



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.

Resumen

La nanociencia se ha convertido en una importante área de investigación gracias al esfuerzo continuado por miniaturizar hasta la nanoescala procesos que utilizan microsistemas. Para lograrlo es ampliamente admitido que el método “bottom-up” debe ahora substituir al clásico método “top-down”, una estrategia común a varias áreas de aplicación de la nanociencia incluyendo la óptica, la electrónica, la medicina y la catálisis. Esta última disciplina es ciertamente la más importante para el desarrollo de los productos químicos primarios, los refinados y los farmacológicos a partir de materias primas. Los catalizadores para estos procesos son generalmente complejos organometálicos homogéneos, que requieren una síntesis laboriosa y/o suelen ser sensibles al aire. Además su estabilidad es una cuestión importante y su separación de la mezcla del producto es a menudo difícil y costosa. Como alternativa, es posible catalizar estas reacciones con nanopartículas metálicas. El objetivo de esta tesis ha sido desarrollar nuevos métodos de síntesis de clusters, mejorando su selectividad y “economía de átomos”.

El capítulo 1 comienza con una introducción general al campo de las nanopartículas metálicas incluyendo métodos de síntesis, mecanismos de estabilización, y sus aplicaciones como catalizadores en diferentes reacciones. También se presenta un panorama general de la catálisis de las reacciones de acoplamiento de Ullmann y de Hiyama, y “click chemistry”.

El capítulo 2 describe la aplicación de nanoclusters de cobre como catalizadores en la cicloadición de azidas a alquinos terminales para dar los correspondientes 1,2,3-triazoles-1,4-disustituidos. No es necesario el uso adicional de un agente reductor y/o una base. Los productos se aíslan con buen rendimiento (80-99%) y alta selectividad. Los clusters son simples de preparar, estables y se pueden aplicar a una gran variedad de azidas y alquinos funcionalizados. También se analiza la cuestión de si los clusters de Cu son los auténticos catalizadores o si son meras fuentes de especies catalizadoras de Cu. Se examina la cinética de reacción y la función de los clusters de Cu, comparando su actividad con diferentes catalizadores de Cu. La superior actividad de los clusters de Cu en las reacciones de cicloadición nos condujo a plantear la posibilidad de que la catálisis ocurra en la superficie de los clusters. El mecanismo es complejo pero hay evidencias de que un intermedio [Cu¹-alquino] está implicado.

Controlando la estructura de los clusters al combinar dos metales se puede modificar su actividad catalítica y mejorar su "economía de átomos" como catalizadores. Ésta fue la motivación principal detrás del capítulo 3. En este capítulo nanoclusters metálicos con estructura "core/shell" son sintetizados con un novedoso método que combina química y electroquímica. El núcleo de Ni se prepara electroquímicamente y, después, la cubierta de paladio crece sobre los clusters de Ni mediante reducción química. Los clusters resultantes se usan como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado de Hiyama. El catalizador de Ni/Pd se aplica a una variedad de sustratos aromáticos iodados y bromados, dando altas conversiones y selectividad. Para la misma cantidad de paladio, la actividad de los clusters "core/shell" de Ni/Pd es más alta que la de los clusters de Pd puro o los clusters de Ni, y los clusters bimetalicos de Ni/Pd con estructura homogénea. Esto indica un uso eficiente de los átomos de paladio en la superficie.

En el capítulo 4 presentamos una alternativa, a temperatura ambiente y electro-reductora, a la reacción de Ullmann. El catalizador de clusters de Pd es preparado *in situ* electroquímicamente. El catalizador da buenas conversiones en la reacción de homocoplamiento de sustratos aromáticos iodados y bromados. Solamente son necesarias electricidad y agua para cerrar el ciclo catalítico y regenerar el Pd⁰. Los estudios cinéticos nos llevaron a proponer un mecanismo de dos-electrones que implica la formación de un anión radical que se coordina en la superficie de las nanopartículas de Pd. También se describen las ventajas del uso de líquidos iónicos como disolvente y estabilizador de los clusters. El disolvente es reutilizable para al menos cinco reacciones consecutivas.

En el capítulo 5, además del proyecto principal sobre catálisis con clusters, estudiamos la síntesis de nuevos materiales. Mostramos un método simple y general para atrapar moléculas quirales dentro de una matriz porosa de Pd. La estructura cristalina del sistema también se estudia detalladamente. Los experimentos con espectroscopía UV-visible y foto emisión de electrones demuestran que el Pd "dopado" y el Pd "impreso" pueden distinguir selectivamente entre los enantiómeros. Estos materiales son empleados como catalizadores en reacciones de hidrogenación asimétrica.

Conclusión y perspectiva futura

Hemos demostrado que los nanoclusters metálicos son catalizadores altamente eficaces para diversas reacciones, desde reacciones de homo-acoplamiento y acoplamiento cruzado a “click chemistry”. Exhiben características catalíticas únicas diferentes a las de los catalizadores homogéneos y heterogéneos tradicionales. Esto es principalmente debido al gran número de átomos coordinantes no saturados en la superficie, lo que conlleva una alta actividad catalítica mediante reacción de superficie. Además hemos presentado nuevos métodos que hacen su síntesis simple, eficiente y “verde” y con la posibilidad de modificar fácilmente su estructura y composición.

En este momento el diseño y las aplicaciones de las nanopartículas metálicas se hallan en un alto grado de desarrollo. Una gran variedad de métodos y materiales para la preparación de nanopartículas y modernas técnicas de caracterización se encuentran disponibles. Estos avances han mejorado considerablemente la selectividad de las reacciones catalizadas por nanopartículas. Además, existe una creciente atención hacia estudio mecanísticos que ayuden a comprender la verdadera naturaleza de la catálisis con clusters. El reciclaje y eficiente reutilización de los clusters, sin pérdida de actividad catalítica, permanece como desafío y debe ser tema de alta prioridad en la investigación futura.

