



UNIVERSITY OF AMSTERDAM

UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Synthesis and Application of Nano-Structured Metal Catalysts

Durán Páchon, L.

Publication date
2008

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Durán Páchon, L. (2008). *Synthesis and Application of Nano-Structured Metal Catalysts*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam].

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Samenvatting

Nanowetenschap heeft zich ontwikkeld tot een belangrijke onderzoeksrichting, waarin doorlopend inspanning wordt verricht om processen van micro- tot nanoschaal te miniaturiseren. Op dit moment is het algemeen aanvaard dat de “bottom-up” aanpak de klassieke “top-down” benadering zou moeten vervangen. Deze strategische zet is gebruikelijk in de verschillende disciplines van de nanowetenschappen, die optica, elektronica, medicijnen en katalyse omvat. Deze laatste discipline heeft zeker een sleutelfunctie in de ontwikkeling van basischemicaliën, fijnchemicaliën en medicijnen uit grondstoffen. De huidige katalysatoren voor deze processen zijn meestal homogene organometaalcomplexen, die, in het algemeen, een arbeidsintensieve synthese vragen en die bovendien vaak gevoelig zijn voor lucht. Daarnaast is hun stabiliteit een belangrijk punt van zorg en is hun scheiding van het product vaak moeilijk en kostbaar. Een alternatief voor deze katalysatoren zou het gebruik van metaal-nanodeeltjes kunnen zijn. Het doel van dit onderzoek is nieuwe methoden te ontwikkelen voor de synthese van meer “atoom economische” en meer “selectieve” clusterkatalysatoren.

Hoofdstuk 1 begint met een algemene introductie op het gebied van nanodeeltjes, waaronder hun synthese, het stabiliseringsmechanisme en hun toepassing als katalysator in diverse reacties. Een overzicht van de literatuur op het gebied van overgangsmetaal-gekatalyseerde Ullmann en Hiyama koppeling, “klik” chemie en enantioselectieve hydrogenering is hierin ook opgenomen.

Hoofdstuk 2 betreft de toepassing van koper-nanodeeltjes als katalysator in de “klik” cycloadditie van azides met eindstandige alkynen voor de vorming van de overeenkomstige 1,4-digesubstitueerde 1,2,3-triazolen. Er is geen extra base of reducerend agens nodig. De producten werden met een goede opbrengst (80-99%) en met hoge selectiviteit geïsoleerd. De clusters zijn eenvoudig te maken, zijn stabiel en kunnen toegepast worden bij een grote verscheidenheid van azides en alkynen met functionele groepen. De vraag of koperclusters zelf de actieve katalysator zijn, of eerder een reservoir voor koperdeeltjes in de zogenaamde “cluster-gekatalyseerde kruiskoppeling” wordt ook besproken. We onderzochten de reactiekinetiek en de functie van koperclusters door middel van het vergelijken met verschillende andere koperkatalysatoren. De hoge activiteit van de metaalclusters in de

cycloadditie bracht ons op de gedachte dat de katalyse aan het oppervlak van de koperclusteroppervlak plaatsvindt. Het mechanisme is complex, maar er zijn aanwijzingen dat er een Cu(I)-alkyn intermediair bij betrokken is.

Door middel van het gebruik van twee metalen kan de clusterstructuur beïnvloed worden en kan de “katalysator atomeconomie” verbeterd worden. Dit was de gedachte achter het onderzoek in hoofdstuk 3. In dit hoofdstuk wordt beschreven hoe kern/schil metalen nanodeeltjes worden gesynthetiseerd door middel van nieuwe chemische/elektrochemische methoden. De nikkelkern wordt elektrochemisch bereid en daarna laten we een palladiumschil groeien door middel van chemische reductie. Het resultaat is gebruikt in de Hiyama kruiskoppelingsreactie. De Ni/Pd katalysator is toegepast op een reeks van jood- en broomaryl substraten, die met hoge opbrengst en selectiviteit worden omgezet. Bij gebruik van dezelfde hoeveelheid palladium is de activiteit van de Ni/Pd kern/schil clusters hoger dan de activiteit van zuivere Pd- of zuivere Ni-clusters of van een bimetalische legering van Ni/Pd. Dit duidt op een efficiënt gebruik van de Pd-oppervlakteatomen.

In hoofdstuk 4 presenteren we een electroreductief alternatief voor de Ullmann reactie die bij kamertemperatuur werkt. De Pd-clusters worden gevormd door middel van *in situ* elektrochemie. Het systeem geeft goede opbrengsten in de homokoppelingsreactie van jood- en broomaryl substraten. Er is alleen elektriciteit en water nodig om de reactiecyclus te sluiten en Pd(0) te genereren. Het kinetisch onderzoek bracht ons tot de gedachte dat er sprake is van een twee-elektron mechanisme inclusief een radikaalanion dat op het oppervlak van de Pd nanodeeltjes coördineert. Het voordeel van het gebruik van “ionaire vloeistoffen” als oplosmiddel en clusterstabilisator wordt ook beschreven. Het oplosmiddel is herbruikbaar in ten minste vijf opeenvolgende reactiecycli.

In hoofdstuk 5 wordt, naast het hoofdproject betreffende clusterchemie, de synthese van nieuwe materialen beschreven. We tonen een simpele en algemene methode om chirale moleculen in een nanoporeuze Pd-matrix te vangen. De kristalstructuur van het systeem is in detail bestudeerd. UV-zichtbaar en elektron foto-emissie spectroscopies door middel van tonen aan dat “doped” Pd en de “imprinted” Pd enantiomeren kunnen onderscheiden. . De katalytische toepassing van deze materialen in enantioselective hydrogeneringsreacties wordt ook beschreven.

Conclusie en vooruitblik

We hebben aangetoond dat metalen nanoclusters hoogst efficiënte katalysatoren zijn voor verschillende reacties, van homo- en kruiskoppelingsreacties tot de klik-chemie. Zij vertonen unieke katalytische eigenschappen, die totaal verschillend zijn van de traditionele homogene en heterogene katalysatoren. Dit is voornamelijk te danken aan het grote aantal van coördinatief onverzadigde oppervlakteatomen, die kunnen leiden tot een hoge katalytische activiteit via oppervlaktereacties. Bovendien presenteren wij nieuwe synthesesmethoden die eenvoudig, efficiënt en milieuvriendelijker zijn, en die de mogelijkheid geven hun structuur en samenstelling eenvoudig aan te passen.

Op dit moment is het ontwerp en gebruik van metaalnanodeeltjes behoorlijk ontwikkeld. Een breed scala van synthesesmethoden en materialen en moderne karakteriseringstechnieken zijn beschikbaar. Deze ontwikkelingen hebben in hoge mate bijgedragen aan de selectiviteit van door nanodeeltjes gekatalyseerde reacties. In de laatste jaren is er meer aandacht voor mechanistisch onderzoek naar de ware aard van clusterchemie. De opwerking en efficiënt hergebruik, zonder verlies van activiteit van de metaalclusters, blijft een uitdaging. De verdere bestudering van dit onderwerp verdient hoge prioriteit in het toekomstig onderzoek.

