartil (Q1)

Clave:	Artículo
Título:	Fe/Al Synergy in Fe₂O₃ Nanoparticles Supported on Porous Aluminosilicate Materials: Excelling Activities in Oxidation Reactions
Autores:	Alina M. Balu, Antonio Pineda, Kenta Yosida, Juan Manuel Campelo, Pratibha L. Gai, Rafael Luque, Antonio A. Romero
Nombre de la revista: (Año, vol., pág.)	CHEMICAL COMMUNICATIONS (2010, <u>46</u> , 7825-7827)
Editorial:	Royal Society of Chemistry
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR):	✓ Si Base de datos SCI
Índice de impacto:	5,79
Categoría:	CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY
Lugar que ocupa la revista en la categoría:	17 de 147
Cuartil:	Primer cuartil (Q1)

Clave:	Artículo
Título:	One-Step Microwave-Assisted Asymmetric Cyclisation/Hydrogenation of Citronellal to Menthols using Supported Nanoparticles on Mesoporous Materials
Autores:	Alina M. Balu, Juan Manuel Campelo, Rafael Luque,

	Antonio A. Romero
Nombre de la revista: (Año, vol., pág.)	ORGANIC & BIOMOLECULAR CHEMISTRY (2010, <u>8</u> , 2845-2849)
Editorial:	Royal Society of Chemistry
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR):	✓ Si Base de datos SCI
Índice de impacto:	3,45
Categoría:	CHEMISTRY, ORGANIC
Lugar que ocupa la revista en la categoría:	12 de 56
Cuartil:	Primer cuartil (Q1)

Clave:	Artículo
Título:	Insights into the Microwave-Assisted Preparation of Supported Iron Oxide Nanoparticles on Sylica-type Mesoporous Materials
Autores:	Alina M. Balu, Doris Dallinger, David Obermayer, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Daniel Carmona, Francisco Balas, Kenta Yoshida, Prathiba L. Gai, Carolina Vargas, C. Oliver Kappe, Rafael Luque
Nombre de la revista: (Año, vol., pág.)	GREEN CHEMISTRY (2012, <u>14</u> , 393-402)
Editorial:	Royal Society of Chemistry
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR):	✓ Si Base de datos SCI

Índice de impacto:	5,47
Categoría:	CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY
Lugar que ocupa la revista en la categoría:	19 de 147
Cuartil:	Primer cuartil (Q1)