



**Preparación, caracterización y aplicación de aerogeles de
carbono nanocompuestos con metales como
catalizadores y electrocatalizadores de reacciones
orgánicas**

Laura Martín Sánchez

TESIS DOCTORAL

Programa de Doctorat en Química

Directores:

Dr. Adelina Vallribera Massó y Prof. Elies Molins Grau

Departament de Química

Facultat de Ciències

Universitat Autònoma de Barcelona

2012



**Preparación, caracterización y aplicación de aerogeles de
carbono nanocompuestos con metales como
catalizadores y electrocatalizadores de reacciones
orgánicas**

Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per:

Laura Martín Sánchez

Vist i plau:

Dr. Adelina Vallribera Massó

Professora Titular de Química Orgànica
(Universitat Autònoma de Barcelona)

Prof. Elies Molins Grau

Professor d'Investigació del CSIC
(Institut de Ciència de Materials de
Barcelona (ICMAB-CSIC))

Bellaterra, 16 de Maig de 2012

*Dedicada a toda mi familia y a Xavi,
especialmente a mi querida yaya Sole
a quien siempre llevaré en mi corazón...*

RESUMEN

Un aerogel es un material con propiedades únicas como material sólido. Posee muy baja densidad y es extremadamente poroso, lo que da lugar a que la mayoría de su volumen esté ocupado por aire. Dichas características hacen que tenga propiedades muy interesantes que varían según el tipo de aerogel, como son la baja conductividad térmica y elevada transparencia de los aerogeles de sílice o la elevada conductividad eléctrica de los aerogeles de carbono.

Esta tesis se basa en la preparación, caracterización y aplicación de aerogeles, concretamente de aerogeles de carbono nanocompuestos con metales, como catalizadores y electrocatalizadores de reacciones orgánicas específicas.

Los aerogeles de carbono presentan unas características muy favorables para su aplicación como catalizadores o electrocatalizadores como son una elevada área superficial, gracias a su estructura extremadamente porosa, un volumen de poros elevado y accesible, son inertes químicamente, no son tóxicos, no contaminan, presentan una gran estabilidad térmica y son conductores de la corriente eléctrica.

La presente tesis se divide en tres capítulos, el contenido de los cuales se describe brevemente a continuación.

En el **capítulo 1** se realiza una introducción a los aerogeles en general. En este capítulo se define qué es un aerogel, se indican las características más destacadas que poseen, se describe el proceso de obtención, los diferentes tipos de aerogeles, sus aplicaciones y los precedentes de nuestro grupo de investigación. Este capítulo representa el nexo común entre los dos capítulos posteriores ya que el material utilizado en ambos casos es el aerogel de carbono.

En el **capítulo 2** se describe la preparación, caracterización y aplicación de aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd, Ni o Eu como catalizadores recuperables y reutilizables de reacciones orgánicas tales como la reacción de Mizoroki-Heck, de Suzuki-Miyaura, de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo, de Sonogashira o la adición de Michael. En este capítulo cabe destacar la reacción de Suzuki-Miyaura que se ha realizado utilizando como único disolvente el agua y utilizando como catalizadores aerogeles de carbono con Pd o Ni. Además, se ha observado como los aerogeles de carbono con Ni presentan una actividad catalítica ligeramente superior a la de los aerogeles de carbono con Pd.

Por último, en el **capítulo 3** se describe la preparación, caracterización y aplicación de aerogeles de carbono con nanopartículas metálicas de Pd o Ni como electrocatalizadores (electrodo y catalizador al mismo tiempo) de reacciones de Mizoroki-Heck mediante la aplicación de un campo eléctrico, concretamente la aplicación de potencial constante, para llegar a alcanzar estados energéticos superiores al fundamental que puedan hacerlo más activo, con la idea de mejorar los resultados catalíticos obtenidos en el capítulo 2. Se ha realizado el diseño del sistema electrocatalítico para la aplicación del material. Se ha observado que los aerogeles de carbono con Ni como electrocatalizadores se muestran inertes en la reacción de Heck. Utilizando los aerogeles de carbono con Pd como electrocatalizadores se ha observado que la velocidad de reacción es mayor cuando se aplica un potencial positivo y es menor cuando es negativo, respecto a la situación de no aplicación de potencial (0.0 V), la cual es equivalente a las reacciones catalíticas descritas en el capítulo 2. Según los resultados observados, parece que en nuestras condiciones experimentales existen intermedios de reacción iónicos en el ciclo catalítico de la reacción de Heck, concretamente complejos catiónicos. Basándonos en dichos resultados observados y en los trabajos publicados en la bibliografía, se ha propuesto un mecanismo alternativo al mecanismo “estándar” de la reacción de Heck, para las reacciones de Heck electrocatalíticas con yoduros de arilo descritas en este capítulo, utilizando los aerogeles de carbono con Pd como electrocatalizadores.

ABSTRACT

An aerogel is a solid material with unique properties mainly derived from its low density and extremely porosity, which give rise to most of its volume being occupied by air. These characteristics make the aerogel presenting very interesting properties which vary depending on the type of aerogel, such as low thermal conductivity and high transparency of silica aerogels or high electrical conductivity of carbon aerogels.

This thesis is based on the preparation, characterization and application of aerogels, specifically metal nanocomposed carbon aerogels, as catalysts and electrocatalysts of specific organic reactions.

Carbon aerogels exhibit very favorable characteristics for its use as catalysts or electrocatalysts such as a high surface area due to its open porous structure. Also, they are chemically inert, nontoxic, non-polluting, present a high thermal stability and high electrical conductivity.

The present thesis is divided into three chapters, the contents of which are described below.

Chapter 1 is a general introduction to aerogels. It is defined what is an aerogel, showing the main characteristics they possess. It is described the process of obtaining different types of aerogels, their applications and also the precedents of our research groups. This chapter represents the common link between the two subsequent chapters since the material used in both cases is the carbon aerogel.

Chapter 2 describes the preparation, characterization and application of nanocomposed carbon aerogels with Pd, Ni or Eu as recoverable and reusable catalysts in organic reactions such as the Mizoroki-Heck reaction, the Suzuki-Miyaura reaction, the hydroxycarbonylation of aryl iodides, the Sonogashira reaction or the Michael addition. In this chapter it is remarkable the Suzuki-

Miyaura reaction, which was carried out using water as the unique solvent and using carbon aerogels as catalysts with Pd or Ni. Furthermore, it has been observed that the nickel nanocomposed carbon aerogels exhibit a slightly higher catalytic activity than that of the palladium nanocomposed carbon aerogels.

Finally, in **Chapter 3** it is described the preparation, characterization and application of carbon aerogels with Pd or Ni metallic nanoparticles as electrocatalysts (electrode and catalyst at the same time) of Mizoroki-Heck reactions by applying an electric field. In particular, the application of a constant potential to increase the catalyst to higher energy states that may make it more active, with the idea of improving the catalytic results obtained in Chapter 2. A electrocatalytic system was designed for this application. It was observed that nickel carbon aerogels appear as inert in the Heck reaction. Using palladium carbon aerogels as electrocatalysts it has been observed that the reaction rate is higher when a positive potential is applied and smaller when it is negative, with respect to the situation of any potential applied (0.0 V), which is equivalent to the catalytic reactions described in chapter 2. According to the results observed, ionic reaction intermediates exist in the catalytic cycle of the Heck reaction, concretely cationic complexes. Based on the observed results, and the works published in the literature, we propose an alternative mechanism to the "standard" mechanism of the Heck reaction, specifically for the electrocatalytic Heck reactions with aryl iodides described in this chapter, using palladium carbon aerogels as electrocatalysts.

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis doctoral se ha llevado a cabo en la Unitat de Química Orgànica del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona y el Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) bajo la co-dirección de la Dr. Adelina Vallribera Massó y el Prof. Elies Molins, a los cuales les tengo que agradecer que hayan aceptado dirigirme este trabajo, la confianza depositada en mi en todo momento, la dedicación que siempre me han ofrecido y los conocimientos transmitidos tanto a nivel científico como a nivel personal.

La presente tesis se ha podido desarrollar gracias a la concesión de una beca predoctoral de Formación de Personal Investigador (FPI) concedida por el Ministerio de Ciencia e Innovación asociada al proyecto CTQ2005-04968-C02-01. También tengo que agradecer a la Generalitat de Catalunya (proyecto SGR2009-203), al Ministerio de Ciencia e Innovación (proyecto CTQ2008-05409-C02-01/BQU) y al equipo Consolider Ingenio 2010 (CSD2007-00006) por la ayuda económica prestada.

Me gustaría agradecer muy especialmente a la Dr. Anna Roig y al Prof. Marcial Moreno-Mañas aunque ya no esté con nosotros, la confianza depositada en mi en mis inicios en el mundo de la investigación, así como la dedicación que siempre me ofrecieron a la hora de darme consejos para tirar adelante. Mi formación inicial como investigadora se la debo a ellos dos.

Quiero dar las gracias a la Dr. Sandra Martínez por la siempre ayuda prestada, participación e implicación en parte de esta tesis y al Dr. Cosmin L. Cotet por su ayuda prestada en los inicios de este trabajo.

Agradezco a los técnicos y servicios de análisis como el Servei de Ressonància Magnètica Nuclear, el Servei d'Anàlisi Química o el Servei de Microscòpia de la Universitat Autònoma de Barcelona y a Joan Esquiús y Xavier Campos del Servei de

Difracció de Raigs X, a Julio Fraile por la ayuda prestada con las medidas de BET y a la Dr. Judith Oró del Servei de Microscòpia electrònica per las imágenes de SEM del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).

Gracias a Raúl Solanas y a MATGAS por enseñarme y permitirme trabajar con fluidos supercríticos, ya que sin ellos no habría sido posible la realización de este trabajo.

Quiero agradecer muy especialmente a la Dr. Nieves Casañ y a todo el grupo de Estado Sólido del ICMAB, especialmente a Nina, Ana Milena y Javi por haberme prestado más que ayuda en el mundo de la electroquímica. Gracias Nieves por estar siempre tan cercana y dispuesta a resolverme todo tipo de dudas en el complicado mundo de la electroquímica.

Agradezco a todos mis compañeros del departamento de Cristalografía del ICMAB, Nerea, Joana, Elena, Ignasi, Martí y Oana por los buenos momentos y la siempre ayuda prestada a lo largo de estos años. Especialmente quiero agradecer a la Dr. Mónica Benito por su apoyo y conocimientos transmitidos a todos los niveles y por supuesto quiero también agradecer muy especialmente a la Dr. Judit Galcerà, mi amiga y compañera de tesis, por su apoyo incondicional y sus ánimos en los momentos difíciles de esta tesis y por todos los momentos buenos que hemos compartido.

Agradezco también a todos mis compañeros del laboratorio de la Unidad de Química Orgánica de la UAB por hacerme sentir como una más dentro del grupo y por toda la ayuda prestada en todo momento.

Un especial agradecimiento a todos mis amigos, compañeros y personal del ICMAB por toda la ayuda y el apoyo que me habeis dado y por hacerme sentir tan bien entre vosotros durante todo este tiempo.

Por supuesto quiero agradecer a toda mi familia y amigos por haber estado al lado mío en los momentos difíciles, sobre todo durante este último año, y por haberme prestado siempre todo su cariño y apoyo. Muy especialmente quiero agradecer a mi tía Sole su inmenso cariño transmitido y, aunque ya no estés entre nosotros, siempre te llevaremos en nuestros corazones.

A mi madre quiero agradecerle todo lo que soy porque sin sus ánimos, su apoyo incondicional y su alegría no hubiera podido llevar adelante esta tesis ni muchas de las cosas que he conseguido en mi vida. También quiero agradecerle a mi padre y mis hermanos todo el apoyo y afecto proporcionado.

Finalmente quiero agradecer a Xavi de la manera más amplia posible todo su cariño, apoyo y ánimos durante todo este tiempo, el cual no ha sido fácil, y el estar a mi lado siempre que te he necesitado de manera incondicional.

PUBLICACIONES

Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral han dado lugar a las siguientes publicaciones:

Nanosized metallic particles embedded in silica and carbon aerogels as catalysts in the Mizoroki-Heck coupling reaction.

Sandra Martínez, Adelina Vallribera, Cosmin L. Cotet, Mihaela Popovici, Laura Martín, Anna Roig, Marcial Moreno-Mañas, Elies Molins.

New Journal of Chemistry, **2005**, *29*, 1342-1345.

Europium-Containing Organic Gels and Organic and Carbon Aerogels. Preparation and Initial Applications in Catalysis.

Sandra Martínez, Laura Martín, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Anna Roig, Adelina Vallribera.

Monatshefte für Chemie, **2006**, *137*, 627-633.

Efficient hydroxycarbonylation of aryl iodides using recoverable and reusable carbon aerogels doped with palladium nanoparticles as catalyst.

Sandro Cacchi, Cosmin L. Cotet, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Antonella Goggiamani, Laura Martín, Sandra Martínez, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Francesco Petrucci, Anna Roig, Adelina Vallribera.

Tetrahedron, **2007**, *63*, 2519-2523.

Sonogashira Cross-Coupling Using Carbon Aerogel Doped with Palladium Nanoparticles, a Recoverable and Reusable Catalyst.

Roger Soler, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Laura Martín, Sandra Martínez, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Francesco Petrucci, Anna Roig, Rosa M. Sebastián, Adelina Vallribera.

Synthesis, **2007**, 3068-3072.

Publicaciones

Nickel and palladium nanocomposite carbon aerogels as recycable catalysts for Suzuki-Miyaura reactions under aerobic and phosphine-free conditions in water.

Laura Martín, Adelina Vallribera y Elies Molins.

La publicación se ha aceptado en la revista *Tetrahedron*.

Electrocatalytic Tuning and Enhancement of the Heck reaction using Pd(0) nanocomposite carbon aerogels.

Laura Martín, Adelina Vallribera y Elies Molins.

La publicación está en preparación.

ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y UNIDADES

ν (en IR)	Frecuencia
δ (en RMN)	Desplazamiento químico
ϕ	Diámetro
ρ	Densidad
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
BET	<i>Brunauer-Emmett-Teller</i>
BGP	Barra de grafito puro
c (a RMN)	Cuadruplete
CCl_4	Tetracloruro de carbono
CDCl_3	Cloroformo deuterado
CG	Cromatografía de gases
CH_2Cl_2	Diclorometano
CH_3CN	Acetonitrilo
^{13}C -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
d	Distancia interplanar
d (a RMN)	Doblete
DMF	Dimetilformamida
DMSO- d_6	Dimetilsulfóxido deuterado
E	Potencial
ED	<i>Electron Diffraction</i>
EDX	<i>Energy Dispersive X-ray</i>
fcc	<i>Face centered cubic</i>
Fm	Fórmula molecular
^1H -RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
I	Intensidad
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
j	Densidad de corriente
J (a RMN)	Constante de acoplamiento

m (a RMN)	Multiplete
mA	MiliAmperios
MLB	Mina de lápiz B
mmols	Milimoles
Mm	Masa molecular
Pd(0) _n	Agregación del Pd(0)
Pd(0)-CA	Aerogel de carbono nanocompuesto con Pd(0) (utilizado en <i>capítulo 3</i>)
P.f.	Punto de fusión
Pt(C)	Contra-electrodo de platino
PXRD	<i>Powder X-Ray Diffraction</i>
s (a RMN)	Singulete
sc	Supercrítico (fluido o secado supercrítico)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
s. n.	Sin nanocomponer
t (a RMN)	Triplete
TBABF ₄	Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
TMOS	Tetrametoxiortosilicato
u. a.	Unidades arbitrarias

ÍNDICE

RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	iii
AGRADECIMIENTOS.....	v
PUBLICACIONES.....	ix
ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y UNIDADES.....	xi
ÍNDICE.....	xiii
CAPÍTULO 1. Introducción a los aerogeles	
1. Definición y propiedades de los aerogeles.....	3
2. Proceso de obtención de los aerogeles.....	5
2.1. Métodos de secado del gel para la obtención del aerogel.....	7
2.1.1. Secado en condiciones supercríticas.....	7
2.1.1.1. Secado en condiciones supercríticas a alta temperatura.....	10
2.1.1.1. Secado en condiciones supercríticas a baja temperatura.....	10
2.1.2. Secado por liofilización.....	11
2.1.3. Secado a presión ambiental.....	12
3. Tipos de aerogeles.....	13
3.1. Aerogeles inorgánicos.....	13
3.2. Aerogeles híbridos orgánico-inorgánicos.....	14
3.3. Aerogeles orgánicos.....	15
3.4. Aerogeles de carbono.....	16
3.4.1. Aerogeles de carbono nanocompuestos con metal.....	17
4. Aplicaciones de los aerogeles.....	18
5. Precedentes del grupo de investigación.....	21

CAPÍTULO 2. Aerogeles de carbono con nanopartículas de Pd, Ni o Eu como catalizadores recuperables de reacciones orgánicas

1. Introducción y precedentes.....	25
1.1. Catálisis.....	25
1.2. Aerogeles de carbono nanocompuestos con metales como catalizadores recuperables.....	28
1.3. Reacciones orgánicas catalíticas.....	31
1.3.1. La reacción de Mizoroki-Heck.....	32
1.3.2. La reacción de Suzuki-Miyaura.....	40
1.3.3. La reacción de hidroxycarbonilación de haluros de arilo	49
1.3.4. La reacción de Sonogashira.....	51
1.3.5. La reacción de adición de Michael.....	57
2. Objetivos.....	63
3. Resultados y discusión.....	65
3.1. Aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como catalizadores.....	65
3.1.1. Preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel.....	66
3.1.1.1. Obtención del gel orgánico dopado con paladio o níquel..	67
3.1.1.2. Obtención del aerogel orgánico dopado con paladio o níquel.....	73
3.1.1.2. Obtención del aerogel de carbono nanocompuesto con paladio o níquel.....	78
3.1.2. Caracterización de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel.....	78
3.1.2.1. Caracterización del material con Pd (lotes nº 1 y 2) y del material sin nanocomponer.....	79
3.1.2.1.1. Densidad.....	80
3.1.2.1.2. Medidas de área superficial.....	85

3.1.2.1.3. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD) del material con Pd.....	89
3.1.2.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones (ED) del material con Pd.....	92
3.1.2.1.5. Análisis elemental del material con Pd.....	97
3.1.2.1.6. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD), microscopía TEM y difracción de electrones (ED) del material sin nanocomponer.....	98
3.1.2.2. Caracterización del material Carbono-Pd(OAc)₂ (11, 13, 14) y Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)	100
3.1.2.2.1. Densidad, área superficial y volumen de poros.	100
3.1.2.2.2. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD).....	102
3.1.2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED) y energía dispersiva de Rayos X (EDX).....	103
3.1.2.2.4. Análisis elemental.....	108
3.1.2.3. Caracterización del material Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2) , Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2) y Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)	108
3.1.2.3.1. Densidad, área superficial y volumen de poros.	109
3.1.2.3.2. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD).....	110
3.1.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED) y energía dispersiva de Rayos X (EDX).....	113
3.1.2.3.4. Análisis elemental.....	120
3.1.3. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como catalizadores de reacciones orgánicas.....	121
3.1.3.1. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como catalizadores de reacciones de Mizoroki-Heck.....	122

3.1.3.2. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como catalizadores de reacciones de Suzuki-Miyaura en agua.....	132
3.1.3.3. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio como catalizadores de reacciones de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo.....	153
3.1.3.3. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio como catalizadores de reacciones de Sonogashira.....	159
3.2. Aerogeles de carbono nanocompuestos con europio como catalizadores.....	164
3.2.1. Preparación de los geles y aerogeles orgánicos y de carbono nanocompuestos con europio.....	164
3.2.2. Caracterización de los geles y aerogeles orgánicos y de carbono nanocompuestos con europio.....	165
3.2.2.1. Densidad.....	166
3.2.2.2. Medidas de área superficial.....	168
3.2.2.3. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD).....	169
3.2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones (ED).....	172
3.2.2.5. Análisis elemental.....	173
3.2.3. Ensayo de los geles, aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono nanocompuestos con europio como catalizadores de reacciones de adición de Michael.....	174
4. Conclusiones.....	179
5. Descripción experimental.....	185
5.1. Técnicas experimentales y consideraciones generales.....	185
5.2. Preparación y caracterización de los aerogeles de carbono con paladio, níquel o europio y del material sin nanocomponer.....	188
5.2.1. Preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd, Ni o Eu.....	188

5.2.2. Preparación de aerogeles de carbono sin nanocomponer.....	190
5.2.3. Caracterización del material nanocompuesto con Pd, Ni o Eu y del material sin nanocomponer (s. n.).....	191
5.3. Ensayos catalíticos.....	196
5.3.1. Reacción de Mizoroki-Heck.....	196
5.3.1.1. Obtención del <i>trans</i> -cinamato de etilo.....	196
5.3.1.1.1. Aerogel de carbono con Pd como catalizador.....	196
5.3.1.1.2. Xerogel de carbono con Pd como catalizador.....	197
5.3.1.2. Obtención del <i>trans</i> -4-metoxicinamato de etilo. Aerogel de carbono con Pd como catalizador.....	197
5.3.1.3. Obtención del <i>trans</i> -4-acetilcinamato de etilo. Aerogel de carbono con Pd como catalizador.....	198
5.3.2. Reacción de Suzuki-Miyaura.....	199
5.3.2.1. Obtención del ácido bifenil-4-carboxílico.....	199
5.3.2.1.1. Ácido 4-yodobenzoico como yoduro de arilo.....	199
5.3.2.1.1.1. Aerogel de carbono con Pd como catalizador.....	199
5.3.2.1.1.2. Aerogel de carbono con Ni como catalizador.....	200
5.3.2.1.1.3. Sin catalizador.....	200
5.3.2.1.1.4. Xerogel de carbono con Pd como catalizador.....	200
5.3.2.1.1.5. Xerogel de carbono con Ni como catalizador.....	200
5.3.2.1.2. Ácido 4-bromobenzoico como yoduro de arilo. Aerogel de carbono con Pd como catalizador....	201
5.3.2.2. Obtención del ácido 4-metoxibifenil-4-carboxílico. Aerogel de carbono con Pd como catalizador.....	201
5.3.2.3. Obtención del ácido 4-trifluorometilbifenil-4-carboxílico. Aerogel de carbono con Pd como catalizador.....	202

5.3.2.4. Obtención del 4-metoxibifenil. Aerogel de carbono con Pd como catalizador.....	203
5.3.2.4.1. Yodobenceno como yoduro de arilo y ácido 4-metoxifenilborónico como ácido arilborónico	203
5.3.2.4.2. 4-Yodoanisol como yoduro de arilo y ácido 4-fenilborónico como ácido arilborónico.....	204
5.3.2.5. Obtención del 4-acetilbifenilo.....	204
5.3.2.5.1. Aerogel de carbono con Pd como catalizador.....	204
5.3.2.5.2. Aerogel de carbono con Ni como catalizador.....	205
5.3.3. Reacción de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo.....	205
5.3.4. Reacción de Sonogashira.....	205
5.3.5. Reacción de adición de Michael.....	206
CAPÍTULO 3. Aerogeles de carbono con nanopartículas metálicas de Pd o Ni como electrocatalizadores de la reacción de Mizoroki-Heck	
1. Introducción y precedentes.....	209
1.1. Electrocatálisis.....	209
1.2. Aerogeles de carbono nanocompuestos con metales como electrocatalizadores.....	213
1.3. La reacción de Mizoroki-Heck.....	214
1.4. Técnicas electroquímicas.....	217
1.4.1. Voltamperometría.....	217
1.4.1.1. Voltamperometría cíclica.....	218
1.4.2. Cronoamperometría.....	219
2. Objetivos.....	221
3. Resultados y discusión.....	223
3.1. Preparación de aerogeles de carbono con contacto eléctrico sin nanocomponer como electrodos.....	224
3.1.1. El contacto eléctrico.....	225

3.1.2. Pruebas preliminares para la obtención de aerogeles de carbono con contacto eléctrico sin nanocomponer como electrodos.....	227
3.1.2.2. Preparación de aerogeles-electrodos Carbono-(s. n.) (1)	227
3.1.2.3. Preparación de aerogeles-electrodos Carbono-(s. n.) (2)	229
3.2. Preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como electrocatalizadores.....	233
3.2.1. Obtención del gel orgánico dopado con metal (Pd/Ni) e incorporación de la barra de grafito.....	233
3.2.2. Obtención del aerogel orgánico dopado con metal (Pd/Ni) (barra de grafito incorporada).....	237
3.2.3. Obtención del aerogel de carbono nanocompuesto con metal (Pd/Ni) como electrocatalizador.....	239
3.3. Caracterización de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como electrocatalizadores.....	242
3.3.1. Caracterización con las técnicas habituales.....	242
3.3.1.1. Densidad, área superficial y volumen de poros.....	243
3.3.1.2. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD).....	244
3.3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED) y análisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX).....	244
3.3.1.4. Análisis elemental.....	246
3.3.2. Caracterización mediante voltamperometrías.....	246
3.3.2.1. Ventana de trabajo del electrolito y disolvente utilizados.	248
3.3.2.2. Gráficas de densidad de corriente (Carbono-Pd(OAc)₂ (13) vs. MLB).....	250
3.3.2.3. Voltamperometrías cíclicas del aerogel de carbono con metal (Pd/Ni).....	252
3.4. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel en reacciones de Mizoroki-Heck como electrocatalizadores.....	255
3.4.1. Diseño del sistema electrocatalítico.....	255

3.4.1.1. Celda.....	256
3.4.1.2. Electroodos.....	258
3.4.1.2.1. Validación del hilo de Pt como pseudo-referencia.....	260
3.4.2. Voltamperometrías cíclicas de los productos de partida a utilizar en la reacción de Heck.....	262
3.4.3. Ensayos electrocatalíticos en reacciones de Mizoroki-Heck.....	263
3.4.3.1. Serie de potenciales.....	266
3.4.3.2. Uso del electrolito.....	270
3.4.3.3. Deposición del Pd y reutilización del Pd(0)-CA.....	271
3.4.3.4. Métodos de recuperación del Pd depositado.....	277
3.4.3.5. Medidas de TEM, ED y PXRD del Pd(0)-CA reciclado utilizando diferentes métodos de recuperación del Pd.....	280
3.4.3.6. Electrocatalizadores de Pd(0)-CA con barra de grafito puro (BGP) como contacto eléctrico.....	284
3.4.3.7. Ensayos electrocatalíticos con diferentes haluros de arilo	285
3.4.3.8. Medidas Cronoamperométricas (I vs. t).....	289
3.4.3.8.1. Información extraída de las medidas cronoamperométricas utilizando la reacción en estudio.....	289
3.4.3.8.2. Diferentes tipos de medidas cronoamperométricas utilizando la reacción en estudio.....	295
3.4.3.8.3. Medidas cronoamperométricas utilizando diferentes haluros de arilo.....	302
3.4.3.9. Ensayos electrocatalíticos con corriente alterna.....	305
3.4.3.10. Mecanismos propuestos para la reacción de Heck electrocatalítica.....	309
4. Conclusiones.....	323

5. Descripción experimental.....	331
5.1. Técnicas experimentales y consideraciones generales.....	331
5.2. Preparación y caracterización (con técnicas habituales) de los aerogeles de carbono con paladio o níquel como electrocatalizadores...	334
5.2.1. Preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como electrocatalizadores.....	334
5.2.2. Preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como catalizadores.....	336
5.2.3. Contactos eléctricos.....	336
5.2.4. Caracterización de los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni utilizados como electrocatalizadores	337
5.2.5. Caracterización de los aerogeles Carbono-Pd(OAc)₂ (12) y Carbono-Pd(OAc)₂ (14) después de ser reutilizados como electrocatalizadores durante 9 y 2 ciclos respectivamente en la reacción de Mizoroki-Heck.....	338
5.3. Medidas voltamperométricas.....	338
5.3.1. Ventana de trabajo del electrolito y disolvente utilizados.....	339
5.3.2. Densidad de corriente	339
5.3.3. Voltamperometrías cíclicas del aerogel de carbono con metal (Pd/Ni).....	339
5.3.4. Validación del Pt como electrodo de pseudo-referencia.....	340
5.3.5. Voltamperometrías cíclicas de los compuestos orgánicos utilizados en la reacción de Heck.....	340
5.4. Ensayos catalíticos y electrocatalíticos.....	341
5.4.1. Ensayos catalíticos con aerogeles de carbono con Pd. Obtención del <i>trans</i> -cinamato de etilo.....	341
5.4.2. Ensayos electrocatalíticos con aerogeles de carbono con Pd o Ni. Obtención del <i>trans</i> -cinamato de etilo.....	342

5.4.3. Ensayos electrocatalíticos con aerogeles de carbono con Pd.	
Obtención del <i>trans</i> -4-metoxicinamato de etilo.....	343
5.4.4. Ensayos electrocatalíticos con aerogeles de carbono con Pd.	
Obtención del <i>trans</i> -4-acetilcinamato de etilo.....	344
5.4.5. Métodos de recuperación del Pd depositado.....	345
ANEXO	347

CAPÍTULO 1

Introducción a los aerogeles

INTRODUCCIÓN A LOS AEROGEL

1. Definición y propiedades de los aerogeles

Un **aerogel** es un material muy ligero y extremadamente poroso en el que aproximadamente el 95% de su volumen es ocupado por aire. Dicha característica lo hace poseedor de unas propiedades únicas como material sólido, las cuales hacen que tenga numerosas aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas.¹ En la **Figura 1** se muestra el aspecto de un aerogel, en este caso de sílice, el cual tiene como característica a destacar su elevada transparencia.



Figura 1. Aspecto físico de un aerogel de sílice.

Los primeros aerogeles fueron sintetizados a principios de los años 30 por Kistler² el cual intercambió el agua del gel por alcohol y consiguió el secado del gel húmedo en condiciones supercríticas del disolvente al reemplazarlo por aire. Se denominan **aerogeles** a los materiales en los que se mantiene su estructura porosa después de haber sustituido el líquido de los poros del gel húmedo por aire. Normalmente la estructura porosa se consigue mantener realizando el secado del gel húmedo en condiciones supercríticas del disolvente, es decir condiciones en

¹ Artículos de revisión sobre aerogeles: (a) Gesser, H. D.; Goswami, P. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 765. (b) Fricke, J.; Tillotson, T. *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 212. (c) Hüsing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22. (d) Pajonk, G. M. *Catalysis Today* **1997**, *35*, 319. (e) Hrubesh, L. W. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *225*, 335. (f) Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243. (g) Akimov, Y. K. *Instruments and Experimental Techniques* **2003**, *46*, 287. (h) Randall, J. P.; Meador, M. A. B.; Jana, S. C. *App. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 613. (i) Biener, J.; Stadermann, M.; Suss, M.; Worsley, M. A.; Biener, M. M.; Rose, K. A.; Baumann, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 656.

² (a) Kistler, S. S. *Nature* **1931**, *127*, 741. (b) Kistler, S. S. *J. Phys. Chem.* **1932**, *36*, 52.

que el disolvente pasa a ser un fluido supercrítico. No obstante, se han ensayado otras posibilidades para conseguir mantener la estructura porosa sin el uso de fluidos supercríticos como es el secado del gel por liofilización o a presión ambiental después de modificar la estructura del gel o utilizando líquidos iónicos, como se describirá posteriormente.

Existen cuatro grupos principales de aerogeles que se describirán más adelante, inorgánicos, híbridos orgánico-inorgánicos, orgánicos y de carbono. Respecto a las **características** que poseen los aerogeles, en la **Tabla 1** se indican las más destacadas y comunes en los diferentes tipos de aerogeles.

Tabla 1. Características más destacadas y comunes en los diferentes tipos de aerogeles.

CARACTERÍSTICA	VALOR
Densidad	0.003-0.9 g cm ⁻³
Área superficial interna	300-1500 m ² g ⁻¹
Diámetro de poro	< 2 a 200 nm
Diámetro de partículas primarias	2-30 nm

Según se puede observar en la **Tabla 1** los aerogeles presentan una baja densidad (desde tres veces la densidad del aire hasta 0.9 g cm⁻³) y una elevada y accesible área superficial interna debido a su estructura altamente porosa. El diámetro de poros va desde < 2 hasta 200 nm, lo que significa que existen los tres tipos de tamaños de poro, microporos (mayoritarios en aerogeles de carbono), mesoporos y macroporos. Según la IUPAC, microporo: < 2 nm, mesoporo: de 2-50 nm y macroporo: > 50 nm. Además, tienen una estructura de poros no ordenada y con un diámetro de partícula de 2 a 30 nm. A continuación, en la **Figura 2** se muestra una representación esquemática de la estructura de un aerogel.

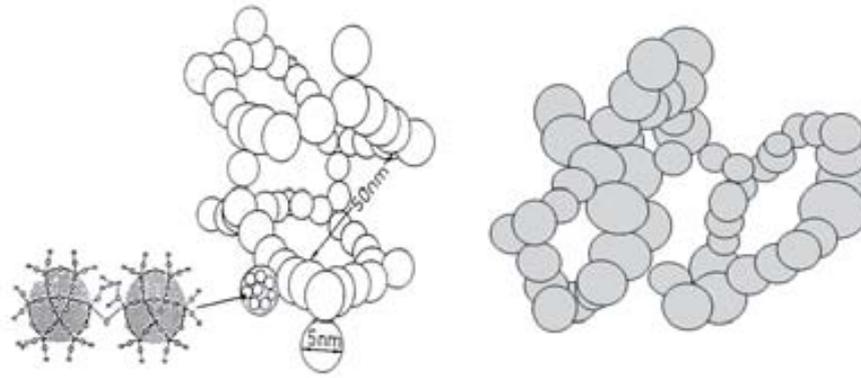


Figura 2. Representación esquemática de la estructura de un aerogel.

Como propiedades particulares de algunos tipos de aerogeles cabe destacar la baja conductividad térmica de los aerogeles de sílice (aproximadamente 0.02 W/mK (20 °C)). Como ejemplo ilustrativo podemos decir que un monolito de aerogel de sílice de 2 cm de grosor proporciona el mismo aislamiento que 30 plafones de vidrio. Por otro lado, cabe mencionar la notable conductividad eléctrica de los aerogeles de carbono (25-100 S cm⁻¹).

2. Proceso de obtención de los aerogeles

Los aerogeles se obtienen mediante un proceso de dos etapas (**Figura 3**). La primera etapa es la obtención de un gel húmedo por el proceso sol-gel. En la solución inicial se producen reacciones de hidrólisis y de polimerización de los diferentes precursores, formándose un *sol*, constituido por partículas coloidales de diámetros del orden de 1 a 1000 nm dispersas en un líquido. Si las reacciones de hidrólisis y polimerización continúan, se producirá la gelificación, dando lugar al denominado *gel húmedo*. El *gel húmedo* es un sólido esponjoso constituido por una red tridimensional donde sus poros han sido ocupados por una sustancia la cual normalmente es un líquido. Esta primera etapa depende de varios parámetros, los cuales influenciarán las características del material obtenido. Estos parámetros son la naturaleza y concentración del precursor y del disolvente, la concentración de agua, la temperatura y la presencia de un catalizador, ya sea ácido o básico.

La segunda etapa es la obtención del *aerogel*, mediante el secado del gel o evacuación del disolvente en condiciones supercríticas. Este es el paso clave para obtener un aerogel, ya que este paso implica la sustitución del disolvente del gel por aire, manteniendo la estructura porosa del gel. Cuando el secado se realiza por simple evaporación del disolvente se produce el colapso de los poros y se obtiene un material con una porosidad muy inferior a la del aerogel el cual se denomina *xerogel*. Este material en muchos casos no se puede obtener en forma monolítica.

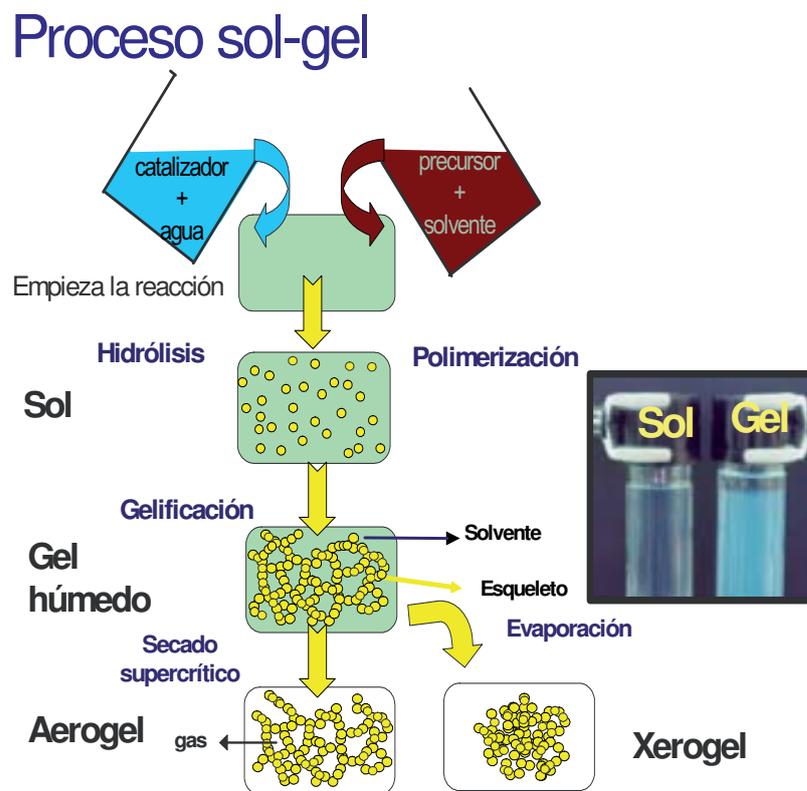


Figura 3. Proceso de obtención de los aerogeles.

2.1. Métodos de secado del gel para la obtención del aerogel

Como se ha mencionado anteriormente, el mantenimiento de la estructura porosa normalmente se consigue realizando el secado del gel húmedo en condiciones supercríticas del disolvente, pero existen otras posibilidades para conseguir mantener la estructura porosa sin el uso de fluidos supercríticos como es el secado del gel por congelación o a presión ambiental. A continuación se realizará una descripción más detallada de cada tipo de secado.

2.1.1. Secado en condiciones supercríticas

La técnica tradicional de secado del gel es el secado en condiciones supercríticas. Esta técnica se basa en llevar al disolvente por encima de su estado crítico de presión y temperatura y de esta manera, poco a poco, el líquido se va expandiendo hasta que se transforma en un fluido supercrítico. La clave de este proceso es mantener una sola fase en todo momento.

En la **Figura 4** se muestra el diagrama de fases donde se representa el proceso de secado del disolvente por evaporación (recorrido del 1 al 5 color rojo) y en condiciones supercríticas (recorrido del 1 al 5 color azul).

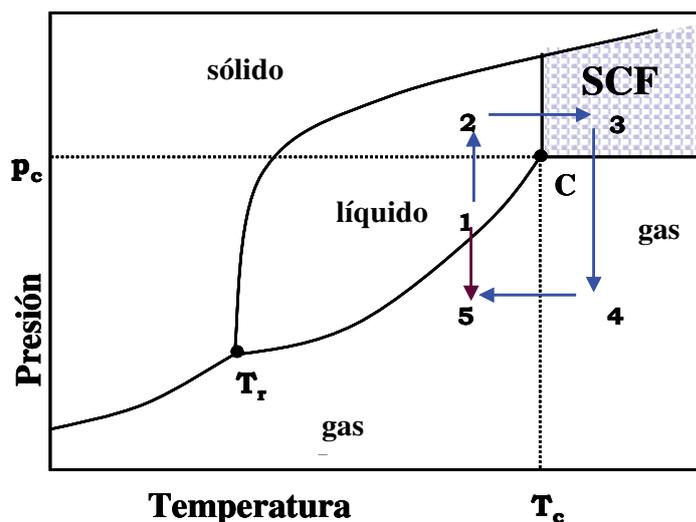


Figura 4. Diagrama de fases donde se representa el proceso de secado. C es el punto crítico y T_r representa el punto triple. El camino de color rojo representa el secado por evaporación y el camino de color azul representa el secado en condiciones supercríticas.

El hecho de que el secado se tenga que realizar mediante condiciones supercríticas y que no sea factible mediante evaporación del disolvente, se debe a que si el secado se realiza por evaporación (recorrido del 1 al 5 color rojo, **Figura 4**) tenemos dos fases (fase líquida y fase vapor) lo que genera una interfase líquido-vapor en el interior del poro. En esta interfase, la presencia de las tensiones superficiales del líquido hacen que aparezca un menisco en el poro del gel (**Figura 5**), lo que provoca una enorme presión capilar en los poros y lleva al colapso de la estructura, dando como resultado una disminución de la porosidad de la estructura y, por tanto, un aumento de la densidad. Como se ha mencionado anteriormente, el material que se obtiene realizando el secado por evaporación se denomina *xerogel*. En cambio, si el secado del disolvente se realiza a través del estado supercrítico (recorrido del 1 al 5 color azul, **Figura 4**), el disolvente poco a poco se va expandiendo hasta que finalmente se transforma en un fluido supercrítico (de 1 a 3). Una vez hecho el secado en condiciones supercríticas (**SCF**), el sistema se despresuriza lentamente hasta llegar a presión atmosférica (de 3 a 4) y finalmente se enfría hasta temperatura ambiente (de 4 a 5). En todo momento sólo existe una fase y, por tanto, no aparece ninguna interfase que provoque la aparición del menisco como resultado de la tensión superficial que presenta el líquido. Así pues, no hay ninguna presión que haga que el poro colapse, manteniendo la estructura porosa.

Interfase líquido-vapor

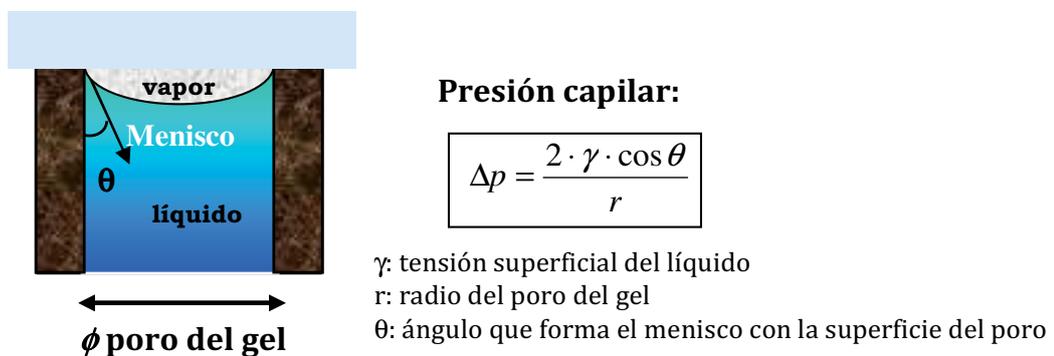


Figura 5. Representación del menisco que aparece en la interfase líquido-vapor.

Como se puede observar en el diagrama de fases de la **Figura 4**, un fluido supercrítico (**SCF**) existe por encima de la temperatura crítica (**T_c**) y presión crítica (**P_c**). En el punto crítico **C**, acaba la curva de presión de vapor (equilibrio líquido-vapor) y ambas fases se hacen indistinguibles. Los fluidos supercríticos presentan propiedades intermedias entre las propiedades de los líquidos y de los gases como por ejemplo, tienen una densidad más grande que un gas pero más pequeña que un líquido, es decir, como un “gas denso”. Tienen propiedades de transporte próximas a los gases como son la baja viscosidad, la elevada difusividad y la muy baja tensión superficial, pero poderes de solvatación similares a los líquidos.

Las condiciones en que se obtiene un fluido supercrítico varían según la sustancia. En la **Tabla 2** se muestran los parámetros críticos de algunos disolventes normalmente utilizados como fluidos supercríticos.

Tabla 2. Parámetros críticos de algunos disolventes.

Disolvente	P _c (atm)	T _c (°C)
CO ₂	70	31
Metanol	77	240
Etanol	62	243
Acetona	46	235
H ₂ O	216	374

De la técnica de secado mediante fluidos supercríticos, existen dos variantes: **secado a alta temperatura** y **secado a baja temperatura**. A continuación se describen con más detalle.

2.1.1.1. Secado en condiciones supercríticas a alta temperatura

Este secado tiene lugar cuando el disolvente utilizado es de tipo orgánico como el metanol, el etanol o la acetona y, según se ha indicado en la **Tabla 2**, estos disolventes necesitan temperaturas muy elevadas para alcanzar las condiciones supercríticas.

La utilización de elevadas temperaturas puede dar lugar a una reorganización de la estructura del gel como por ejemplo en los aerogeles de sílice, donde puede ocurrir la conversión de los grupos Si-OH de la superficie a Si-OR, dando lugar a materiales más hidrofóbicos. Además, con este tipo de secado se obtienen aerogeles con menor área superficial específica, una distribución de diámetro de poro más reducida y una estructura más tensionada.³ Por otro lado, las elevadas temperaturas pueden provocar la degradación de los grupos orgánicos que poseen los aerogeles orgánicos o los aerogeles híbridos orgánico-inorgánicos.⁴

A parte de los posibles inconvenientes a nivel estructural también existen riesgos por utilizar elevadas temperaturas ya que los disolventes orgánicos son altamente inflamables.

2.1.1.2. Secado en condiciones supercríticas a baja temperatura

Este procedimiento tiene lugar cuando el disolvente utilizado en el proceso de secado es **CO₂**.⁵ De los diferentes fluidos supercríticos que se muestran en la **Tabla 2**, el CO₂ es el más común porque es barato, fácil de conseguir, incombustible, inocuo y tiene parámetros críticos accesibles. Por todas estas razones el secado a baja temperatura es una muy buena alternativa al secado a alta temperatura. A pesar de todas las ventajas mencionadas, el CO₂ presenta el inconveniente de tener que hacer un previo intercambio del disolvente presente en el gel por CO₂ líquido antes de llevar a cabo el secado. El tiempo que se necesita para realizar el intercambio completo es determinado por la difusión del CO₂ en el interior del gel y, por tanto dependerá de las dimensiones del gel. Otro requerimiento es la

³ Hüsing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.

⁴ Martín, L.; Ossó, J. O.; Ricart, S.; Roig, A.; Garcia, O.; Sastre, R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 207.

⁵ van Bommel, M. J.; de Haan, A. B. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *186*, 78.

miscibilidad del disolvente con el CO₂ líquido. Si no son miscibles, previamente hace falta realizar otro cambio de disolvente por uno que sea miscible con el CO₂ líquido.³

Con el secado a baja temperatura prácticamente no se observan cambios estructurales en el aerogel obtenido y, por tanto, los aerogeles obtenidos son más hidrofílicos.

El secado en condiciones supercríticas es el más utilizado para la obtención de aerogeles. Sin embargo se han ensayado otras estrategias para conseguir mantener la estructura porosa sin el uso de fluidos supercríticos, a causa del coste económico que implica dicho proceso.

2.1.2. Secado por liofilización

El secado por liofilización se presenta como otra posibilidad para evitar la interfase líquido-vapor. La técnica se basa en congelar el líquido contenido en los poros y después sublimarlo al vacío. El material obtenido bajo estas condiciones se denomina *criogel*.

Esta técnica requiere tiempos de envejecimiento más largos para estabilizar la estructura del gel, el disolvente normalmente tiene que ser intercambiado por otro con un coeficiente de expansión bajo y es necesaria la adición de sales para disminuir la temperatura de congelación. Otra inconveniente es que la red tridimensional del gel puede ser destruida por cristalización del disolvente en los poros del gel y por tanto los criogeles sólo se obtienen como polvo y no como monolito. A pesar de dichos inconvenientes, en nuestro grupo de investigación se han conseguido preparar criogeles de sílice en forma monolítica y sin la necesidad de realizar intercambio de disolventes.⁶

⁶ Pons, A.; Casas, Ll.; Estop, E.; Molins, E.; Harris, K. D. M.; Xu, M. J. *Non-Cryst. Solids* **2012**, 358, 461.

2.1.3. Secado a presión ambiental

El secado a presión ambiental es el más interesante para suprimir el secado en condiciones supercríticas. Para secar en condiciones de presión ambiental es necesario previamente reforzar la estructura del gel para evitar su colapso una vez se intercambie el disolvente por aire. A continuación se describen varios ejemplos encontrados en la bibliografía. En 1992, Smith y colaboradores⁷ describieron la primera síntesis de aerogeles de sílice secados a presión ambiental. Principalmente su procedimiento se basó en una serie de intercambios de disolvente y en una modificación de la superficie interna del gel. La mezcla de agua/alcohol contenida en los poros del gel se intercambió por agua y los grupos de Si-OH de la superficie se sililaron con clorotrimetilsilano. De esta manera, la reactividad de la superficie del gel queda minimizada e hidrofóbica, lo que significa que durante la contracción que se crea mientras se evapora el líquido, se evita la formación de nuevos puentes oxo Si-O-Si y se puede recuperar la estructura original del gel una vez superadas dichas tensiones. Einarsrud y colaboradores también obtuvieron resultados similares pero con una estrategia diferente.⁸ Aumentaron drásticamente la resistencia y la rigidez de la estructura del gel envejeciendo el gel húmedo en soluciones de tetralcoxisilanos en alcohol acuoso y así fueron capaces de mantener la estructura porosa durante todo el secado a presión ambiental.

Otra estrategia utilizada para la obtención de aerogeles a presión ambiental es la de utilizar líquidos iónicos como disolventes. Dai y colaboradores describieron que utilizando líquidos iónicos como disolventes conseguían que las reacciones de hidrólisis y condensación fueran completas y que se obtuvieran geles muy estables que mantenían bastante bien la estructura porosa del gel después de eliminar el líquido iónico a reflujo de acetonitrilo.⁹ El hecho de que los líquidos iónicos posean una presión de vapor despreciable permite un mayor tiempo de envejecimiento y su elevada fuerza iónica da lugar a un aumento en la velocidad de agregación de las partículas. Otra estrategia realizada mediante secado a presión ambiental es la

⁷ Smith, D. M.; Deshpande, R.; Brinker, C. J. "Better Ceramics Through Chemistry V". *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 567.

⁸ Haereid, S.; Einarsrud, M.-A.; Scherer, G. W. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1994**, 3, 199.

⁹ Dai, S.; Ju, H. Y.; Gao, H. J.; Lin, J. S. Pennycook, S. J.; Barnes, C. E. *Chem. Commun.* **2000**, 243.

descrita por Leventis y colaboradores,¹⁰ en la cual obtuvieron aerogeles de sílice compuestos con polímeros utilizando pentano como disolvente.

Como ejemplo a destacar existe el proceso patentado por la empresa **Cabot Corporation**, que ha sido la primera compañía en desarrollar un proceso económicamente viable para la comercialización del aerogel eliminando el secado supercrítico, en este caso para obtener aerogeles de sílice. El proceso se basa en la adición al *hidrogel* (gel con agua como disolvente) de un agente sililante el cual transforma la superficie del gel en hidrofóbica y de esta manera consiguen secar el gel a presión ambiental, sin necesidad de utilizar condiciones supercríticas. *Nanogel* es el nombre comercial del aerogel obtenido mediante este proceso.¹¹

3. Tipos de aerogeles

Según cual sea la composición y microestructura del aerogel, este se puede clasificar en diferentes tipos: aerogeles **inorgánicos**, **híbridos orgánico-inorgánicos**, **orgánicos** y **de carbono**.

La descripción de los aerogeles de carbono se realizará de manera más detallada ya que es el tipo de aerogel en que se centra la presente tesis doctoral.

3.1. Aerogeles inorgánicos

Los aerogeles inorgánicos presentan una estructura basada en óxidos metálicos o semimetálicos. En la bibliografía¹² se menciona que se han obtenido aerogeles de dióxido de titanio, de zirconio, de alúmina, etc. pero, en cambio, son los **aerogeles de sílice** (basados en dióxido de silicio) los que han sido más extensamente estudiados hasta la actualidad. Este hecho se debe a las características de su

¹⁰ Leventis, N.; Palczer, A.; McCorkle, L.; Zhang, G.; Sotiriou-Leventis, C. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2005**, *35*, 99.

¹¹ www.nanogel.com

¹² Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243.

estructura y a su reactividad. El dióxido de silicio es el único que presenta un 50% de carácter covalente, en cambio, los otros óxidos, tienen un enlace con más carácter iónico. Gracias al carácter covalente del dióxido de silicio, el ángulo de enlace Si-O-Si es más flexible, dando lugar a cadenas continuas de siloxano. En los demás óxidos mencionados, debido a que poseen un carácter más iónico, el ángulo de enlace es más rígido, dando lugar a un enlace entre partículas coloidales densas y grandes que dificultan el proceso de gelificación. Por otro lado, los alcóxidos de Ti, Zr o Al son mucho más reactivos frente al agua que el alcóxido de silicio, lo que provoca la formación de precipitados en lugar de geles. En la **Figura 6** se muestra un aerogel de sílice donde se utilizó como precursor el tetrametoxiortosilicato (TMOS).



Figura 6. Aerogel de sílice utilizando como precursor el tetrametoxiortosilicato (TMOS).

3.2. Aerogeles híbridos orgánico-inorgánicos

Los aerogeles híbridos orgánico-inorgánicos¹³ tienen una estructura basada en un óxido metálico o semimetálico combinado con moléculas orgánicas. Los más estudiados han sido los **aerogeles de sílice modificados orgánicamente**. Estos aerogeles se obtienen mediante la cogelificación de un alcóxido de silicio con un organosilano (el que aporta el grupo orgánico). La ventaja de este tipo de aerogeles es que las características estructurales del gel no se ven alteradas de manera importante y en cambio se amplía el rango de propiedades de los aerogeles, como por ejemplo se puede aumentar la hidrofobicidad y la elasticidad del aerogel.¹⁴ A continuación, en la **Figura 7**, se muestra un aerogel de sílice modificado orgánicamente donde se utilizaron como precursores el TMOS y el metil-

¹³ Hüsing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.

¹⁴ Martín, L.; Ossó, J. O.; Ricart, S.; Roig, A.; Garcia, O.; Sastre, R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 207.

trimetoxisilano y una gota de agua encima de un aerogel hidrofóbico preparado con los mismos precursores.



Figura 7. a) Aerogel de sílice modificado orgánicamente utilizando como precursores el TMOS y el metiltrimetoxisilano (1:1). b) Gota de agua sobre un aerogel de sílice modificado orgánicamente (hidrofóbico) también utilizando como precursores el TMOS y el metiltrimetoxisilano (1:1).

3.3. Aerogeles orgánicos

Los aerogeles orgánicos fueron preparados por primera vez por Pekala y colaboradores a finales de los 80.¹⁵ Los aerogeles orgánicos presentan una estructura basada en polímeros orgánicos resultantes de la polimerización de monómeros orgánicos multifuncionales. Los más estudiados han sido los aerogeles RF, que se obtienen por la policondensación del resorcinol con el formaldehído, y los aerogeles MF que se obtienen por policondensación de la melamina con el formaldehído. Otro tipo de aerogeles orgánicos descritos por Baumann¹⁹ son los obtenidos por la policondensación de derivados del resorcinol, como el ácido 2,4-dihidroxibenzoico, y el formaldehído, muy importantes para la síntesis de aerogeles orgánicos nanocompuestos con metales. A continuación, en la **Figura 8**, se muestra un aerogel orgánico obtenido por policondensación del ácido 2,4-dihidroxibenzoico y el formaldehído.

¹⁵ (a) Pekala, R. W. US Patent 4873218, **1989**. (b) Pekala, R. W. *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 3221. (c) Pekala, R. W.; Alviso, C. T.; Kong, F. M.; Hulsey, S. S. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, 145, 90.



Figura 8. Aerogel orgánico obtenido por policondensación del ácido 2,4-dihidroxibenzoico y el formaldehído.

3.4. Aerogeles de carbono

Los aerogeles de carbono se obtienen de la carbonización de los aerogeles orgánicos mediante un proceso de pirólisis a temperaturas superiores a 500 °C pero inferiores a 2100 °C, ya que a temperaturas superiores a 2100 °C se pierden las características estructurales del aerogel.¹⁶ Los aerogeles de carbono poseen una estructura desordenada de carbono sp^2 , con partículas de carbono interconectadas con diámetros de aproximadamente 10 nm.¹⁷ Investigaciones estructurales han demostrado que los aerogeles de carbono poseen una estructura de cadenas formadas por esferas de carbono pequeñas y altamente desordenadas y la nanoestructura desordenada de dichas esferas es similar al carbón policristalino.¹⁸ Los aerogeles de carbono tienen como característica principal que son los únicos que conducen la corriente eléctrica. Se pueden obtener en forma de monolitos, perlas, polvo o en capas y presentan unas características muy interesantes, como una elevada área superficial, un volumen de poros también elevado y accesible, son inertes químicamente, no son tóxicos, no contaminan y presentan una gran estabilidad térmica. En la **Figura 9** se muestra un aerogel de carbono obtenido mediante la pirólisis del aerogel orgánico que se muestra en la **Figura 8**.

¹⁶ Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243.

¹⁷ Fung, A. W. P.; Wang, Z.H.; Lu, K.; Dresselhaus, M. S.; Pekala, R. W. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1875.

¹⁸ Lu, X.; Nilsson, O.; Fricke, J.; Pekala, R. W. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 581.



Figura 9. Aerogel de carbono obtenido mediante la pirólisis del aerogel orgánico mostrado en la **Figura 8.**

Dentro de este tipo de aerogeles cabe destacar los **aerogeles de carbono nanocompuestos con metales.**

3.4.1. Aerogeles de carbono nanocompuestos con metales

Los aerogeles de carbono nanocompuestos con metales se obtienen de la carbonización de los aerogeles orgánicos dopados con metales, los cuales se preparan a partir de la policondensación sol-gel de ciertos monómeros orgánicos, tales como el formaldehído y el resorcinol, o análogos, como por ejemplo el ácido 2,4-dihidroxibenzoico (en este caso siguiendo el método descrito por Baumann¹⁹), obteniéndose el gel orgánico, el cual se impregna con la sal metálica correspondiente, y con el posterior secado del gel en condiciones supercríticas del disolvente se obtiene el aerogel orgánico dopado con metal. Adaptando el método descrito por Baumann y colaboradores,¹⁹ en nuestro grupo de investigación se prepararon y caracterizaron aerogeles de carbono compuestos con Fe, Co, Ni, Cu y Pd.²⁰ Por otro lado, Maldonado-Hódar y colaboradores describieron una

¹⁹ Baumann, T. F.; Fox, G. A.; Satcher, Jr., J. H.; Yoshizawa, N.; Fu, R.; Dresselhaus, M. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073.

²⁰ Cotet, L. C.; Gich, M.; Roig, A.; Popescu, I.C.; Cosoveanu, V.; Molins, E.; Danciu, V. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 2772.

metodología similar para la obtención de aerogeles de carbono compuestos con Fe, Co, Ni y Cu.²¹

Los aerogeles de carbono en forma monolítica se pueden obtener fácilmente nanocompuestos con metales. La introducción del metal en la estructura de carbono se puede realizar mediante tres estrategias.²² La primera estrategia consiste en disolver el precursor metálico en la mezcla inicial de resorcinol-formaldehído. La segunda estrategia necesita del uso de un derivado del resorcinol que contenga un grupo que permita el intercambio iónico, por ejemplo el ácido 2,4-dihidroxibenzoico. La unidad repetida del polímero orgánico contendrá un punto de anclaje para los iones metálicos, asegurando una dispersión uniforme del dopante. En este caso, el precursor metálico se introducirá en la matriz orgánica mediante impregnación del gel húmedo con la sal metálica vía intercambio iónico. Por último, la tercera estrategia consiste en depositar el precursor metálico en el aerogel orgánico o de carbono una vez formado. Para conseguir este objetivo se han utilizado diferentes métodos como la adsorción, sublimación o deposición supercrítica.

4. Aplicaciones de los aerogeles

Las propiedades tan especiales que poseen los aerogeles hacen que sus aplicaciones sean muy diversas.²³ En el caso de los aerogeles de sílice, debido a que son materiales que poseen una muy baja conductividad térmica y además pueden ser transparentes, se utilizan como materiales aislantes en ventanas (**Figura 10**) y en construcciones arquitectónicas como por ejemplo cúpulas de gimnasios o

²¹ Maldonado-Hódar, F. J., Moreno-Castilla, C. & Pérez-Cadenas, A. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *69*, 119.

²² Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. *Carbon* **2005**, *43*, 455.

²³ Artículos de revisión sobre aplicaciones de los aerogeles: (a) Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243. (b) Akimov, Y. K. *Instruments and Experimental Techniques* **2003**, *46*, 287.

(c) Randall, J. P.; Meador, M. A. B.; Jana, S. C. *App. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 613. (d) Biener, J.; Stadermann, M.; Suss, M.; Worsley, M. A.; Biener, M. M.; Rose, K. A.; Baumann, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 656. (d) Randall

piscinas. También se han utilizado en sistemas de cerrado para mejorar el aislamiento térmico de los edificios.



Figura 10. Ventanas hechas de aerogel por Airglass.

Otra aplicación es su utilización como medio para la identificación de partículas cargadas eléctricamente mediante la detección de la radiación Çerenkov. La radiación Çerenkov es generada cuando la velocidad de una partícula cargada a través de un medio con un determinado índice de refracción es superior a la velocidad a la que pasa la luz por dicho medio.

Otra aplicación es como captadores de micrometeoritos en misiones espaciales (misión *Stardust*, **Figura 11**). Los micrometeoritos, al pasar a través de los aerogeles, quedan retenidos en su interior sin que se modifiquen ninguna de sus propiedades físicas. El 2 de enero de 2004 el *Stardust* pasó a 303 km del núcleo del cometa *Wild 2* y recogió partículas emitidas por dicho cometa que guardó herméticamente en el interior del aerogel. Con el material recogido se pretende comprender la formación del sistema solar, ya que se cree que los cometas son restos del material que hizo posible su creación.



Figura 11. Colector de aerogel para la captura de micrometeoritos, misión *Stardust*.

Otras aplicaciones de los aerogeles de sílice son como aislantes acústicos (velocidad del sonido cercana a 100 m/s a través de ellos) o como materiales con propiedades magnéticas cuando se les introduce partículas magnéticas en su interior.

En el caso de de los aerogeles de carbono, gracias a que presentan una elevada área superficial y una elevada conductividad eléctrica, los campos de aplicación emergentes más importantes son: para almacenamiento de hidrógeno, como electrodos para baterías recargables y supercondensadores, como electrodos para la desionización capacitiva del agua (desalinización del agua) o como electrodos y soportes de catalizadores en celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEM). Para esta última aplicación el electrodo necesita combinar una elevada conductividad eléctrica, una elevada área superficial y una estructura porosa que permita un buen contacto entre las nanopartículas metálicas soportadas catalíticamente activas, el electrolito (polímero) y la fase gas, para así minimizar las pérdidas por transporte de masa. La ventaja de los aerogeles de carbono sobre otros soportes de carbonos más tradicionales es que su área superficial, el tamaño de poro y el volumen de poros pueden ser hechos a medida.

Otra aplicación tanto de los aerogeles de sílice como los de carbono es como **soportes para catalizadores** de diferentes reacciones químicas. Una de las áreas

con más interés es la incorporación de especies metálicas dentro de la estructura del aerogel y así conseguir un material catalítico con un elevado número de centros activos por gramo de material. Los aerogeles presentan unas propiedades únicas que los convierten en unos materiales muy interesantes para la aplicación como catalizadores. Entre las más destacadas tenemos una elevada área superficial, la cual permite la difusión de los reactivos y productos, un volumen de poros elevado y accesible, son inertes químicamente, no son tóxicos, no contaminan y presentan una gran estabilidad térmica que hace posible su utilización en muchas reacciones tanto en fase líquida como en fase gas. En la presente tesis doctoral se han utilizado los aerogeles de carbono como soportes de especies metálicas para ensayarlos como catalizadores recuperables de determinadas reacciones orgánicas.

5. Precedentes del grupo de investigación

Nuestro grupo de investigación posee una gran experiencia en la síntesis, caracterización y aplicación de los aerogeles. A continuación se describen los ejemplos más destacados.

El primer trabajo que se describió fue en 1998 con la síntesis y caracterización de aerogeles de sílice mediante el secado del gel en condiciones supercríticas a alta temperatura.²⁴ Los geles se sintetizaron a partir del TMOS y como disolventes se utilizaron acetona o metanol. Posteriormente, en 2006, se describió la síntesis y caracterización de aerogeles de carbono dopados con Fe, Co, Ni, Cu o Pd.²⁵ Sobre las propiedades mecánicas de los aerogeles de sílice se han descrito varios trabajos utilizando la técnica de microindentación.²⁶ Se ha realizado la caracterización de las propiedades viscoelásticas de los aerogeles de sílice a frecuencias

²⁴ Roig, A.; Mata, I.; Molins, E.; Miravittles, C.; Torras, J.; Llibre, J. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18*, 1141.

²⁵ Cotet, L. C.; Gich, M.; Roig, A.; Popescu, I. C.; Cosoveanu, V.; Molins, E.; Danciu, V. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 2772.

²⁶ (a) Moner-Girona, M.; Roig, A.; Molins, E.; Martínez, E.; Esteve, J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 653. (b) Moner-Girona, M.; Martínez, E.; Roig, A.; Esteve, J.; Molins, E. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 244. (c) Moner-Girona, M.; Martínez, E.; Esteve, J.; Roig, A.; Solanas, R.; Molins, E. *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 119.

ultrasónicas.²⁷ Se han descrito numerosos trabajos sobre aerogeles magnéticos basados en partículas de compuestos de hierro encapsuladas en aerogeles de sílice, estudiando sus propiedades estructurales y magnéticas.²⁸ Se han obtenido aerogeles de sílice superhidrofóbicos mediante la fluoración de la superficie del gel de sílice estándar²⁹ y se han preparado aerogeles de sílice modificados orgánicamente hidrofóbicos y con propiedades mecánicas mejoradas como la elasticidad, manteniendo la transparencia característica de los aerogeles de sílice puros.³⁰ Respecto a las aplicaciones de los aerogeles, se han descrito varios trabajos sobre el uso de los mismos como: soportes de partículas de óxido de Fe o de nanopartículas de Pd o de Ni para actuar como catalizadores de reacciones orgánicas,³¹ como soportes para láseres de colorante³² o como soportes de partículas de cobalto para actuar como catalizadores en la generación de hidrógeno.³³

²⁷ Gómez Álvarez-Arenas, T. E.; Montero de Espinosa, F. R.; Moner-Girona, M.; Rodríguez, E.; Roig, A.; Molins, E. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 1198.

²⁸ (a) Casas, Ll.; Roig, A.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Tejada, J.; Sort, J. *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 37. (b) Casas, Ll.; Roig, A.; Molins, E.; Grenèche, J. M.; Asenjo, J.; Tejada, J. *Appl. Phys. A* **2002**, *74*, 591. (c) Gich, M.; Casas, Ll.; Roig, A.; Molins, E.; Sort, J.; Suriñach, S.; Baró, M. D.; Muñoz, J. S.; Morellon, L.; Ibarra, M. R.; Nogués, J. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4307. (d) Popovici, M.; Gich, M.; Roig, A.; Casas, Ll.; Molins, E.; Savii, C.; Becherescu, D.; Sort, J.; Suriñach, S.; Muñoz, J. S.; Baró, M. D.; Nogués, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 1425. (e) Taboada, E.; del Real, R. P.; Gich, M.; Roig, A.; Molins, E. *J. Magn. Magn. Mater.* **2006**, *301*, 175.

²⁹ Roig, A.; Molins, E.; Rodríguez, E.; Martínez, S.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Chem. Commun.* **2004**, 2316.

³⁰ Martín, L.; Ossó, J. O.; Ricart, S.; Roig, A.; García, O.; Sastre, R. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 207.

³¹ (a) Martínez, S.; Messeguer, M.; Casas, Ll.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Roig, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1553. (b) Martínez, S.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Schubert, U.; Roig, A.; Molins, E. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1093.

³² Costela, A.; García-Moreno, I.; Gómez, C.; García, O.; Sastre, R.; Roig, A.; Molins, E. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4475.

³³ Domínguez, M.; Taboada, E.; Molins, E.; Llorca, J. *Catal. Today* **2008**, *138*, 193.

CAPÍTULO 2

**Aerogeles de carbono con nanopartículas de Pd, Ni o
Eu como catalizadores recuperables de reacciones
orgánicas**

1. INTRODUCCIÓN Y PRECEDENTES

1.1. Catálisis

La *catálisis* ha sido y continúa siendo objeto de investigación en muchas áreas de la química, especialmente en química organometálica y ciencia de materiales y, actualmente, es una de las disciplinas clave en que se basa la química verde.¹ El término *catalizador* hace referencia a la sustancia que puede modificar o incrementar la velocidad de una reacción química sin ser consumido en el proceso.

En *catálisis* se suele diferenciar entre **catálisis homogénea** y **catálisis heterogénea**. En la catálisis homogénea el catalizador se encuentra “en la misma fase” que la mezcla de reacción, en cambio, en la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente de la mezcla de reacción. Normalmente los catalizadores heterogéneos son sólidos que actúan en una mezcla de reacción líquida o gaseosa.

Las catálisis homogénea y heterogénea presentan diferentes ventajas y desventajas.² A continuación, en la **Tabla 1** se indican las más destacadas.

¹ Hutchings, G. J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1222.

² Hermann, W. A.; Cornils, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de las catálisis homogénea y heterogénea.

	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Actividad (en relación con el % metal)	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Variable
Condiciones de reacción	Suaves	Variables
Vida útil del catalizador	Variable	Larga
Sensibilidad frente al envenenamiento del catalizador	Baja	Alta
Problemas de difusión	Ninguno	Pueden ser importantes
Recuperación del catalizador	No	Sí
Reutilización del catalizador	No	Sí, es posible

La catálisis homogénea presenta como ventajas más destacadas su excelente actividad y selectividad. Por otro lado, como los catalizadores homogéneos son especies catalíticas a nivel molecular, actualmente se pueden caracterizar de manera bastante exacta, lo que significa que el centro activo es estructuralmente conocido y esto hace posible que se puedan entender los aspectos mecanísticos del ciclo catalítico. Además, tampoco presenta problemas de difusión ya que el catalizador está disperso “en la misma fase” que los reactivos. A pesar de su excelente utilidad, la catálisis homogénea presenta una serie de desventajas en cuanto a la recuperación y reutilización del catalizador. La catálisis heterogénea, por su parte, posee como ventajas más destacadas la recuperación y posible reutilización del catalizador, y es por estas cualidades que es la más utilizada por la industria.³ Más de un 90% de los procesos de fabricación de productos químicos en todo el mundo utiliza catalizadores heterogéneos. Como ejemplos, tenemos que muchos de los alimentos y fármacos que se consumen o, casi todos los combustibles para el transporte por tierra, mar o aire, se producen mediante reacciones utilizando catalizadores heterogéneos.⁴

³ Lamblin, M.; Nassar-Hardy, L.; Hierso, J.-C.; Fouquet, E.; Felpin, F.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 33.

⁴ Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis* (VCH, **1997**).

El catalizador ideal sería aquel en el que se consiguiera reunir las ventajas de los dos tipos de catálisis. Para conseguir este objetivo, las nuevas metodologías sobre la búsqueda de nuevos catalizadores consisten en la modificación del catalizador que inicialmente participaba en un proceso homogéneo, para conseguir una fácil recuperación del mismo.

Una de estas estrategias se basa en la inmovilización del catalizador homogéneo en un soporte sólido tal como un polímero orgánico o inorgánico. En este caso la recuperación del catalizador tan sólo consistirá en una separación sólido-líquido mediante una filtración o decantación. Se pueden identificar cuatro métodos para la inmovilización del catalizador, basados en la interacción entre el catalizador y el soporte sólido, estos son:⁵ mediante enlace covalente, interacciones electrostáticas, adsorción y encapsulación. La inmovilización del catalizador homogéneo mediante enlace covalente es el método más utilizado. La inmovilización mediante interacciones electrostáticas es un método fácil para inmovilizar catalizadores iónicos o catalizadores que se pueden ionizar durante el proceso de inmovilización. La adsorción es un método simple pero se pueden obtener catalizadores soportados inestables debido a la débil interacción entre el catalizador y el soporte. La encapsulación es el único método de inmovilización que no requiere ningún tipo de interacción entre el catalizador y el soporte. Se basa en encerrar al catalizador en el espacio del poro, teniendo en cuenta que el tamaño de la abertura del poro tiene que ser más pequeño que el diámetro del espacio del poro donde está encapsulado el catalizador, para así prevenir la pérdida de este último al medio de reacción.

En la primera parte de esta tesis se describe la síntesis, caracterización y aplicación de aerogeles de carbono en forma monolítica nanocompuestos con metales, concretamente con nanopartículas de Pd, Ni o Eu, como catalizadores recuperables de reacciones orgánicas. Este material representa un soporte ideal para dichos catalizadores metálicos gracias a su elevada estabilidad y porosidad,

⁵ (a) McMorn, P.; Hutchings, G. J. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 108. (b) Zhao, X. S.; Bao, X. Y.; Guo, W.; Lee, F. Y. *Materials Today* **2006**, *9* (3), 32.

entre otras características. La incorporación e inmovilización del metal en el aerogel se ha realizado, tal y como se verá en el apartado de “Resultados y discusión”, inicialmente mediante interacciones electrostáticas (fase gel y aerogel orgánico) y posteriormente mediante encapsulación (fase aerogel de carbono, la matriz se carboniza y desaparece la interacción electrostática entre soporte y catalizador).

Respecto a la denominación del aerogel de carbono nanocompuesto como catalizador heterogéneo, tal y como se verá también en el apartado de “Resultados y discusión”, en algunas reacciones orgánicas se ha comprobado como la catálisis mediante los aerogeles de carbono nanocompuestos con metales tiene lugar realmente en fase homogénea, es decir mediante la disolución del metal soportado (*leaching*) durante la reacción. La recuperación del catalizador es posible ya que se produce una posterior redeposición del metal disuelto, de la solución al soporte, al finalizar el proceso catalítico (efecto *Boomerang*). Es por esta razón que los aerogeles de carbono nanocompuestos con metales se denominarán “catalizadores recuperables” y no catalizadores heterogéneos, porque, aunque el hecho de ser recuperables es una cualidad característica de los catalizadores heterogéneos, la catálisis sucede en fase homogénea.

1.2. Aerogeles de carbono nanocompuestos con metales como catalizadores recuperables

Como se ha mencionado en el apartado anterior, los aerogeles de carbono en forma monolítica nanocompuestos con metales, concretamente con nanopartículas de Pd, Ni o Eu, son los materiales escogidos en esta tesis como catalizadores recuperables de reacciones orgánicas.

Los aerogeles de carbono presentan unas características únicas que los convierten en unos materiales muy interesantes para la aplicación como catalizadores; entre las más destacadas tenemos una elevada área superficial, un

volumen de poros elevado y accesible, el cual permite la difusión de los reactivos y productos, son inertes químicamente, no son tóxicos, no contaminan, son conductores de la corriente eléctrica ($25-100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)⁶ y presentan una gran estabilidad térmica que hace posible su utilización en muchas reacciones tanto en fase líquida como en fase gas. Los aerogeles de carbono pueden ser fácilmente dopados con metales. La especie metálica elegida será la que se desee utilizar como catalizador y, si dicha especie se presenta en forma de nanopartícula en el interior del aerogel, éste se denominará *aerogel de carbono nanocompuesto* con el metal correspondiente. Una de las mayores desventajas del uso de nanopartículas como catalizador es su tendencia a agregarse, así pues su dispersión en un medio poroso parece ser una buena opción para prevenir este hecho.⁷ Según esto, el aerogel, que posee una estructura altamente porosa, se presenta como un buen candidato para soporte de nanopartículas.

Respecto a la preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con metales como catalizadores recuperables, el método más destacado y utilizado en la presente tesis es el descrito por Baumann y colaboradores,⁸ el cual consiste en la polimerización sol-gel de análogos del resorcinol los cuales contienen grupos que permiten el proceso de intercambio iónico con el metal deseado, siendo esto un hallazgo muy importante ya que permite la incorporación de manera uniforme de los iones metálicos a lo largo de la matriz del aerogel, proporcionando mayor homogeneidad al material y mejor anclaje del metal a la matriz.

Como precedentes, cabe mencionar que existen diferentes tipos de aplicaciones de los aerogeles de carbono nanocompuestos con metales como catalizadores.^{7,9,10} A continuación, se indican varios ejemplos. La primera aplicación fue realizada por

⁶ Li, J.; Wang, X.; Huang, Q.; Gamboa, S.; Sebastian, P. J. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 784.

⁷ Vallribera, A.; Molins, E. *Aerogel Supported Nanoparticles in Catalysis in Nanoparticles and Catalysis* (ed Astruc, D.) 161-194 (Wiley-VCH, **2008**).

⁸ Baumann, T. F.; Fox, G. A.; Satcher Jr., J. H. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073.

⁹ Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. *Carbon* **2005**, *43*, 455.

¹⁰ Biener, J.; Stadermann, M.; Suss, M.; Worsley, M. A.; Biener, M. M.; Rose, K. A.; Baumann, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 656.

Moreno-Castilla y colaboradores¹¹ y se basó en el estudio del comportamiento catalítico de los aerogeles de carbono monolíticos dopados con Cr₂O₃, MoO₂ o WO₂ en la reacción de isomerización del 1-buteno. El aerogel de carbono con WO₂ resultó mucho más activo que los aerogeles de carbono con Cr₂O₃ o MoO₂. La actividad del aerogel de carbono dopado con WO₂ fue también superior a la observada utilizando catalizadores similares soportados en carbonos activados.¹² Fu y colaboradores¹³ prepararon aerogeles de carbono monolíticos dopados con cobalto, con el objetivo de utilizar dicho metal como catalizador para el crecimiento de nanotubos de carbono u otras nano-estructuras de carbono similares, mediante la carbonización a diferentes temperaturas o mediante la descomposición del CO. Como resultado se observó el crecimiento de varios nanofilamentos circulares de carbono y nanocintas de grafito en la superficie de los aerogeles de carbono dopados con Co pero no se observó el crecimiento de nanotubos. Maldonado y colaboradores¹⁴ sintetizaron aerogeles de carbono monolíticos dopados con platino como catalizadores de la reacción de combustión del tolueno. La actividad obtenida con dichos aerogeles como catalizadores fue similar a la proporcionada por otros catalizadores de Pt soportado en sólidos hidrofóbicos,¹⁵ aunque en estos últimos el contenido de Pt (3%) era superior al del contenido de Pt de los aerogeles de carbono (1-1.3%). Smirnova y colaboradores describieron la aplicación de los aerogeles de carbono dopados con Pt¹⁶ o con Co más recientemente¹⁷ como electrocatalizadores (material como electrodo y catalizador) en celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, *proton exchange membrane fuel cell*). Debido a su elevada conductividad, porosidad y área superficial (lo que permite un fácil transporte del combustible y

¹¹ Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J.; Rivera-Utrilla, J.; Rodríguez-Castellón, E. *Appl. Catal. A* **1999**, *183*, 345.

¹² Álvarez-Merino, M. A.; Carrasco-Marín, F.; Moreno-Castilla, C. *J. Catal.* **2000**, *192*, 374.

¹³ Fu, R.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Zheng, B.; Liu, J.; Satcher, J. Jr.; Baumann, T. F. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *318*, 223.

¹⁴ Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, A. F. *Appl. Catal. B* **2004**, *54*, 217.

¹⁵ Wu, J. C.-S.; Chang, T.-Y. *Catal. Today* **1998**, *44*, 111.

¹⁶ Smirnova, A.; Dong, X.; Hara, H.; Vasiliev A.; Sammes, N. *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 149.

¹⁷ Smirnova, A.; Wender, T.; Goberman, D.; Hu, Y.-L.; Aindow, M.; Rhine, W.; Sammes, N. M. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 8992.

el oxidante), los aerogeles de carbono se presentan como una alternativa muy prometedora a los soportes de carbono convencionales para la aplicación en celdas de combustible.¹⁸ Otro ejemplo es el descrito por Long y colaboradores¹⁹ los cuales prepararon aerogeles de carbono impregnados con Na_2CO_3 y los aplicaron como catalizadores en la oxidación del H_2S para obtener azufre elemental, obteniendo muy buena actividad y selectividad gracias al elevado tamaño de poro y a la mesoporosidad tridimensional del aerogel de carbono, los cuales permiten una fácil difusión de los reactivos y productos, y al elevado volumen de mesoporos el cual favorece la deposición y almacenamiento del azufre elemental en el interior del aerogel. Maldonado-Hódar²⁰ ha descrito recientemente la aplicación de aerogeles de carbono nanocompuestos con Pt como catalizadores en la aromatización del n-hexano consiguiendo valores de selectividad del 80%. Como último ejemplo cabe destacar un caso más sobre la aplicación de los aerogeles de carbono como electrocatalizadores en celdas de combustible, donde Zhu y colaboradores²¹ recientemente han descrito que la combinación de nanopartículas de Au y Pt utilizando como soportes aerogeles de carbono ha mejorado la actividad catalítica electroquímica en la oxidación del metanol, dando lugar a mejores resultados que los obtenidos utilizando catalizadores de Pt convencionales.

1.3. Reacciones orgánicas catalíticas

Tal y como se verá en el apartado de “Resultados y discusión”, los aerogeles de carbono con nanopartículas de Pd, Ni o Cu se han ensayado como catalizadores recuperables en las reacciones orgánicas de **Mizoroki-Heck**, **Suzuki-Miyaura**, **hidroxicarbonilación de haluros de arilo**, **Sonogashira** y **adición de Michael**. A continuación se realiza una introducción y descripción de los precedentes para cada reacción, en primer lugar de manera general y, posteriormente, sobre la

¹⁸ Biener, J.; Stadermann, M.; Suss, M.; Worsley, M. A.; Biener, M. M.; Rose, K. A.; Baumann, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 656.

¹⁹ Long, D.; Chen, Q.; Qiao, W.; Zhan, L.; Liang, X.; Ling, L. *Chem. Commun.* **2009**, 3898.

²⁰ Maldonado-Hódar, F.J. *Catal. Commun.* **2012**, *17*, 89.

²¹ Zhu, H.; Guo, Z.; Zhang, X.; Han, K.; Guo, Y.; Wang, F.; Wang, Z.; Wei, Y. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 873.

utilización de catalizadores basados en soportes de carbono. En la reacción de Michael se realiza una visión general, por no haber encontrado precedentes de catalizadores soportados en carbono. La introducción se ha realizado de manera más detallada para las reacciones de Mizoroki-Heck y Suzuki-Miyaura, debido a que han sido las más estudiadas durante la presente tesis doctoral. Respecto a la aplicación de los aerogeles de carbono con nanopartículas de Pd, Ni o Eu como catalizadores de las reacciones orgánicas mencionadas, cabe destacar, que en ningún caso se encontró bibliografía anterior sobre la utilización del aerogel de carbono como catalizador de dichas reacciones orgánicas.

1.3.1. La reacción de Mizoroki-Heck

La reacción de Mizoroki-Heck, también conocida como reacción de Heck, es una de las reacciones más importantes en la formación de enlaces C-C en síntesis orgánica. Desde su descubrimiento a principios de los 70, por los científicos Tsutomu Mizoroki²² y Richard F. Heck,²³ de manera independiente, esta reacción ha sido y es actualmente objeto de numerosas investigaciones,²⁴ además de la adjudicación del Premio Nobel de Química del año 2010 a Richard Heck, compartido con Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki, por sus investigaciones en “acoplamientos cruzados catalizados por paladio en síntesis orgánica”.²⁵ En las últimas dos décadas se han propuesto numerosas nuevas metodologías para el desarrollo de la catálisis de la reacción de Heck.²⁶

²² Mizoroki, T.; Mori, K.; Ozaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1971**, *44*, 581.

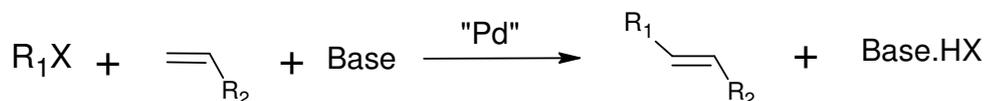
²³ Heck, R. F. & Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320.

²⁴ Artículos de revisión más recientes sobre la reacción de Heck: (a) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009. (b) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 249-274. (c) Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609. (d) Knowles, J. P.; Whiting, A. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 31. (e) Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1281. (f) Mc Cartney, D.; Guiry, P. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5122.

²⁵ Wu, X.-F.; Anbarasan, P.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047.

²⁶ Artículos de revisión más recientes sobre nuevas metodologías en la catálisis de la reacción de Heck: (a) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009. (b) Whitcombe, N. J.; Hii, K. K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449. (c) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771. (d) Narayanan, R. *Molecules* **2010**, *15*, 2124.

La reacción de Heck se basa en la arilación o vinilación de alquenos con haluros o pseudohaluros de arilo o vinilo, en presencia de una base, y generalmente catalizada por Pd(0), tal y como se muestra en el **Esquema 1**.



R₁ = arilo, alquenilo

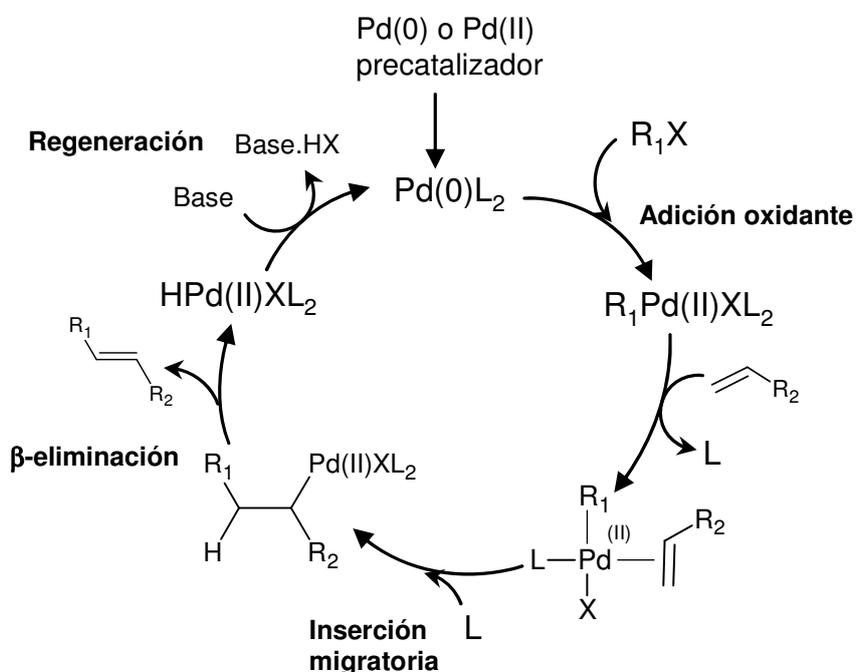
X = I, Br, Cl, OTf, OTs, N₂⁺, COCl,...

R₂ = Ph, OR, COOR, CONR, CN,...

Base = NR₃, MOAc, M₂CO₃ (M = metal alcalino), K₃PO₄,...

Esquema 1. Reacción de Mizoroki-Heck.

El **mecanismo** más aceptado para la reacción de Heck y que aparece en la mayoría de libros de texto es el ciclo catalítico en fase homogénea que se muestra a continuación en el **Esquema 2**.



Esquema 2. Mecanismo de la reacción de Heck en fase homogénea.

La reacción de Heck normalmente es catalizada en solución mediante especies catalíticas solubles de Pd generadas *in situ* por diferentes precursores de Pd. Estos diferentes precursores de Pd pueden ser²⁷ complejos monomoleculares de Pd(0) o Pd(II) (solubles y homogéneos con el medio de la reacción), nanopartículas de Pd(0) como coloides de Pd(0) diferentemente estabilizadas, especies de Pd(0) o Pd(II) heterogeneizadas en soportes inorgánicos como sílica, alúmina o óxidos de magnesio, o en soportes de carbono, etc.

Según el mecanismo mostrado en el **Esquema 2**, cuando el precursor es de Pd(II), se presume que éste es reducido *in situ* a Pd(0) (Pd(0)L₂), permitiendo entonces la adición oxidante del haluro de arilo o vinilo (R₁X), que dará lugar al intermedio de Pd(II) (R₁Pd(II)XL₂). A continuación, se produce la pérdida de un ligando (L) del complejo R₁Pd(II)XL₂, donde se creará una vacante para que pueda entrar la olefina y ésta se insertará en el enlace R₁-Pd (inserción migratoria), dando lugar a un nuevo enlace C-C. La inserción de la olefina en el enlace R₁-Pd forma un enlace σ inestable que mediante la β -eliminación da lugar al producto deseado, generando las especies HPd(II)XL₂. Para regenerar la especie activa Pd(0)L₂ se adiciona la base, la cual eliminará el HX del complejo inactivo HPd(II)XL₂.^{28,29}

A pesar de que este mecanismo (**Esquema 2**) es el más aceptado, aún es discutido por algunos autores y parece que el mecanismo depende de muchos parámetros tales como los precursores del complejo de Pd(0) activo, los ligandos, la base, la temperatura y el disolvente utilizados en la reacción. Así, han surgido diversas propuestas de mecanismos alternativos como la de Shaw,³⁰ que propuso un ciclo catalítico basado en especies de Pd(II) y Pd(IV). Otras propuestas son la de Amatore y Jutand³¹ y de Vries³² que propusieron versiones aniónicas del ciclo catalítico, con la formación de especies aniónicas de Pd(0) al inicio del ciclo catalítico y de intermedios de reacción aniónicos. Recientemente, Amatore, Jutand

²⁷ Trzeciak, A. M.; Ziólkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1281.

²⁸ Whitcombe, N. J.; Hii, K. K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449.

²⁹ Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609.

³⁰ Shaw, B. L. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 77.

³¹ Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314.

³² de Vries, J. G. *Dalton Trans.* **2006**, 421.

y colaboradores han propuesto otro mecanismo iónico vía intermedios catiónicos, de forma que dependiendo del sustrato, el mecanismo puede ser puramente iónico o puede ser que el mecanismo iónico y el mecanismo neutro compitan en paralelo.³³

Uno de las principales limitaciones de la reacción de Heck en fase homogénea es que no es posible la recuperación del Pd ni su reutilización (formación de “Pd negro”), lo que representa grandes inconvenientes a nivel industrial desde un punto de vista económico. La adición de fosfinas mejora la estabilidad del Pd pero es necesario trabajar en atmósfera inerte. Por estas razones el desarrollo de la catálisis heterogénea mediante soportes sólidos que inmovilizan el Pd o mediante Pd coloidal estabilizado,³⁴ se ha convertido en un área de gran interés. Algunos ejemplos de soportes sólidos utilizados para la inmovilización del Pd son: el carbono, óxidos inorgánicos, zeolitas, nanotubos, materiales poliméricos, etc.

Respecto a los **precedentes** sobre soportes sólidos para la inmovilización del Pd, estos se basarán sólo en el carbono, ya que es el que se ha utilizado mayoritariamente en la presente tesis doctoral.

Existen diferentes tipos de soportes de carbono para el Pd. El más utilizado y estudiado es el denominado “**Pd sobre carbono**” (Pd/C) debido a su elevada actividad catalítica, bajo coste y disponibilidad comercial. Este tipo de soporte posee microporos y una estructura poco definida formada por hidrocarburos aromáticos condensados, de diferentes tamaños y composiciones, y conectados a través de puentes metilénicos, de oxígeno, nitrógeno o azufre. Uno de los primeros ensayos utilizando este tipo soporte de carbono fue el realizado por Julia y colaboradores³⁵ en el año 1973, utilizando Pd sobre carbono como catalizador en la reacción de Heck entre el estireno y el clorobenceno. Posteriormente, el grupo de Hallberg,³⁶ variando el disolvente, consiguió la reacción de diversos cloruros de

³³ (a) Amatore, C.; Godin, B.; Jutand, A. Lemaitre, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2002. (b) Amatore, C.; Godin, B.; Jutand, A. Lemaitre, F. *Organometallics* **2007**, *26*, 1757.

³⁴ Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 249.

³⁵ (a) Julia, M.; Duteil, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2790. (b) Julia, M.; Duteil, M. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2791.

³⁶ Andersson, C.-M.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 235.

arilo y menos cantidad de catalizador, obteniendo buenos rendimientos. El grupo de Augustine y O'Leary³⁷ continuaron con el estudio y consiguieron mejorar los resultados. Beller y Kühlein³⁸ utilizaron por primera vez Pd sobre carbono en la síntesis de ésteres cinámicos comerciales a partir de sales de diazonio y sin la presencia de base. Umani-Ronchi y colaboradores³⁹ sustituyeron el carbono activo por grafito como soporte para el Pd, preparado a partir de la reacción de sales de Pd(II) con el grafito intercalado con potasio. Según los resultados, el catalizador no parece muy activo. Sin embargo, posteriormente, Jikei y colaboradores,⁴⁰ prepararon un catalizador también basado en Pd sobre grafito pero, en este caso, consiguieron tamaños de partícula de Pd inferiores, lo que dio lugar a un catalizador más activo que los catalizadores de Pd/C comerciales. Este catalizador se utilizó en reacciones de policondensación entre una diacrilamida y un diyoduro. Djakovitch y colaboradores⁴¹ ensayaron Pd/C comercial como único catalizador de reacciones de varias etapas sin cambiar de recipiente (*one-pot multi-step reactions*). Arai y colaboradores⁴² utilizaron Pd/C en reacciones de Heck con bromuros y cloruros, en condiciones severas, lo que dio lugar a la obtención de bastantes productos secundarios. Köhler y colaboradores⁴³ estudiaron una variedad de catalizadores de Pd/C en reacciones de Heck de bromuros de arilo con olefinas, los cuales diferían en la dispersión, la distribución y el estado de oxidación del Pd y su contenido en agua. De esta manera consiguieron optimizar la relación estructura-actividad del catalizador y las condiciones de reacción. También determinaron los parámetros que influyen al *leaching* de Pd de catalizadores de Pd/C durante y después de la reacción de Heck de bromuros de arilo con olefinas y afirmaron que la concentración de Pd en solución es máxima al principio de la reacción y se reduce cuando la reacción ha terminado.⁴⁴ Köhler y otros colaboradores estudiaron las reacciones de Heck entre bromuros de arilo y

³⁷ Augustine, R. L.; O'Leary, S. T. *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 229.

³⁸ Beller, M.; Kühlein, K. *Synlett* **1995**, 441.

³⁹ Savoia, D.; Trombini, C.; Umani-Ronchi, A.; Verardo, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 540.

⁴⁰ Jikei, M.; Ishida, Y.; Seo, Y.; Kakimoto, M.-A.; Imai, Y. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7924.

⁴¹ Gruber, M.; Chouzier, S.; Köhler, K.; Djakovitch, L. *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *265*, 161.

⁴² Zhao, F.; Arai, M. *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, *81*, 281.

⁴³ Köhler, K.; Heidenreich, R. G.; Krauter, J. G. E.; Pietsch, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 622.

⁴⁴ Heidenreich, R. G.; Krauter, J. G. E.; Pietsch, J.; Köhler, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 499.

cicloalquenos catalizadas por catalizadores de Pd homogéneos y diferentes catalizadores heterogéneos (Pd/C, Pd/SiO₂, Pd/zeolitas, Pd/óxidos metálicos).⁴⁵ Un punto muy importante a destacar sobre todos los ejemplos de Pd/C es que en ninguno de ellos se menciona una buena reutilización del Pd/C. Por un lado, la catálisis con Pd/C parece realizarse vía disolución/precipitación del Pd, esto significa que el Pd se disuelve en la solución al principio de la reacción y se redeposita al final de la misma, lo que implica una recuperación del metal al final del proceso, pero, por otro lado, la precipitación del catalizador al final de la reacción cambia significativamente su estado, lo que hace disminuir su actividad, haciendo que su reutilización no sea favorable.

Otro soporte de carbono para el Pd que cabe mencionar como precedente es el de **carbono mesoporoso**. Los catalizadores de Pd sobre carbonos activados (Pd/C), como se ha mencionado anteriormente, son materiales típicamente microporosos, hecho que puede limitar las aplicaciones catalíticas con moléculas orgánicas grandes. Así, la utilización de materiales de carbono mesoporosos como soportes podría superar este problema. Lu y colaboradores⁴⁶ prepararon un catalizador de paladio soportado en carbono mesoporoso a partir de tetraetilo ortosilicato (TEOS), agua, sucrosa y nitrato de paladio, en etanol. El material resultante lo carbonizaron a 900 °C y la sílice fue extraída con HF, dando lugar a un material con una elevada área superficial (superior a 1500 m²/g), un tamaño de poros del orden del mesoporo y una distribución del tamaño de dichos poros bastante homogénea. La aplicación de este tipo de catalizador en la reacción de Heck del yodobenceno con el estireno dio unos resultados de actividad catalítica superiores a los obtenidos con Pd/C comercial aunque no se menciona si es posible su reutilización.

Debemos también mencionar los **nanotubos de carbono** como soporte para el Pd. Corma y colaboradores⁴⁷ prepararon varios catalizadores con nanopartículas de paladio soportadas en nanotubos de carbono mediante la reducción espontánea

⁴⁵ Djakovitch, L.; Wagner, M.; Hartung, C. G.; Beller, M.; Köhler, K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *219*, 121.

⁴⁶ Hu, Q.; Pang, J.; Jiang, N.; Hampsey, J. E.; Lu, Y. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *81*, 149.

⁴⁷ Corma, A.; Garcia, H.; Leyva, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *230*, 97.

del Pd(OAc)₂ o de un carbapaladaciclo con una oxima. Dichos catalizadores presentaron una actividad catalítica superior a la obtenida con Pd/C comerciales en la reacción de Heck del yodobenceno con el estireno. Este hecho lo atribuyen al menor tamaño de nanopartícula de Pd soportado, a la mejor dispersión del Pd y a la mejor estabilización de las nanopartículas de Pd frente a la aglomeración que presentan los catalizadores en cuestión en comparación con los Pd/C comerciales. En este caso tampoco se menciona si es posible su reutilización. Park y Lee⁴⁸ prepararon catalizadores de Pd soportados en nanotubos de carbono funcionalizados con líquidos iónicos, concretamente sales de imidazolio (IL-MWCNT). Los catalizadores se prepararon calentando a 120 °C durante 12 h bajo N₂ una mezcla de IL-MWCNT con Pd(OAc)₂ en DMSO, dando lugar a nanopartículas de Pd(0) depositadas en la superficie de los IL-MWCNT. En la reacción con la 4-bromoacetofenona y el acrilato de n-butilo el catalizador se pudo reciclar hasta 10 ciclos observando una ligera pérdida de actividad después de cada reutilización. Zhang y colaboradores⁴⁹ prepararon dos tipos de catalizadores de Pd soportado en nanotubos de carbono, uno mediante un método convencional de impregnación utilizando en este caso PdCl₂ (Pd/CNT) y el otro mediante una técnica de reducción química utilizando el tiosulfato de sodio como reductor químico (Pd/CR-CNT). Los resultados fueron que el Pd/CR-CNT poseía un diámetro inferior y una mejor dispersión de las nanopartículas de Pd que el obtenido con el Pd/CNT. Respecto a los resultados catalíticos en la reacción de Heck con el bromobenceno y el ácido acrílico, estos fueron más favorables utilizando el Pd/CR-CNT. Los dos catalizadores fueron reciclados durante 5 ciclos en la reacción con el yodobenceno y el ácido acrílico observándose una ligera pérdida de actividad en ambos casos aunque un poco más acusada con el Pd/CNT.

Otro soporte para el Pd son las **nanofibras de carbono**. Zhu y colaboradores⁵⁰ prepararon catalizadores con nanopartículas de Pd de diámetros inferiores a 7 nm soportadas en nanofibras de carbono a partir de la impregnación con PdCl₂ y

⁴⁸ Park, M. J.; Lee, S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1925.

⁴⁹ Zhang, Y.; Chu, W.; Xie, L.; Sun, W. *Chin. J. Chem.* **2010**, *28*, 879.

⁵⁰ Zhu, J.; Zhou, J.; Zhao, T.; Zhou, X.; Chen, D.; Yuan, W. *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *352*, 243.

posterior calcinación y reducción bajo atmosfera de Ar/H₂. Los catalizadores fueron aplicados en reacciones de Heck con diferentes sustratos de arilo activados y desactivados obteniendo buenos resultados con yoduros y bromuros de arilo. El catalizador se reutilizó 6 ciclos en la reacción con el yodobenceno y el estireno sin pérdida de actividad y 3 ciclos en la reacción con el bromobenceno y el estireno observándose en este caso una ligera pérdida de actividad.

El último ejemplo es el soporte descrito recientemente por Zhu y Diao.⁵¹ Dichos autores describen un catalizador basado en nanopartículas de Pd soportadas en un material magnético **nanocompuesto con Fe₃O₄@C** (MFC). La síntesis del nanocompuesto **Fe₃O₄@C** (MFC) es mediante la carbonización de la glucosa en presencia de nanopartículas de Fe₃O₄ bajo condiciones hidrotermales. El catalizador se ha probado en reacciones de Heck con yoduros, bromuros y cloruros de arilo obteniendo los mejores resultados con los yoduros de arilo (rendimientos: yodobenceno 100%, bromobenceno 98% y clorobenceno 13%). El catalizador se recupera completamente con una simple aplicación de un campo magnético externo. El catalizador se ha podido reutilizar hasta 5 ciclos en la reacción con el yodobenceno y el acrilato de metilo aunque se observa una ligera pérdida de actividad a partir del tercer ciclo.

Según los precedentes descritos, podemos afirmar que es la primera vez que se utilizan los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd como catalizadores de la reacción de Heck.

⁵¹ Zhu, M.; Diao, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24743.

1.3.2. La reacción de Suzuki-Miyaura

La reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura es una de las transformaciones sintéticas para la formación de enlaces C-C más importantes desarrolladas en el siglo 20.

Desde su descubrimiento en 1979 por los científicos Suzuki y Miyaura,⁵² esta reacción ha sido y es actualmente muy utilizada tanto en el mundo académico como en el mundo industrial por varias razones: (a) la compatibilidad con una amplia variedad de grupos funcionales gracias a las condiciones suaves de reacción; (b) los compuestos borónicos (especialmente los ácidos borónicos) están disponibles comercialmente, son estables y muy poco tóxicos; (c) generalmente no se requieren disolventes secos, siendo posible la utilización de agua como disolvente o co-disolvente; (d) la reacción es posible con una amplia variedad de sustratos y (e) se ha utilizado con éxito en la síntesis de productos naturales, herbicidas o fármacos.

Gracias a las ventajas que posee, la reacción de Suzuki-Miyaura ha sido y es objeto de numerosas investigaciones,⁵³ además de la adjudicación del Premio Nobel de Química del año 2010 a Akira Suzuki, compartido con Ei-ichi Negishi y Richard Heck, por sus investigaciones en “acoplamientos cruzados catalizados por paladio en síntesis orgánica”.⁵⁴

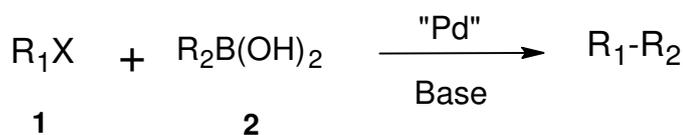
La reacción de Suzuki-Miyaura se basa en el acoplamiento cruzado de haluros o pseudohaluros de arilo o vinilo (**1**) con ácidos organoborónicos (**2**), en presencia de una base, generalmente inorgánica, tal y como se muestra en el **Esquema 3**. La reacción es típicamente catalizada por Pd(0) en un medio orgánico o en una

⁵² (a) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437. (b) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866.

⁵³ Artículos de revisión más recientes sobre la reacción de Suzuki: (a) Kotha, S.; Lahiri, K.; Kasinath, D. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633. (b) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 83. (c) Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609. (d) Felpin, F.-X.; Ayad, T.; Mitra, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2679. (e) Kotha, S.; Lahiri, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1221. (f) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3047. (g) Polshettiwar, V.; Decottignies, A.; Len C.; Fihri, A. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 502. (h) Narayanan, R. *Molecules* **2010**, *15*, 2124.

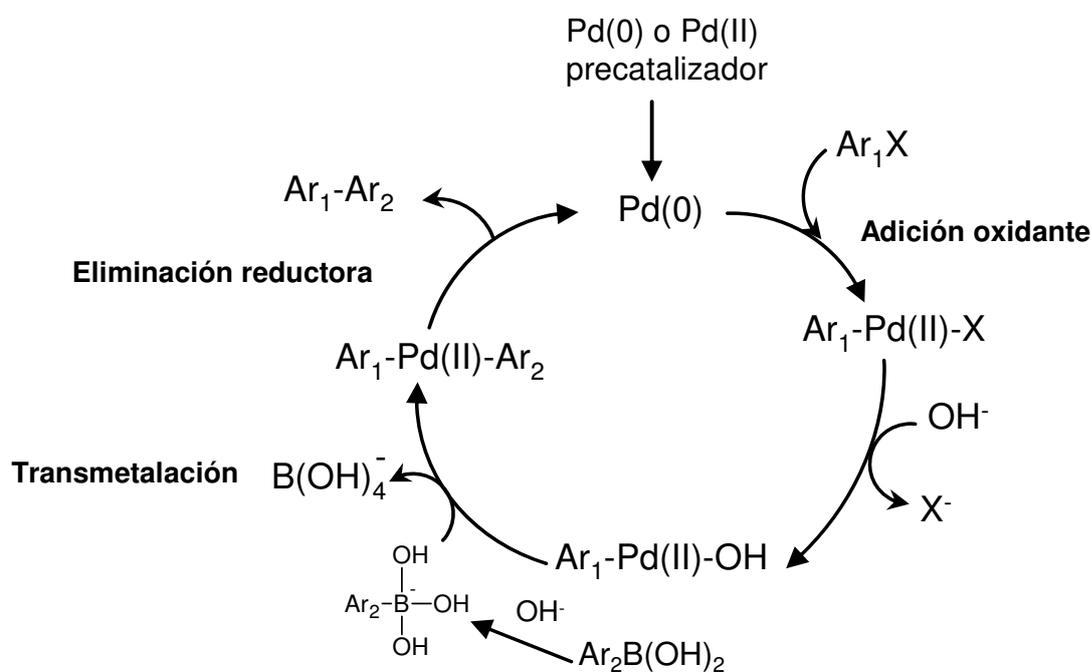
⁵⁴ Wu, X.-F.; Anbarasan, P.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9047.

combinación de agua-disolvente orgánico, aunque en algunos casos también es posible la utilización de agua como único disolvente.



Esquema 3. Reacción de Suzuki-Miyaura.

El **mecanismo** propuesto para la reacción de Suzuki se muestra en el **Esquema 4**, para el caso de un haluro de arilo y un ácido arilborónico (no se indican los ligandos del Pd para mayor claridad).



Esquema 4. Mecanismo de la reacción de Suzuki.

Del mismo modo que se describió para la reacción de Heck, la reacción de Suzuki normalmente también es catalizada en solución mediante especies catalíticas homogéneas de Pd generadas *in situ* por diferentes precursores de Pd. Estos diferentes precursores de Pd pueden ser: complejos monomoleculares de Pd(0) o Pd(II), nanopartículas de Pd(0) o especies de Pd(0), Pd(II)

heterogeneizadas en soportes inorgánicos como sílica, alúmina o óxidos de magnesio, o en soportes de carbono, etc.

Según el mecanismo mostrado en el **Esquema 4**, cuando el precursor es de Pd(II), se presume que éste es reducido *in situ* a Pd(0), permitiendo entonces la adición oxidante del haluro de arilo (Ar_1X), que dará lugar al intermedio de Pd(II) ($\text{Ar}_1\text{-Pd(II)-X}$). A continuación, la base (OH^-) desplaza al haluro (X^-) para dar un intermedio más reactivo ($\text{Ar}_1\text{-Pd(II)-OH}$). En el siguiente paso ocurre una reacción de transmetalación donde el grupo arilo del ácido arilborónico (Ar_2) y el grupo OH del complejo $\text{Ar}_1\text{-Pd(II)-OH}$ se intercambian, dando lugar a los intermedios B(OH)_4^- y $\text{Ar}_1\text{-Pd(II)-Ar}_2$. En la última etapa tiene lugar la eliminación reductora obteniendo el producto de acoplamiento ($\text{Ar}_1\text{-Ar}_2$) y la recuperación del catalizador.

En esta tesis doctoral, como se verá en el apartado de “Resultados y discusión”, la reacción de Suzuki se ha desarrollado siguiendo como objetivo la utilización del **agua como único disolvente**.⁵⁵ El primer artículo de revisión sobre la formación de enlaces C-C en medio acuoso fue publicado en 1993.⁵⁶ En ese momento sólo existían cerca de una docena de referencias sobre la utilización de medio acuoso en este tipo de reacciones, exceptuando las reacciones de hidroformilación. Desde entonces hasta la actualidad, ha habido un gran aumento en el número de investigaciones en este campo, el cual ha sido parcialmente atribuido al desarrollo del campo de la Química Verde. Cabe mencionar que, aunque cada vez existen más procedimientos en los que se utiliza el agua como co-disolvente o como único disolvente, la sustitución de los disolventes orgánicos por el agua continúa siendo hoy en día un reto científico difícil de conseguir.

A pesar de la extraordinaria utilidad de la reacción de Suzuki, la mayoría de los procedimientos descritos requieren el uso de catalizadores de paladio homogéneos. Este hecho comporta una gran desventaja a causa de la

⁵⁵ Artículos de revisión más recientes sobre la reacción de Suzuki en medio acuoso: (a) Li, C.-J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3095. (b) Polshettiwar, V.; Decottignies, A.; Len C.; Fihri, A. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 502. (c) Lamblin, M.; Nassar-Hardy, L.; Hierso, J.-C.; Fouquet, E.; Felpin, F.-X. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 33.

⁵⁶ Li, C.-J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2023.

contaminación de los productos finales por residuos de paladio, incluso después de la etapa de purificación, lo cual plantea un grave problema para la síntesis a gran escala, especialmente en la industria farmacéutica. Es por esta razón que el desarrollo de la catálisis heterogénea mediante soportes sólidos que inmovilizan el Pd o mediante Pd coloidal estabilizado se ha convertido en un área de gran interés. De entre los soportes sólidos existentes, uno de los más estudiados es el **carbono** gracias a que es muy asequible y presenta una actividad comparable a la obtenida en fase homogénea. Como se mencionó para la reacción de Heck, respecto a los **precedentes** sobre soportes sólidos para la inmovilización del Pd, estos se basarán sólo en el carbono, ya que es en el que se ha centrado la presente tesis doctoral.

Existen diferentes tipos de soportes de carbono para el Pd. El más utilizado y estudiado, igual que sucedía para la reacción de Heck, es el de **Pd/C** debido a su elevada actividad catalítica, bajo coste y disponibilidad comercial, como se ha comentado anteriormente. A continuación se indican los precedentes más destacados del Pd/C ya que existen un gran número de citas referentes a la aplicación de dicho catalizador en la reacción de Suzuki. El primer ensayo utilizando el Pd/C como catalizador en la citada reacción fue el realizado por el grupo Hoffmann-La Roche en 1994 utilizando una gran variedad de bromuros y yoduros de arilo.⁵⁷ Los mejores rendimientos se consiguieron utilizando Na₂CO₃ como base y etanol como disolvente. Hirao y colaboradores⁵⁸ estudiaron el acoplamiento de yodofenoles desprotegidos con diferentes ácidos borónicos, utilizando como disolvente agua, a temperatura ambiente y con un 0.3% molar de Pd/C. La mayor parte de los rendimientos obtenidos fueron superiores al 98% en 12 h de reacción, siendo los resultados bastante independientes de la naturaleza del ácido borónico. El catalizador pudo ser reutilizado durante 5 ciclos, obteniendo buenos rendimientos. Felpin⁵⁹ realizó el acoplamiento de la 2-yodociclohexenona con el ácido fenilborónico, utilizando como catalizador un 5% molar de Pd/C, Na₂CO₃ como base, dimetoxietano (DME) y agua como co-disolventes y a 25 °C. El rendimiento después de 12 h fue bueno y el catalizador se pudo reutilizar durante

⁵⁷ Marck, G.; Villiger, A.; Buchecker, R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3277.

⁵⁸ Sakurai, H.; Tsukuda, T.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2721.

⁵⁹ Felpin, F.-X. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 8575.

5 ciclos, aunque la actividad del mismo fue disminuyendo ligeramente a lo largo de los ciclos (de 86% en el 1º ciclo a 80% en el 5º ciclo). Hu y colaboradores⁶⁰ estudiaron el acoplamiento del haluros de arilo no sustituidos con ácidos fenilborónicos *p*-sustituidos, utilizando un 1% molar de Pd/C, K₂CO₃ como base y dimetilformamida (DMF) y agua como co-disolventes, a 75 °C, obteniendo un buen rendimiento en menos tiempo (0.5 h) que el ejemplo anterior (12 h). El catalizador también pudo ser reutilizado, en este caso durante 6 ciclos, e igual que el ejemplo anterior, la actividad del catalizador fue disminuyendo ligeramente a lo largo de los mismos. Maegawa y colaboradores⁶¹ demostraron la buena actividad del Pd/C en la reacción de Suzuki de varios compuestos aromáticos utilizando unas condiciones de reacción óptimas. Bromobencenos tanto con grupos electro-donadores como electro-atrayentes dieron lugar a un acoplamiento con buenos resultados (rendimientos entre 78 y 100%) cuando se utilizaba metanol/NaHCO₃, etanol:H₂O (1:1)/Na₂CO₃ o alcohol isopropílico:H₂O (1:1)/Na₃PO₄, bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente. Los triflatos de arilo dieron productos de acoplamiento con buenos rendimientos similares a los bromuros de arilo utilizando etanol:H₂O (1:1)/Na₂CO₃, y los ácidos estirilborónicos también dieron buenos resultados obteniendo rendimientos de 80-91% en alcohol isopropílico:H₂O (1:1)/Na₃PO₄. Se realizaron ensayos de reutilización del catalizador con etanol y agua como co-disolventes y los resultados fueron buenos (rendimientos del 99 al 97%). Monguchi y colaboradores⁶² han descrito recientemente la catálisis en fase sólida y en ausencia de disolvente utilizando como catalizador Pd/C, en reacciones de Suzuki entre bromuros de arilo y ácidos arilborónicos sólidos. Se obtienen resultados aceptables aunque no se menciona la reutilización del catalizador. Algunos grupos de investigación han utilizado la técnica de ultrasonidos con el catalizador Pd/C,^{63,64} sin embargo, los resultados

⁶⁰ Hu, M.-G. An, Z.-W.; Du, W.-S.; Li, J.; Gao, A.-A. *Chin. J. Chem.* **2007**, *25*, 1183.

⁶¹ Maegawa, T.; Kitamura, Y.; Sako, S.; Uzdu, T.; Sakurai, A.; Tanaka, A.; Kobayashi, Y.; Endo, K.; Bora, U.; Kurita, T.; Kozaki, A.; Monguchi, Y.; Sajiki, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5937.

⁶² Monguchi, Y.; Fujita, Y.; Hashimoto, S.; Ina, M.; Takahashi, T.; Ito, R.; Nozaki, K.; Maegawa, T.; Sajiki, H. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8628.

⁶³ Cravotto, G.; Beggiato, M.; Penoni, A.; Palmisano, G.; Tollari, S.; Lévêque, J.-M.; Bonrath, W. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2267.

⁶⁴ Poláčková, V.; Hut'ka, M.; Toma, Š. *Ultrason. Sonochem.* **2005**, *12*, 99.

obtenidos son bastante modestos e inferiores a los obtenidos por activación térmica. La combinación de la técnica de ultrasonidos y microondas con el catalizador Pd/C parece proporcionar mejores resultados.⁶³ Con el objetivo de conseguir un sistema catalítico más activo con el Pd/C, varios grupos de investigación han estudiado el uso de aditivos. Surfactantes como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) han demostrado ser aditivos efectivos cuando se combinan con K_2CO_3 , en agua, en aire y utilizando 0.25% molar de Pd/C. Se observó que una variedad de bromuros de arilo, incluyendo derivados activados o desactivados reaccionan con ácidos arilborónicos a temperatura ambiente. Dicho sistema de Pd/C y agua-surfactante proporcionó una buena actividad catalítica después de cuatro experimentos de reciclaje, aunque la actividad disminuye ligeramente a lo largo de los ciclos (de 95% en el 1º ciclo a 80% en el 4º ciclo).⁶⁵ Sajiki y colaboradores⁶⁶ han mostrado recientemente al Pd/C como un eficiente catalizador para el acoplamiento de bromobencenos sustituidos y bromuros de heteroarilos con ácidos fenilborónicos sustituidos y ácidos heteroarilborónicos en alcohol isopropílico acuoso bajo condiciones suaves de reacción. En la mayoría de los casos, los productos se aislaron con buenos y excelentes rendimientos (72 a 97%). Las excepciones fueron la 3- y 4-bromopiridina (27 y 59%) y la 3-bromoquinolina (24%), mientras que los ácidos 3- y 4-piridinilborónicos no reaccionaron. En los acoplamientos heteroarilo-heteroarilo, la utilización de alcohol isopropílico no acuoso parece dar mejores resultados. Obtuvieron buenos rendimientos en el estudio de reciclaje a lo largo de 5 ciclos (rendimientos del 100 al 97%). En lo que refiere al acoplamiento de cloruros de arilo, Sun, Sowa y colaboradores⁶⁷ describieron los buenos rendimientos obtenidos de las reacciones de acoplamiento de cloruros de arilo con grupos electro-atrayentes con ácidos fenilborónicos, catalizadas por Pd/C (5% molar), utilizando como base el K_2CO_3 y la dimetilacetamida y una pequeña cantidad de agua (20:1) como co-disolventes. Los cloruros de arilo con grupos electro-donadores también reaccionaron pero se

⁶⁵ Arcadi, A.; Cerichelli, G.; Chiarini, M.; Correa, M.; Zorzan, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4080.

⁶⁶ Kitamura, Y.; Sako, S.; Tsutsui, A.; Monguchi, Y.; Maegawa, T.; Kitade, Y.; Sajiki, H. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 718.

⁶⁷ LeBlond, C. R.; Andrews, A. T.; Sun, Y. Sowa Jr., J. R. *Org. Lett.* **2001**, 3, 1551.

obtuvieron rendimientos mucho más bajos. Como ejemplo más destacado cabe mencionar el descrito por Lysén y Köhler⁶⁸ en el cual se obtuvo una actividad catalítica excepcional del Pd/C (0.2% molar) gracias a la utilización del bromuro de tetrabutilamonio como aditivo y utilizando agua como disolvente y NaOH como base (o KF para compuestos sensibles a la hidrólisis) como sistema catalítico. Utilizando el citado sistema catalítico, los autores no sólo fueron capaces de realizar el acoplamiento con los haluros de arilo con grupos electro-atrayentes, sino que también con los neutros y con los que poseían grupos electro-donadores. Aunque es necesario utilizar una temperatura elevada (entre 100 y 140 °C), el hecho de utilizar agua como disolvente, en aire y con reactivos económicos como son los cloruros de arilo, hace que el método sea muy competitivo y probablemente el más efectivo descrito hasta el momento para el acoplamiento de cloruros de arilo catalizados por Pd/C.

Otro soporte de carbono para el Pd que cabe mencionar es el de **nanotubos de carbono**. Pan y colaboradores⁶⁹ prepararon un catalizador con nanopartículas de paladio soportadas en nanotubos de carbono (Pd-MWCNT) mediante la reducción del Pd²⁺ hexafluoroacetato disuelto en CO₂ supercrítico en presencia de nanotubos de carbono. Varios yodobencenos y bromobencenos activados dieron excelentes rendimientos (92-95%) en las reacciones de acoplamiento. En el estudio de reciclaje del catalizador, se observaron sólo pequeños cambios en la actividad catalítica, con la formación de algunas partículas de diámetro superior (40 nm) al que poseía antes de su reutilización, detectadas después del 6º ciclo. Chen y colaboradores⁷⁰ depositaron nanopartículas de Pd sobre micropartículas de nanotubo de carbono (CNT) mediante la reducción del Na₂PdCl₄ utilizando etilenglicol como disolvente y agente reductor y en presencia de sodio dodecilo sulfato. El catalizador (Pd/CNT) mostró buena actividad y selectividad en acoplamientos de Suzuki entre la p-yodoacetofenona o la etil p-yodoacetofenona y el ácido fenilborónico (99 y 90 % de rendimiento respectivamente), utilizando el K₃PO₄ anhidro como base y etanol absoluto como disolvente. El catalizador pudo

⁶⁸ Lysén, M.; Köhler, K. *Synlett* **2005**, 1671.

⁶⁹ Pan, H.-B.; Yen, C.H.; Yoon, B.; Sato, M.; Wai, C. M. *Synth. Commun.* **2006**, *36*, 3473.

⁷⁰ Chen, X.; Hou, Y.; Wang, H.; Cao, Y.; He, J. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8172.

ser reutilizado durante 5 ciclos en la reacción con la p-yodoacetofenona y el ácido fenilborónico sin observar pérdida significativa de actividad.

El último ejemplo es el de Zhu y Diao⁷¹ los cuales han descrito recientemente un catalizador basado en nanopartículas de Pd soportadas en un material **magnético nanocompuesto con Fe₃O₄@C** (MFC) que ya se ha citado anteriormente como ejemplo de catalizador en la reacción de Heck (*ap. 1.3.1*). El catalizador se ha probado en acoplamientos de Suzuki con yoduros, bromuros y cloruros de arilo obteniendo los mejores resultados con los yoduros de arilo (rendimientos: yodobenceno 100%, bromobenceno 98% y clorobenceno 24%). El catalizador se ha podido reutilizar hasta 5 ciclos en la reacción con el yodobenceno y el ácido fenilborónico sin pérdida de actividad.

Como consecuencia del elevado coste del Pd, de entre los metales de transición más abundantes, es decir más económicos, pensamos en el **Ni** para sustituirlo. Percec y colaboradores describieron en 1995 una serie de acoplamientos con mesilatos de arilo utilizando el Ni(0) generado *in situ* como catalizador.⁷² En 1996, Reetz y colaboradores describieron una serie de acoplamientos con bromuros y cloruros de arilo catalizados por clusters solubles bimetálicos de Pd/Ni solubles, los cuales dieron lugar a mejores resultados que los clústers sólo de Pd.⁷³ En 1997, Miyaura y colaboradores describieron una serie de acoplamientos con cloruros de arilo, catalizados también por Ni(0) generado *in situ*⁷⁴ e Indolese describió también una serie de acoplamientos con cloruros de arilo pero en este caso utilizando un catalizador de níquel el cual no necesitaba agente reductor para ser activo.⁷⁵ Posteriormente, en 1999, Genet y colaboradores describieron el uso del Ni como catalizador de reacciones de acoplamiento utilizando condiciones acuosas.⁷⁶ A pesar de los buenos resultados obtenidos, el denominador común de todos estos trabajos es el uso del catalizador bajo condiciones homogéneas. Como se ha

⁷¹ Zhu, M.; Diao, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24743.

⁷² Percec, V.; Bae, J.-Y.; Hill, D. H. *J. Org. Chem.* **1996**, *60*, 1060.

⁷³ Reetz, M. T.; Breinbauer, R.; Wanninger, K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499.

⁷⁴ Saito, S.; Oh-tani, S.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8024.

⁷⁵ Indolese, A. F. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513.

⁷⁶ Galland, J.-C.; Savignac, M.; Genet, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2323.

comentado anteriormente para el caso del catalizador de Pd, este hecho puede comportar una gran desventaja a causa de la contaminación de los productos finales por residuos de níquel. De entre los soportes sólidos existentes para la fabricación de catalizadores heterogéneos de níquel soportados, uno de los más estudiados es el **carbón**, concretamente el **níquel sobre carbón (Ni/C)**.⁷⁷ Lipshutz es el autor que más ha destacado en el estudio del catalizador de Ni/C en reacciones de Suzuki, concretamente para acoplamientos con cloruros de arilo.^{77,78,79} El primer trabajo relativo al uso del Ni/C en reacciones de Suzuki se llevó a cabo bajo atmósfera de argón y utilizando dioxano a reflujo como disolvente, K₃PO₄ como base, fosfinas como ligandos y LiBr para minimizar el homoacoplamiento. Los rendimientos obtenidos fueron muy favorables aunque no se menciona la posibilidad de reciclar el catalizador.⁸⁰ En otro trabajo posterior, Lipshutz también realiza diferentes acoplamientos con cloruros de arilo, pero en este caso mediante activación por microondas. Los resultados más destacados fueron la reducción de los tiempos de reacción respecto a los de las reacciones mediante activación térmica convencional (reflujo del disolvente).⁸¹

Otro soporte de carbono para el níquel también utilizado como catalizador, es el de **níquel sobre grafito (Ni/C_g)**. En este caso, también Lipshutz y colaboradores fueron los que describieron este tipo de catalizador en reacciones de Suzuki para acoplamientos con cloruros de arilo, utilizando las mismas condiciones que las utilizadas con el catalizador Ni/C descrito anteriormente. Comparando los resultados obtenidos con el Ni/C y el Ni/C_g pudieron observar como este último proporcionaba igual o mejores resultados que el Ni/C, con la ventaja añadida de que el grafito es más económico que el carbón. En este caso tampoco se menciona la posibilidad de reciclar el catalizador en reacciones de Suzuki.⁸²

⁷⁷ Lipshutz, B. H. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 313.

⁷⁸ Lipshutz, B. H.; Sclafani, J. A.; Blomgren, P. A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2139.

⁷⁹ Lipshutz, B. H.; Frieman, B. A.; Lee, C.-T.; Lower, A.; Nihan, D. M.; Taft, B. R. *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 417.

⁸⁰ Lipshutz, B. H.; Sclafani, J. A.; Blomgren, P. A. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2139.

⁸¹ Lipshutz, B. H.; Frieman, B. A.; Lee, C.-T.; Lower, A.; Nihan, D. M.; Taft, B. R. *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 417.

⁸² Butler, T. A.; Swift, E. C.; Lipshutz, B. H. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 19.

Según todos los precedentes descritos, podemos afirmar que como veremos más adelante es la primera vez que se utilizan los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como catalizadores de la reacción de Suzuki.

1.3.3. La reacción de hidroxycarbonilación de haluros de arilo

La reacción de hidroxycarbonilación de haluros de arilo es una reacción clave en muchos procesos sintéticos, particularmente en la preparación de productos de química fina y moléculas complejas biológicamente activas.

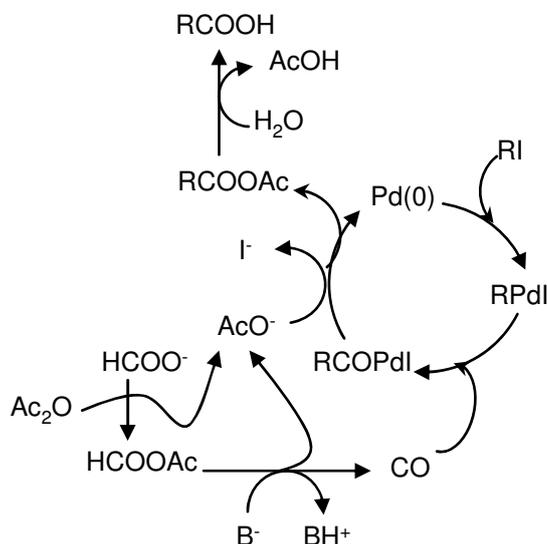
En la presente tesis doctoral se describen reacciones de hidroxycarbonilación de haluros de arilo, concretamente de yoduros de arilo, las cuales fueron realizadas en colaboración con el grupo del Prof. Sandro Cacchi de la Università degli Studi “La Sapienza”. Dichas reacciones se basaron en la obtención de los ácidos carboxílicos correspondientes, mediante la generación *in situ* de monóxido de carbono, a partir del formiato de litio (HCOOLi) y el anhídrido acético (Ac₂O), tal y como se muestra en el **Esquema 5**. El hecho de generar el CO *in situ* es una gran ventaja a causa de la elevada toxicidad de dicho gas.⁸³



Esquema 5. Reacción de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo realizada por el grupo del Prof. Sandro Cacchi.

⁸³ Morimoto, T.; Kakiuchi, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5580.

El **mecanismo** propuesto para la reacción de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo, mediante la generación *in situ* de monóxido de carbono, se muestra a continuación en el **Esquema 6**.⁸⁴



Esquema 6. Mecanismo de la reacción de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo, mediante la generación *in situ* de monóxido de carbono.

Como precedentes de catalizadores de Pd utilizados en este tipo de reacciones, se han encontrado que se han utilizado diferentes catalizadores de Pd, como Pd₂(dba)₃ (dba: (*E,E*)-dibenzylideneacetone), PdCl₂(dpp) (dpp: 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine)) y Pd(OAc)₂, todos ellos en condiciones homogéneas, y también se ha probado como catalizador el Pd/C, obteniendo resultados muy similares a los obtenidos con Pd(OAc)₂ (en 22 h rendimientos de 89% y 92% respectivamente), aunque en ninguno de los casos se menciona la posibilidad de reciclar los catalizadores.⁸⁵

Así, según los precedentes encontrados, podemos afirmar que es la primera vez que se utilizan los aerogel de carbono nanocompuestos con Pd como catalizadores de la reacción de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo.

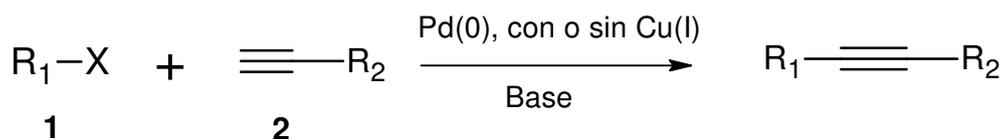
⁸⁴ Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4269.

⁸⁵ Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4269.

1.3.4. La reacción de Sonogashira

La reacción de Sonogashira⁸⁶ es catalizada por Pd y se basa en el acoplamiento cruzado entre un haluro o triflato de arilo, heteroarilo o vinilo (**1**) y un alquino terminal (**2**), en presencia de una base, tal y como se muestra en el

Esquema 7. Actualmente, existen dos protocolos posibles para la reacción de Sonogashira: 1) el que requiere la presencia de sales de cobre como co-catalizador, además del paladio (denominado generalmente protocolo de Sonogashira-Hagihara o simplemente de Sonogashira) y 2) el que utiliza sólo paladio como único catalizador (denominado generalmente alquilación de Heck o también denominado protocolo de “Sonogashira sin cobre”).



R₁ = arilo, heteroarilo, vinilo

R₂ = arilo, heteroarilo, alqueno, alquilo, SiR₃

X = Cl, Br, I, OTf

Esquema 7. Reacción de Sonogashira

La reacción de Sonogashira representa uno de los avances más importantes en las últimas décadas en el área de la química de los alquinos, llegando a ser el método más importante para la síntesis de alquinos aromáticos y eninos conjugados, algunos de los cuales son precursores de productos naturales, farmacéuticos y materiales orgánicos moleculares.

⁸⁶ Artículos de revisión más recientes sobre la reacción de Sonogashira: (a) Sonogashira, K. J. *Organomet. Chem.* **2002**, 653, 46. (b) Negishi, E. Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979. (c) Doucet, H.; Hiero, J.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 834. (d) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874. (e) Plenio, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6954. (f) Heravi, M. M.; Sadjadi, S. *Tetrahedron*, **2009**, 65, 7761. (g) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5084.

Los primeros estudios sobre esta reacción fueron descritos de manera independiente por Heck⁸⁷ y Cassar⁸⁸ en 1975. En el mismo año, Sonogashira y Hagihara⁸⁹ describieron que la adición de una cantidad catalítica de yoduro de cobre (I) aceleraba la reacción permitiendo llevar a cabo la alquilación a temperatura ambiente. A pesar de esto, la adición de sales de cobre como co-catalizador presenta desventajas, además de incluir en la mezcla de reacción otro reactivo perjudicial para el medio ambiente y difícil de recuperar. La presencia de cobre en el medio de reacción puede generar productos de homoacoplamiento del alquino terminal. Dichos subproductos son bastante problemáticos cuando el alquino terminal es difícil de obtener o su precio es elevado. Por estas razones se han dedicado numerosos esfuerzos para desarrollar procedimientos en ausencia de sales de cobre. Estos procedimientos generalmente tienen el objetivo de aumentar la reactividad del sistema catalítico, haciendo que la presencia del cobre sea innecesaria. Frecuentemente, estos procedimientos en ausencia de cobre utilizan un exceso de amina, algo que disminuye en cierta medida las ventajas medioambientales y económicas de la metodología. Así, el objetivo en los últimos años ha sido llevar a cabo el desarrollo de métodos los cuales permitan la eliminación tanto del cobre como de las aminas en el acoplamiento de Sonogashira.

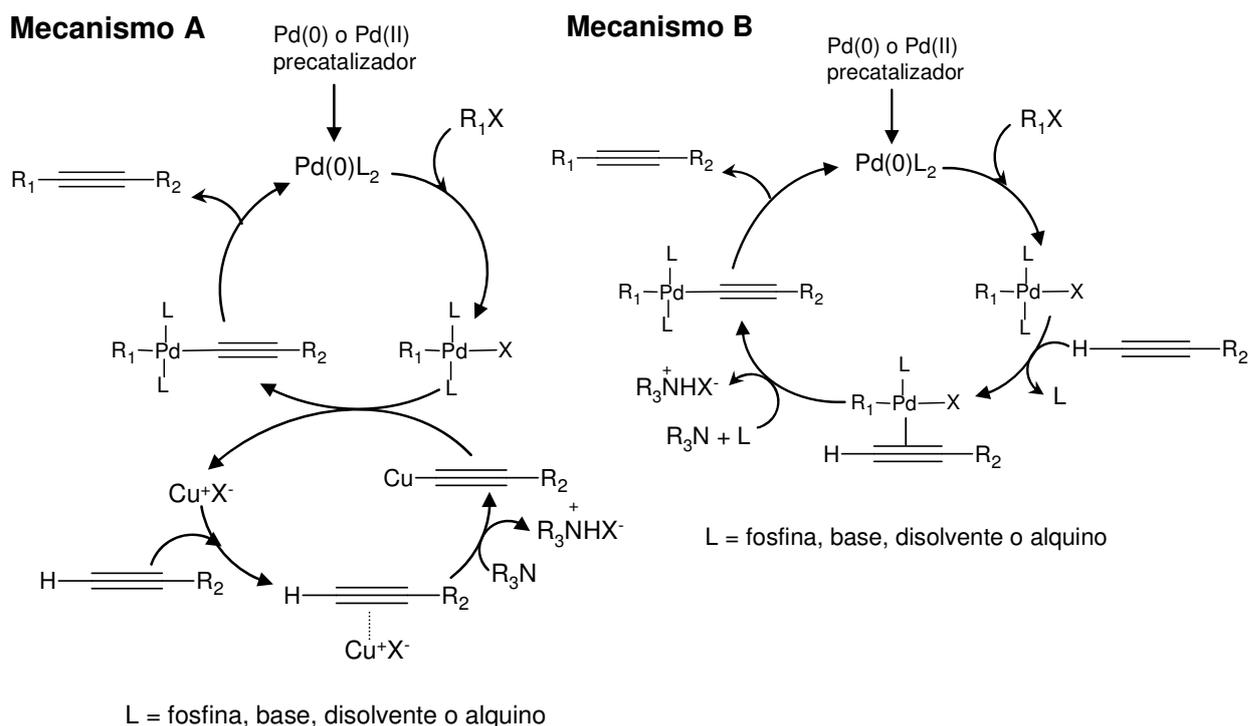
El **mecanismo** de la reacción de Sonogashira no se sabe con exactitud. La propuesta mecanística⁹⁰ se muestra a continuación en el **Esquema 8**, tanto para la versión donde es necesario el Cu(I) como co-catalizador, como para la versión en que no se necesita.

⁸⁷ Dieck, H. A.; Heck, F. R. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.

⁸⁸ Cassar, L. J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253.

⁸⁹ Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.

⁹⁰ Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.



Esquema 8. Mecanismos propuestos para la reacción de Sonogashira con Cu(I) (**mecanismo A**) y sin Cu(I) (**mecanismo B**).

Desde el descubrimiento de la reacción de Sonogashira, se han llevado a cabo numerosos trabajos para modificar el protocolo original, como son ampliar el número de reactivos utilizados o superar una de las mayores desventajas para su aplicación industrial: el uso de dos metales, hecho que dificulta la recuperación y reutilización del catalizador de Pd. Una posible solución para la recuperación del Pd es la utilización de soportes sólidos que inmovilizan el Pd como catalizadores. Existen diferentes tipos de soportes para el Pd, como ya se mencionó para la reacción de Heck y Suzuki, respecto a los **precedentes** sobre soportes sólidos para la inmovilización del Pd, estos se basarán sólo en el carbono, ya que es en el que se ha centrado la presente tesis doctoral.

De los diferentes tipos de soportes de carbono para el Pd, el más utilizado y estudiado, igual que sucedía para la reacción de Heck y Suzuki, es el de **Pd/C** debido a su elevada actividad catalítica, bajo coste y disponibilidad comercial, como se ha comentado anteriormente. A continuación se indican los precedentes

más destacados del Pd/C, ya que existen un gran número de citas referentes a la aplicación de dicho catalizador en la reacción de Sonogashira. El primer trabajo que demostró las posibilidades catalíticas del Pd/C para la reacción de Sonogashira mostró que el tratamiento de bromuros de arilo con acetilenos monosustituídos en presencia de Pd/C, yoduro de cobre (I), trifenilfosfina y trietilamina/acetonitrilo dio lugar a los productos de acoplamiento cruzado.⁹¹ Köhler y colaboradores⁹² probaron de manera efectiva el uso de Pd/C (0.125% molar) en el acoplamiento del yodobenceno y el fenilacetileno, en ausencia de cobre como co-catalizador y trifenilfosfina, y utilizando pirrolidona como base, a temperatura ambiente. La reacción también se realizó a 100 °C y en presencia de yoduro de cobre (I) pero no se obtuvieron conversiones superiores. Novák y colaboradores⁹³ investigaron el uso de Pd/C (5% molar) más extensamente con bromuros y cloruros de arilos y heteroarilos en presencia de cobre y trifenilfosfina, diisopropilamina como base y DMA acuoso (5% de agua) como disolvente. Comprobaron que el Pd que se lixiviaba en la solución era catalíticamente activo. El catalizador Pd/C se mostró eficaz con los bromuros de arilo (conversiones elevadas), aunque los rendimientos fueron modestos. El Pd/C se reutilizó hasta 5 ciclos, observándose una pérdida de actividad catalítica a lo largo de los ciclos (100% conversión en el 1º ciclo y 68% en el 5º ciclo). El Pd sobre carbono también se ha utilizado combinado con una resina unida a una amina terciaria (Amberlite IRA-67) como base, para el acoplamiento co-catalizado con cobre de aminas a nucleósidos que contienen haluros (I o Br), obteniéndose buenos rendimientos.⁹⁴ Batchu y colaboradores⁹⁵ consiguieron, con buenos rendimientos y utilizando agua como disolvente a 80 °C, el acoplamiento de diferentes alquinos terminales y yoduros y bromuros de arilo, utilizando el Pd/C como catalizador (10% molar), en presencia de cobre y trifenilfosfina, y 2-aminoetanol como base. Thathagar y Rothenberg⁹⁶ consiguieron acoplamientos efectivos de bromuros y cloruros de arilo con el fenilacetileno, en presencia de KI,

⁹¹ De la Rosa, M. A.; Velarde, E.; Guzman, A. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 2059.

⁹² Heidenreich, R. G.; Kohler, K.; Krauter, J. G. E.; Pietsch, J. *Synlett* **2002**, 1118.

⁹³ Novák, Z.; Szabó, A.; Répási, J.; Kotschy, A. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3327.

⁹⁴ Garg, N. K.; Woodroffe, C. C.; Lacenere, C. J.; Quake, S. R.; Stoltz, B. M. *Chem. Commun.* **2005**, 4551.

⁹⁵ Batchu, V. R.; Subramanian, V.; Parasuraman, K.; Swamy, N. K.; Kumar, S.; Pal, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9869.

⁹⁶ Thathagar, M. B.; Rothenberg, G. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 111.

KF o TBAF (fluoruro de tetrabutilamonio) como base, Pd/C (3% molar) como catalizador, en ausencia de cobre y trifenilfosfina, DMF:H₂O (3:1) como co-disolventes, a 130 °C y bajo atmosfera de N₂. El Pd/C fue el que presentó mejor actividad comparándolo con catalizadores de Pd inmovilizado en otros soportes sólidos (Al₂O₃, BaSO₄) o Pd(0) homogéneo. El Pd/C pudo ser reutilizado hasta 6 ciclos observando una pequeña pérdida de actividad del 1º al 2º ciclo pero con una actividad estable del 2º al 6º ciclo. Zhang⁹⁷ estudió el acoplamiento entre yoduros de arilo y alquinos aromáticos y alifáticos, en ausencia de cobre y amina, con Pd/C como catalizador con una pequeña cantidad de Pd (0.2% molar), utilizando fosfato de sodio como base, isopropanol/agua (1:1) como co-disolventes, a 80 °C. Se obtuvieron buenos rendimientos con los alquinos aromáticos y rendimientos más modestos con los alquinos alifáticos. La utilización del catalizador de Pearlman [Pd(OH)₂/C] puede representar una alternativa más segura al Pd/C debido a su carácter no pirofórico, aunque es necesaria la presencia de yoduro de cobre (I). Mori y Seki⁹⁸ utilizaron el [Pd(OH)₂/C] como catalizador en el acoplamiento de la 3-bromopiridina y el fenilacetileno o el 2-metilbut-3-in-2-ol (Pd: 0.5% molar y 1.0% molar respectivamente), en presencia de cobre y trifenilfosfina, carbonato potásico como base y utilizando dimetoxietano acuoso como disolvente a 80 °C. Se obtuvieron buenos resultados (rendimientos de 71% (19 h) y 84% (21 h) con el fenilacetileno y el con 2-metilbut-3-in-2-ol respectivamente) y estos fueron mejores que los obtenidos con Pd/C como catalizador (rendimientos de 61% (19 h) y 11% (21 h) con el fenilacetileno y el con 2-metilbut-3-in-2-ol respectivamente). Sajiki y colaboradores⁹⁹ describen la aplicación del Pd/C (0.4 mol %) como catalizador de reacciones con diferentes yoduros de arilo y alquinos terminales alifáticos obteniendo buenos resultados, en ausencia de ligandos, cobre y aminas, bajo atmosfera de argón y algunos de ellos en presencia de aire. El catalizador se pudo reutilizar 3 ciclos en la reacción con la 4-yodoacetofenona y el 3-butin-1-ol pero del segundo al tercer ciclo hubo una pérdida de actividad

⁹⁷ Zhang, G. *Synlett* **2005**, 619.

⁹⁸ Mori, Y.; Seki, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1571.

⁹⁹ Mori, S.; Yanase, T.; Aoyagi, S.; Monguchi, Y.; Maegawa, T.; Sajiki, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6994.

importante (rendimientos de 85 a 25%). Shang y colaboradores¹⁰⁰ describieron la utilización del Pd/C (0.03 mol %) como catalizador en la síntesis de cristales líquidos mediante acoplamientos de Sonogashira del 1-yodo-4-(trans-4-alquilciclohexil)benceno con alquinos terminales aromáticos, en presencia de Cu (2 mol %) y utilizando como codisolventes acetona-agua (5:2). Se obtuvieron muy buenos resultados tanto en rendimientos como en pureza (rendimientos del 85% y pureza del 99%). Shinde y Bhagwat¹⁰¹ han descrito recientemente el uso de Pd/C como catalizador de la reacción entre el yodobenceno y el fenilacetileno utilizando surfactantes como aditivos y el agua como disolvente. Se presenta un estudio sobre el efecto que produce sobre la conversión el tipo y la concentración de surfactante, diferentes tipos de bases y la temperatura. Se observa que los surfactantes catiónicos son los que promocionan la reacción. Las condiciones en que se obtienen mejores conversiones son el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante a una concentración de 50 mM, NaOH como base y a 80 °C. Utilizando estas condiciones se obtienen buenas conversiones con el yodobenceno pero bastantes bajas con el bromobenceno y clorobenceno (inferiores al 20%). Se realiza el reciclaje del catalizador con la reacción entre el yodobenceno y el fenilacetileno durante tres ciclos observando una ligera pérdida de actividad (conversiones del 98, 95, 92%).

Otro soporte de carbono para el Pd también utilizado como catalizador es el de **paladio sobre nanofibras de carbono (Pd-CNF)**. Hou y colaboradores¹⁰² describieron la síntesis del catalizador Pd-CNF preparado primero mediante *electrospinning* (formación de las nanofibras), utilizando una solución que contenía 10% en peso de poliacrilonitrilo (PAN) y 3.3% en peso de Pd(OAc)₂ en DMF y, a continuación, un proceso de carbonización y reducción del compuesto de nanofibras PAN/Pd(OAc)₂ obtenido en la etapa anterior. Utilizando el Pd-CNF como catalizador se probó el acoplamiento entre el yodobenceno y el fenilacetileno, en ausencia de cobre y trifenilfosfina, utilizando el Na₃PO₄ como base e isopropanol/agua como co-disolventes a reflujo. Después de 3 h de reacción,

¹⁰⁰ Shang, H.; Hua, R.; Zheng, Q.; Zhang, J.; Liang, X.; Zhu, Q. *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, *24*, 473.

¹⁰¹ Shinde, M. M. ; Bhagwat, S. S. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2011**, *380*, 201.

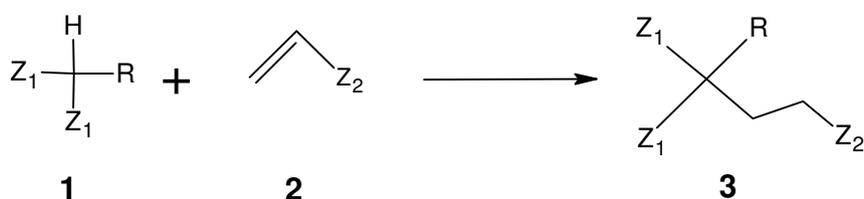
¹⁰² Chen, L.; Hong, S.; Zhou, X.; Zhou, Z.; Hou, H. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2221.

el catalizador dio lugar a buenos rendimientos y buen reciclaje durante 10 ciclos, sin pérdida significativa de actividad (rendimientos del 88% en el 1º ciclo y 85% en el 10º ciclo).

Según los precedentes encontrados, podemos afirmar que es la primera vez que se utilizan los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd como catalizadores de la reacción de Sonogashira.

1.3.5. La reacción de adición de Michael

La reacción de adición de Michael es uno de los métodos más eficaces para conseguir nuevos enlaces carbono-carbono o heteroátomo-carbono y, además, presenta un gran intervalo de aplicaciones en síntesis orgánica. La adición de Michael se basa en la reacción entre un nucleófilo con un enlace C-H activo (compuestos β-dicarbonílicos y relacionados, donador de Michael (**1**)) y una olefina pobre en electrones (aceptor de Michael (**2**)), el producto de la reacción es el aducto de Michael (**3**) (**Esquema 9**).



Z_1 y Z_2 = CHO, COR, COOR, CONR₂, CN, NO₂, SOR, SO₂R, etc.

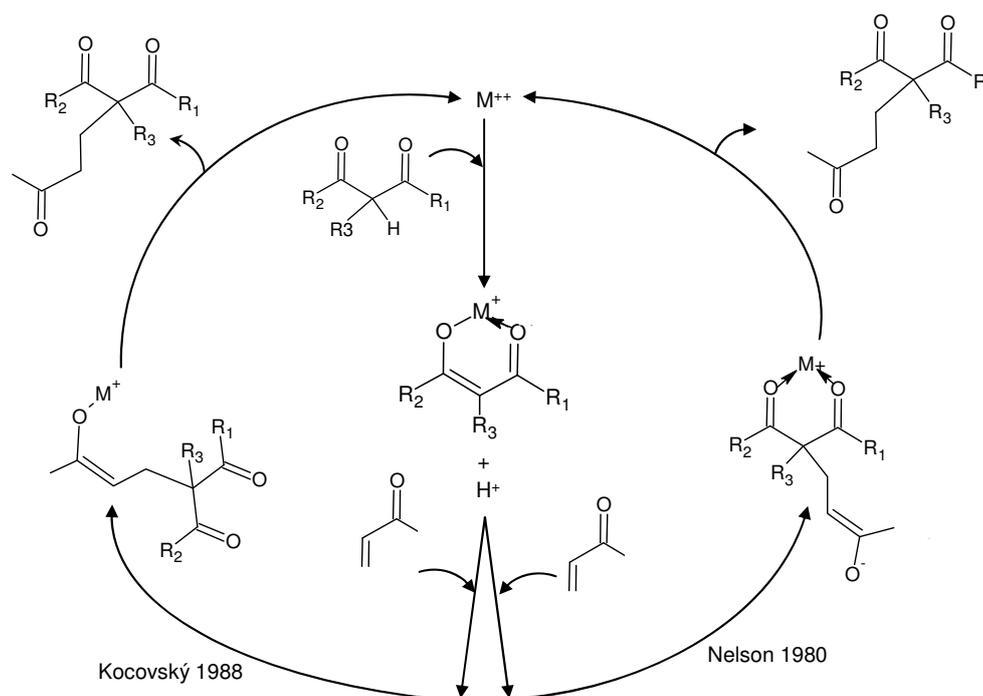
Esquema 9. Reacción de adición de Michael.

Tradicionalmente esta reacción ha sido catalizada por bases como hidróxidos o alcóxidos de metales alcalinos, aunque las condiciones básicas pueden dar lugar a subproductos de la reacción no deseados. La catálisis mediante metales de

transición o lantánidos en condiciones neutras es una alternativa importante al uso de bases.¹⁰³

Sobre el **mecanismo** de la reacción de adición de Michael **catalizada por metales**, la hipótesis más aceptada es la que se muestra a continuación en el **Esquema 10**, donde en la primera etapa el enolato correspondiente al compuesto β -dicarbonílico coordina con el centro metálico y en la segunda etapa es donde tiene lugar la adición conjugada al aceptor de Michael.

En el **Esquema 10** se muestran los dos caminos propuestos en la bibliografía para completar el ciclo catalítico, regenerando así la especie catalíticamente activa y obteniendo al producto final de Michael.¹⁰⁴



Esquema 10. Mecanismo propuesto para la reacción de adición de Michael catalizada por metales.

¹⁰³ (a) Christoffers, J. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1259. (b) Comelles, J.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Arkivoc*, **2005**, 9, 207.

¹⁰⁴ (a) Nelson, J. H.; Howells, P. N.; DeLullo, G. C.; Landen, G. L. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1246. (b) Kocovský, P.; Dvůrak, D. *Czech. Chem. Commun.* **1988**, 53, 2667.

Basándonos en lo mencionado anteriormente sobre que la catálisis mediante metales de transición o lantánidos en condiciones neutras es una buena alternativa al uso de bases, actualmente, el objetivo principal para esta reacción es el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos mediante metales inmovilizados en soportes sólidos.

Respecto a los **precedentes** sobre soportes sólidos para la inmovilización de metales de transición o lantánidos, en este caso no se ha encontrado bibliografía de soportes de carbono como catalizadores de la reacción de adición de Michael, es por esta razón que se realizará una visión más general.

El grupo de Kotzuki, en 1997, describieron que el $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ disperso en gel de sílice de cromatografía (temperatura ambiente y $P = 1 \text{ atm}$) o el $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ con agua y acetonitrilo, a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y utilizando altas presiones (8 kbar) catalizaba adiciones de Michael, entre una serie de compuestos β -dicarbonílicos y cetonas insaturadas y acrilato de etilo. Utilizando $\text{Yb}(\text{OTf})_3\text{-SiO}_2$, los resultados fueron favorables con las cetonas insaturadas pero no con el acrilato de etilo. En cambio, aplicando altas presiones, los resultados fueron favorables con el acrilato de etilo y no lo fueron con las cetonas insaturadas.¹⁰⁵ Pasados algunos años, en 2003, Kaneda y colaboradores describieron el uso de Sc (III) inmovilizado en el espacio interlamilar de montmorillonitas (mont, arcillas hidrofílicas), preparado mediante el tratamiento por intercambio catiónico del Na^+ -mont disponible comercialmente y el $\text{Sc}(\text{OTf})_3$. El catalizador mostró muy buenos resultados para la reacción de Michael de 1,3-dicarbonilos con enonas y acrilato de etilo.¹⁰⁶ Además, para la reacción del 2-oxociclopentanocarboxilato de etilo y la 3-buten-2-ona, el catalizador pudo ser reutilizado durante 3 ciclos sin presentar pérdida de actividad. Posteriormente, Kaneda y colaboradores también describieron el uso del Cu^{2+} -mont.¹⁰⁷ Shimizu y colaboradores describieron la inmovilización del Fe^{3+} mediante intercambio iónico, utilizando como soportes inorgánicos mica de Na-fluorotetrasilícico y Na^+ -mont. Dichos sistemas se pudieron utilizar como

¹⁰⁵ Kotsuki, H.; Arimura, K. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7583.

¹⁰⁶ Kawabata, T.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10486.

¹⁰⁷ Kawabata, T.; Kato, M.; Mizugaki, T.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 288.

catalizadores recuperables en reacciones de compuestos β -dicarbonílicos con aceptores activos de Michael como las enonas.¹⁰⁸

Nuestro grupo de investigación se ha interesado en diferentes aspectos de la reacción de Michael: adiciones diastereoselectivas catalizadas por Ni,¹⁰⁹ el uso de catalizadores basados en Ni altamente fluorado bajo condiciones bifásicas orgánico-perfluorado,¹¹⁰ el uso de trifenilfosfina¹¹¹ o fosfinas fluoradas¹¹² como organocatalizadores o aspectos mecanísticos de las adiciones de Michael.¹¹³ Además se han llevado a cabo α -afinaciones altamente enantioselectivas de compuestos dicarbonílicos y dialquil azodicarboxilatos en presencia de lantánidos y ligandos quirales tipo py-box.¹¹⁴ En 2003, se describió la preparación de nanopartículas de ferrihidrita ancladas a un aerogel de sílice como catalizador de la adición conjugada entre la acetilacetona y el azodicarboxilato de dietilo. Los geles se prepararon mediante el proceso sol-gel utilizando TEOS (tetraetoxiortosilicato) y Fe(NO₃)₂·9H₂O. Los geles se secaron en condiciones supercríticas del etanol. El aerogel de Fe mostró buena actividad catalítica en la adición conjugada de la acetilacetona y el azodicarboxilato de dietilo. El catalizador se pudo reutilizar hasta 5 ciclos obteniendo buenos rendimientos (70, 74, 76, 71 y 80%).¹¹⁵

¹⁰⁸ (a) Shimizu, K.; Miyagi, M.; Kan-no, T.; Komada, T.; Kitayama, Y. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 7421. (b) Shimizu, K.; Miyagi, M.; Kan-no, T.; Hatamachi, T.; Komada, T.; Kitayama, Y. *J. Catal.* **2005**, *229*, 470.

¹⁰⁹ (a) Clariana, J.; Gálvez, N.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Molins, E. *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 7331. (b) Marchi, C.; Trepát, E.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; E.; Molins, E. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 5699.

¹¹⁰ Meseguer, M.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, *41*, 4093.

¹¹¹ (a) Lumbierres, M.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Lago, E.; Molins, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2321. (b) Gimbert, C.; Lumbierres, M.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8598.

¹¹² Gimbert, C.; Vallribera, A.; Gladysz, J.; Jurish, M. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4662.

¹¹³ (a) Comelles, J.; Moreno-Mañas, M.; Pérez, E.; Roglans, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6834. (b) Pérez, E.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A.; Jutand, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1013.

¹¹⁴ Comelles, J.; Pericas, A.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Drudis-Solé, G.; Lledos, A.; Parella, T.; Roglans, A.; García-Granda, S.; Rocés-Fernández, L. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2077.

¹¹⁵ Martínez, S.; Meseguer, M.; Casas, L.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Roig, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1553.

Según los precedentes encontrados, podemos afirmar que es la primera vez que se utilizan los geles y aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono nanocompuestos con Eu como catalizadores de la reacción de adición de Michael.

2. OBJETIVOS

Los objetivos que nos propusimos para este capítulo fueron los siguientes:

1. La preparación de aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas de Pd, Ni o Eu.
2. La caracterización de los aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas de Pd, Ni o Eu mediante las técnicas habituales utilizadas para la caracterización de aerogeles: medidas de densidad, medidas de área superficial, PXRD, TEM, difracción de electrones (ED), EDX y análisis elemental.
3. La aplicación de los aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas de Pd, Ni o Eu como catalizadores recuperables y reutilizables de reacciones orgánicas tales como: la reacción de Mizoroki-Heck (Pd, Ni), de Suzuki-Miyaura (Pd, Ni), de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo (Pd), de Sonogashira (Pd) y la adición de Michael (Eu).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los apartados siguientes se describe la síntesis, caracterización y aplicación de aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas de Pd, Ni o Eu como catalizadores recuperables de reacciones orgánicas específicas. En cada caso se describe la síntesis y caracterización del material nanocompuesto con Pd, Ni o Eu y a continuación se describe su aplicación como catalizador.

La **nomenclatura** que utilizamos para los diferentes materiales sintetizados, descritos a lo largo de este capítulo, es la siguiente:

- Primero se nombra el tipo de material: **Gel** (gel orgánico), **Orgánico** (aerogel orgánico), **Carbono** (aerogel de carbono), **Xerogel** (gel orgánico secado por evaporación) o **Xerogel-Carbono** (gel orgánico secado por evaporación y pirolizado).

- A continuación se indica la sal metálica que se ha utilizado para introducir el metal en el material. Si no se ha introducido metal, se indica “(s. n.)” (sin nanocomponer).

- Finalmente se indica el número de **lote** en el que han sido preparados.

Un ejemplo sería: **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, es un aerogel de carbono que contiene Pd, el cual ha sido introducido mediante la sal metálica Pd(OAc)₂ y que ha sido preparado en el lote 1.

3.1. Aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como catalizadores

Los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni se empezaron a estudiar en nuestro grupo de investigación por el Dr. Cosmin L. Cotet, el cual realizó una estancia de un año en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC). Los aerogeles sintetizados en aquel momento fueron ensayados por primera vez por la Dr. Sandra Martínez durante la realización de su tesis doctoral (grupo de

investigación de la UAB) como catalizadores recuperables de reacciones de Mizoroki-Heck, dando lugar a buenos resultados. A lo largo de este capítulo se describe la continuación de esta línea de investigación, donde se ha profundizado más en la caracterización del material, tanto del gel orgánico, aerogel orgánico, como aerogel de carbono, y en su aplicación como catalizadores recuperables de reacciones de Mizoroki-Heck. Además, posteriormente también se describen sus aplicaciones en otras reacciones orgánicas, realizadas también durante esta tesis doctoral, como la reacción de Suzuki-Miyaura (Pd/Ni), la hidroxicarbonilación de yoduros de arilo y las reacciones de Sonogashira.

3.1.1. Preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel

Los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd/Ni fueron sintetizados modificando ligeramente el proceso descrito por Baumann y colaboradores.¹¹⁶ Este proceso consta de varias etapas (**Figura 1**):

- 1) Etapa de obtención del gel orgánico a través del proceso sol-gel
- 2) Etapa de impregnación del gel mediante la sal metálica correspondiente
- 3) Etapa de secado del gel en condiciones supercríticas
- 4) Etapa de pirólisis del aerogel orgánico

¹¹⁶ Baumann, T. F.; Fox, G. A.; Satcher Jr., J. H. Yoshizawa, N.; Fu, R.; Dresselhaus, M. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073.

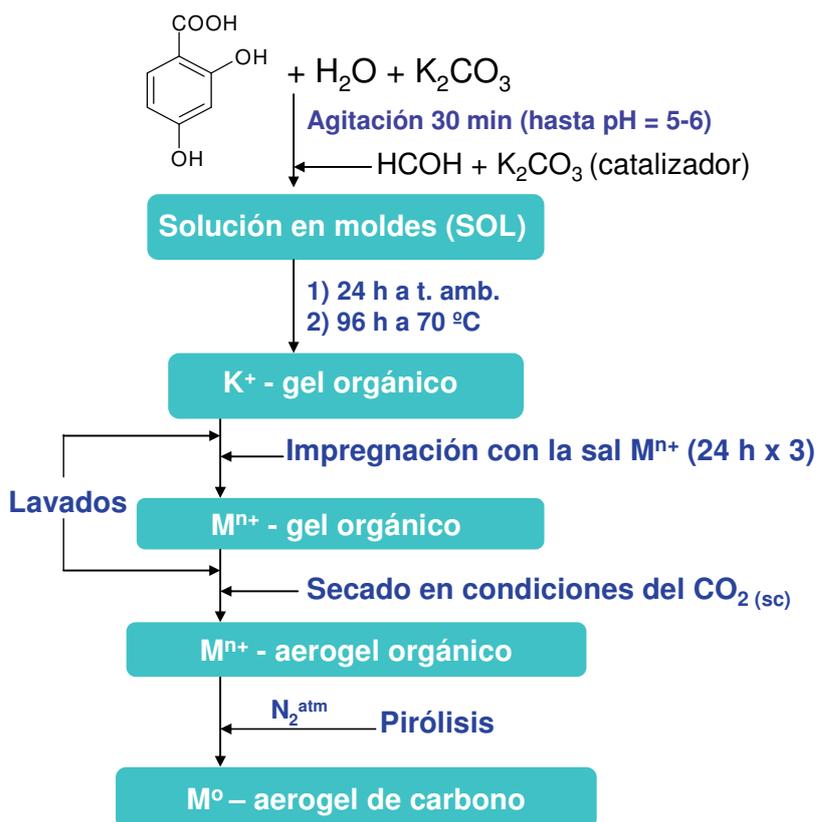


Figura 1. Proceso de obtención de los aerogeles de carbono nanocompuestos con metal.

3.1.1.1. Obtención del gel orgánico dopado con paladio o níquel

La obtención del gel orgánico con Pd o Ni (Mⁿ⁺- gel orgánico de **Figura 1**) es un proceso en dos etapas, primero se obtiene el gel orgánico (K⁺- gel orgánico de **Figura 1**) y después se realiza el intercambio iónico del K⁺ por el metal, con la sal de Pd o Ni correspondiente.

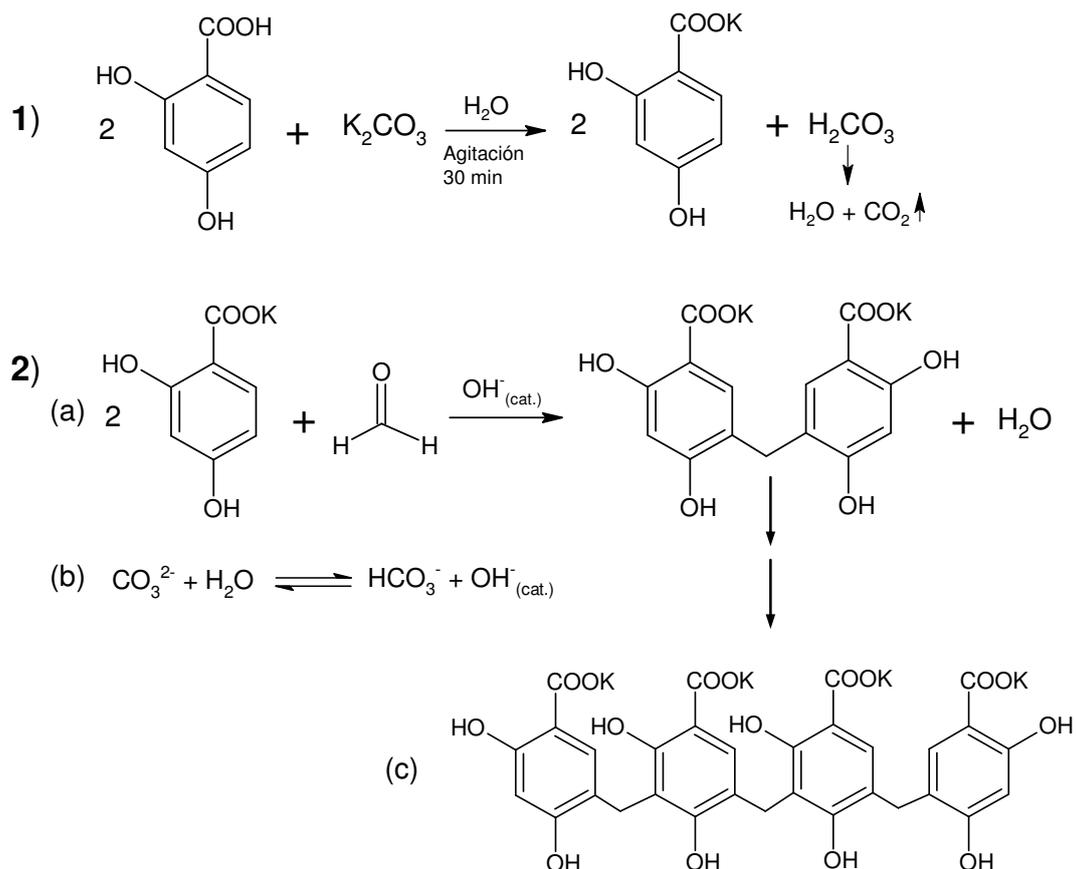
La obtención del K⁺- gel orgánico se realiza mediante un proceso sol-gel. El proceso sol-gel es un método muy utilizado ya que permite la síntesis de materiales sólidos (en fase gel) en medio líquido y a temperaturas inferiores a 100 °C. En un proceso sol-gel se pueden diferenciar dos fases. En la primera fase se forma el llamado *sol* (**Figura 1**), el cual corresponde a una suspensión de partículas coloidales sólidas que se encuentran dispersas en una solución. En el caso de la síntesis del K⁺- gel orgánico, la formación de estas partículas sólidas se deben al inicio de la polimerización entre el 2,4-dihidroxibenzoato de potasio (el cual se obtiene por neutralización previa del correspondiente ácido con el K₂CO₃ (**Esquema 11**, reacción (1)) y el formaldehído. La

velocidad de estas reacciones es muy pequeña y, por tanto es necesaria la adición de un catalizador, en este caso se utiliza el K_2CO_3 (el segundo K_2CO_3 que se añade al medio de reacción, **Figura 1**), el cual reaccionará con el agua presente en el medio de reacción como disolvente, para obtener el catalizador real, el ión hidroxilo, OH^- (**Esquema 11**, reacción **(2b)**). Una vez se adiciona el formaldehído y el catalizador al medio de reacción, la solución resultante se deposita en moldes¹¹⁷ de vidrio con cierre hermético. Los moldes se mantienen cerrados durante 24 h a temperatura ambiente y posteriormente 96 h a 70 °C; en este tiempo se producirá la formación del *sol* mencionado anteriormente y, a continuación se producirá la segunda fase del proceso sol-gel, la formación del llamado *gel húmedo*, que en este caso corresponde al **K⁺-gel orgánico (Figura 1)**. En esta fase tiene lugar el proceso de gelificación donde, las partículas coloidales anteriormente formadas, polimerizan entre ellas (**Esquema 11**, reacción **(2a y 2c)**) dando lugar a una red sólida tridimensional porosa. Los poros están llenos del disolvente presente en el medio de reacción; en este caso como el disolvente utilizado es el agua y el subproducto de la reacción también, el gel húmedo se denomina *hidrogel*.

¹¹⁷ Moldes utilizados según el lote sintetizado con Pd/Ni:

Gel-Pd(OAc)₂ (**1** y **2**): **viales** de vidrio con fondo plano y con tapón de rosca (cierre hermético).

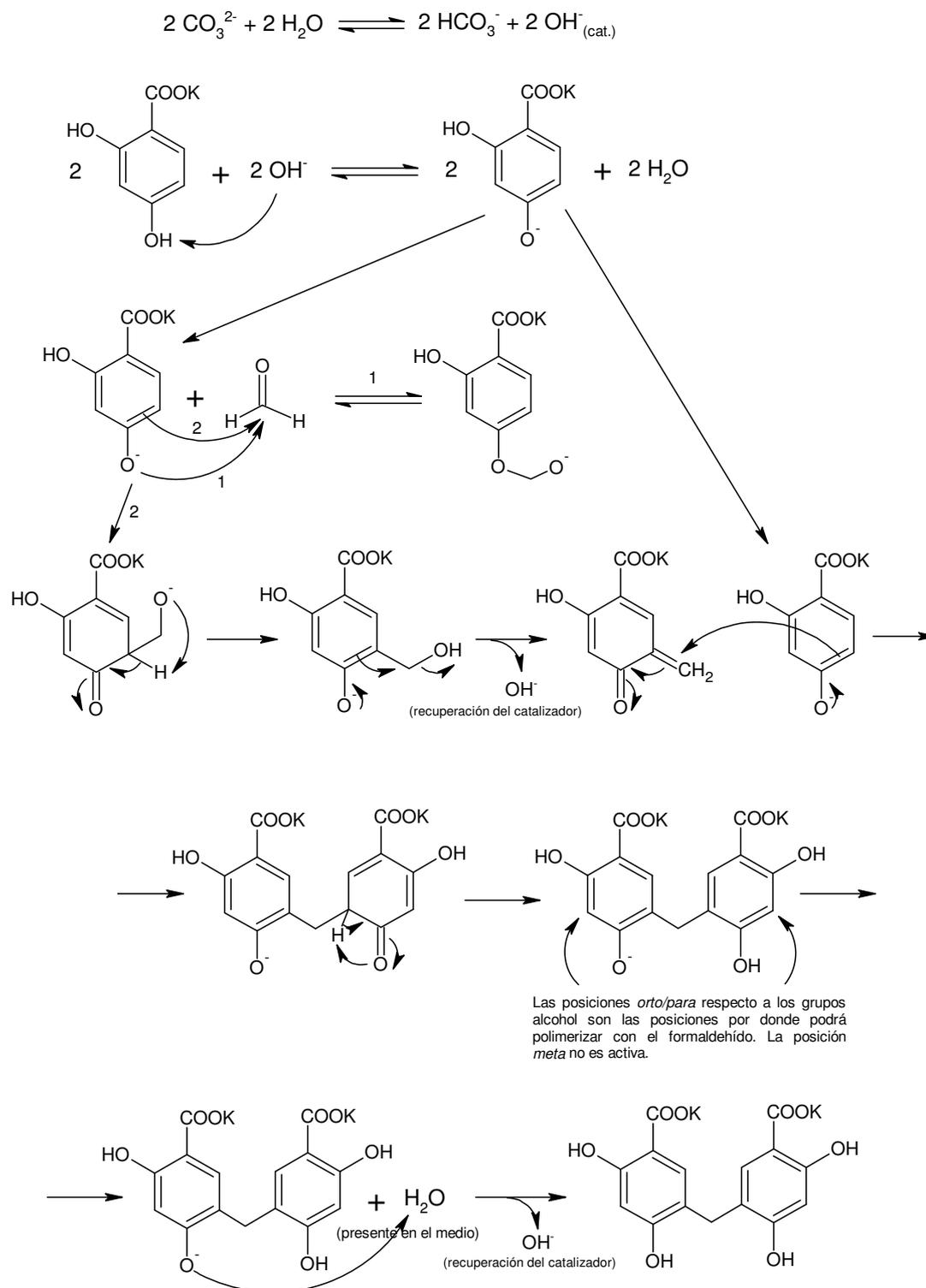
Gel-Pd(OAc)₂ (**11**, **13** y **14**), Gel-Ni(NO₃)₂ (**1** y **2**) y Gel-Ni(OAc)₂ (**1**, **2** y **3**): **tubos** de vidrio con fondo plano y con tapón de rosca (cierre hermético).



Esquema 11. (1) Reacción de formación del 2,4-dihidroxi benzoato de potasio. (2) (a) Reacción de condensación entre el 2,4-dihidroxi benzoato de potasio y el formaldehído. (b) Formación del ión hidroxilo (catalizador real). (c) Formación del K⁺-gel orgánico.

A continuación se describe un posible **mecanismo de condensación** (Esquema 12).

Mecanismo:



Esquema 12. Posible mecanismo de condensación entre el 2,4-dihidroxibenzoato de potasio y el formaldehído.

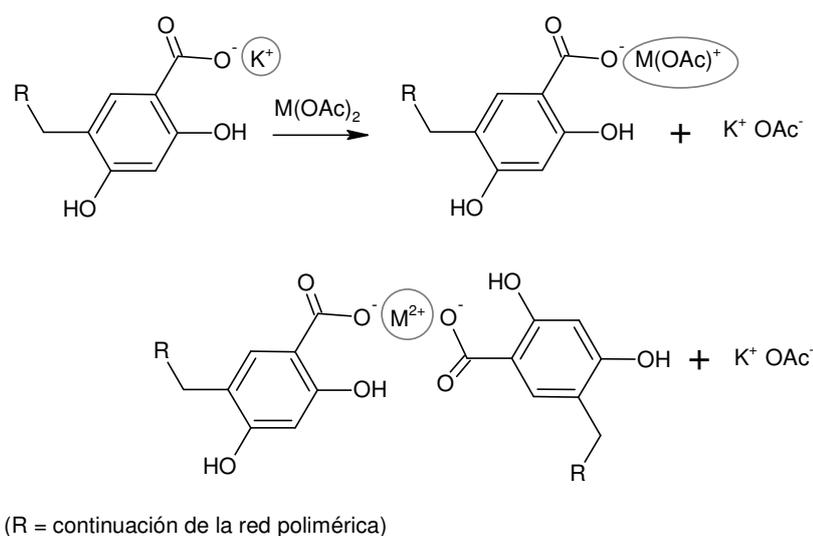
Una vez obtenido el K⁺- gel orgánico, es necesario realizar un proceso de **lavado** de los geles (4 lavados, 2 lavados/día), previo a la impregnación con la sal de Pd o Ni correspondiente, para eliminar el catalizador y los reactivos en exceso de dentro de los poros del K⁺- gel orgánico. Si la impregnación con la sal metálica utiliza acetona como disolvente (caso de la sal de Pd), los lavados se realizarán intercambiando progresivamente el agua (disolvente actual del gel) por acetona (lavados (H₂O:acetona): 1º lavado 75:25, 2º lavado 50:50, 3º lavado 25:75 y 4º lavado 0:100). Cuando la impregnación es en H₂O (caso de las sales de Ni), los lavados se realizan sólo con H₂O.

La segunda etapa del proceso de obtención del gel orgánico con Pd o Ni corresponde a la **impregnación** del K⁺- gel orgánico, previamente lavado, con la sal de Pd o Ni correspondiente. Para la obtención de los geles compuestos con Pd se utilizó una solución 0.1 M de **Pd(OAc)₂** en **acetona** y para la obtención de los geles compuestos con Ni, se decidieron probar soluciones 0.1 M de las sales **Ni(NO₃)₂·6H₂O** y **Ni(OAc)₂·4H₂O** en **H₂O**. Los aerogeles de carbono con Ni habían sido anteriormente sintetizados por el Dr. Cosmin L. Cotet utilizando la sal **Ni(NO₃)₂·6H₂O**. Debido a que en los primeros lotes de aerogeles de carbono con Pd sintetizados (lotes 1 y 2) se observó que el acetato del Pd(OAc)₂ poseía propiedades reductoras sobre el Pd²⁺ (se describirá durante la caracterización del material, *ap.* 3.1.2), en esta tesis doctoral decidimos probar el Ni(OAc)₂ para observar si el contenido de NiO en el aerogel disminuía respecto a los sintetizados utilizando el Ni(NO₃)₂. La elección de los disolventes para preparar las soluciones metálicas (acetona para la sal de Pd y agua para las sales de Ni) fue en función de la solubilidad de la sal metálica. Una vez hechas las impregnaciones, de nuevo se realizan **lavados** (en total 11), en este caso para eliminar el metal en exceso y los restos de contraíón. Una vez realizados los lavados, se obtiene el **Mⁿ⁺- gel orgánico (Pd/Ni)**. Los procesos de lavado del gel antes y después de la impregnación son importantes ya que si los reactivos, el metal y el contraíón en exceso no se eliminan y el agua no se intercambia totalmente por acetona (*ver ap.* 3.1.1.2), estos no se podrán eliminar durante el secado en condiciones supercríticas del CO₂, produciendo tensión en las paredes de los poros, lo que

provocaría disminución de la porosidad y por tanto, aumento de la densidad del material resultante.

Los lavados de después de las impregnaciones con la sal metálica se realizan con acetona, pero en el caso del Ni, al haber hecho las impregnaciones con H₂O, es más favorable para la estructura del gel realizar los 4 primeros lavados intercambiando progresivamente el H₂O por acetona, como se ha descrito anteriormente.

La impregnación del K⁺- gel orgánico con Pd o Ni se lleva a cabo mayoritariamente por un proceso de intercambio iónico entre el potasio y el Pd o Ni (**Esquema 13**). Esta innovación en la síntesis de los aerogels de carbono nanocompuestos con metal es muy importante, ya que permite que cada unidad de polímero orgánico tenga un lugar de unión para los iones metálicos mediante un enlace iónico, asegurando de esta manera una distribución homogénea del metal dentro del aerogel y un mejor anclaje del metal a la matriz orgánica.¹¹⁸



Esquema 13. Intercambio iónico del potasio por el ión metálico M²⁺ (Pd²⁺ o Ni²⁺) que se produce durante la impregnación del gel con la sal metálica correspondiente (en este caso se ha utilizado el acetato como ejemplo).

¹¹⁸ Baumann, T. F.; Fox, G. A.; Satcher Jr., J. H. Yoshizawa, N.; Fu, R.; Dresselhaus, M. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073.

3.1.1.2. Obtención del aerogel orgánico dopado con paladio o níquel

La obtención del aerogel orgánico con Pd o Ni se realizó en condiciones supercríticas del CO₂, realizando un intercambio previo de la acetona del interior de los poros del gel orgánico con Pd o Ni, por CO₂. El secado de los geles orgánicos es necesario realizarlo en condiciones supercríticas del CO₂ ($P_c = 70 \text{ atm}$, $T_c = 31 \text{ °C}$), denominado también *secado a baja temperatura*, para evitar la degradación de la matriz orgánica. En la obtención del aerogel orgánico es muy importante que el intercambio acetona-CO₂ sea completo ya que la acetona que no haya sido intercambiada se eliminará por evaporación, produciendo tensiones en las paredes de los poros y una consecuente pérdida de porosidad.

Los procesos de intercambio de disolvente y secado con CO₂ supercrítico (CO_{2(sc)}) de todos los geles descritos en esta tesis doctoral (*capítulo 2 y 3*) han sido realizados en la planta de fluidos supercríticos de escala laboratorio instalada en el Laboratorio de Fluidos Supercríticos de MATGAS, bajo la supervisión del ingeniero Raúl Solanas. En la **Figura 2** se muestra la planta de fluidos supercríticos y se indican sus características.



Capacidad	300 ml
Presión máxima	227 bar
Temperatura máxima	150 °C
Caudal máximo	2.2 l/h

Figura 2. Planta de fluidos supercríticos de escala laboratorio (MATGAS).

Para realizar el secado, los geles se depositan en unas cajitas hechas de alambre y recubiertas de papel de filtro por la parte interior y éstas se colocan en el interior del autoclave que se encuentra lleno de acetona.

El tiempo que se necesita para hacer el intercambio completo del líquido original del interior de los poros, en nuestro caso acetona, por CO₂ líquido es determinado por la difusión del CO₂ en el interior del gel y, por tanto dependerá de las dimensiones del gel. Otro requerimiento es la miscibilidad del líquido presente en el interior de los poros con el CO₂ líquido. Por ejemplo, el agua y el CO₂ son inmiscibles, esto quiere decir que el agua no se podría eliminar haciendo un intercambio con CO₂ líquido; por esta razón sería necesario un disolvente intermedio que fuera miscible con el CO₂ líquido y con el agua, haciendo un intercambio previo agua-disolvente intermedio¹¹⁹ para eliminar todo el agua existente del interior de los poros (en nuestro caso, para la eliminación del agua se utilizó como disolvente intermedio la acetona, y es por esta razón que los lavados de los geles (*ap. 3.1.1.1*) se realizaron con este último disolvente). A continuación, se realizaría el intercambio del disolvente intermedio por CO₂ líquido (o supercrítico, como se verá a continuación), para después hacer el secado en condiciones supercríticas del CO₂.

Como se verá en el apartado de *caracterización del material (ap. 3.1.2)*, se sintetizaron diferentes lotes de material nanocompuesto con Pd/Ni para la aplicación como catalizadores o como electrocatalizadores (aplicación descrita en el *capítulo 3*). A lo largo de esta tesis doctoral se prepararon un total de 14 lotes de aerogel con Pd, 2 lotes de aerogel con Ni y 1 lote de xerogel con Ni. Para la síntesis del material como electrocatalizador fue necesaria una optimización del proceso, como se describirá en el *capítulo 3*. Una de los puntos que fue necesario optimizar fueron las condiciones del secado del gel y por tanto, los lotes destinados a ambas aplicaciones (catalizadores y electrocatalizadores) se sintetizaron utilizando diferentes condiciones.

En general, el procedimiento realizado para el secado de los geles en la planta de fluidos supercríticos de escala laboratorio de MATGAS se basa en un intercambio de acetona por CO₂ líquido (o supercrítico, como se verá a continuación) para eliminar toda la acetona existente, a continuación se realiza el secado en condiciones

¹¹⁹ Hüsing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.

supercríticas del CO₂ y para acabar el procedimiento, se despresuriza el sistema poco a poco y finalmente se enfría hasta temperatura ambiente.

A continuación se describen las **condiciones** de secado utilizadas para los lotes con Pd/Ni que se describen en este capítulo.

Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2):

Aerogeles destinados a la aplicación como catalizadores.

Intercambio acetona-CO₂: t CO₂(líq) = 2 h (T_{autoclave}= t. amb., P = 100 bar). Durante toda esta etapa se mantiene la bomba para la entrada de CO₂ al sistema encendida.

Secado: t CO₂(sc) = 1 h (T_{autoclave} = 45 °C, P = 120 bar). En esta etapa se apaga la bomba y el sistema se cierra, es decir se cierran las válvulas de entrada y salida del autoclave, lo que produce un aumento de la presión hasta 120 bar aproximadamente.

Resultados: favorables, aerogeles con buen aspecto.

Orgánico-Pd(OAc)₂ (11):

La síntesis de este lote fue destinada a la aplicación del material como catalizador y como electrocatalizador por tanto, tal y como se ha comentado anteriormente, para esta última aplicación fue necesario una optimización de las condiciones de secado para obtener material de buena calidad. Las condiciones utilizadas en este lote corresponden a una de las pruebas de optimización.

Intercambio acetona-CO₂ + secado:

Se mantiene la bomba encendida durante todo el proceso (3 h).

t CO₂(líq) = 15 min (T_{autoclave}= t. amb., P = 100 bar)

t CO₂(sc) = 2.75 h (T_{autoclave} = 45 °C, P = 100 bar)

En esta prueba de optimización del proceso de secado, se decide probar a realizar el intercambio acetona-CO₂ y el secado en una sola etapa, manteniendo la bomba encendida para tener CO₂ nuevo constantemente libre de acetona y utilizando CO₂(sc) prácticamente en todo el proceso. La utilización de CO₂(sc) en la mayor parte del proceso es debido a que el CO₂(sc) tiene mayor difusividad que el CO₂(líq) ya que los

fluidos supercríticos presentan propiedades intermedias entre un líquido y un gas, con propiedades de transporte, como es la difusividad, próximas a los gases.

Los 15 min iniciales con $\text{CO}_2(\text{líquido})$ se realizan para inundar el autoclave con CO_2 a temperatura ambiente y que el aumento de temperatura necesario para transformar el CO_2 líquido en supercrítico ($T_{\text{autoclave}} = 45\text{ °C}$) se realizara con el autoclave lleno de CO_2 , evitando así una posible evaporación de la acetona sin la presencia de CO_2 , lo que produciría el colapso de los poros.

Resultados: no fueron favorables, aerogeles con bastantes grietas y con una disminución del volumen bastante acusada.

Xerogel-Pd(OAc)₂ (11):

Algunos de los geles obtenidos en este lote nº 11 se destinaron a la obtención de xerogeles mediante el secado del gel por evaporación del disolvente. El objetivo de la síntesis de este material fue la de realizar ensayos catalíticos con el xerogel-carbono (gel secado por evaporación del disolvente y pirolizado mediante el mismo proceso utilizado en la obtención del aerogel de carbono, *ap. 3.1.1.3*) y comparar los resultados con los obtenidos con los aerogeles de carbono como catalizadores.

Orgánico-Pd(OAc)₂ (13 y 14), Orgánico-Ni(OAc)₂ (1 y 2) y Orgánico-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)

La síntesis de todos estos lotes también fue destinada a la aplicación del material como catalizador y como electrocatalizador. Las condiciones utilizadas en estos lotes corresponden a las condiciones óptimas de secado para la obtención de los aerogeles como catalizadores pero sobretodo para la obtención de aerogeles de buena calidad como electrocatalizadores (como se verá en el *capítulo 3*). Los mejores resultados se consiguieron incrementando el tiempo de intercambio utilizando CO_2 sc y volviendo a realizar la etapa de intercambio y secado por separado, igual que se realizaba en los lotes Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2).

Intercambio acetona-CO₂: durante toda esta etapa se mantiene la bomba encendida.

t $\text{CO}_2(\text{líquido}) = 2\text{ h}$ ($T_{\text{autoclave}} = t. \text{ amb.}$, $P = 100\text{ bar}$): Se realiza el intercambio acetona- $\text{CO}_2(\text{líquido})$ donde se elimina la mayor parte de la acetona.

t CO_{2(sc)} = 1 h (T_{autoclave} = 45 °C, P = 100 bar): Utilizamos CO_{2(sc)} para intercambiar la acetona que queda dentro de los poros del gel, ya que el CO_{2(sc)} tiene mayor difusividad que el CO_{2(líq)}, y además, el proceso se realiza con la bomba encendida para tener CO₂ nuevo constantemente libre de acetona.

Secado:

t CO_{2(sc)} = 1 h (T_{autoclave} = 45 °C, P = 120 bar): En esta etapa se apaga la bomba y el sistema se cierra, es decir se cierran las válvulas de entrada y salida del autoclave, lo que produce un aumento de la presión hasta 120 bar aproximadamente.

Resultados: muy favorables, aerogeles sin grietas y de buena calidad.

En teoría, se podría pensar que esta última etapa de secado no es necesaria (como se pensó en el lote nº 11), ya que el CO₂ líquido que proviene de la bomba, al entrar al autoclave se transforma en sc debido a la temperatura y presión existentes (45 °C, 120 bar) por tanto, con la fase de intercambio con CO_{2(sc)} sería suficiente para evitar la interfase líquido-gas, ya que el CO₂ ya está en fase sc, pero en la práctica no fue así, ya que los aerogeles obtenidos del lote nº 11 no se obtuvieron de buena calidad según se ha indicado anteriormente (aerogeles con bastantes grietas) y en cambio sí se obtuvieron aerogeles de buena calidad con las condiciones arriba indicadas. Por tanto, parece ser que es favorable realizar esta etapa con el sistema cerrado, es decir sin la entrada de CO₂ nuevo, asegurando así que todo el CO₂ que hay en el autoclave es supercrítico. Este hecho podría ser debido a que en el momento de despresurizar (al final del proceso, se baja la presión lentamente y el CO_{2(sc)} se va transformando en gas), todo el CO₂ nuevo aún no se haya transformado completamente a CO_{2(sc)} y por tanto aparezca la interfase líquido-gas, dando lugar al colapso de los poros.

Xerogel-Ni(OAc)₂ (3):

En el caso del material con Ni, se realizó un lote para la obtención de xerogeles. El objetivo de la síntesis fue el mismo que se ha descrito para el Xerogel-Pd(OAc)₂ (11).

3.1.1.3. Obtención del aerogel de carbono nanocompuesto con paladio o níquel

En este apartado podemos concretar que el aerogel de carbono está *nanocompuesto* en vez de *dopado* porque con ambos metales tenemos presencia de nanopartículas una vez el material se carboniza (para el caso del Pd la formación de nanopartículas es anterior a la carbonización (*ap.* 3.1.2), pero en el caso del Ni, las nanopartículas no se forman hasta que el material no se carboniza).

La obtención del aerogel de carbono nanocompuesto con Pd o Ni se realiza mediante la pirólisis del aerogel orgánico. Durante este proceso, el aerogel orgánico se transforma en una estructura de carbono conductora de la corriente eléctrica.

La pirólisis es un tratamiento térmico en el que se somete a una sustancia a alta temperatura en ausencia de o con una cantidad limitada de oxígeno, de manera que no se da la combustión directa. La obtención del aerogel de carbono es necesaria realizarla mediante una pirólisis, en este caso bajo atmósfera de N₂ el cual actúa como un gas inerte, porque si se utilizara atmósfera de aire los aerogeles se descompondrían con la combustión de la matriz orgánica, produciéndose CO₂ y H₂O.

Para realizar la pirólisis se utilizaron hornos tubulares con tubos de alúmina. El proceso utilizado consiste en pasar un flujo de N₂ durante 1.5 h a t. amb. para eliminar todo el O₂ existente. A continuación se empieza a calentar hasta 1050 °C utilizando dos rampas de temperatura (25 °C ^{200 °C/h} → 250 °C (2 h) ^{200 °C/h} → 1050 °C (3 h)) y finalmente se disminuye la temperatura hasta t. amb. De esta manera se obtienen los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como catalizadores.

3.1.2. Caracterización de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel

Los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel han sido caracterizados con las técnicas habituales utilizadas para la caracterización de los aerogeles: medidas de densidad, medidas de área superficial (medidas de adsorción-desorción de N₂), difracción de Rayos X en polvo (PXRD), microscopía electrónica de

transmisión (TEM), difracción de electrones (ED), análisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX) y análisis elemental.

Los **lotes de Pd y Ni** que se describen en este capítulo son los siguientes:

Impregnación con la sal metálica **Pd(OAc)₂**: lotes n^o **1, 2, 11, 13 y 14**

Impregnación con la sal metálica **Ni(NO₃)₂**: lotes n^o **1 y 2**

Impregnación con la sal metálica **Ni(OAc)₂**: lotes n^o **1, 2 y 3**

En este apartado, primero se describe la caracterización del material con Pd, la cual se subdivide en dos apartados, el primero describe la caracterización de los lotes n^o 1 y 2 de Pd de una manera más detallada, realizando la comparación de los tres tipos de material con metal: gel, aerogel orgánico y aerogel de carbono, y por otro lado, también se describe la caracterización de material sin nanocomponer (material sintetizado siguiendo el mismo procedimiento que se ha descrito en el *apartado 3.1.1*, pero sin realizar la etapa de impregnación con la sal metálica), el cual es comparado con el material con Pd correspondiente; en el segundo apartado se realiza sólo la descripción de la caracterización del material con Pd que se utilizará como catalizador, es decir, los aerogeles de carbono, en este caso de los lotes n^o 11, 13 y 14. Por último, se describe la caracterización de los aerogeles de carbono con Ni y en este caso también sólo se realiza la caracterización del material utilizado como catalizador.

3.1.2.1. Caracterización del material con Pd (lotes n^o 1 y 2) y material sin nanocomponer

A continuación se describen los resultados obtenidos y la discusión correspondiente a la caracterización del gel, aerogel orgánico y aerogel de carbono con Pd de los lotes n^o 1 y 2. Junto al lote n^o 1 se preparó material sin nanocomponer (**s. n.**), es decir sin impregnación de la sal metálica. De este material (**s. n.**) también se ha realizado su caracterización, pudiéndose observar así como varían las propiedades físico-químicas entre un material con y sin Pd.

En la **Tabla 2** se indican los resultados de caracterización, a modo de resumen, de los lotes nº 1 y 2 con Pd y del material (s. n.) del lote nº 1.

Tabla 2. Resultados de caracterización del material con Pd de los lotes nº 1 y 2 y del material sin nanocomponer (s. n.) del lote nº 1.

MATERIAL	DENSIDAD (g cm ⁻³)	ÁREA	VOLUMEN	FASE EN PXR	TAMAÑO	Pd ^c (% en peso)
		SUPERFICIAL BET ± 30 (m ² g ⁻¹)	DE POROS ± 0.10 (cm ³ g ⁻¹)		MEDIO PARTÍCULA ^c (nm)	
Gel-Pd(OAc) ₂ (1)	0.06 ± 0.01	-	-	Amorfo	3 a 5 ^b	No evaluado
Gel-(s. n.) (1)	0.04 ± 0.01	-	-	Amorfo	-	-
Orgánico-Pd(OAc) ₂ (1)	0.27 ± 0.10	464	2.09	Amorfo	6 ± 2	No evaluado
Orgánico-(s. n.) (1)	0.44 ± 0.10	271	1.04	Amorfo	-	-
Carbono-Pd(OAc) ₂ (1)	0.90 ± 0.10	422	0.90	fcc-Pd(0)	19 ± 8	35.3 ± 0.4
Carbono-(s. n.) (1)	No evaluado ^a	313	0.87	Amorfo	-	-
Gel-Pd(OAc) ₂ (2)	0.05 ± 0.01	-	-	Amorfo	No evaluado	No evaluado
Orgánico-Pd(OAc) ₂ (2)	0.27 ± 0.10	386	1.44	Amorfo	6 ± 2	21 ± 2
Carbono-Pd(OAc) ₂ (2)	No evaluado ^a	431	0.98	fcc-Pd(0)	No evaluado	No evaluado

^aEl valor de densidad no se pudo evaluar a causa de la rotura de los monolitos. ^bMedida aproximada del diámetro de partícula de Pd(0). ^cLa medida del tamaño de partícula de Pd(0) y el % Pd en principio sólo se realizaban de los materiales que iban a ser utilizados como catalizadores (**Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** y **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)**, ver ap. 3.1.3.1), es por ello que en algunos casos dichas medidas no fueron realizadas.

3.1.2.1.1. Densidad

Para calcular la densidad se han medido las dimensiones del aerogel orgánico y del aerogel de carbono obteniendo así su volumen (monolitos de forma cilíndrica), se han pesado y, entonces, dividiendo la masa por el volumen, se ha obtenido el valor de la densidad. Estos valores tienen asociado un error relativamente grande porque los aerogeles no son totalmente regulares y eso dificulta la medida de su volumen. La densidad del esqueleto de gel ha sido calculada midiendo las dimensiones del molde utilizado (forma cilíndrica) y para el valor de la masa se ha supuesto que en el

proceso de secado del gel en condiciones supercríticas no hay variación de la masa, y por tanto se ha utilizado la masa del aerogel orgánico correspondiente.

A continuación se indican los valores medios de las dimensiones, peso y densidad de los geles, aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono con Pd (lotes nº 1 y 2) y del material (s. n.) (lote nº 1) (**Tabla 3**), y los parámetros de comparación de dichos valores (**Tabla 4**). Posteriormente se realiza la discusión de los resultados.

Tabla 3. Valores medios de las dimensiones, peso y densidad del material con Pd (lotes nº 1 y 2) y del material sin nanocomponer (s. n.) (lote nº 1).

Material	Altura (cm)	Diámetro (cm)	Volumen (cm ³)	Masa (g)	Densidad (g cm ⁻³)
Gel-Pd(OAc) ₂ (1)	3.3	1.8	8.6	0.49	0.06
Gel-(s. n.) (1)	3.2	1.8	8.4	0.31	0.04
Orgánico-Pd(OAc) ₂ (1)	2.4	1.0	1.8	0.49	0.27
Orgánico-(s. n.) (1)	1.9	0.7	0.7	0.31	0.44
Carbono-Pd(OAc) ₂ (1)	1.3	0.5	0.3	0.27	0.90
Gel-Pd(OAc) ₂ (2)	3.0	1.8	7.8	0.40	0.05
Orgánico-Pd(OAc) ₂ (2)	2.1	1.0	1.5	0.40	0.27

Tabla 4. Parámetros de comparación de los valores medios indicados en la **Tabla 3**, entre los diferentes tipos de materiales con Pd (lotes nº 1 y 2) y el material (s. n.) (lote nº 1).

Materiales a comparar	Δdiámetro%	Δvolumen%	Δmasa%	ρ ₂ /ρ ₁
Gel – Orgánico (Pd(OAc) ₂ (1))	-44	-79	-	4.5 (ρ _{orgánico} /ρ _{gel})
Gel – Orgánico (s. n. (1))	-61	-91	-	11.0 (ρ _{orgánico} /ρ _{gel})
Orgánico – Carbono (Pd(OAc) ₂ (1))	-50	-83	-45	3.3 (ρ _{carbono} /ρ _{orgánico})
Gel – Orgánico (Pd(OAc) ₂ (2))	-44	-81	-	5.4 (ρ _{orgánico} /ρ _{gel})

$$\Delta\chi\%_{\text{Orgánico-Gel}} = (\chi_{\text{Orgánico}} - \chi_{\text{Gel}} / \chi_{\text{Gel}}) \cdot 100 \text{ ó}$$

$$\Delta\chi\%_{\text{Carbono-Orgánico}} = (\chi_{\text{Carbono}} - \chi_{\text{Orgánico}} / \chi_{\text{Orgánico}}) \cdot 100$$

(Δ = incremento desde el estado inicial del proceso (p. ej. gel) al estado final (p. ej. aerogel orgánico). Si el resultado es negativo significará que se ha producido una disminución en el parámetro en cuestión.

a) Comparación entre los geles *Gel-Pd(OAc)₂* (1 y 2) y los aerogeles *Orgánico-Pd(OAc)₂* (1 y 2)

Según los resultados de la **Tabla 3** y **Tabla 4**, se puede observar como se produce una disminución en las dimensiones del material (encogimiento) durante el proceso de secado supercrítico, al pasar de gel a aerogel orgánico. Este encogimiento que se produce al realizar el secado de los geles, aunque éste se realice en condiciones supercríticas para así eliminar las tensiones de dentro de los poros del gel, es muy difícil de evitar y conseguir que el aerogel orgánico tenga la misma densidad que el gel. El grado de encogimiento viene determinado, principalmente, por el grado de intercambio de acetona por CO₂ en el proceso de intercambio previo al secado supercrítico (**sc**). Es muy difícil que este intercambio tenga lugar al 100%, y por tanto si existe acetona que no se haya intercambiado, ésta se eliminará por evaporación, provocando en parte el encogimiento del aerogel respecto al gel.

Respecto al hecho de considerar que la masa del gel es la misma que la del aerogel orgánico, suponiendo que en el sc no hay pérdida de masa, en realidad es una estimación. Podría haber pérdida de masa en el caso de tener cadenas orgánicas en la superficie de la matriz que aunque hubieran polimerizado no estuviesen unidas covalentemente al resto del esqueleto y por tanto se eliminarían durante el sc. Esta estimación se realiza para poder dar un valor aproximado de la densidad del gel.

b) Comparación entre las densidades de los aerogeles *Orgánico-Pd(OAc)₂* (1 y 2)

En los dos lotes se utilizaron las mismas condiciones para el secado del gel (mismo tiempo de intercambio y de secado) dando lugar a aerogeles orgánicos con Pd con el mismo valor de densidad (0.27 g cm⁻³). Esto demuestra que la síntesis del material es reproducible.

c) Comparación entre los aerogeles *Orgánico-Pd(OAc)₂* (1) y *Orgánico-(s. n.)* (1)

Comparando las dimensiones, masa y densidad de los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** y los aerogeles **Orgánico-(s. n.) (1)** (**Tabla 3**), observamos que las dimensiones y el peso del material (s. n.) son inferiores y sin embargo su densidad es superior a la del material con Pd. Para resolver esta cuestión es necesario observar la

relación que hay entre los valores medios del **Gel-Pd(OAc)₂ (1)** y el **Gel-(s. n.) (1)** y del **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** y el **Orgánico-(s. n.) (1)**. En la **Tabla 5** se indican dichas relaciones.

Tabla 5. Relación de parámetros de los geles y aerogeles orgánicos del material con Pd y del material (s. n.) del lote nº 1.

Materiales a comparar	h_1/h_2	ϕ_1/ϕ_2	V_1/V_2	m_1/m_2	ρ_1/ρ_2
Gel₁ (Pd(OAc)₂) – Gel₂ (s. n.) (1)	1.0	1.0	1.0	1.58	1.50
Orgánico₁ (Pd(OAc)₂) – Orgánico₂ (s. n.) (1)	1.3	1.4	2.4	1.58	0.61

h = altura; ϕ = diámetro; V = volumen; m = masa; ρ = densidad.

Según los resultados de la **Tabla 5** se puede observar que la altura, el diámetro y consecuentemente el volumen, del **Gel-Pd(OAc)₂ (1)** y el **Gel-(s. n.) (1)** son prácticamente iguales, ya que la relación de dichos parámetros es igual a la unidad. En cambio, si observamos la relación de la altura, el diámetro y el volumen del aerogel **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** y el aerogel **Orgánico-(s.n.) (1)**, vemos como estos son superiores en el material con Pd (valores superiores a la unidad), lo que significa que el material (s. n.) ha sufrido un mayor grado de encogimiento que el material con Pd al realizar el secado supercrítico. Estos resultados coinciden con la obtención de una relación de densidades inferior a 1, lo que significa que el material con Pd posee una densidad menor que el material (s. n.), es decir una estructura más porosa debido al menor grado de encogimiento.

Otra diferencia que se puede observar en la **Tabla 5** es que los aerogeles **Orgánico-(s. n.) (1)** tienen una masa inferior a la de los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)**, este hecho era de esperar ya que el material (s. n.) contiene K⁺ y éste posee una masa atómica inferior a la del Pd. El valor de la relación de las masas de los geles es el mismo que el de los aerogeles orgánicos ya que se considera que no hay variación de masa al pasar de gel a aerogel orgánico, como se ha comentado anteriormente.

Por tanto, según los resultados obtenidos, **la diferencia más notable entre un aerogel con Pd y un aerogel sin nanocomponer (s. n.)** es que el hecho de tener Pd en el interior de la estructura parece que proporciona más resistencia frente a las

tensiones que producen el colapso de la estructura porosa y como resultado el encogimiento que se produce en el secado supercrítico es menor.

d) Comparación entre las densidades de los aerogeles Orgánico-Pd(OAc)₂ (1) y Carbono-Pd(OAc)₂ (1)

Como se ha indicado en la **Tabla 2**, la densidad de los aerogeles **Carbono-(s. n.) (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (2)** no pudieron ser evaluadas debido a que los monolitos se rompieron durante el proceso de pirólisis.

La diferencia más acusada entre los aerogeles orgánicos y los aerogeles de carbono con Pd es el aumento de densidad de estos últimos respecto a los aerogeles orgánicos (**Tabla 3, Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** (0.27 g cm⁻³) y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** (0.90 g cm⁻³)). Si observamos los parámetros de comparación de la **Tabla 4**, entre el aerogel orgánico y el aerogel de carbono (ver **Orgánico - Carbono (Pd(OAc)₂ (1))**), podemos ver que el parámetro que más ha variado ha sido el volumen (Δ volumen% = -83). Estos resultados coinciden con los resultados previos de Maldonado-Hódar y colaboradores¹²⁰ sobre el hecho de que el principal efecto de la pirólisis es la disminución del tamaño de partícula del aerogel, provocado por el encogimiento de las partículas durante este proceso, lo que resulta en una disminución del volumen.

Por otro lado, el paso de aerogel orgánico a aerogel de carbono durante el proceso de pirólisis provoca también una pérdida de masa (Δ masa% = -45), pero ésta no es tan acusada como la pérdida de volumen comentada anteriormente (**Tabla 4**). Cuando la pérdida de volumen es mayor que la pérdida de masa evidentemente hay a continuación un incremento en el valor de la densidad.

En el proceso de secado supercrítico no hay ningún cambio en la estructura de la matriz orgánica, en cambio en el proceso de pirólisis sí que hay modificación en la estructura de la matriz. La pirólisis de los aerogeles orgánicos, como ya se ha descrito anteriormente, se realiza a 1050 °C bajo atmósfera de N₂; a esta temperatura, la matriz orgánica pasa a ser una estructura C-C, formada por pequeñas esferas de

¹²⁰ Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, A. F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 69, 119.

carbono altamente desordenadas y similares al carbono policristalino,¹²¹ esto significa que la estructura se carboniza, es decir que se eliminan los grupos orgánicos que formaban la matriz orgánica.

En la **Figura 3** se muestran imágenes correspondientes a un gel, un aerogel orgánico y un aerogel de carbono con Pd, donde se puede observar que las dimensiones, en este caso la longitud (*altura* en las tablas), van disminuyendo al pasar de gel a aerogel orgánico, y de este último a aerogel de carbono.

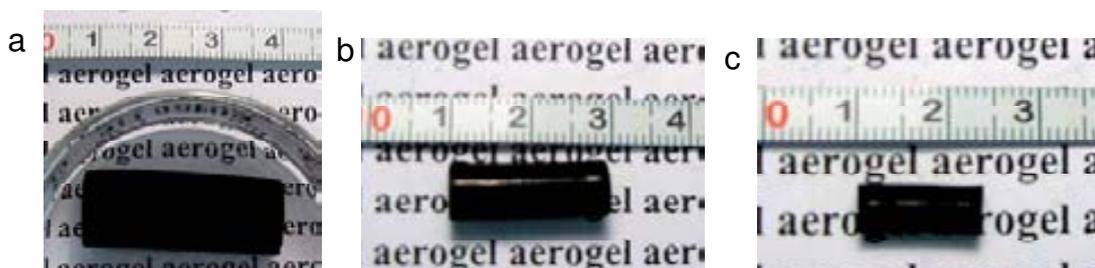


Figura 3. Gel orgánico (a), aerogel orgánico (b) y aerogel de carbono (c) con Pd.

3.1.2.1.2. Medidas de área superficial

Las medidas de área superficial, volumen de poros y distribución de tamaño de poros han sido determinadas por los métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) y BJH (Barreto-Joyner-Halenda). Antes de cada análisis, las muestras en forma de monolito, es decir no pulverizadas, fueron calentadas hasta 110 °C para los aerogeles orgánicos, y hasta 130 °C para los aerogeles de carbono, haciendo el vacío durante al menos 20 h, para así eliminar todas las especies absorbidas dentro del aerogel. Como se ha indicado en la **Tabla 2**, no se realizaron medidas de área superficial del gel húmedo debido a que no es un resultado real, ya que en el momento en que la muestra se calentara (pre-tratamiento de la muestra para eliminar todas las especies absorbidas de dentro del aerogel), el disolvente del gel se eliminaría por evaporación y se obtendría un *xerogel* (material con una estructura de poros colapsada), lo que daría lugar a un valor de área superficial que no correspondería a la del gel húmedo.

¹²¹ Lu, X.; Nilsson, O.; Fricke, J. *J. Appl. Phys.* **1993**, 73, 581.

A continuación se indican las medidas de área superficial, volumen de poros y distribución de tamaño de poros de los aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono con Pd (lotes nº 1 y 2) y del material (s. n.) (lote nº 1) (**Tabla 6**), y posteriormente se realiza la discusión de los resultados.

Tabla 6. Medidas de área superficial, volumen de poros y distribución de tamaño de poros de los aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono con Pd (lotes nº 1 y 2) y del material (s. n.) (lote nº 1).

MATERIAL	ÁREA SUPERFICIAL BET ± 30 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	VOLUMEN DE POROS ± 0.10 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	VOLUMEN DE MICROPOROS ± 0.01 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	ϕ MEDIO DE POROS ± 1 (Å)
Orgánico-Pd(OAc) ₂ (1)	464	2.09	0	170
Orgánico-(s. n.) (1)	271	1.04	0	154
Carbono-Pd(OAc) ₂ (1)	422	0.90	0.07	65
Carbono-(s. n.) (1)	313	0.87	0.05	83
Orgánico-Pd(OAc) ₂ (2)	386	1.44	0	129
Carbono-Pd(OAc) ₂ (2)	431	0.98	0.05	87

En relación con todos los resultados que se obtienen con los métodos BET y BJH, la medida más fiable es la del área superficial, el resto de valores pueden variar bastante entre dos medidas de la misma muestra debido a que se obtienen utilizando algoritmos matemáticos y presuponiendo un material ideal.

El método BET mide los *mesoporos* y los *microporos* pero no mide los *macroporos*. Los aerogeles están constituidos principalmente por mesoporos pero cabe mencionar que también poseen macroporos en una pequeña proporción, aunque con este método no los podemos determinar.

La clasificación del tipo de poro se determina según el tamaño de su diámetro,¹²² de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC):

Microporo: < 2 nm

Mesoporo: 2-50 nm

Macroporo: > 50 nm

a) Comparación de los aerogeles orgánicos con los aerogeles de carbono

En la **Tabla 6**, de los resultados obtenidos de **área superficial** del material con Pd (lotes nº 1 y 2) y del material (s. n.) (lote nº 1), se observa que:

Material con Pd (lote nº1):

Área superf. **Orgánico-Pd(OAc)₂** (1) (464 m² g⁻¹) > Área superf. **Carbono-Pd(OAc)₂** (1) (422 m² g⁻¹)

Material con Pd (lote nº2):

Área superf. **Orgánico-Pd(OAc)₂** (2) (386 m² g⁻¹) < Área superf. **Carbono-Pd(OAc)₂** (2) (431 m² g⁻¹)

Material (s. n.) (lote nº1):

Área superf. **Orgánico-(s. n.)** (1) (271 m² g⁻¹) < Área superf. **Carbono-(s. n.)** (1) (313 m² g⁻¹)

En el caso del material con Pd, no podemos saber cual de las dos relaciones (lote nº 1 ó 2) es la que marca la tendencia general; los resultados, tanto del Orgánico-Pd como del Carbono-Pd de cada lote, son muy parecidos, teniendo en cuenta que los valores tienen un error de $\pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Respecto a los resultados correspondientes al “**Volumen de poros**” (**Tabla 6**), se observa como éstos disminuyen ligeramente al pasar de aerogel orgánico a aerogel de carbono, tanto en el material con Pd como en el material (s. n.).

De los medidas obtenidas referentes al “**Volumen de microporos**” (**Tabla 6**), podemos decir que los aerogeles orgánicos (con Pd y (s. n.)), a diferencia de los de carbono, no poseen microporos en su estructura. Este hecho significa que el proceso de pirólisis induce a la formación de microporos en la estructura de carbono. Según Maldonado y colaboradores,¹²³ la formación de microporos en la estructura de los

¹²² Hüsing, N.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 22.

¹²³ Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, A. F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, 69, 119.

aerogeles de carbono es debida a la descomposición de la matriz orgánica en forma de gas (CO, CO₂, CH₄ y H₂O).

Respecto a los resultados referentes al “ ϕ medio de poros”, podemos observar como los valores son superiores en los aerogeles orgánicos, tanto en el material con Pd como en el material con (s. n.). Estos resultados eran de esperar, habiendo visto que los aerogeles orgánicos no poseen microporos en su estructura y en cambio los aerogeles de carbono sí.

En general, parecería lógico esperar que el aerogel de carbono tuviese un área superficial ligeramente superior a la del aerogel orgánico por dos factores: 1) porque en el proceso de pirólisis, como se ha comentado anteriormente, se eliminan los grupos orgánicos que forman la matriz y esta eliminación podría dejar “huecos” en la estructura, lo que daría lugar a un ligero aumento del área superficial y 2) el aerogel de carbono contiene microporos en su estructura, lo que hace aumentar el área superficial¹²⁴ y en cambio, el aerogel orgánico no los contiene. En el caso de nuestros resultados, como ya se ha comentado anteriormente, no se observa un cambio significativo entre los valores de área superficial de los aerogeles orgánicos y los de los aerogeles de carbono, tanto con el material con Pd como con el material (s. n.), coincidiendo dichos resultados con los obtenidos por Baumann y colaboradores.¹²⁵ Esto podría ser debido a un posible colapso de los “huecos” que se forman por eliminación de los grupos orgánicos durante el proceso de pirólisis, a causa de la disminución de volumen que se produce en dicho proceso (*ap. 3.1.2.1.1. d*).

b) Comparación del material con Pd con el material (s. n.)

Comparando los valores obtenidos de área superficial del material con Pd con los del material (s. n.) (**Tabla 6**), podemos observar que tanto en el aerogel orgánico como en el de carbono, el material con Pd tiene un área superficial mayor que el

¹²⁴ Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F. *Langmuir* **2003**, *19*, 5650.

¹²⁵ Baumann, T. F.; Fox, G. A.; Satcher Jr., J. H. Yoshizawa, N.; Fu, R.; Dresselhaus, M. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073.

material (s. n.). Este hecho, según Baumann y colaboradores,¹²⁶ puede ser debido a la presencia de nanopartículas metálicas dentro de la estructura del aerogel, en nuestro caso de Pd(0) (ver *ap.* 3.1.2.1.3 y 3.1.2.1.4), las cuales pueden proporcionar un área superficial mayor. Moreno-Castilla y colaboradores¹²⁷ observaron, al igual que en nuestro caso, que la presencia de metales dentro de la estructura del aerogel aumentaba la porosidad total del mismo respecto a la del material (s. n.) (este aumento de porosidad se refiere a un aumento en el número de mesoporos y microporos de la estructura). El aumento de porosidad total puede ser debido a que los macroporos, no determinados por el método BET y presentes en el aerogel antes de ser nanocompuesto con Pd, al introducir el metal y formarse las nanopartículas, quedarían parcialmente ocupados; esta reducción del tamaño del poro haría que, los que antes eran macroporos pasaran a ser mesoporos, los cuales sí son determinados por el método BET, haciendo aumentar el valor de área superficial. Por otro lado, se ha observado que en el proceso de secado supercrítico, la reducción del volumen del gel con Pd es menor que la del gel (s. n.) (**Tabla 4**), dando lugar a una mayor porosidad en los materiales con Pd, lo que podría significar que las partículas metálicas refuerzan mecánicamente la estructura del gel, disminuyendo la pérdida de porosidad durante el secado.

3.1.2.1.3. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD) del material con Pd

Mediante esta técnica se determina en qué forma se encuentra el metal, en este caso el Pd, dentro de la matriz del aerogel. Tanto en el lote nº 1 como en el lote nº 2 del material con Pd (**Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1 y 2)**) se obtuvieron los mismos resultados de difracción de Rayos X en polvo. A continuación, en la **Figura 4** se muestran los difractogramas del lote nº 1 (**Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**) a modo de ejemplo.

¹²⁶ Baumann, T. F.; Fox, G. A.; Satcher Jr., J. H. Yoshizawa, N.; Fu, R.; Dresselhaus, M. S. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073.

¹²⁷ Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J.; Pérez-Cadenas, A. F. *Langmuir* **2003**, *19*, 5650.

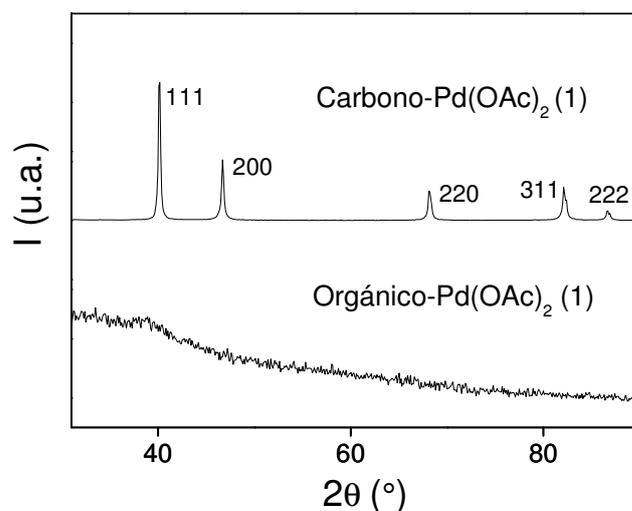


Figura 4. Difractogramas de PXRd correspondientes a los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**.

Según los difractogramas que se indican en la **Figura 4**, podemos observar como los aerogeles orgánicos con Pd (**Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)**) tienen una estructura amorfa, es decir que los difractogramas no presentan ningún pico estrecho y pronunciado y, en cambio, los aerogeles de carbono con Pd (**Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**) muestran una estructura cristalina, donde los picos que se observan corresponden a la difracción de los planos cristalográficos de la componente cristalina. Esta estructura de picos coincide con el patrón de Pd(0), el cual corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (**fcc**, *face centered cubic*), donde los planos cristalográficos correspondientes son los que están asignados a cada pico de los difractogramas. Estos resultados confirman la presencia de Pd metálico en el interior del material, sin necesidad de seguir ningún proceso de reducción, y no se observa la presencia de óxido de Pd.

Según los difractogramas correspondientes a los aerogeles orgánicos con Pd (**Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)**), estructura amorfa, **Figura 4**), no podemos confirmar la existencia de nanopartículas de Pd(0) dentro de los aerogeles. En un primer momento, este hecho coincidía con el resto de bibliografía donde se halla descrito que la formación de nanopartículas metálicas dentro de los aerogeles se podía dar únicamente durante el proceso de pirólisis, mediante el cual se producía la reducción

de algunos tipos de iones metálicos.¹²⁸ En el caso del Pd, hemos observado la presencia de nanopartículas de Pd(0) en los aerogeles orgánicos¹²⁹ e incluso tuvimos evidencias de la presencia de las mismas en los geles orgánicos (ver *ap. 3.1.2.1.4*). El hecho de que las nanopartículas de Pd(0) presentes en el gel y aerogel orgánico con Pd no den lugar a una estructura cristalina al realizar la difracción de Rayos X en polvo, seguramente es debido a que el tamaño del cristal es demasiado pequeño para ser observado mediante esta técnica. En difracción de Rayos X, el ancho de pico de difracción aumenta al disminuir el tamaño de los cristales que difractan. En los difractogramas de los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** (**Figura 4**) se observa una insinuación de pico, el cual es muy ancho, a valores de 2θ cercanos a 40° , que es el ángulo en que difracta el plano cristalográfico más intenso del Pd(0), el (111).

Del gel orgánico con Pd no se realizó la difracción de Rayos X en polvo porque en anteriores experimentos ya se observó que poseía una estructura amorfa, igual que la de los aerogeles orgánicos (**Figura 4, Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)**).

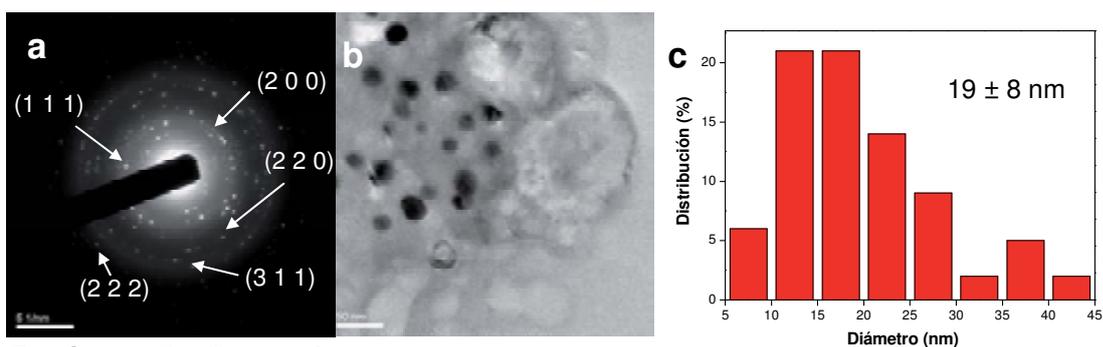
¹²⁸ Fu, R.; Baumann, T. F.; Cronin, S.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Satcher, J. H. Jr. *Langmuir* **2005**, *21*, 2647.

¹²⁹ Martínez, S.; Vallribera, A.; Cotet, C. L.; Popovici, M.; Martín, L.; Roig, A.; Moreno-Mañas, M.; Molins, E. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1342.

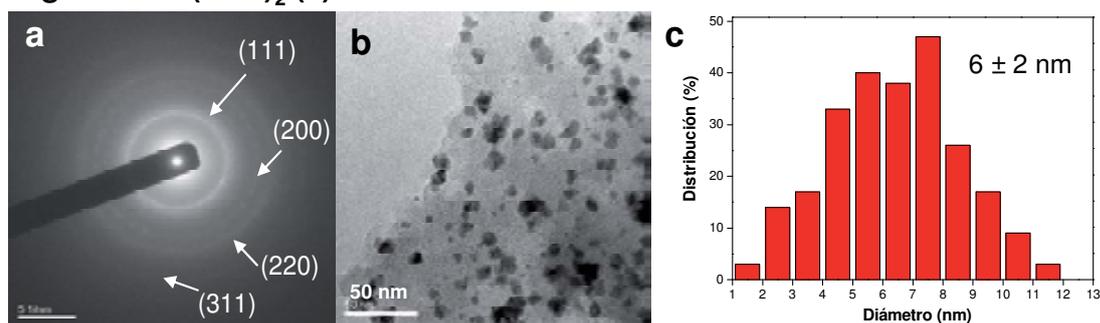
3.1.2.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones (ED) del material con Pd

Los resultados obtenidos por microscopía TEM, por difracción de electrones y la distribución del tamaño de partícula de los materiales: **Gel, Orgánico y Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** y **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** se muestran en la **Figura 5, Figura 6 y Tabla 7**.

Carbono-Pd(OAc)₂ (1)



Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)



Gel-Pd(OAc)₂ (1)

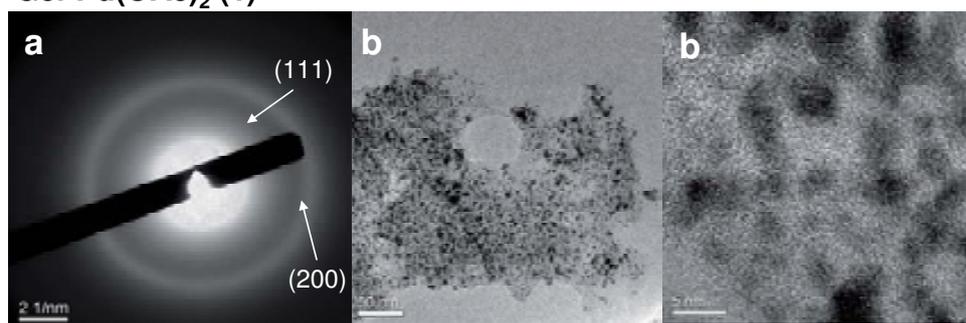


Figura 5. a) Difracción de electrones (ED) y b) imagen de TEM, correspondientes a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** y al **Gel-Pd(OAc)₂ (1)**. c) Distribución del tamaño de partícula correspondiente a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)**.

Tabla 7. Comparación de las distancias interplanares experimentales obtenidas por ED (**Figura 5a**), correspondientes a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)** y al **Gel-Pd(OAc)₂ (1)**, con las del patrón Pd(0) fcc y su correspondencia con el plano cristalográfico.

$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$ Gel-Pd(OAc) ₂ (1)	$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$ Orgánico-Pd(OAc) ₂ (1)	$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$ Carbono-Pd(OAc) ₂ (1)	$d_{\text{patrón Pd(0) fcc}}$ (nm)	Plano cristalográfico (hkl)
0.227	0.230	0.217	0.225	(1 1 1)
0.202	0.204	0.197	0.195	(2 0 0)
-	0.144	0.139	0.138	(2 2 0)
-	0.122	0.117	0.117	(3 1 1)
-	-	0.111	0.112	(2 2 2)

Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)

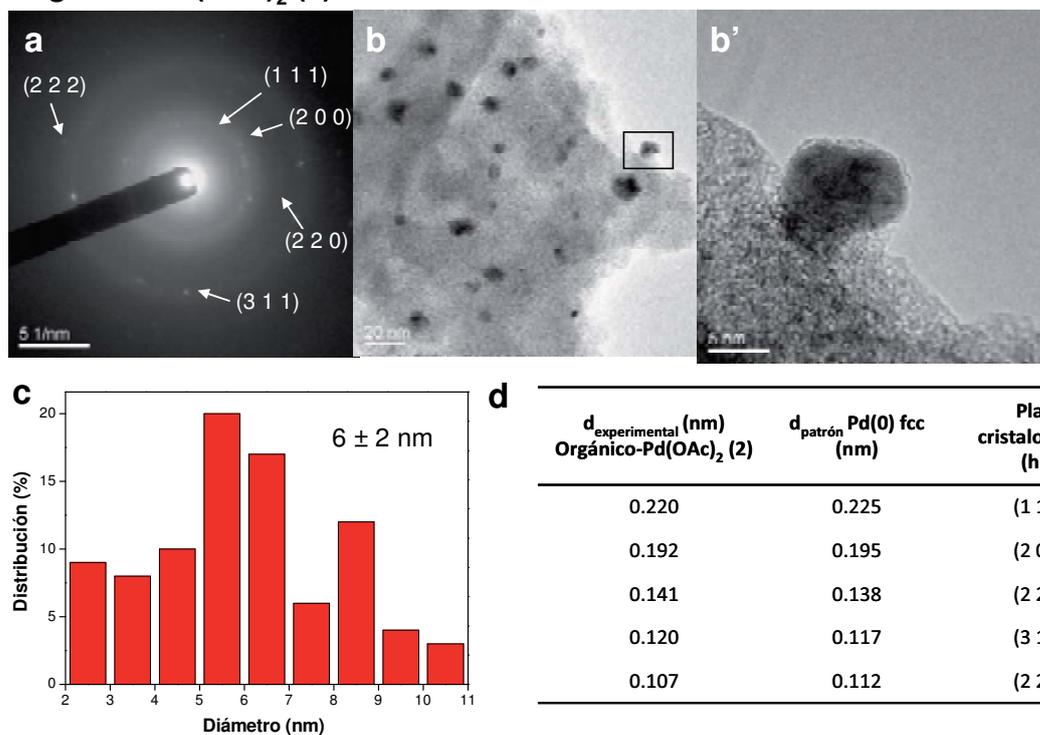


Figura 6. **a)** Difracción de electrones (ED); **b)** imagen de TEM; **b')** ampliación de la imagen de TEM de **b)**; **c)** distribución del tamaño de partícula y **d)** distancias interplanares experimentales obtenidas por ED; correspondientes a los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)**.

Según las imágenes obtenidas por microscopía TEM de los cuatro materiales (**Figura 5** y **Figura 6**), podemos observar como en todos los casos se observa la presencia de nanopartículas y, según la difracción de electrones y las distancias interplanares obtenidas mediante esta técnica, se pudo comprobar que las nanopartículas observadas correspondían a Pd metálico (las distancias interplanares experimentales coinciden con las distancias del patrón de Pd(0) fcc) en el caso de los materiales **Orgánico** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** y **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)**, y se tuvieron evidencias en el caso del material **Gel-Pd(OAc)₂ (1)**.

La presencia de nanopartículas de Pd(0) en los aerogeles de carbono (**Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**) era un resultado esperado ya que anteriormente se habían obtenido por el Dr. Cotet. Según las imágenes de TEM de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, podemos observar la presencia de nanopartículas bastante esféricas, bien definidas, con diámetros variados y con un tamaño medio de 19 ± 7 nm, determinado mediante esta técnica. La difracción de electrones corresponde a un material bastante cristalino, donde se puede observar la difracción de varios planos cristalográficos del Pd(0) fcc. Como ya se ha comentado anteriormente, el hecho de tener nanopartículas de Pd(0) en el material pirolizado está de acuerdo con la bibliografía donde, hasta entonces, se creía que la formación de nanopartículas metálicas únicamente se podía producir durante el proceso de pirólisis.

Respecto a los aerogeles orgánicos con Pd, anteriormente el Dr. Cotet había realizado microscopía TEM de este tipo de material observando nanopartículas, pero en aquel momento no fueron identificadas. Este indicio fue el que nos motivó a realizar de nuevo la microscopía TEM de este material y, según se puede observar en las imágenes de TEM de los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2)**, en los dos lotes se observan nanopartículas y además poseen el mismo tamaño medio (6 ± 2 nm, determinado mediante esta técnica), lo que demuestra que el método de síntesis posee una buena reproducibilidad. En algunas imágenes también se observaron nanopartículas con planos orientados, como sucede en la imagen del lote nº 2, donde se muestra una sola nanopartícula (**Figura 6b'**). Por otro lado, los resultados obtenidos mediante la difracción de electrones presentan dominios cristalinos y las distancias interplanares coinciden con el patrón de Pd(0) fcc. Todos estos resultados

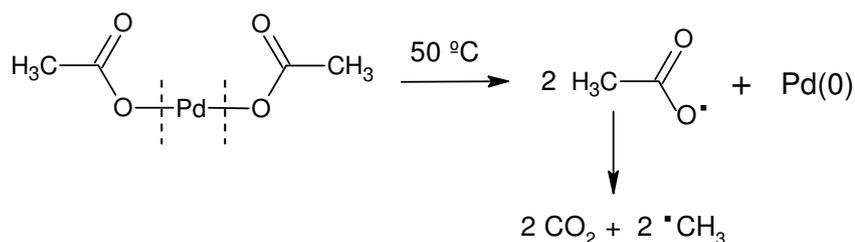
parecen confirmar la presencia de nanopartículas de Pd(0) antes del proceso de pirólisis.

En las imágenes obtenidas por microscopía de TEM del material **Gel- Pd(OAc)₂ (1)** podemos observar una gran cantidad de nanopartículas, con un tamaño medio aproximado de 3 a 5 nm, y en la imagen de más aumentos (imagen de TEM de la derecha (5nm) en la **Figura 5b** del **Gel-Pd(OAc)₂ (1)**) se pueden observar nanopartículas con planos orientados. Los resultados obtenidos mediante la difracción de electrones presentan los dominios cristalinos de los dos planos cristalográficos más intensos ((111) y (200)) y las distancias interplanares obtenidas coinciden con el patrón de Pd(0) fcc. Según todos estos resultados, y como se ha comentado anteriormente, podemos confirmar que las nanopartículas de Pd(0) ya estaban formadas antes del proceso de pirólisis, es decir se formaron en los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2)**, y se tienen evidencias de su presencia en el **Gel-Pd(OAc)₂ (1)**.

Respecto al proceso de formación de las nanopartículas de Pd(0) en el **Gel-Pd(OAc)₂ (1)** y en los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2)** se han desarrollado varias hipótesis. Debido a que en un primer momento se observaron nanopartículas de Pd(0) en los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2)**, inicialmente pensamos que la reducción del ión Pd²⁺ a Pd(0) se podía producir vía mecanismo radicalario mediante la rotura homolítica del anión acetato^{130,131} (**Esquema 14**) durante el secado supercrítico del gel (T = 45 °C). El anión acetato, el cual proviene de la sal acetato de Pd utilizada en la impregnación de los geles orgánicos para introducir el Pd, en teoría, se tendría que eliminar con los lavados que se realizan al gel orgánico antes del secado supercrítico, pero podría ser que una parte se mantuviera unida al Pd²⁺ y fuera ésta la que produjera su reducción a Pd(0).

¹³⁰ Reetz, M. T.; Westermann, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165.

¹³¹ Moreno-Mañas, M.; Pleixats, R. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 638.

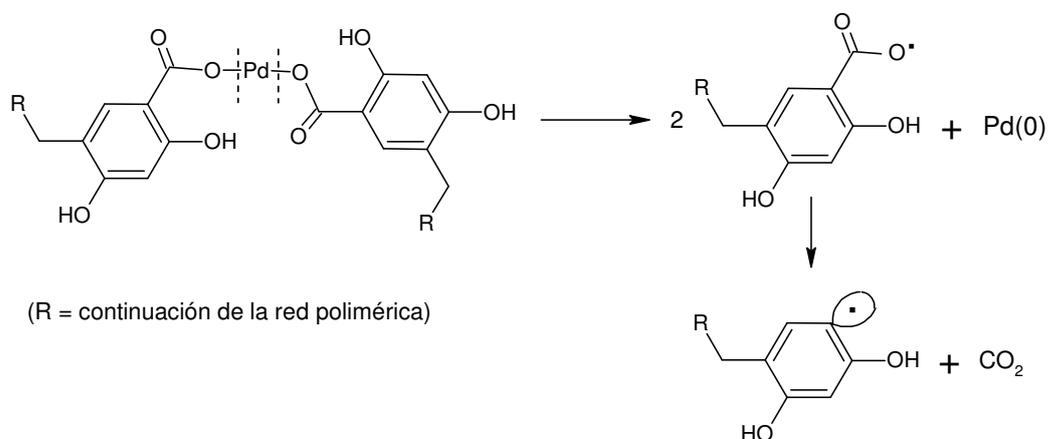


Esquema 14. Anión acetato como agente reductor.

Posteriormente, al tener evidencias de la presencia de nanopartículas de Pd(0) en el **Gel-Pd(OAc)₂ (1)**, esto significaba que dichas nanopartículas se podían formar a temperatura ambiente y que, por tanto, las condiciones supercríticas no eran las únicas responsables de la reducción del Pd, siendo entonces necesario pensar en otros posibles agentes reductores, además del anión acetato. En el medio en que se encuentran los geles orgánicos con Pd existen diversos grupos reductores que pueden provocar la reducción del Pd. Cabe mencionar que el Pd es un metal noble y, por tanto, la presencia de un agente reductor inducirá, con cierta facilidad, la reducción del ión Pd²⁺ a estado de oxidación cero.

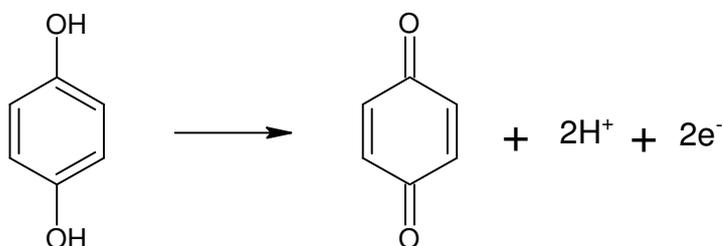
Los otros posibles agentes reductores, además del anión acetato, podrían ser:

- La rotura homolítica del grupo carboxilato del 2,4-dihidroxibenzoato de potasio que forma la matriz del gel orgánico, al cual se une el Pd²⁺, gracias al intercambio iónico con el potasio. El mecanismo de la rotura homolítica podría ser (**Esquema 15**):



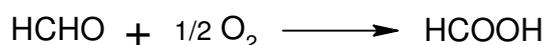
Esquema 15. Rotura homolítica del grupo carboxilato del 2,4-dihidroxibenzoato unido al Pd²⁺ como agente reductor.

- Los fenoles que componen la matriz del gel orgánico, los cuales podrían oxidarse a una quinona, de la misma manera que la hidroquinona se oxida a *p*-benzoquinona (**Esquema 16**). Cabe mencionar que los fenoles son utilizados en la industria como agentes antioxidantes.



Esquema 16. Oxidación de la hidroquinona a *p*-benzoquinona.

- El formaldehído que no haya reaccionado, el cual puede oxidarse fácilmente a ácido fórmico (**Esquema 17**), ya que los aldehídos pueden oxidarse con cierta facilidad a su correspondiente ácido carboxílico:



Esquema 17. Oxidación del formaldehído a ácido fórmico.

3.1.2.1.5. Análisis elemental del material con Pd

Mediante la técnica de plasma de inducción acoplado (ICP) se ha determinado el contenido de Pd en el material en cuestión. Los análisis elementales, principalmente eran necesarios para la aplicación del material con Pd como catalizador heterogéneo, y es por esta razón que en este caso sólo se realizó el análisis elemental de los materiales que se iban a evaluar como catalizadores; los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, en los cuales se obtuvo un **35.3 ± 0.4 % de Pd** en peso, y los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** con un **21 ± 2 % de Pd** en peso.

3.1.2.1.6. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD), microscopía TEM y difracción de electrones (ED) del material sin nanocomponer

En la **Figura 7** y **Figura 8** se muestran los resultados de PXRD y de TEM y ED respectivamente, de los aerogeles **Orgánico-(s. n.) (1)** y **Carbono-(s. n.) (1)**.

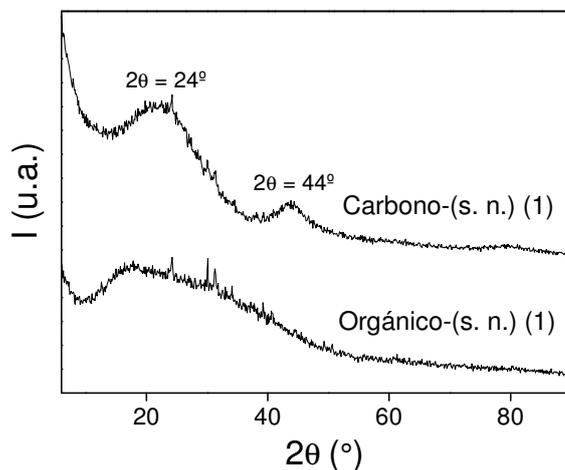
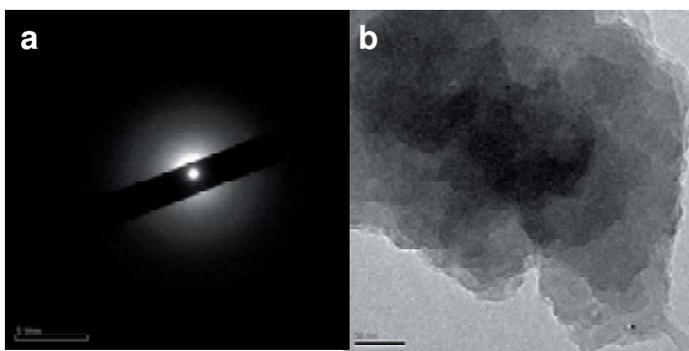


Figura 7. Difractogramas de PXRD correspondientes a los aerogeles **Orgánico-(s. n.) (1)** y **Carbono-(s. n.) (1)**.

Orgánico-(s. n.) (1)



Carbono-(s. n.) (1)

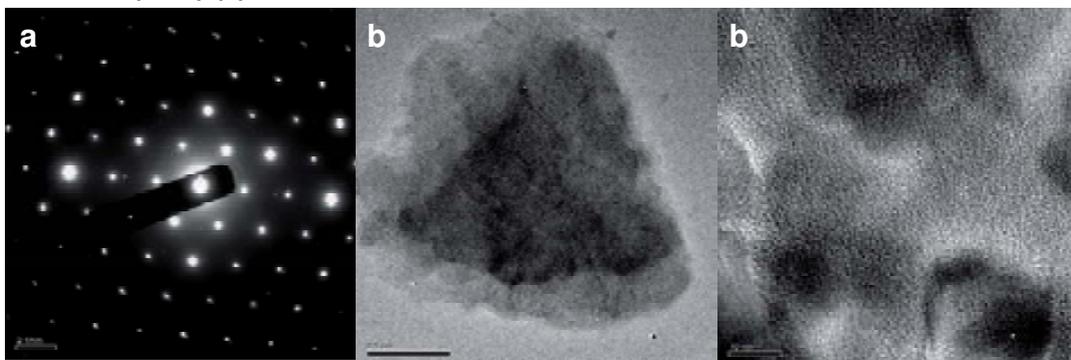


Figura 8. a) Difracción de electrones (ED) y b) imágenes de TEM, correspondientes a los aerogeles **Orgánico-(s. n.) (1)** y **Carbono-(s. n.) (1)**.

Según los resultados de PXRD (**Figura 7**), tanto la matriz orgánica del aerogel **Orgánico-(s. n.) (1)** como la matriz pirolizada del aerogel **Carbono-(s. n.) (1)** presentan una estructura amorfa. A pesar de esto, en el difractograma del aerogel **Carbono-(s. n.) (1)** se observan dos bandas centradas en $2\theta = 24^\circ$ y 44° las cuales se aproximan bastante a los picos de difracción del grafito (002) ($2\theta = 26^\circ$) y (101) ($2\theta = 45^\circ$), lo que parece, por tanto, que durante el proceso de pirólisis se produce una “micro-grafitización” de la matriz de los aerogeles de carbono (s. n.).

Según los resultados de TEM y ED (**Figura 8**), el aerogel **Orgánico-(s. n.) (1)** no difracta, es decir es totalmente amorfo; en cambio, el aerogel **Carbono-(s. n.) (1)** presenta una difracción de electrones correspondiente a un material bastante cristalino, con distancias interplanares de $d = 0.450, 0.259$ y 0.152 nm. A diferencia de los resultados obtenidos en PXRD, los cuales coincidían bastante con el carbono grafito (distancia del carbono grafito $d = 0.34$ nm), las distancias interplanares obtenidas por ED aún no se han conseguido asignar a alguna de las formas alotrópicas del carbono más comunes, según la base de datos del *International Center for Diffraction Data (ICDD)*.

La grafitización en la matriz de aerogel de carbono se había observado anteriormente en aerogeles compuestos con metal los cuales pueden actuar como catalizadores del proceso de grafitización cuando la pirólisis es realizada a $T > 1000$ °C.¹³² Por otro lado, la cristalinidad observada en el aerogel **Carbono-(s. n.) (1)** mediante ED difiere con los resultados obtenidos por Maldonado y colaboradores,^{132a} los cuales no observan cristalinidad en el material sin nanocomponer.

¹³² a) Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Hanzawa, Y.; Yamada, Y. *Langmuir* **2000**, *16*, 4367. b) Fu, R.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Zheng, B.; Liu, J.; Satcher, J. Jr.; Baumann, T. F. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *318*, 223. c) Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, A. F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *69*, 119. d) Fu, R.; Baumann, T. F.; Cronin, S.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Satcher, J. H. Jr. *Langmuir* **2005**, *21*, 2647. e) Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. *Carbon*, **2005**, *43*, 455.

3.1.2.2. Caracterización del material Carbono-Pd(OAc)₂ (11, 13 y 14) y Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)

En este apartado se realiza la descripción de la caracterización del material de carbono con Pd de los lotes n° 11, 13 y 14.

En la **Tabla 8** se indican todos los resultados de caracterización, a modo de resumen, de dicho material.

Tabla 8. Resultados de caracterización de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11, 13 y 14)** y del **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**.

MATERIAL	DENSIDAD ± 0.10 (g cm ⁻³)	ÁREA	VOLUMEN	FASE EN PXRD	TAMAÑO	Pd (% en peso)
		SUPERFICIAL BET ± 30 (m ² g ⁻¹)	DE POROS ± 0.10 (cm ³ g ⁻¹)		MEDIO PARTÍCULA (nm)	
Carbono-Pd(OAc) ₂ (11)	0.79	373	0.12	fcc-Pd(0)	23 ± 19 (y agregados)	53 ± 2
Xerogel-Carbono-Pd(OAc) ₂ (11)	No evaluado ^a	139	0.05	fcc-Pd(0)	35 ± 24 (y agregados)	53 ± 2
Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)	0.63	420	0.93	fcc-Pd(0)	21 ± 10	46 ± 1
Carbono-Pd(OAc) ₂ (14)	0.58	459	1.26	fcc-Pd(0)	17 ± 7	36 ± 2

^aEl valor de densidad no se pudo evaluar a causa de que el xerogel no mantuvo la estructura de monolito.

3.1.2.2.1. Densidad, área superficial y volumen de poros

Comparando los resultados de densidad, área superficial y volumen de poros de los tres lotes (**Tabla 8**), podemos observar como para los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** el valor de la densidad es superior y en cambio los valores de área superficial y volumen de poros son inferiores respecto a los resultados obtenidos para los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (13 y 14)**. Estos resultados probablemente son consecuencia de las diferentes condiciones utilizadas en el proceso de secado supercrítico del lote n° 11 respecto a las utilizadas en los lotes n° 13 y 14 (ver *ap. 3.1.1.2*). El valor superior de densidad y los valores inferiores de área superficial y volumen de poros del lote n° 11 coinciden con la obtención de resultados poco favorables en el secado supercrítico (aerogeles con grietas y con una disminución del

volumen bastante acusada). Por otro lado, los lotes nº 13 y 14 poseen un valor de densidad, un valor de área superficial y un volumen de poros más similar entre ellos, coincidiendo en ambos casos con la obtención de resultados muy favorables (aerogeles sin grietas y de buena calidad).

Comparando los resultados obtenidos de los lotes nº 11, 13 y 14 con los de los lotes nº 1 y 2 descritos anteriormente (**Carbono-Pd(OAc)₂ (1 y 2)**, **Tabla 2**, *ap. 3.1.2.1*), podemos observar como el valor de densidad es superior en el lote nº 1 (0.90 g cm⁻³, lote nº 2 no evaluado) pero en cambio el área superficial (422 y 431 m² g⁻¹ lote nº 1 y 2 respectivamente) y el volumen de poros (0.90 y 0.98 cm³ g⁻¹ lote nº 1 y 2 respectivamente) son similares a los obtenidos en el lote nº 13 .

Respecto a los resultados de área superficial y volumen de poros de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** y del **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** podemos observar como ambos han disminuido en el xerogel, siendo esto un resultado esperado a causa de la obtención de este material mediante la eliminación del disolvente por evaporación. Este procedimiento genera una interfase líquido-vapor en el interior de los poros, donde la presencia de las tensiones superficiales del líquido darán lugar a un menisco en el poro del gel, lo que provocará una enorme presión capilar en los mismos y dará lugar al colapso de la estructura, obteniendo como resultado una disminución de la porosidad y un aumento de la densidad. En el caso del xerogel, el valor de densidad no se pudo determinar, a causa de que el material no se mantuvo en forma de monolito al pasar de gel a xerogel, pero si se puede observar la disminución de porosidad en la disminución del valor de área superficial respecto el valor de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**.

3.1.2.2.2. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD)

Como se puede observar en la **Figura 9**, en todos los casos, el Pd presenta una estructura cristalina que coincide con el patrón de Pd(0) fcc, donde los planos cristalográficos correspondientes son los asignados a cada pico del difractograma. Estos resultados confirman la presencia de Pd metálico en el interior de cada material y no se observa la presencia de óxido de Pd en ninguno de los casos.

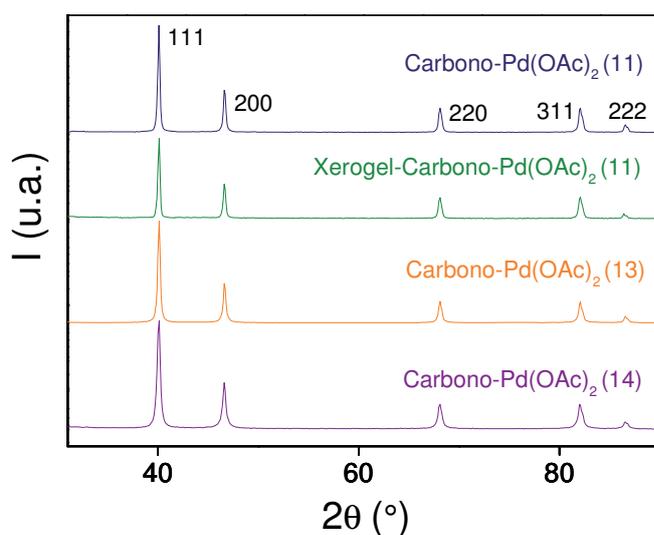


Figura 9. Difractogramas de PXRD correspondientes a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11, 13 y 14)** y al **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**.

En el caso de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**, se decidió realizar su difracción de Rayos X en polvo **al cabo de un año** para comprobar si el Pd en estado metálico era estable en el interior de la matriz del aerogel o, por el contrario, se había oxidado. Según los resultados obtenidos indicados a continuación (**Figura 10**), podemos comprobar como los dos difractogramas son idénticos, es decir, que el difractograma realizado al cabo de un año coincide con el patrón de Pd(0) fcc y no presenta restos de óxido de Pd, lo que significa que el Pd(0) se mantiene estable en el interior de la matriz del aerogel de carbono.

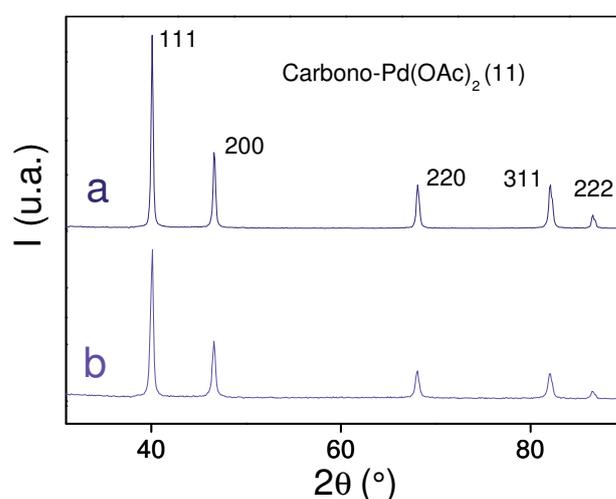
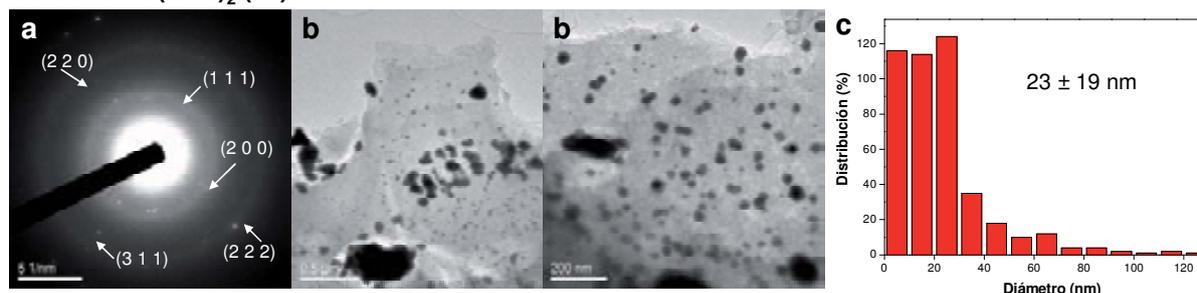


Figura 10. Difractogramas de PXRD correspondientes a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**: a) recién preparados y b) **al cabo de un año**.

3.1.2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED) y energía dispersiva de Rayos X (EDX)

Los resultados obtenidos por microscopía TEM, por difracción de electrones y la distribución del tamaño de partícula, de los materiales **Carbono-Pd(OAc)₂ (11, 13 y 14)** y **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**, son mostrados a continuación en la **Figura 11, Figura 12 y Tabla 9**.

Carbono-Pd(OAc)₂ (11)



Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)

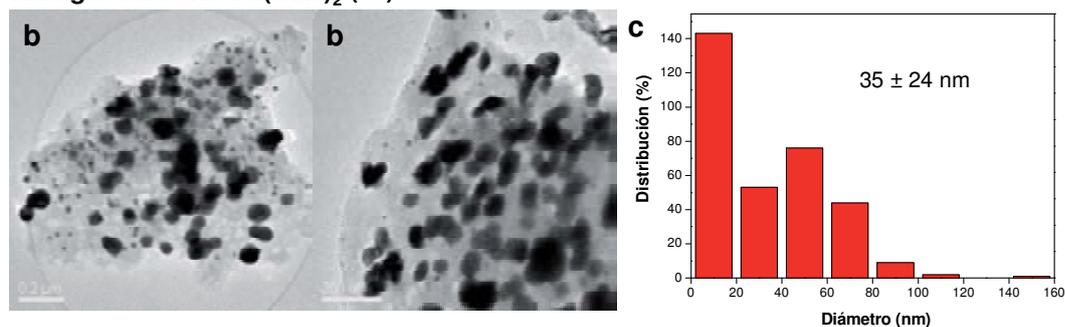
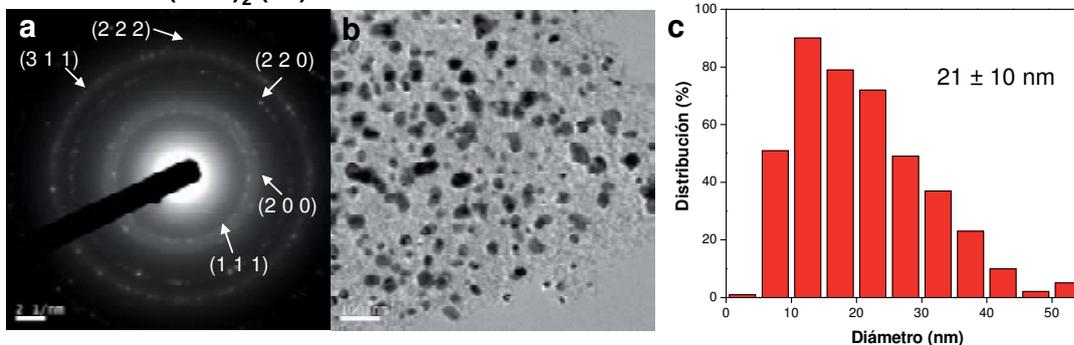


Figura 11. a) Difracción de electrones (ED); b) imagen de TEM y c) distribución del tamaño de partícula, correspondientes a los aerogeles Carbono-Pd(OAc)₂ (11) y al Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11).

Carbono-Pd(OAc)₂ (13)



Carbono-Pd(OAc)₂ (14)

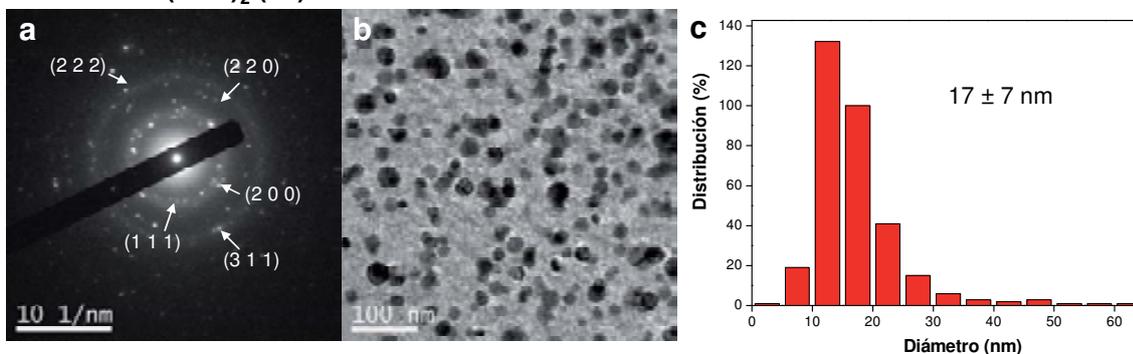


Figura 12. a) Difracción de electrones (ED); b) imagen de TEM y c) distribución del tamaño de partícula, correspondientes a los aerogeles Carbono-Pd(OAc)₂ (13 y 14).

Tabla 9. Comparación de las distancias interplanares experimentales obtenidas por difracción de electrones de los lotes **Carbono-Pd(OAc)₂ (11, 13 y 14)** (**Figura 11a** y **Figura 12a**) con las del patrón Pd(0) fcc y su correspondencia con el plano cristalográfico.

$d_{\text{experimental}}$ (nm) Carbono-Pd(OAc) ₂ (11)	$d_{\text{experimental}}$ (nm) Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)	$d_{\text{experimental}}$ (nm) Carbono-Pd(OAc) ₂ (14)	$d_{\text{patrón}}$ Pd(0) fcc (nm)	Plano cristalográfico (hkl)
0.222	0.220	0.213	0.225	(1 1 1)
0.193	0.198	0.187	0.195	(2 0 0)
0.134	0.136	0.136	0.138	(2 2 0)
0.118	0.116	0.116	0.117	(3 1 1)
0.110	0.113	0.110	0.112	(2 2 2)

Según las imágenes obtenidas por microscopía TEM de los cuatro materiales (**Figura 11** y **Figura 12**), podemos observar como en todos los casos se observa la presencia de nanopartículas y, según las difracciones de electrones y las distancias interplanares obtenidas mediante esta técnica, comparadas con las del patrón Pd(0) fcc (**Tabla 9**), se pudo comprobar que las nanopartículas observadas correspondían en todos los casos a Pd metálico. Las difracciones de electrones obtenidas corresponden a materiales cristalinos, en las cuales se observan las difracciones de varios planos cristalográficos del Pd(0) fcc. Por otro lado, se consideró que no era necesario realizar la ED correspondiente al **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**, ya que este material y el **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** fueron sintetizados en el mismo lote y ya se había realizado la ED a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**, además del PXRD al **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** (**Figura 9**), observando en ambos casos que el Pd introducido correspondía a Pd(0) fcc.

Las imágenes de TEM de los lotes **Carbono-Pd(OAc)₂ (13 y 14)** (**Figura 12**), muestran en ambos casos la presencia de una gran cantidad de nanopartículas, las cuales son bastante esféricas, bien definidas y con diámetros variados. Las nanopartículas parece que están muy dispersas, lo que favorece a la homogeneidad de los materiales, y ambos lotes poseen un tamaño medio similar, siendo de 21 ± 10 nm para el lote nº 13 y de 17 ± 7 nm para el lote nº 14, determinados mediante esta técnica. Comparando estos resultados con los obtenidos en el lote nº1 (**Carbono-**

Pd(OAc)₂ (1), 19 ± 8 nm, **Tabla 2**, *ap. 3.1.2.1*, lote n° 2 no evaluado) podemos observar que también son bastante similares.

Si comparamos las imágenes de TEM de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (13 y 14)** con las imágenes de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** (**Figura 11**), podemos decir que en este último lote parece observarse menor cantidad de nanopartículas, aunque por lo contrario, es el que contiene mayor cantidad de Pd (53% Pd, resultados de análisis elemental). Si nos centramos en las imágenes de TEM del lote n° 11, en éstas se observan menos nanopartículas probablemente porque no están bien dispersas por la matriz del aerogel, ya que también se observan partículas muy grandes o agregados de partículas, lo que provocan que el material pierda homogeneidad, pero no significa que el material contenga menos % Pd, como se puede comprobar con los resultados de análisis elemental. Las diferencias en los resultados de TEM del lote n° 11 respecto a los lotes n° 13 y 14 puede ser una consecuencia, como se ha mencionado anteriormente, de las diferentes condiciones utilizadas en el secado supercrítico del lote n° 11, obteniendo resultados poco favorables y dando lugar a aerogeles más densos, con menor área superficial (*ap. 3.1.2.2.1*) y, consecuentemente, con una menor dispersión del Pd en el interior del material. El tamaño medio de partícula metálica del lote n° 11 es de 23 ± 19 nm, el cual no difiere mucho del tamaño de partícula de los lotes n° 13 y 14 aunque, si comparamos sus distribuciones, podemos observar como en el lote n° 11 existe mucha más variación de tamaño y nanopartículas con diámetros mayores.

Si comparamos las imágenes de TEM de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** con las imágenes del **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** (**Figura 11**), lo más destacado es el aumento de partículas de gran diámetro y agregados de partículas en el **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**. Como consecuencia de este hecho, el tamaño medio de nanopartículas en el xerogel (35 ± 24 nm) es superior al del aerogel del mismo lote, siendo la variación de tamaño y nanopartículas con diámetros superiores también más elevada en el xerogel. El hecho de que en el xerogel se observen más partículas de gran diámetro, más agregados y consecuentemente un tamaño medio de partícula superior, seguramente es debido a la disminución de la porosidad causada por el secado del gel mediante evaporación del disolvente, tal y como se ha mencionado

anteriormente (ap. 3.1.2.2.1). Según trabajos previos,¹³³ los micro- y mesoporos de los aerogeles de carbono pueden actuar como puntos de anclaje para las nanopartículas metálicas, previniendo así su migración, crecimiento y agregación. Por tanto, si se da una disminución de la porosidad, disminuirán los puntos de anclaje para las nanopartículas metálicas, favoreciendo entonces la formación de partículas más grandes y agregados.

Respecto a los análisis de **EDX** obtenidos de los cuatro materiales (**Figura 13**), éstas confirman la presencia de Pd en la muestra. Se observa potasio, el cual está presente en la matriz del gel antes de la impregnación con la sal de Pd, y en este caso, proviene de la no completa sustitución de K por Pd. La presencia de Cu proviene de la rejilla soporte. En el EDX correspondiente a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** se muestran todos los picos del Pd, inclusive los más alejados, y se ha aumentado la intensidad del espectro para poder observarlos con más claridad.

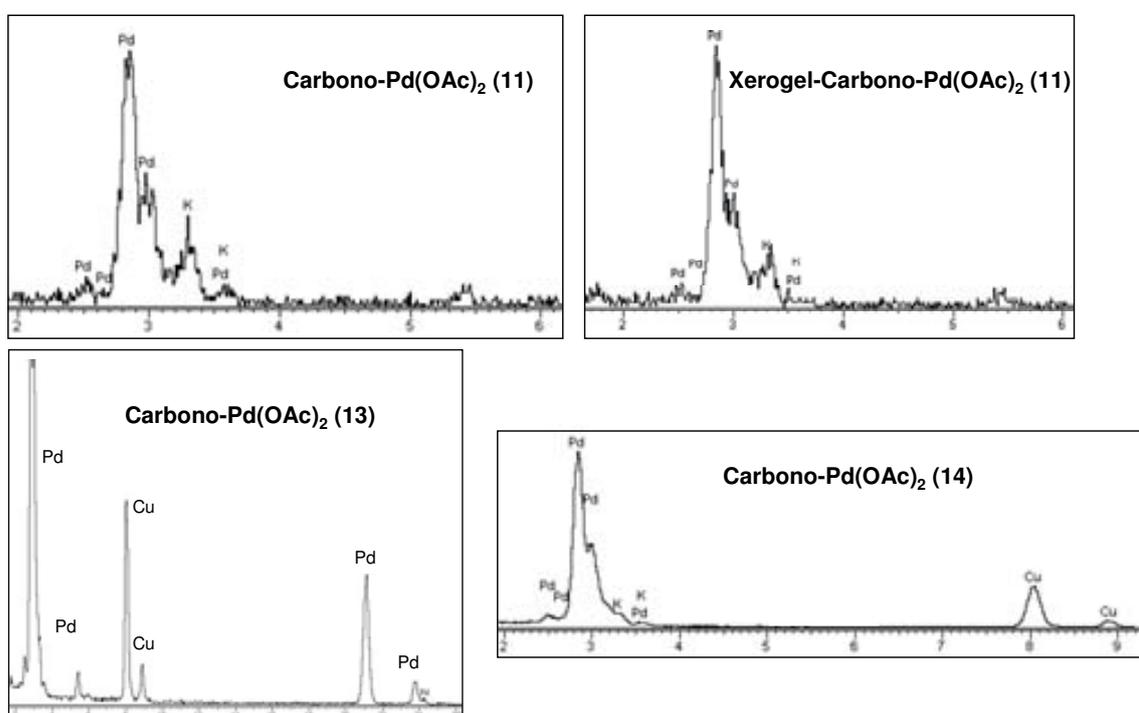


Figura 13. Resultados de EDX correspondientes a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (11, 13 y 14)** y al **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**.

¹³³ Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. *Carbon*, **2005**, *43*, 455.

3.1.2.2.4. Análisis elemental

Según los resultados de análisis elemental (**Tabla 8**), podemos observar como los tres lotes sintetizados presentan un elevado porcentaje de Pd incorporado en la matriz del aerogel, siendo el lote nº 14 el que posee un porcentaje menor. Comparando estos resultados con el porcentaje de Pd incorporado en el lote nº 1 (**Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, 35.3 ± 0.4 %Pd, **Tabla 2**, *ap. 3.1.2.1*, lote nº 2 no evaluado) podemos observar que el porcentaje es también elevado, siendo muy similar al obtenido en el lote nº 14. El hecho de que el % de Pd que se incorpora en la matriz no sea siempre el mismo para todos los lotes se debe al proceso de incorporación del Pd en la matriz del material (impregnación con la sal metálica mediante el intercambio iónico del ión metálico con el K⁺, el cual no se puede determinar si se realiza en su totalidad), sin embargo, este procedimiento resulta bastante efectivo ya que el % Pd obtenido siempre es elevado.

3.1.2.3. Caracterización del material Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2), Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2) y Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)

En el caso del **material con Ni** sólo se realizó la caracterización del material que se utilizaría como catalizador, es decir los aerogeles de carbono, es por esto que a continuación se describen los resultados y discusión correspondientes a la caracterización de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**, **Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)** y del **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)**, realizada con las técnicas de caracterización habituales. Cabe mencionar que los aerogeles **Carbono-Ni(OAc)₂ (1)** no se utilizaron en catálisis convencional sino como electrocatalizadores de la reacción de Heck (aplicación descrita en el *capítulo 3*). Su síntesis y caracterización se ha descrito en este capítulo para poder realizar la comparación de resultados con el resto de lotes de aerogeles de carbono con Ni de una manera más fácil.

A continuación en la **Tabla 10** se indican todos los resultados de caracterización, a modo de resumen, del material de carbono con Ni.

Tabla 10. Resultados de caracterización de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**, **Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)** y del **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)**.

MATERIAL	DENSIDAD ± 0.10 (g cm ⁻³)	ÁREA	VOLUMEN	FASE EN PXRD	TAMAÑO	Ni (% en peso)
		SUPERFICIAL BET ± 30 (m ² g ⁻¹)	DE POROS ± 0.10 (cm ³ g ⁻¹)		MEDIO PARTÍCULA (nm)	
Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)	0.40	673	1.52	fcc-Ni(0), fcc-NiO	51 ± 26	12.5 ± 0.4
Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)	0.43	613	1.24	fcc-Ni(0), fcc-NiO	51 ± 37	6.7 ± 0.1
Carbono-Ni(OAc)₂ (1)	0.37	607	1.49	fcc-Ni(0), fcc-NiO	33 ± 19	22 ± 1
Carbono-Ni(OAc)₂ (2)	0.37	551	1.51	fcc-Ni(0), fcc-NiO	56 ± 37	10 ± 2
Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)	No evaluado ^a	60	0.23	fcc-Ni(0), fcc-NiO	49 ± 20 (y agregados)	9.2 ± 0.1

^aEl valor de densidad no se pudo evaluar a causa de que el xerogel no mantuvo la estructura de monolito.

3.1.2.3.1. Densidad, área superficial y volumen de poros

Respecto a los valores de densidad, área superficial y volumen de poros obtenidos para los **4 lotes de aerogeles (Tabla 10)**, podemos observar como el valor de densidad es prácticamente el mismo y los valores de área superficial y volumen de poros son elevados. Este hecho seguramente es debido a que en todos estos lotes se utilizaron las mismas condiciones de secado supercrítico del gel, dando lugar a una reproducibilidad del método de síntesis en las medidas de densidad, área superficial y volumen de poros, ya que la etapa de secado es la principal fuente de variaciones.

Comparando los resultados de área superficial y volumen de poros de los **4 lotes de aerogeles** con el lote **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** (Tabla 10), podemos observar como en el xerogel hay un clara disminución en ambos valores respecto a los obtenidos en los aerogeles. Estos resultados son debidos a la obtención del xerogel mediante la eliminación del disolvente por evaporación, lo que produce un colapso de la estructura, obteniendo como resultado una disminución de la porosidad, tal y como se ha mencionado anteriormente (ap. 3.1.2.2.1).

3.1.2.3.2. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD)

Como se puede observar en la **Figura 14** y **Figura 15** que se muestran a continuación, en todos los casos, el Ni presenta una estructura cristalina que coincide con el patrón de Ni(0) fcc, donde los planos cristalográficos correspondientes son los asignados a cada pico del difractograma. Estos resultados confirman la presencia de Ni metálico en el interior de cada material. También se observa la presencia de NiO fcc, siendo en todos los casos inferior a la cantidad de Ni(0) o prácticamente inapreciable.

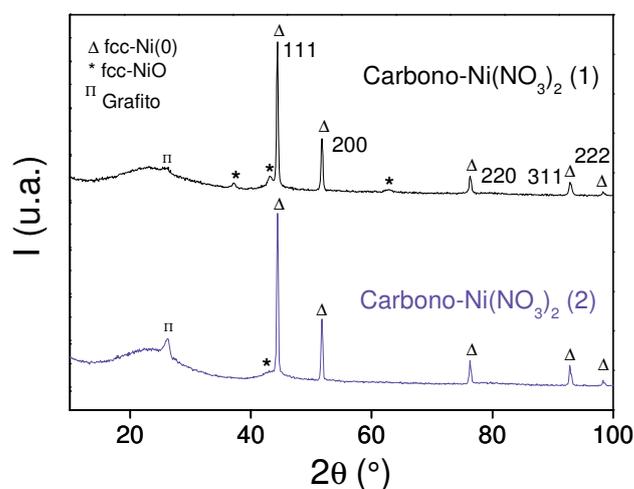


Figura 14. Difractogramas de PXRD correspondientes a los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**.

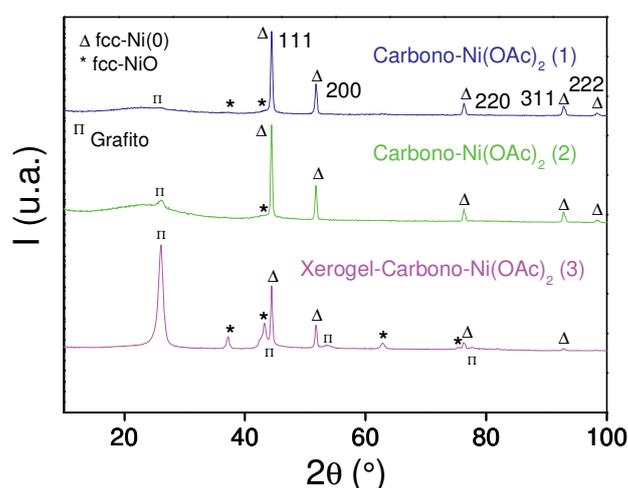


Figura 15. Difractogramas de PXRD correspondientes a los aerogeles **Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)** y al **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)**.

En el *ap. 3.1.1.1* (síntesis del material), se comentó que se decidió utilizar el acetato de Ni, además de la sal de nitrato, para comprobar si el contenido de óxido de Ni disminuía respecto a los sintetizados con la sal de nitrato ya que, según los resultados obtenidos con el Pd, el acetato poseía propiedades reductoras. Comparando los difractogramas de los lotes nº 1 realizados con nitrato y con acetato (**Figura 14** y **Figura 15**), podemos observar como los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** presentan picos un poco más pronunciados de óxido de Ni que los aerogeles **Carbono-Ni(OAc)₂ (1)**, en cambio en los difractogramas de los lotes nº 2 realizados con ambas sales, no se observa diferencia en la intensidad de los picos. Según estos resultados podemos decir que, con la sal de acetato sí se consigue una menor oxidación del Ni(0) que con la sal de nitrato, aunque si la cantidad de óxido formado es muy pequeña, la diferencia es inapreciable.

Según el difractograma obtenido para el **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** (**Figura 15**), podemos observar como los picos correspondientes a NiO son bastante más pronunciados que los observados en los PXRD de los aerogeles sintetizados con la misma sal (**Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)**), lo que significa que hay mayor presencia de óxido de Ni en el xerogel.

Una particularidad que se observó en los PXRD del material de carbono con Ni (aerogeles y xerogel) fue la presencia de una banda o pico correspondiente al grafito (a $2\theta = 26^\circ$), la cual era prácticamente inapreciable en el material de carbono con Pd. En los difractogramas de los aerogeles de carbono con Ni (**Figura 14** y **Figura 15**) podemos observar como la banda o pico correspondiente al grafito es más pronunciado en el lote nº 2 (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)**). Este resultado coincide con los resultados obtenidos por TEM, como se verá a continuación en el *ap. 3.1.2.3.3*, donde se realiza una discusión más detallada. Respecto al difractograma del **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** (**Figura 15**), en él se puede observar un pico mucho más pronunciado que la banda o pico observada en los aerogeles de carbono con Ni, e incluso es más intenso que los picos correspondientes a Ni(0), esto significa que la matriz del xerogel sufre una mayor grafitización que la matriz de los aerogeles.

En el caso de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (1)**, se decidió realizar su difracción de Rayos X en polvo **al cabo de un año** para comprobar si el Ni en estado metálico era estable en el interior de la matriz del aerogel o, por el contrario, había aumentado la proporción de NiO. Según los resultados indicados en la **Figura 16**, podemos comprobar que los picos de NiO son igual de pronunciados en los difractogramas de los materiales recién preparados que en los realizados al cabo de un año, tanto para los sintetizados con la sal de nitrato como con la de acetato, lo que significa que al cabo de un año el Ni continúa en estado metálico en el interior de la matriz del aerogel de carbono, sin haber aumentado la proporción de óxido de Ni.

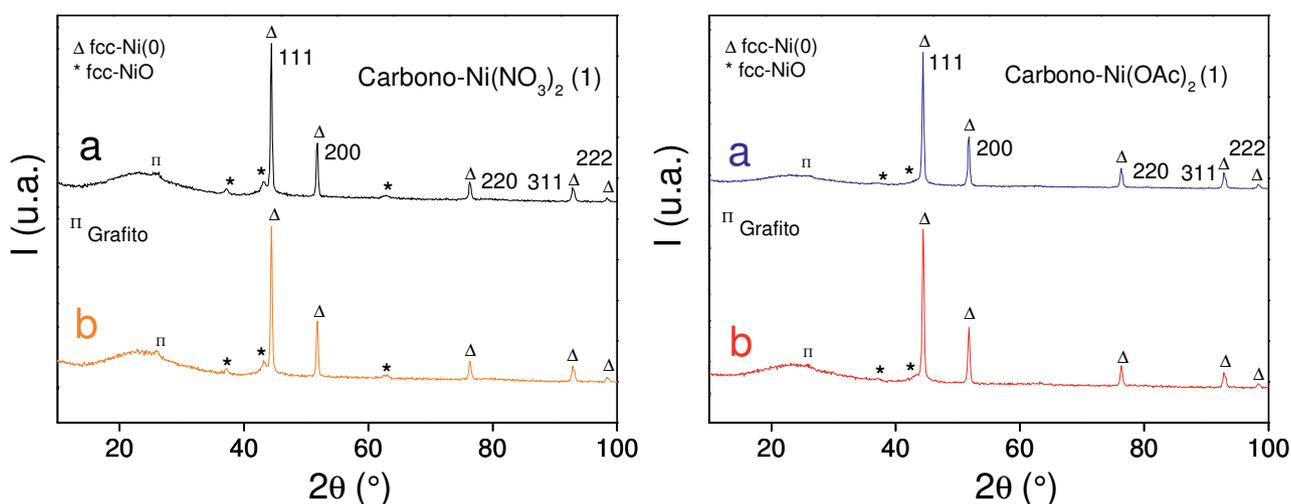
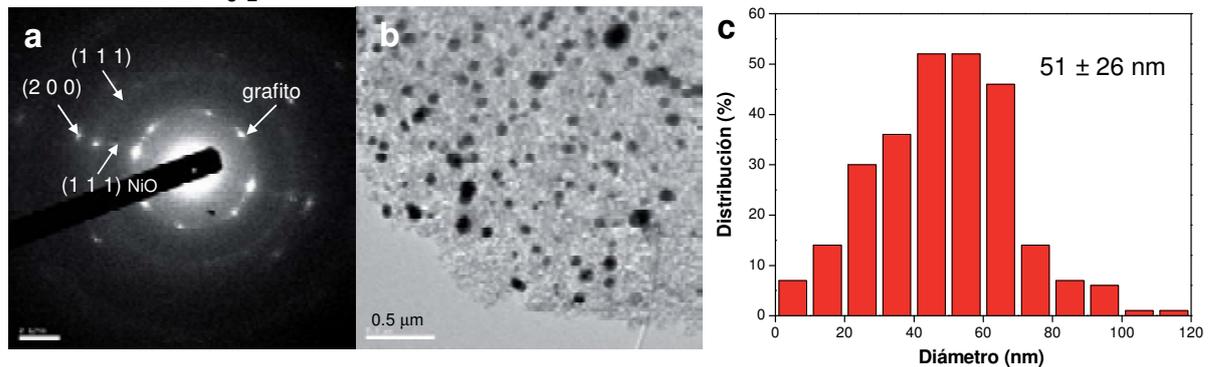


Figura 16. Difractogramas de PXRD correspondientes a los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (1)**: a) recién preparados y b) al cabo de un año.

3.1.2.3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED) y energía dispersiva de Rayos X (EDX)

Los resultados obtenidos por microscopía TEM, por difracción de electrones y la distribución del tamaño de partícula, de los materiales **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**, **Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)** y **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)**, son mostrados a continuación en la **Figura 17, Figura 18 y Tabla 11**.

Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)



Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)

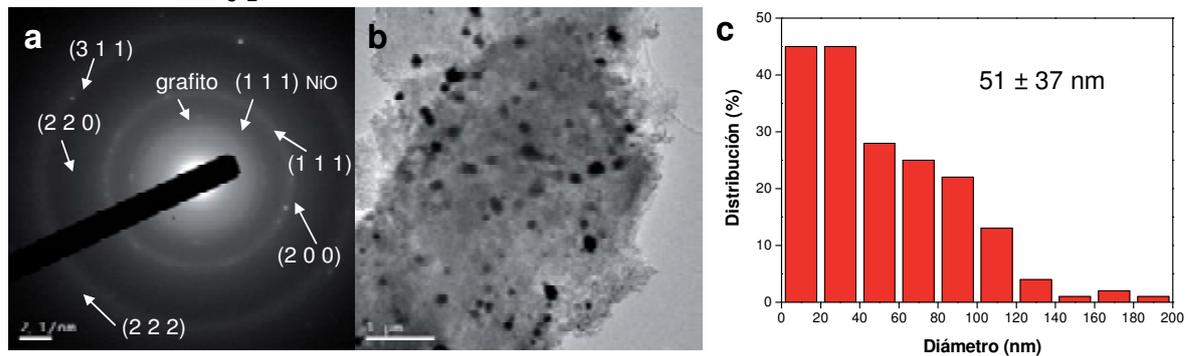
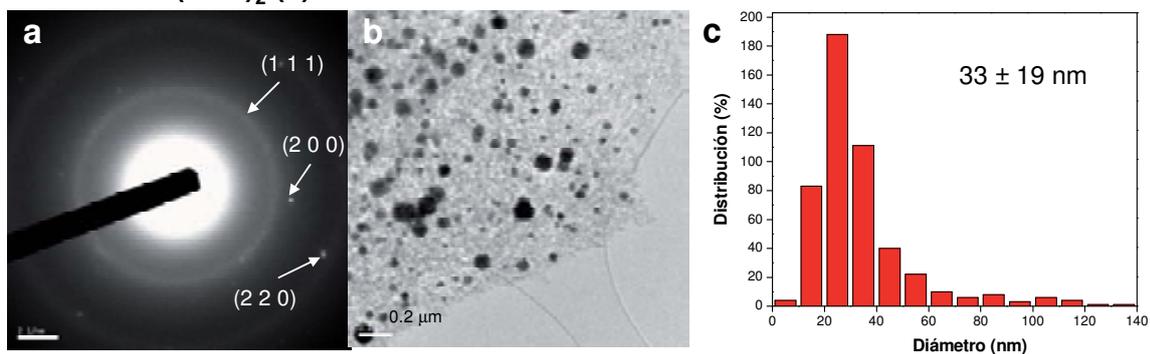
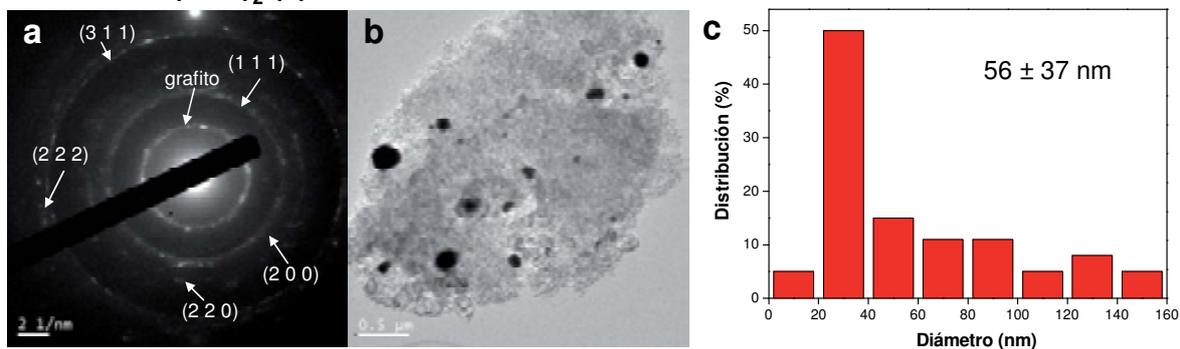


Figura 17. a) Difracción de electrones (ED); b) imagen de TEM y c) distribución del tamaño de partícula, correspondientes a los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**.

Carbono-Ni(OAc)₂ (1)



Carbono-Ni(OAc)₂ (2)



Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)

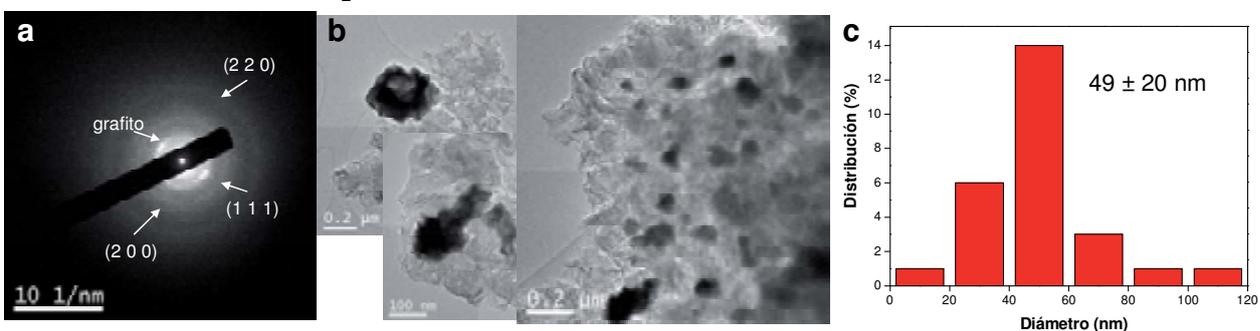


Figura 18. a) Difracción de electrones (ED); b) imagen de TEM y c) distribución del tamaño de partícula, correspondientes a los aerogeles **Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)** y al **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)**.

Tabla 11. a) Distancias interplanares experimentales obtenidas mediante la difracción de electrones de los lotes **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**, **Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)** y **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)**; b) distancias interplanares del patrón Ni(0) fcc y NiO fcc y su correspondencia con el plano cristalográfico.

a	$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$ Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1)	$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$ Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (2)	$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$ Carbono-Ni(OAc) ₂ (1)	$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$ Carbono-Ni(OAc) ₂ (2)	$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$ Xerogel-Carbono-Ni(OAc) ₂ (3)
	0.340 (grafito ^a)	0.321 (grafito ^a)	-	0.320 (grafito ^a)	0.339 (grafito ^a)
	0.201 / 0.246 (1 1 1) Ni(0) / NiO	0.188 / 0.241 (1 1 1) Ni(0) / NiO	0.200 (1 1 1) Ni(0)	0.184 (1 1 1) Ni(0)	0.205 (1 1 1) Ni(0)
	0.169 (2 0 0) Ni(0)	0.168 (2 0 0) Ni(0)	0.172 (2 0 0) Ni(0)	0.169 (2 0 0) Ni(0)	0.171 (2 0 0) Ni(0)
	-	0.124 (2 2 0) Ni(0)	0.120 (2 2 0) Ni(0)	0.128 (2 2 0) Ni(0)	0.121 (2 2 0) Ni(0)
	-	0.105 (3 1 1) Ni(0)	-	0.105 (3 1 1) Ni(0)	-
	-	0.102 (2 2 2) Ni(0)	-	0.101 (2 2 2) Ni(0)	-

^a $d_{\text{patrón}} \text{ grafito (002)} = 0.338 \text{ nm}$

b	$d_{\text{patrón}} \text{ Ni(0) fcc (nm)}$	Plano cristalográfico (hkl)	$d_{\text{patrón}} \text{ NiO fcc (nm)}$
	0.203	(1 1 1)	0.241
	0.176	(2 0 0)	0.209
	0.125	(2 2 0)	0.148
	0.106	(3 1 1)	0.126
	0.102	(2 2 2)	0.121

Según las imágenes obtenidas por microscopía TEM de los cinco materiales (**Figura 17** y **Figura 18**), podemos observar como en todos los casos se observa la presencia de nanopartículas, aunque en el **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** también se observa la presencia de agregados, coincidiendo estos resultados con los observados anteriormente en el material **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** (ap. 3.1.2.2.3). Según las difracciones de electrones y las distancias interplanares obtenidas mediante esta técnica, comparadas con las del patrón Ni(0) fcc (**Tabla 11**), se pudo comprobar que las nanopartículas observadas correspondían en todos los casos a Ni metálico. Sólo en los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)** se observa

también el plano cristalográfico (1 1 1) correspondiente a NiO fcc, aunque según los resultados obtenidos por PXRD indicados anteriormente (ap. 3.1.2.3.2), en los cinco materiales existe una pequeña cantidad de NiO fcc. La diferencia de resultados obtenidos por ED y PXRD puede ser debida a que la medida de ED se realiza en una zona concreta de la muestra, donde podría no haber óxido de Ni (ya que la cantidad determinada por PXRD es pequeña) y, en cambio, las medidas de PXRD se realizan en toda la muestra. Por otro lado, en todos los casos, excepto en los aerogeles **Carbono-Ni(OAc)₂ (1)**, se observa la difracción correspondiente al grafito (plano 002), lo que coincide bastante bien con los resultados de PXRD ya que, aunque la banda o pico de grafito se observó en los cinco materiales, en los aerogeles **Carbono-Ni(OAc)₂ (1)** fue donde se observó menos intensa. Respecto al aumento de la grafitización de la matriz en el lote nº 2 comentado en el ap. 3.1.2.3.2, posteriormente se realizará una explicación más detallada.

Comparando las imágenes de TEM de los aerogeles sintetizados utilizando la sal de nitrato o la sal de acetato (**Figura 17** y **Figura 18**), podemos decir que con ambas sales se puede obtener una gran cantidad de nanopartículas, las cuales se observan, en todos los casos, bastante esféricas, bien definidas y con diámetros variados. Además, las nanopartículas parece que están muy dispersas, lo que favorece a la homogeneidad de los materiales. Respecto al tamaño medio de partícula metálica obtenido según la sal utilizada, no podemos determinar que el uso de una sal de lugar a nanopartículas de diámetro inferior o superior a las obtenidas con la otra sal ya que, utilizando la sal de acetato, en el lote nº 1, el tamaño medio de partícula fue inferior al obtenido utilizando la sal de nitrato, pero en cambio, en el lote nº 2, el tamaño fue superior (**Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)**: 33 ± 19 nm y 56 ± 37 nm respectivamente; **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**: 51 ± 26 nm y 51 ± 37 nm respectivamente). Por otro lado, comparando los tamaños medios de partícula de los lotes sintetizados con la misma sal, podemos observar como en el caso de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**, el tamaño medio de partícula no varía, aunque su distribución es ligeramente diferente, ya que en el lote nº 1 la mayoría de partículas se centran en diámetros entre 40 y 60 nm y en cambio en el lote nº 2 la mayoría de partículas se centran en diámetros entre 10 y 40 nm pero hay partículas de hasta 200 nm. En lo que respecta a los aerogeles

Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2), el tamaño medio de partícula varía un poco más de un lote a otro que en el caso de la sal de nitrato, aunque en ambos lotes la mayoría de partículas se centran en diámetros entre 20 y 40 nm, aunque en el lote nº 2 existen más cantidad de partículas con diámetros superiores.

Como se ha indicado anteriormente en el *ap. 3.1.2.3.2*, los resultados obtenidos por PXRD del lote nº 2 (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)**) mostraron un aumento de la grafitización de la matriz. Según los resultados obtenidos por microscopía TEM de este mismo lote, en algunas de las imágenes se observó la presencia de “nano-cintas” de grafito en la matriz del aerogel, donde algunas de ellas envolvían a las nanopartículas metálicas. Estas “nano-cintas” de grafito no se observaron en el lote nº 1 con ninguna de las dos sales. En la **Figura 19**, indicada a continuación, se pueden observar las “cintas” de grafito presentes en los materiales del lote nº 2 (*graphitic nano-ribbons*¹³⁴) y como algunas de éstas envuelven a nanopartículas de Ni. En un primer momento no se dio importancia a este hecho ya que se conoce que el Ni puede catalizar la grafitización de la matriz de carbono,¹³⁵ pero el problema apareció cuando se ensayó el material del lote nº 2 como catalizador de reacciones orgánicas, concretamente de la reacción de Suzuki-Miyaura (*ap. 3.1.3.2*), observándose como su actividad catalítica disminuía considerablemente respecto a la actividad observada en el material del lote nº 1. La disminución de actividad catalítica también fue observada por Marie y colaboradores¹³⁶ en la síntesis de aerogel de carbono con Pt como electrocatalizadores de celdas de combustible. En este artículo se describe la presencia de un tipo de nanoestructuras de carbono, las cuales envuelve a algunas de las nanopartículas de Pt, y este hecho provoca que el Pt no muestre electroactividad. Según se describe en este trabajo, la capa de carbono

¹³⁴ Fu, R.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Zheng, B.; Liu, J.; Satcher, J. Jr.; Baumann, T. F. *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, *318*, 223.

¹³⁵ a) Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Hanzawa, Y.; Yamada, Y. *Langmuir* **2000**, *16*, 4367. b) Maldonado-Hódar, F. J.; Moreno-Castilla, C.; Pérez-Cadenas, A. F. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2004**, *69*, 119. c) Fu, R.; Baumann, T. F.; Cronin, S.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Satcher, J. H. Jr. *Langmuir* **2005**, *21*, 2647. d) Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. *Carbon*, **2005**, *43*, 455.

¹³⁶ Marie, J.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chatenet, M.; Pradourat, A.; Chainet, E. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 88.

que envuelve a la nanopartícula actúa como barrera para el reactivo, haciendo al Pt inactivo como catalizador.

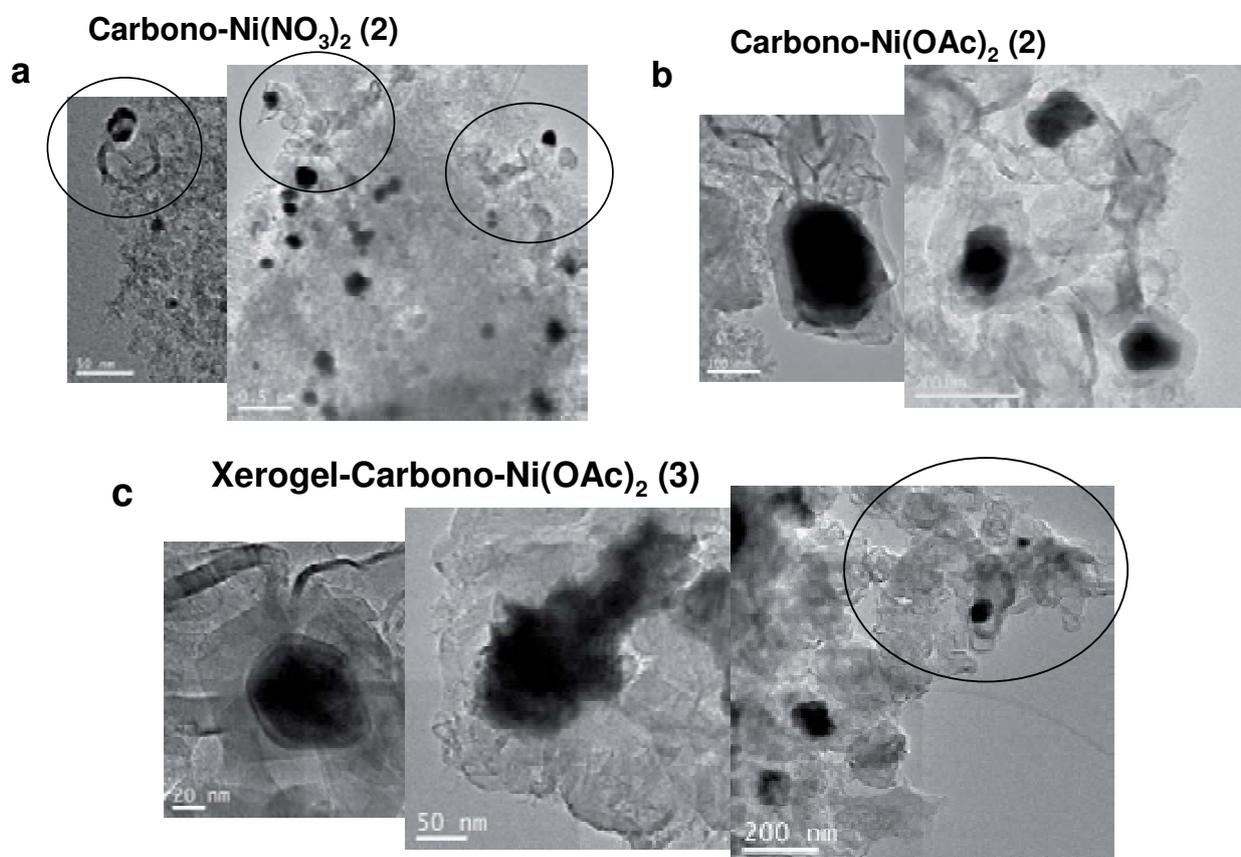


Figura 19. “Nano-cintas” de grafito (*graphitic nano-ribbons*) observadas en la matriz de carbono de los materiales: a) **Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)**; b) **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)** y c) **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)**.

Respecto a la síntesis del material, la única diferencia existente entre los aerogeles del lote n^o 1 y el lote n^o 2 fue el *horno tubular* utilizado (lugar donde se realiza la pirólisis del aerogel orgánico para la obtención del aerogel de carbono). En el lote n^o 2 se decidió utilizar un horno tubular diferente (**horno 2**) para mejorar así la calidad de los aerogeles, ya que el cierre de este horno era más hermético y prevenía de posibles entradas de oxígeno en el interior del horno, hecho que influía considerablemente en la calidad del material. El horno 2 poseía un diámetro inferior al horno utilizado en el lote n^o 1 (horno 1), pudiendo ser esta diferencia la causante del aumento en la grafitización de la matriz de los aerogeles del lote n^o 2. El **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** también se pirolizó en el horno 2 y según los resultados de

PXRD comentados anteriormente, la grafitización fue aún mayor que en el caso de los aerogeles del lote nº 2, pudiendo ser también inducida por el tipo de matriz del xerogel (matriz con porosidad muy inferior y densidad superior a la matriz de un aerogel). En la **Figura 19c** se muestran imágenes de TEM de algunas de las “nano-cintas” de grafito observadas en el xerogel. En el caso de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12, 13 y 14)** y **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**, estos también fueron pirolizados en el horno 2, pero en cambio no se observaron “nano-cintas” de grafito y tampoco se observó disminución de la actividad catalítica si comparamos los resultados obtenidos utilizando los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** (pirólisis horno 2) y los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** (pirólisis horno 1) como catalizadores en la reacción de Mizoroki-Heck, como se verá posteriormente (**Tabla 14 y Tabla 13** respectivamente, *ap. 3.1.3.1*).

Respecto a las medidas de **EDX** de los cinco materiales (**Figura 20**), éstas confirman la presencia de Ni en la muestra y que no existe contaminación de otro metal. Se observa Cu, proveniente de la rejilla soporte.

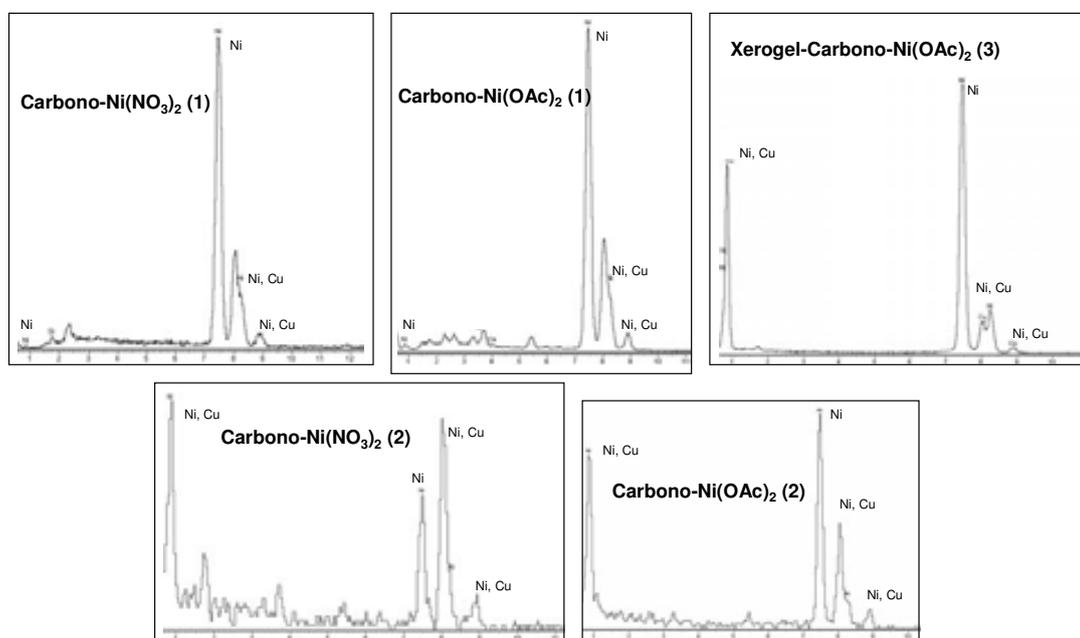


Figura 20. Resultados de EDX correspondientes a los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1 y 2)**, **Carbono-Ni(OAc)₂ (1 y 2)** y al **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)**.

3.1.2.3.4. Análisis elemental

Comparando los resultados de análisis elemental del material con Ni (**Tabla 10**) con el material con Pd discutido anteriormente (**Tabla 8**), podemos observar como el contenido de Ni es inferior al de Pd, siendo esto un hecho esperado teniendo en cuenta que la medida se determina en % en peso de metal y el Ni pesa menos que el Pd.

Según dichos resultados de análisis elemental mostrados en la **Tabla 10**, podemos observar como los lotes n° 1 sintetizados con ambas sales poseen un % Ni más elevado que los lotes n° 2 y 3. Esta diferencia se debe, además de la posible variación de la cantidad de Ni que se intercambia con el K⁺ como sucedía en el material con Pd (ap. 3.1.2.2.4), también se debe a una variación en el procedimiento de lavados del gel (ap. 3.1.1.1) después de la impregnación con la sal metálica, de los lotes n° 2 y 3 respecto al lote n° 1. Los lavados de los geles del lote n° 1 después de la impregnación (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** (12.5% Ni) y **Carbono-Ni(OAc)₂ (1)** (22% Ni)) se realizaron sin hacer un intercambio progresivo acetona-H₂O en los cuatro primeros lavados, es decir que los geles se introdujeron directamente en acetona; en cambio, los cuatro primeros lavados de los lotes n° 2 y 3 (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)** (6.7% Ni), **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)** (10% Ni) y **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** (9.2% Ni)) se realizaron con intercambio progresivo acetona-H₂O. El hecho de que la sal Ni(NO₃)₂·6H₂O es más soluble en H₂O que en acetona y que la sal Ni(OAc)₂·4H₂O no es soluble en acetona y sí en H₂O, podría hacer que el Ni que no estuviera bien anclado en la matriz del gel se eliminara con mayor facilidad al hacer los cuatro primeros lavados con H₂O-acetona, en vez de 100% acetona. Esta hipótesis coincide con el hecho de que casi no se observe diferencia entre el contenido en Ni de los aerogeles **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)** (10% Ni) y del **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** (9.2% Ni), los cuales se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento.

Por otro lado, si comparamos el contenido de Ni de materiales del mismo lote, utilizando la sal Ni(NO₃)₂·6H₂O y la sal Ni(OAc)₂·4H₂O (**Tabla 10**), vemos como tanto en el lote n° 1 como en el 2, el contenido de Ni es superior utilizando la sal de acetato. Según la hipótesis que se acaba de plantear en el párrafo anterior y el hecho también comentado de que la sal de acetato no sea soluble en acetona y en cambio la sal de

nitrateo sí lo sea, teniendo en cuenta que los lavados (11 en total) se realizan en acetona (excepto los cuatro primeros lavados en el caso del lote nº 2, los cuales son H₂O-acetona), puede ser la explicación de que se obtenga un mayor contenido en Ni en el material sintetizado con la sal de acetato.

3.1.3. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como catalizadores de reacciones orgánicas

A lo largo de este apartado se describirá la aplicación de los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como catalizadores recuperables de reacciones orgánicas específicas. Como se comentó al inicio de este capítulo, este material lo sintetizó por primera vez en nuestro grupo de investigación el Dr. Cosmin L. Cotet y fue ensayado como catalizador recuperable de reacciones de Mizoroki-Heck por la Dr. Sandra Martínez, dando lugar a buenos resultados. Durante esta tesis doctoral se ha preparado más material nanocompuesto con Pd/Ni, realizando ensayos como catalizador de la reacción de Heck (Pd) y de Suzuki-Miyaura (Ni/Pd). En colaboración con el grupo del Prof. Sandro Cacchi de la Università degli Studi "La Sapienza", se han realizado ensayos de los aerogeles de carbono con Pd como catalizadores recuperables de reacciones de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo y reacciones de Sonogashira.

Los lotes de aerogeles de carbono con Pd o Ni sintetizados durante esta tesis doctoral y que se utilizaron como catalizadores de las diferentes reacciones orgánicas descritas en este capítulo, fueron los siguientes:

Reacción de Mizoroki-Heck (Pd): **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)**, **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** y **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**.

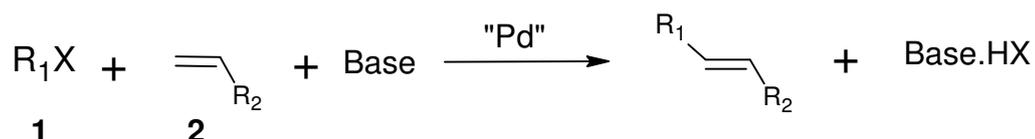
Reacción de Suzuki-Miyaura (Ni/Pd): **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)**, **Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)**, **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)**, **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**, **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** y **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**.

Reacción de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo (Pd): **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**.

Reacción de Sonogashira (Pd): **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**.

3.1.3.1. Ensayo de los aerogels de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como catalizadores de reacciones de Mizoroki-Heck

A modo de recordatorio, la reacción de Mizoroki-Heck se basa en la arilación o vinilación de alquenos (**2**) con haluros o pseudohaluros de arilo o vinilo (**1**), en presencia de una base, y generalmente catalizada por Pd(0), tal y como se muestra en el **Esquema 18**.



R₁ = arilo, alquenido

X = I, Br, Cl, OTf, OTs, N₂⁺, COCl,...

R₂ = Ph, OR, COOR, CONR, CN,...

Base = NR₃, MOAc, M₂CO₃ (M = metal alcalino), K₃PO₄,...

Esquema 18. Reacción de Mizoroki-Heck.

El procedimiento común para llevar a cabo todos los ensayos realizados de la **reacción de Heck catalítica** se describe a continuación.

El aerogel en forma de monolito se corta en trozos pequeños para así aumentar el área de contacto con los reactivos, pero a la vez sin llegar a tener polvo, ya que su recuperación implicaría una filtración del mismo, durante la cual, el aerogel se secaría a temperatura ambiente, lo que podría provocar el colapso de su estructura porosa. En cambio, si el aerogel se corta en trozos pequeños, se puede recuperar por decantación, lo que permite que el aerogel esté sumergido en todo momento en el disolvente. Por otro lado, para evitar la pulverización de los trozos de aerogel colocados en el fondo del balón de reacción, es necesario utilizar **agitación mecánica**.

En todos los ensayos de la reacción de Heck catalítica descritos en este apartado se utilizó un 2% molar de Pd o Ni respecto el reactivo limitante (yodobenceno (**1**), **Esquema 19**). Todos los ensayos se llevaron a cabo en presencia de aire, a reflujo de acetonitrilo, bajo agitación mecánica y utilizando la trietilamina como base. El seguimiento de la reacción se realizó por CG, comprobando su evolución a partir de la

desaparición del reactivo limitante. La determinación de la conversión del producto final respecto el reactivo limitante presente en el medio de reacción, se realizó por $^1\text{H-RMN}$. Cuando la reacción había finalizado o se había comprobado que ya no evolucionaba más, se decantaba el crudo de reacción y el aerogel se lavaba con acetonitrilo varias veces, evitando que se secase y asegurándonos que eliminábamos los restos de crudo que pudieran existir. Una vez el aerogel estaba limpio, se guardaba en acetonitrilo nuevo. De esta manera es como se recuperaba el catalizador, pudiendo ser reutilizado en la siguiente reacción. Para aislar el producto final, se reunían el crudo y los lavados del catalizador, se evaporaba el disolvente, y el residuo resultante se disolvía en CH_2Cl_2 . La solución se lavaba con una solución acuosa de bicarbonato sódico y con una solución acuosa saturada de NaCl . Se juntaban todos los extractos orgánicos, se secaban y se evaporaban.

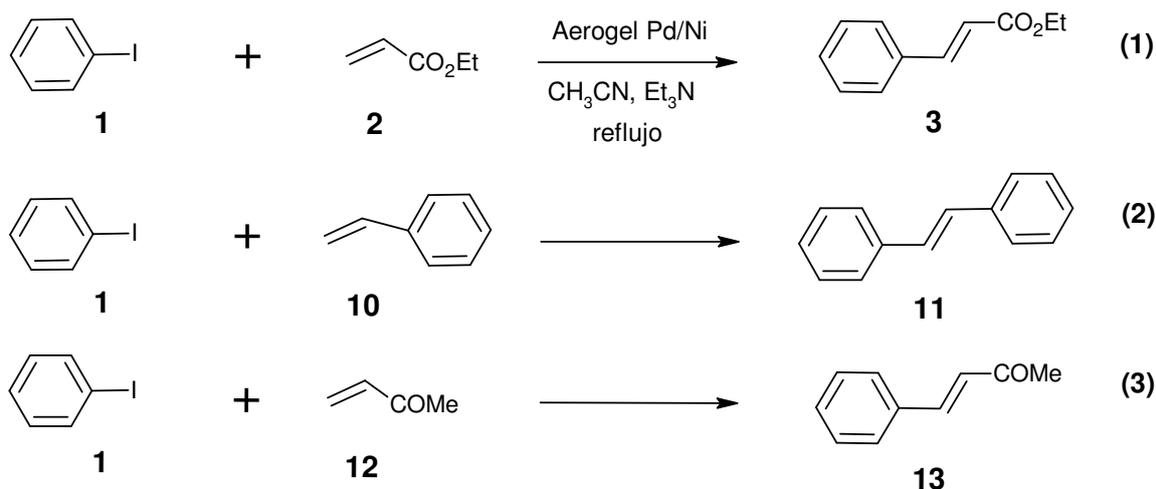
El material sintetizado por el Dr. Cosmin L. Cotet (denominados **Carbono- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (C)** y **Carbono- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (C)**) y los primeros lotes del material nanocompuesto con Pd sintetizados durante esta tesis doctoral (**Carbono- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1)** y **Orgánico- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (2)**) fueron probados como catalizadores por la Dr. Sandra Martínez.

En la **Tabla 12** se muestran, a modo de resumen, los resultados de caracterización del material sintetizado por el Dr. Cosmin L. Cotet utilizado como catalizador de la reacción de Heck.

Tabla 12. Resultados de caracterización del **material sintetizado** por el **Dr. Cosmin L. Cotet** utilizado como catalizador de la reacción de Heck.

MATERIAL	DENSIDAD ± 0.1 (g cm^{-3})	ÁREA SUPERFICIAL BET ± 30 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	VOLUMEN DE POROS ± 0.1 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	FASE EN PXRD	TAMAÑO MEDIO PARTÍCULA (nm)	Pd (% en peso)
Carbono-$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (C)	0.6	572	1.1	fcc-Ni(0), fcc-NiO	agregados	19 ± 2
Carbono-$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (C)	0.9	408	0.8	fcc-Pd(0)	27 ± 8	46 ± 2

En los ensayos realizados utilizando como catalizadores los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** y **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** y el material sintetizado por el Dr. Cosmin L. Cotet (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (C)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)**) se decidió evaluar su comportamiento catalítico variando la olefina utilizada. Se ensayaron las reacciones indicadas a continuación en el **Esquema 19** entre el yodobenceno (**1**) (haluro de arilo) y el acrilato de etilo (**2**), el estireno (**10**) o la metil vinil cetona (**12**) (olefinas):



Esquema 19. Reacciones de Mizoroki-Heck con diferentes olefinas.

Se realizaron ensayos con los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (C)** y estos se mostraron **inertes** como catalizadores de las reacciones indicadas en el **Esquema 19**. Cabe mencionar que en la bibliografía se encuentran pocos ejemplos de reacciones de Heck catalizadas con Ni, todo y que podría constituir un buen sustituto para el Pd.

En la **Tabla 13** se muestran los ensayos realizados de las reacciones indicadas en el **Esquema 19**, utilizando como catalizadores los aerogeles nanocompuestos con Pd de los lotes n^o 1 y 2 (**Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** y **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)**) y los sintetizados por el Dr. Cosmin L. Cotet (**Carbono-Pd(OAc)₂ (C)**). En la parte inferior de la **Tabla 13** se indican de manera resumida los datos experimentales necesarios para poder reproducir dichos ensayos. En esta tesis, estos datos normalmente se detallan en el apartado de “Descripción experimental” excepto cuando los ensayos han sido realizados por otra persona, como es en este caso y en los casos de la

reacción de hidroxicarbonilación de yoduros de arilo, la reacción de Sonogashira y la reacción de adición de Michael, como se verán más adelante, los cuales entonces se describirán en el apartado de “Resultados y discusión”.

Tabla 13. Ensayos de las reacciones de Mizoroki-Heck con **diferentes olefinas** (reacciones **1-3**), utilizando como catalizadores los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**, **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)**.^a

Catalizador	Olefina	Tiempo (horas) ^b	Producto final	Rendimiento (%)
Carbono-Pd(OAc)₂ (C)	2	47/41/44/18/120	3	90/81/70/99/12
Carbono-Pd(OAc)₂ (1)	2	24/24/25/25/24	3	c
Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)	2	9/15/23/>30	3	c
Carbono-Pd(OAc)₂ (C)	10	7 días	11	79
Carbono-Pd(OAc)₂ (1)	10	3 días	11	70
Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)	10	15 h/6 días	11	c
Carbono-Pd(OAc)₂ (1)	12	30/70	13	91/99
Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)	12	50 h	13	c

^aEnsayos realizados por la **Dr. Sandra Martínez**. Todas las reacciones se realizaron en una escala de 6 mmol en 20 ml de acetonitrilo a 90 °C, utilizando un 2% molar de Pd, 1 equivalente de yoduro de arilo, 3 equivalentes de olefina y 2 equivalentes de trietilamina. ^bTiempo que tarda cada ciclo catalítico en completarse. ^cConversión cercana al 100% calculada por ¹H-RMN.

Cabe destacar que en todos los casos se observó la formación de un solo producto correspondiente al regioisómero *trans* (**2**, **Figura 21**). Tampoco se obtuvieron subproductos como el benceno como resultado de la deshalogenación del yodobenceno (**1**) o el bifenilo como resultado de una biarilación (**Figura 21**).

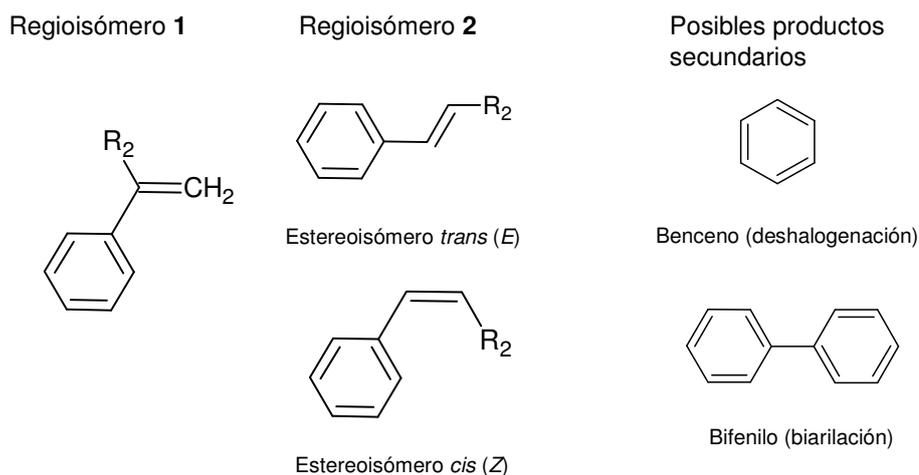


Figura 21. Posibles productos de los ensayos catalíticos de la reacción de Heck.

Según los resultados indicados en la **Tabla 13**, si comparamos los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** como catalizadores en las reacciones **1** y **2** (reacciones del yodobenceno (**1**) con el acrilato de etilo (**2**) y con el estireno (**10**), respectivamente), podemos observar como la actividad catalítica del **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** es superior a la del **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)**. A pesar de que ambos lotes fueron sintetizados siguiendo el mismo procedimiento, estos no presentan idénticas características estructurales (ver **Tabla 2**, ap. 3.1.2.1 y **Tabla 12** respectivamente). La diferencia más significativa entre los lotes **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** es el tamaño medio de partícula de Pd(0) (27 ± 8 nm y 19 ± 8 nm respectivamente). Respecto a la utilización de los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** como catalizadores en las reacciones **1** y **2**, según los resultados indicados en la **Tabla 13**, podemos observar como estos aerogeles son más eficientes que los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** en términos de actividad catalítica. El aumento de dicha actividad catalítica podría ser debido, igual que en el caso anterior, al inferior tamaño medio de partícula de Pd(0) que poseen los aerogeles orgánicos (6 ± 2 nm, **Tabla 2**, ap. 3.1.2.1) respecto al de los aerogeles de carbono.

Desde el punto de vista de **reutilización** del catalizador, según los resultados indicados en la **Tabla 13** para la reacción **1** (reacción del yodobenceno (**1**) con el

acrilato de etilo (2)), los aerogeles **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** presentan peor reutilización que los aerogeles de carbono, basándonos en la pérdida de actividad observada a medida que se van reutilizando (disminución de la actividad a partir del 2º ciclo). Esta disminución de la actividad a partir del 2º ciclo podría ser debida a una posible descomposición de la matriz del aerogel orgánico a causa de la temperatura a la que se realizan las reacciones de Heck catalíticas. La matriz del aerogel orgánico se basa en un polímero resultante de la polimerización entre el 2,4-dihidroxibenzoato potásico y el formaldehído (*ap. 3.1.1*), el cual puede descomponer con la temperatura. Este hecho no se puede producir en los aerogeles de carbono ya que poseen una matriz formada únicamente por carbono, la cual es resistente a altas temperaturas. Cuando se cambia el acrilato de etilo (**1**) por el **estireno (10)** (reacción **2**), los resultados en general empeoran, sobretodo para los aerogeles de carbono, obteniéndose tiempos de reacción muy superiores respecto a los de la reacción **1**. Esta disminución de la actividad catalítica podría ser debida a que paralelamente al acoplamiento se produce la polimerización del estireno en la matriz de carbono, hecho que puede modificar la porosidad del aerogel, provocando la pérdida de actividad del mismo. Por otro lado, con el aerogel **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** se obtienen buenos resultados en el 1º ciclo, seguramente debido a que el acoplamiento es más rápido que la polimerización del estireno, pero, en cambio, su reutilización no es posible ya que pierde mucha actividad. En este caso la reutilización se ha empeorado respecto a la observada en la reacción **1** a causa de dos factores: 1) la posible descomposición de la matriz orgánica durante el 1º ciclo, a causa de la temperatura, lo que hace que el catalizador pierda actividad y 2) la polimerización del estireno, que en este 2º ciclo sí compite con el acoplamiento, a causa de la menor actividad del catalizador). Con la **metilvinil cetona (12)** (reacción **3**), se comprueba como el aerogel de carbono (**Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**), en global, es más activo con esta olefina que el aerogel orgánico, ya que con este último la reacción al principio es muy rápida pero se ralentiza hacia el final. Como se puede observar, la reutilización del aerogel de carbono no es posible ya que pierde mucha actividad del 1º ciclo al 2º. En este caso no se probó la reutilización del aerogel orgánico, a causa de los resultados obtenidos anteriormente en las reacciones **1** y **2**. De la misma manera que

con el estireno, con la metilvinil cetona también puede darse la polimerización en el interior de la matriz del aerogel, dando lugar a una pérdida de actividad del mismo.

El análisis del crudo de la reacción **1** utilizando como catalizadores los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** y **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** dio lugar a la presencia de **leaching de Pd**. El *leaching* de Pd detectado fue de un **2%** en peso del total del Pd que contenía el aerogel **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** y de un **3%** en peso del total del Pd que contenía el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**.

Para comprobar si la catálisis de la reacción de Mizoroki-Heck utilizando los aerogeles de carbono con Pd como catalizadores tenía lugar realmente en fase heterogénea (en la superficie del catalizador) o en fase homogénea (a pesar de utilizar un catalizador heterogéneo, la catálisis podría funcionar mediante el *leaching* de Pd depositado por el catalizador en el medio de reacción) se realizó la prueba de “filtración en caliente” (**hot test**) para la reacción del yodobenceno (**1**) con el acrilato de etilo (**2**) para la obtención del *trans*-cinamato de etilo (**3**) (reacción **1**). Esta prueba de “filtración en caliente” consiste en filtrar la mezcla de reacción en caliente cuando ésta se encuentra inferior al 50% de conversión de producto final, separando así el catalizador, y a continuación se deja evolucionar la reacción para observar si avanza en la misma medida que en presencia del catalizador, más lentamente o nada. La prueba se realizó de la siguiente manera (prueba realizada por la Dr. Sandra Martínez): después de 2 h de reacción y cuando la conversión era cercana al 40% de producto final, la mezcla de reacción se filtró en caliente para separar el catalizador, en este caso el aerogel **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)**, y se dejó evolucionar el sistema en las mismas condiciones pero sin la presencia del aerogel. A las 12 h la conversión era cercana al 100% de producto final. Si comparamos este resultado con el resultado del 1º ciclo de la reacción con el acrilato de etilo (**2**) (reacción **1**), indicado en la **Tabla 13** (en 9 h, conversión cercana al 100% de producto final) podemos decir que la reacción sin aerogel evoluciona a una velocidad muy similar a la de la reacción con aerogel, siendo la cantidad de *leaching* depositada suficiente como para que la reacción evolucione a velocidad similar. Por tanto, se confirma que la reacción de Heck del

yodobenceno (**1**) con el acrilato de etilo (**2**) (reacción **1**) catalizada por el aerogel **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** tiene lugar **en fase homogénea**, es decir, mediante el *leaching* de Pd depositado por el aerogel en la solución antes de ser filtrado, hecho que probablemente sea también válido para los aerogeles de carbono con Pd. Posteriormente, se decidió repetir la misma prueba de “filtración en caliente” pero esta vez se dejó que la reacción evolucionara sólo durante 1 h con el aerogel (prueba realizada por la Dr. Sandra Martínez). Así, después de 1 h y cuando la conversión era cercana al 10% de producto final, la mezcla de reacción se filtró en caliente para separar el catalizador y se dejó evolucionar la reacción. En este caso se observó como, a pesar de que la reacción iba evolucionando, ésta lo hacía mucho más lentamente y, si en el caso anterior, para llegar a una conversión cercana al 100% se necesitaron 12 h, en este caso se necesitaron 30 h. Con estos resultados se demuestran las hipótesis propuestas por autores como Arai y colaboradores¹³⁷ referentes a los estudios mecanísticos y de *leaching* realizados. Estos autores observan como el *leaching* varía a lo largo de la reacción. La reutilización del catalizador sin pérdida de actividad es posible porque al finalizar la reacción se produce una redeposición del Pd disuelto de la solución al soporte catalítico, el llamado efecto *Boomerang*.

Los resultados de caracterización del material (*ap. 3.1.2.1*) y los resultados catalíticos aquí descritos, obtenidos con los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** y **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)**, dieron lugar a la publicación:

Nanosized metallic particles embedded in silica and carbon aerogels as catalysts in the Mizoroki-Heck coupling reaction.

Sandra Martínez, Adelina Vallribera, Cosmin L. Cotet, Mihaela Popovici, Laura Martín, Anna Roig, Marcial Moreno-Mañas y Elies Molins.

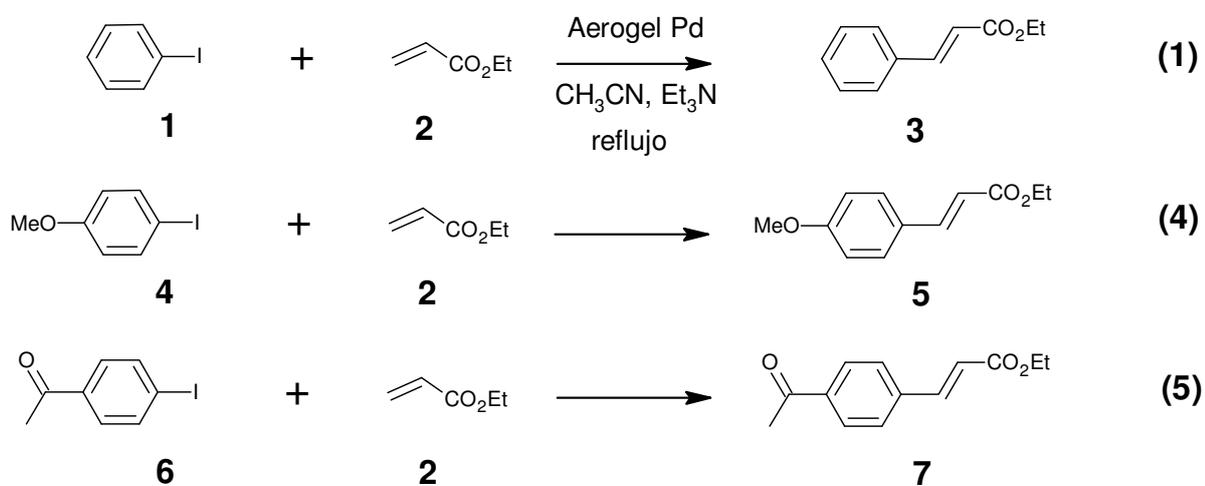
New Journal of Chemistry, **2005**, 29, 1342.

Respecto al uso de bromuros de arilo, la Dr. Sandra Martínez ensayó la reacción **1** cambiando el yodobenceno (**1**) por el **bromobenceno**, ya que, a pesar de ser menos reactivo es más asequible. Tanto utilizando los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**

¹³⁷ Zhao, F.; Bhanage, M. B.; Shirai, M.; Arai, M. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 843.

como los aerogels **Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)** no se observó la formación de producto final. También se realizaron pruebas cambiando el disolvente por N-metilpirrolidina (NMP) y calentando el sistema a 140 °C pero tampoco se obtuvo producto final.

Por último, en lo que respecta a las reacciones de Heck catalíticas, una vez realizados varios ensayos de la reacción de Heck del yodobenceno con diferentes olefinas y habiendo comprobado que con el bromobenceno no se obtenía producto final, decidimos ensayar la reacción de Heck con **yoduros de arilo de diferente reactividad**, manteniendo la misma olefina, en este caso el acrilato de etilo, ya que es con el que los aerogels de carbono con Pd habían mostrado mejores resultados en términos de reactividad y reutilización (**Tabla 13**). Se ensayaron las reacciones indicadas en el **Esquema 20** entre el yodobenceno (**1**), el 4-yodoanisol (**4**) y la 4-yodoacetofenona (**6**), como yoduros de arilo, y el acrilato de etilo (**2**), como olefina:



Esquema 20. Reacciones de Mizoroki-Heck con diferentes yoduros de arilo.

A continuación en la **Tabla 14** se indican los ensayos realizados de las reacciones **1, 4 y 5**. En este caso se utilizaron como catalizadores aerogels de carbono del lote nº 14 (**Carbono-Pd(OAc)₂ (14)**).

En la **Tabla 14** también se muestra un ensayo de la reacción **1** realizado con el **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** (área superficial (BET)_{Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)} = 139 m² g⁻¹, área superficial (BET)_{Aerogel Carbono-Pd(OAc)₂ (14)} = 459 m² g⁻¹; **Tabla 8**, *ap.* 3.1.2.2), a fin de comprobar si realmente el hecho de utilizar un material con elevada área superficial como el aerogel era determinante en los resultados catalíticos o, por lo contrario, la utilización de un material con una estructura de poros colapsada como el xerogel (área superficial pequeña) proporcionaba resultados similares a los obtenidos con el aerogel.

Tabla 14. Ensayos de las reacciones de Mizoroki-Heck con **diferentes yoduros de arilo** (reacciones **1**, **4** y **5**), utilizando como catalizadores los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** y ensayo de la reacción **1** realizado con el **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**.

Ensayo	Catalizador	Yoduro de arilo	Tiempo (horas)	Producto final	Conversión de producto final (%) (por ¹ H-RMN)
1	Carbono-Pd(OAc)₂ (14)	1	4/24	3	0/100
2	Carbono-Pd(OAc)₂ (14)	4	3/5.5/24/48	5	0/23/96/100
3	Carbono-Pd(OAc)₂ (14)	6	3/5.5/21	7	19/76/100
4	Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)	1	23/47	3	0/0

Según los resultados de los ensayos 1-3 indicados en la **Tabla 14**, podemos observar como las tres reacciones con diferentes yoduros de arilo (reacciones **1**, **4** y **5**) son catalizadas en tiempos no muy elevados por los aerogeles de carbono con Pd. La diferencia en los resultados coincide con la reactividad intrínseca de cada yoduro de arilo. Esto es, la reacción con la 4-yodoacetofenona (**6**) (ensayo 3) es la más rápida a causa de que posee un grupo electro-atrayente (la cetona), el cual hace que la adición oxidante (primer paso del mecanismo de la reacción de Heck, *Introducción*, *ap.* 1.3.1) sea más fácil debido a que el haluro de arilo es más pobre en electrones¹³⁸ y por tanto el enlace C-I estará más polarizado, haciéndolo más reactivo. Por otro lado, la reacción con el 4-yodoanisol (**4**) (ensayo 2) es la más lenta a causa de que posee un grupo electro-donador (el metoxi), el cual hace que la adición oxidante sea más difícil

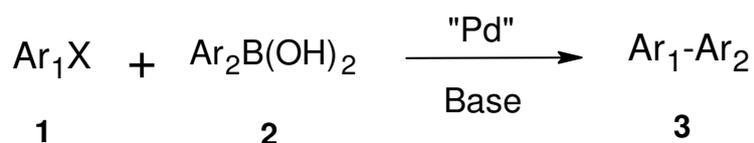
¹³⁸ Whitcombe, N. J.; Hii, K. K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449.

debido a que el haluro de arilo es más rico en electrones¹³⁸ y por tanto el enlace C-I estará menos polarizado, haciéndolo menos reactivo. Finalmente, la reacción con el yodobenceno (**1**) (ensayo 1) es el caso intermedio ya que no posee ningún grupo electro-atrayente o electro-donador.

Respecto al ensayo realizado con el **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** (ensayo 4, **Tabla 14**), podemos observar como no se obtiene producto final, lo que significa que el hecho de utilizar un material con elevada área superficial como el aerogel, en vez de un material con la estructura de poros colapsada como es el xerogel, sí que es determinante en los resultados catalíticos.

3.1.3.2. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como catalizadores de reacciones de Suzuki-Miyaura en agua

A modo de recordatorio, la reacción de Suzuki-Miyaura se basa en el acoplamiento cruzado de haluros de arilo (**1**) con ácidos arilborónicos (**2**) para la obtención de biarilos (**3**), en presencia de una base, generalmente inorgánica, tal y como se muestra en el **Esquema 21**. La reacción es típicamente catalizada por Pd(0) en un medio orgánico o en una combinación de agua-disolvente orgánico.



Esquema 21. Reacción de Suzuki-Miyaura.

A lo largo de este apartado se describirán los diferentes ensayos catalíticos realizados utilizando los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como catalizadores heterogéneos de reacciones de Suzuki-Miyaura utilizando como **único disolvente el agua**. También se describirá el reciclaje del material con Pd o Ni, así como su caracterización posterior a su reciclaje.

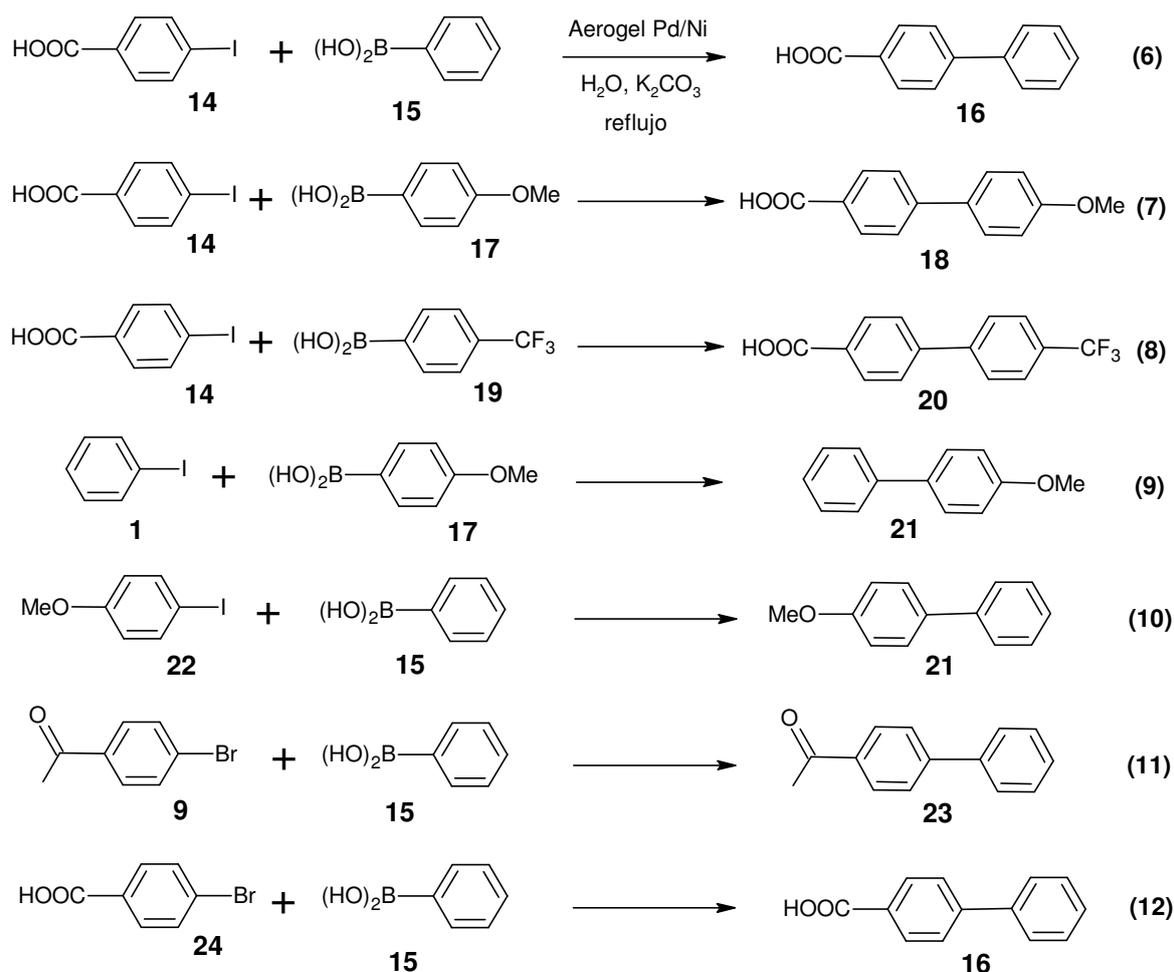
El procedimiento común para llevar a cabo todos los ensayos realizados de la reacción de Suzuki-Miyaura se describe a continuación.

Al igual que se describió para la reacción de Heck catalítica, el aerogel, inicialmente en forma de monolito, se corta en trozos pequeños para así aumentar el área de contacto con los reactivos, pero sin llegar a tener polvo, ya que su recuperación implicaría una filtración del mismo, durante la cual, el aerogel se secaría a temperatura ambiente, lo que podría provocar el colapso de su estructura porosa. En cambio, si el aerogel se corta en trozos pequeños, se puede recuperar por decantación, lo que permite que el aerogel esté sumergido en todo momento en el disolvente. Por otro lado, también en este caso, para evitar la pulverización de los trozos de aerogel colocados en el fondo del medio de reacción, es necesaria la utilización de **agitación mecánica**.

En todos los ensayos de la reacción de Suzuki-Miyaura se utilizó un 1% molar de Pd o Ni respecto el reactivo limitante (haluro de arilo). Los ensayos se llevaron a cabo en presencia de aire, a reflujo de agua, bajo agitación mecánica y utilizando el K_2CO_3 como base. Algunos ensayos se realizaron como pruebas de optimización utilizando también el KF como base, como se verá más adelante. El seguimiento de la reacción se realizaba por CG excepto cuando se utilizaban haluros de arilo con grupos carboxílico (por ejemplo el ácido 4-yodobenzoico (**14**), **Esquema 22**), los cuales eran complicados de determinar por CG (tiempos de retención elevados) y, por tanto, se tenía que realizar el seguimiento de la reacción por 1H -RMN. La determinación de la conversión del producto final respecto el reactivo limitante presente en el medio de reacción, se realizó en todos los casos por 1H -RMN. Cuando la reacción había finalizado o se había comprobado que ya no evolucionaba más, se decantaba el crudo de reacción y el aerogel se lavaba varias veces con agua, evitando que se secase. Para aislar los productos finales **16**, **18** y **20**, el crudo y los lavados del catalizador se reunían y se acidificaban hasta pH = 1 para provocar la precipitación del producto final. El sólido obtenido se filtraba y se lavaba con agua. Dando lugar de esta manera a un proceso catalítico libre de disolventes orgánicos (reacción catalítica y obtención del producto final aislado), factor muy importante actualmente desde un punto de vista industrial. En los casos en los que el producto final no era un ácido carboxílico, el producto se extraía de la solución acuosa con acetato de etilo, se secaba con Na_2SO_4 anhidro y se evaporaba el disolvente. En todos los casos, antes de guardar el aerogel

hasta su siguiente uso, éste se lavaba con acetato de etilo (para eliminar posibles restos orgánicos) y de nuevo con agua, para finalmente guardarlo en agua nueva.

Como se ha comentado anteriormente, los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni se ensayaron como catalizadores recuperables de reacciones de Suzuki-Miyaura utilizando como **único disolvente el agua**. A continuación, en el **Esquema 22** se muestran todas las reacciones de Suzuki probadas, utilizando diferentes **haluros de arilo** (ácido 4-yodobenzoico (**14**), yodobenceno (**1**), 4-yodoanisol (**22**), 4-bromoacetofenona (**9**) y ácido 4-bromobenzoico (**24**)) y diferentes **ácidos arilborónicos** (ácido fenilborónico (**15**), ácido 4-metoxifenilborónico (**17**) y ácido 4-trifluorometilfenilborónico (**19**)), con o sin sustituyentes electro-atrayentes o electro-donadores.



Esquema 22. Reacciones de Suzuki-Miyaura con diferentes haluros de arilo y diferentes ácidos arilborónicos.

En la **Tabla 15** se muestran los ensayos realizados de las reacciones indicadas en el **Esquema 22**, utilizando como catalizadores los aerogeles de carbono con Ni o Pd: **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)**, **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)**. En la **Tabla 15** también se muestra un ensayo de la reacción **6** realizado sin catalizador.

Tabla 15. Ensayo de la reacción **6** realizado sin catalizador y ensayos de las reacciones de Suzuki-Miyaura con **diferentes haluros de arilo** y **diferentes ácidos arilborónicos** (reacciones **6-12**), utilizando como catalizadores los aerogeles con Ni o Pd: **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)**, **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)**.

Ensayo	Catalizador	Haluro de arilo	Ácido arilborónico	Tiempo (h)	Producto final	Conversión ^a de producto final (%) (por ¹ H-RMN)
1	Sin catalizador	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ I	PhB(OH) ₂	91	16	0
2	Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ I	PhB(OH) ₂	2	16	97 (92)
3	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ I	PhB(OH) ₂	2	16	92
4	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ I	4-MeOC ₆ H ₄ B(OH) ₂	1	18	94 (89)
5	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ I	4-CF ₃ C ₆ H ₄ B(OH) ₂	48	20	89 (86)
6	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	PhI	4-MeOC ₆ H ₄ B(OH) ₂	94	21	87 p.f. (78 ^b) + 13 subprod. ^c
7	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	4-MeOC ₆ H ₄ I	PhB(OH) ₂	72	21	9
8	Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)	4-MeC(O)C ₆ H ₄ Br	PhB(OH) ₂	70	23	65
9	Carbono-Pd(OAc)₂ (14)	4-MeC(O)C ₆ H ₄ Br	PhB(OH) ₂	70	23	50
10	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	4-HO ₂ CC ₆ H ₄ Br	PhB(OH) ₂	48	16	0

^aResultados en paréntesis corresponden al rendimiento del producto final aislado. ^bRendimiento del producto final determinado por ¹H-RMN. ^cConversión por ¹H-RMN = 87% de producto final (p.f.) + 13% del subproducto 4,4'-dimetoxibifenil (subprod.), producto de homoacoplamiento del ácido 4-metoxifenilborónico.

Cabe destacar que en ningún caso, excepto en la reacción **9** (ensayo 6, **Tabla 15**), se observó la formación del subproducto de homoacoplamiento del ácido arilborónico, formándose únicamente el compuesto de acoplamiento cruzado.

Según los resultados indicados en la **Tabla 15**, en **primer lugar** podemos observar como la reacción entre el ácido 4-yodobenzoico (**14**) y el ácido fenilborónico (**15**) (reacción **6**) no avanza sin la presencia de un catalizador (ensayo 1), hecho que confirma que la obtención de producto final es debida totalmente a la catálisis realizada por parte del aerogel de carbono con Ni o con Pd. En **segundo lugar**, si comparamos los resultados de las reacciones realizadas utilizando como catalizadores aerogeles de carbono tanto con Ni como con Pd, tenemos que según los ensayos 2 y 3 correspondientes a la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**) (reacción **6**) donde se obtiene una conversión del 97% y del 92% de producto final utilizando el material con Ni y Pd respectivamente, y los ensayos 8 y 9 correspondientes a la reacción de la 4-bromoacetofenona (**9**) con el ácido fenilborónico (**15**) (reacción **11**) donde se obtiene una conversión del 65% y del 50% de producto final utilizando el material con Ni y Pd respectivamente, podemos decir que los aerogeles de carbono con Ni no tan sólo fueron igual de activos que el mismo catalizador con Pd, sino que además su actividad era ligeramente superior, utilizando como único disolvente el agua. Estos resultados son muy importantes a nivel de una posible industrialización del proceso ya que se suman dos factores: a) el coste inferior del Ni respecto al del Pd y b) la eliminación de disolventes orgánicos. En **tercer lugar**, para comparar los resultados correspondientes a los ensayos realizados con diferentes haluros de arilo y diferentes ácidos arilborónicos, ambos con o sin sustituyentes electro-atrayentes o electro-donadores, es necesario previamente determinar el orden de reactividad *a priori* de los haluros de arilo y de los ácidos arilborónicos en función de sus sustituyentes. En lo que respecta a los **haluros de arilo**, por un lado, el orden de la fuerza de enlace Ar-haluro es Ar-Cl > Ar-Br > Ar-I, correspondiendo a una energía de disociación de enlace experimental de 96, 81 y 65 kcal mol⁻¹, respectivamente. Este hecho se ve reflejado en el orden de reactividad de los haluros de arilo para llevar a cabo la adición oxidante (primer paso del mecanismo de la reacción de Suzuki, *Introducción, ap. 1.3.2*) con el metal catalizador: ArCl < Ar-Br < Ar-I. Por otro lado, como se comentó en el apartado anterior (*ap. 3.1.3.1*), los sustituyentes electro-atrayentes del haluro arilo (por ejemplo la cetona o el grupo carboxílico) hacen que la adición oxidante sea más fácil

debido a que este último es más pobre en electrones y por tanto el enlace C-haluro estará más polarizado, haciéndolo más reactivo (haluros de arilo activados). En cambio, los sustituyentes electro-donadores (por ejemplo el metoxi) hacen que la adición oxidante sea más difícil debido a que el haluro de arilo es más rico en electrones y por tanto el enlace C-haluro estará menos polarizado, haciéndolo menos reactivo (haluros de arilo desactivados).¹³⁸ El caso intermedio será el haluro de arilo que no posea ningún grupo electro-atrayente o electro-donador. Por tanto, el **orden de reactividad** de los **haluros de arilo** utilizados según el haluro (a) o según el sustituyente (b) que posea, es el siguiente: a) 4-HO₂CC₆H₄Br aproximadamente = a 4-MeC(O)C₆H₄Br < 4-HO₂CC₆H₄I; b) 4-MeOC₆H₄I < PhI < 4-HO₂CC₆H₄I. En lo que respecta a la reactividad de los ácidos arilborónicos, al contrario de lo que sucede con los haluros de arilo, los sustituyentes electro-atrayentes (por ejemplo el grupo -CF₃) hacen que la reactividad del arilborónico sea inferior a uno que no tiene sustituyente (ácidos arilborónicos desactivados) y en cambio los sustituyentes electro-donadores (por ejemplo el metoxi) hacen que la reactividad del arilborónico sea superior (ácidos arilborónicos activados). En este caso, al igual que sucede con los haluros de arilo, el caso intermedio será el ácido arilborónico que no posea ningún grupo electro-atrayente o electro-donador. Por tanto, el **orden de reactividad** de los **ácidos arilborónicos** utilizados, según el sustituyente que posea, es el siguiente: 4-CF₃C₆H₄B(OH)₂ < PhB(OH)₂ < 4-MeOC₆H₄B(OH)₂.

Según el orden de reactividad determinado para los haluros de arilo y para los ácidos arilborónicos, y según los resultados indicados en la **Tabla 15**, podemos decir que: a) **ácidos arilborónicos**: comparando los resultados de las reacciones de diferentes ácidos arilborónicos con el ácido 4-yodobenzoico, utilizando aerogeles de carbono con Pd (ensayos 3-5), podemos observar como los resultados catalíticos obtenidos coinciden con el orden de reactividad intrínseco indicado previamente, siendo el ácido 4-metoxifenilborónico (**17**) el más activado y el ácido 4-trifluorometilfenilborónico (**19**) el más desactivado; b) **haluros de arilo según el haluro (I o Br)**: en este caso se comparan los ensayos 2 y 8 catalizados por Ni, o los ensayos 3 y 9 catalizados por Pd, donde se utilizaron el ácido 4-yodobenzoico (**14**) (ensayos 2 y 3) o la 4-bromoacetofenona (**9**) (ensayos 8 y 9) como haluros de arilo,

los cuales poseen un sustituyente electro-atrayente similar (el grupo carboxílico y la cetona) y en ambos casos se utilizó el ácido fenilborónico (**15**). Según los resultados obtenidos, podemos observar que las reacciones con el ácido 4-yodobenzoico (**14**) son más rápidas que las reacciones con la 4-bromoacetofenona (**9**), tanto con Ni como con Pd, hecho que coincide con el orden de reactividad intrínseco indicado previamente; c) **haluros de arilo según el sustituyente**: tanto en los ensayos 3 y 7 (ácido 4-yodobenzoico (**14**) (activado) y 4-yodoanisol (**22**) (desactivado) respectivamente, utilizando en ambos casos ácido fenilborónico (**15**) y catalizador con Pd) como en los ensayos 4 y 6 (ácido 4-yodobenzoico (**14**) (activado) y yodobenceno (**1**) (“neutro”) respectivamente, utilizando en ambos casos ácido 4-metoxifenilborónico (**17**) y catalizador con Pd), los resultados catalíticos coinciden con el orden de reactividad intrínseco determinado, siendo el haluro de arilo activado el que da lugar a la reacción más rápida en ambas comparaciones. El único caso que no coincide con la reactividad predeterminada es el ensayo 10 en el cual se utiliza el ácido 4-bromobenzoico (**24**) y no se obtiene producto final. Según lo comentado anteriormente, los resultados para este ensayo tendrían que ser similares a los del ensayo 9, ya que en ambos casos los sustituyentes son electro-atrayentes (grupo carboxílico y cetona), se utiliza el mismo ácido arilborónico y un catalizador con Pd.

Previo a los ensayos que se acaban de describir, realizados con diferentes haluros de arilo y diferentes ácidos arilborónicos, se hicieron varias pruebas utilizando aerogeles de carbono con Ni y con Pd como catalizadores para determinar si funcionaba mejor la combinación de K_2CO_3 con KF como base o sólo utilizando el K_2CO_3 . Todas ellas se realizaron utilizando como reacción de estudio la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**) para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**). A continuación, en la **Tabla 16** se indican los resultados obtenidos de las pruebas realizadas.

Tabla 16. Pruebas de **optimización para la elección de la base**, utilizando como reacción de estudio la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**), para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**).

Ensayo	Catalizador	Base	Tiempo (h)	Conversión del ácido bifenil-4-carboxílico (%) (por $^1\text{H-RMN}$)
1	Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)	^a K ₂ CO ₃ : KF (1:1)	2	80
2	Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)	K ₂ CO ₃ (2 equiv)	2	96
3	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	^a K ₂ CO ₃ : KF (1:1)	2	76
4	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	K ₂ CO ₃ (2 equiv)	2	91

^aK₂CO₃ : KF como base (1:1 = 2 equivalentes de cada sal).

Según los resultados mostrados en la **Tabla 16**, podemos observar como los resultados catalíticos mejoran significativamente cuando se utiliza sólo el K₂CO₃ como base que utilizando la combinación K₂CO₃ : KF, tanto utilizando los aerogeles de carbono con Ni como con Pd. Por esta razón y porque utilizando el K₂CO₃ la actividad catalítica con ambos catalizadores era muy buena, se decidió utilizar el K₂CO₃ como única base. Todos los ensayos de la reacción de Suzuki-Miyaura descritos anteriormente (**Tabla 15**) y los que se describirán posteriormente fueron realizados utilizando el K₂CO₃ como única base, excepto los ensayos 1 y 3 indicados en la **Tabla 16**.

Al igual que se realizó con la reacción de Mizoroki-Heck (*ap. 3.1.3.1*), para comprobar si la catálisis de la reacción de Suzuki-Miyaura utilizando los aerogeles de carbono con Ni o Pd como catalizadores tenía lugar realmente en fase heterogénea (en la superficie del catalizador) o en fase homogénea (a pesar de utilizar un catalizador heterogéneo, la catálisis podría funcionar mediante el *leaching* de Ni o Pd depositado por el catalizador en el medio de reacción) se realizó la prueba de “filtración en caliente” (*hot test*), para la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**) para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**). Esta prueba de “filtración en caliente”, tal y como se describió en el apartado anterior (*ap. 3.1.3.1*), consiste en filtrar la mezcla de reacción en caliente

cuando ésta se encuentra inferior al 50% de conversión de producto final, separando así el catalizador, y a continuación se deja evolucionar la reacción para observar si avanza en la misma medida que en presencia del catalizador, más lentamente o nada. En la **Tabla 17** se indican los resultados obtenidos de las pruebas de “filtración en caliente”, utilizando los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** como catalizadores.

Tabla 17. Resultados de las pruebas de “filtración en caliente” (*hot test*) de la reacción 6, utilizando los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** como catalizadores.

Ensayo	Catalizador	Tiempo	Conversión del ácido bifenil-4-carboxílico (%) (por ¹ H-RMN)
1	Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)	Aerogel separado a 10 min^a 10 min/2 h	17/83
2	Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)	Aerogel separado a 5 min^a 5 min/4 h/24 h	3/5/6
3	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	Aerogel separado a 10 min^a 10 min/2 h	47/100
4	Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	Aerogel separado a 5 min^a 5 min/4 h/24 h	7/9/10

^aLa mezcla de reacción se filtra a los 10 o 5 min (según se indica) del inicio de la reacción, para separar el aerogel.

Como se puede observar en la **Tabla 17**, las pruebas de “filtración en caliente” se realizaron separando el aerogel de la mezcla de reacción a 10 y 5 min, según se indica en cada caso. El motivo de esta variación fue para comprobar si en el caso de la reacción de Suzuki-Miyaura, el *leaching* también variaba a lo largo de la reacción, igual que se observó en las pruebas de “filtración en caliente” realizadas en la reacción de Heck (*ap. 3.1.3.1*), siendo el *leaching* máximo cuando la velocidad de la reacción es máxima y mínimo cuando la reacción finaliza y la concentración de haluro de arilo es prácticamente cero. Según los resultados obtenidos podemos observar como filtrando la mezcla de reacción a los 10 min, con ambos catalizadores (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**, ensayos 1 y 3 respectivamente),

a las 2 h la reacción se ha completado del todo o prácticamente del todo. Si comparamos estos resultados con los resultado de los ensayos 2 (Ni) y 3 (Pd) de la **Tabla 15** (en 2 h, conversiones cercanas al 100% de producto final) podemos decir que la reacción sin aerogel evoluciona a una velocidad muy similar a la de la reacción con aerogel, siendo suficiente la cantidad de *leaching* de Ni o Pd depositada como para que la reacción evolucione a velocidad similar. En cambio, filtrando la mezcla de reacción a los 5 minutos, con ambos catalizadores (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**, ensayos 2 y 4 respectivamente), a las 24 h la reacción prácticamente no ha avanzado. Estos resultados, por un lado demuestran, según los ensayos 1 y 3, como la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**) para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**) catalizada por los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**, tiene lugar **en fase homogénea**, es decir, mediante la disolución del Ni o Pd del soporte catalítico a la solución (*leaching*), antes de ser filtrado y de la posterior redeposición del Ni o Pd disuelto, de la solución al soporte de carbono, al finalizar el proceso catalítico (efecto *Boomerang*). Por otro lado, la diferencia en los resultados catalíticos obtenidos según el tiempo de reacción con el catalizador (10 o 5 min) confirman lo que ya se observó en el apartado anterior (*ap. 3.1.3.1*), esto es que el *leaching* varía a lo largo de la reacción. De esta manera, a los 10 min la cantidad de *leaching* de Ni o Pd es suficiente como para completar la reacción sin la presencia de aerogel y en cambio a los 5 min, la cantidad de *leaching* de Ni o Pd es insuficiente ya que la reacción prácticamente no avanza.

Gracias a la buena actividad catalítica obtenida con los aerogeles de carbono con Ni y con Pd, se decidió examinar la **reciclabilidad** de ambos catalizadores, utilizando como reacción de estudio la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**) para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**). A continuación, en la **Tabla 18** se indican los estudios de reciclabilidad realizados para la citada reacción de Suzuki-Miyaura.

Tabla 18. Estudios de **reciclabilidad** de los aerogeles de carbono con **Ni** y con **Pd**, utilizando como reacción de estudio la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**), para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**).

Ciclo	Catalizador	Conversión del ácido		Conversión del ácido	
		bifenil-4-carboxílico (%) (por ¹ H-RMN)	Tiempo (h)	bifenil-4-carboxílico (%) (por ¹ H-RMN)	Catalizador
1	Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1)	95	2	92	Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)
2	Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1)	96	2	87 (84 ^c)	Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)
3	Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1)	97	2	80	Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)
4	Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1)	97	2	89	Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)
5	Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1)	^a 71 (63 ^b)	2	81	Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)
6	Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1)	^a 90 (81 ^c)	2	85	Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)

^aCiclos realizados al cabo de un año. ^bRendimiento del producto final determinado por ¹H-RMN. ^cRendimiento del producto final aislado.

Como se puede observar en la **Tabla 18**, los resultados de reciclabilidad de ambos aerogeles son buenos. En el caso de los aerogeles de carbono con Pd, el material se reutiliza durante 6 ciclos sin disminución significativa de la actividad catalítica. En el caso de los aerogeles de carbono con Ni, el material se reutiliza durante 6 ciclos sin disminución de la actividad catalítica excepto en el ciclo 5 donde se observa una pequeña disminución de la misma. Esta disminución puede ser debida a que los dos últimos ciclos fueron realizados un año más tarde, habiéndose mantenido el aerogel de carbono con Ni sumergido en H₂O, hecho que podría haber producido una pequeña cantidad de Ni(OH)₂ alrededor de algunas de las nanopartículas de Ni(0), disminuyendo así la actividad del catalizador en el primer ciclo realizado después de un año, el cual corresponde al ciclo 5. El aumento de la actividad catalítica del ciclo 6 respecto al ciclo anterior (ciclo 5) puede ser debida a que el Ni(OH)₂ que envolvía las nanopartículas de Ni(0) se haya ido solubilizando durante el ciclo anterior (reacciones realizadas a reflujo de agua y bajo agitación) y haya dejado más nanopartículas libres de Ni(OH)₂, recuperando el catalizador gran parte de su actividad catalítica inicial. A pesar de la citada disminución de la actividad catalítica observada en el ciclo 5, los aerogeles de carbono con Ni presentan unas actividades catalíticas durante su reciclaje ligeramente superiores a las actividades obtenidas con

los aerogeles de carbono con Pd, coincidiendo estos resultados con los observados anteriormente en la **Tabla 15**.

Los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** reutilizados durante 6 ciclos (**Tabla 18**) se caracterizaron después de su reutilización, utilizando las técnicas de difracción de Rayos X en polvo (PXRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED) y análisis elemental. No se realizaron medidas de área superficial de dichos aerogeles porque en este caso no son resultados válidos. El aerogel, antes de utilizarlo en las reacciones catalíticas está seco pero, 24 horas antes de realizar la catálisis, se sumerge en el disolvente a utilizar en la reacción para que así todos los poros se impregnen del mismo y los procesos de difusión sean más favorables. A partir de este momento, el aerogel siempre se tiene que mantener sumergido para evitar la eliminación del disolvente por evaporación, ya que esto generaría una interfase líquido-vapor en el interior de los poros, provocando el colapso de los mismos. Respecto a la realización de las medidas de área superficial, previamente es necesario eliminar el disolvente o residuos que pueda contener el material y esta eliminación se realiza por evaporación. En el caso de un aerogel que se ha utilizado como catalizador (lo que significa que está sumergido en disolvente) la eliminación del disolvente podría provocar el colapso de los poros de la estructura del aerogel, dando lugar a un valor de área superficial inferior al que poseía antes.

A continuación, en la **Tabla 19** se muestran los resultados de caracterización, a modo de resumen, de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** antes de utilizarlos como catalizadores (aerogeles nuevos) y después de reutilizarlos durante 6 ciclos.

Tabla 19. Resultados de caracterización correspondientes a los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** nuevos (A) y después de 6 ciclos (B).

MATERIAL	FASE EN PXRD	TAMAÑO MEDIO	METAL
		PARTÍCULA (nm)	(% en peso)
Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)^A	fcc-Ni(0), fcc-NiO	51 ± 26	12.5 ± 0.4
Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)^B	fcc-Ni(0), fcc-NiO	56 ± 35	11 ± 2
Carbono-Pd(OAc)₂ (13)^A	fcc-Pd(0)	21 ± 10	46 ± 1
Carbono-Pd(OAc)₂ (13)^B	fcc-Pd(0)	19 ± 8	30 ± 2

^AAerogeles de carbono con Ni o Pd nuevos. ^BAerogeles de carbono con Ni o Pd después de 6 ciclos.

A continuación, en la **Figura 22** y **Figura 23** se muestran los **resultados de PXRD** correspondientes a los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** respectivamente, comparando los resultados del aerogel nuevo y después de reutilizarlo durante 6 ciclos. En la **Figura 22** podemos observar como después de 6 ciclos el Ni se mantiene en forma de Ni(0) fcc y NiO fcc, donde la proporción de NiO fcc es prácticamente la misma que la que se observa en el aerogel nuevo, aún después de 6 ciclos y utilizando como disolvente el agua. En la **Figura 23** podemos observar como el Pd se mantiene en forma de Pd(0) fcc, presentando un difractograma idéntico al del aerogel nuevo.

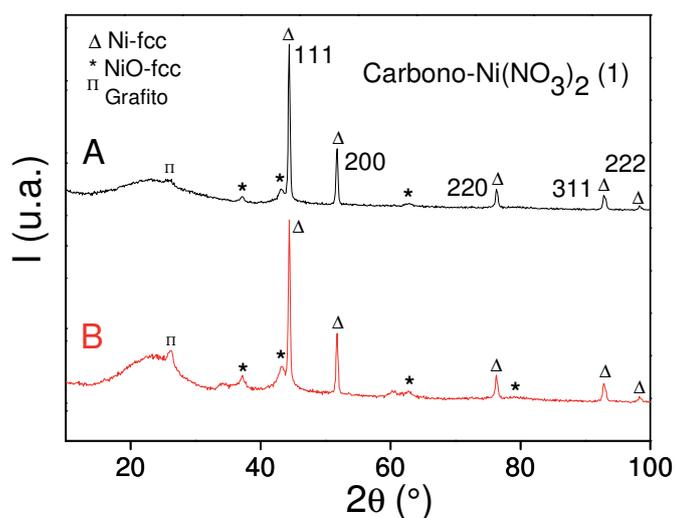


Figura 22. Difractogramas de PXRD correspondientes al aerogel **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** nuevo (A) y después de 6 ciclos (B).

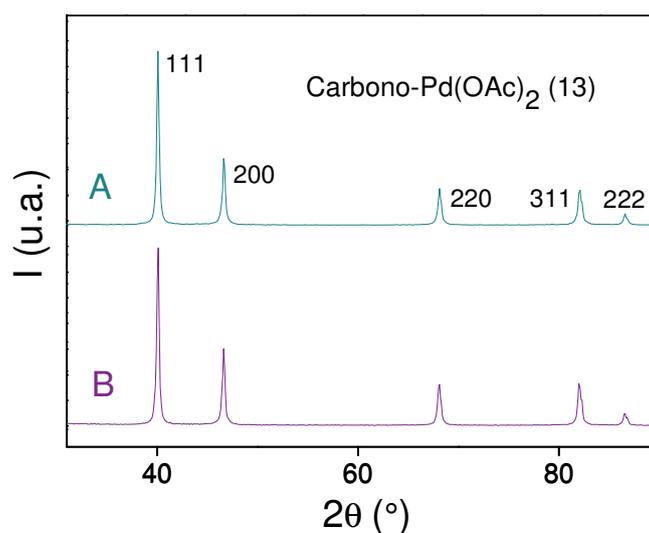
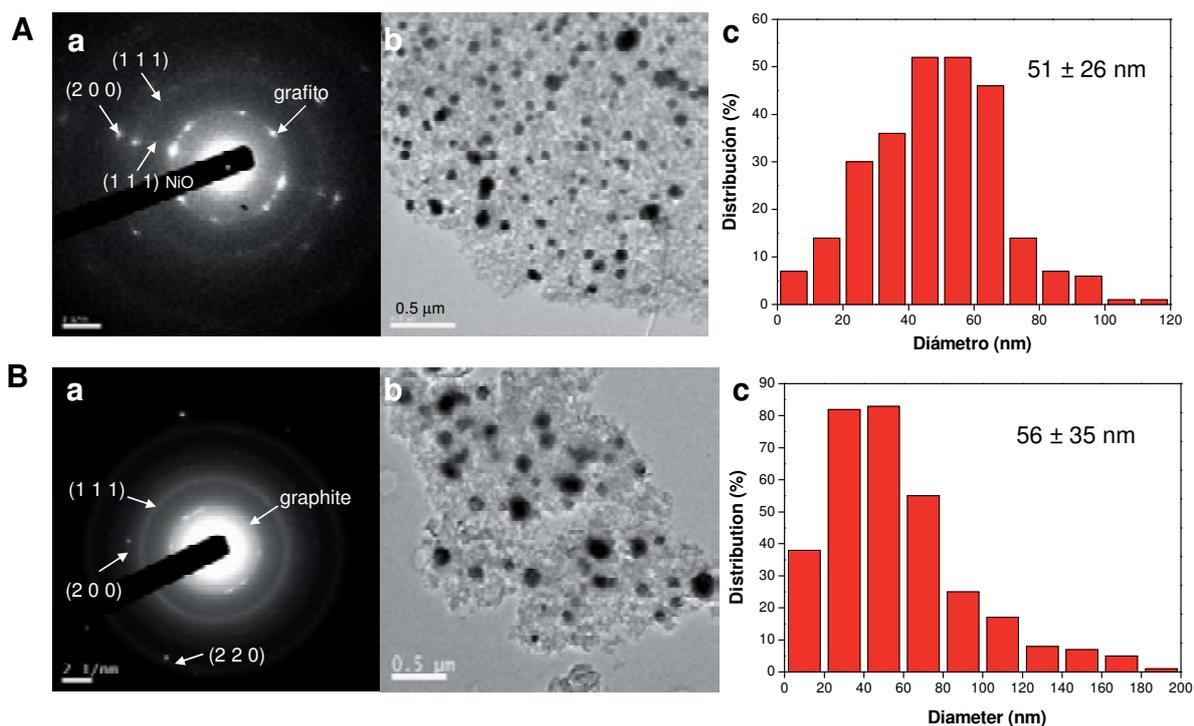


Figura 23. Difractogramas de PXRD correspondientes al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** nuevo (A) y después de 6 ciclos (B).

Los resultados obtenidos por TEM, ED y la distribución del tamaño de partícula de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** después de reutilizarlos durante 6 ciclos, se muestran a continuación en la **Figura 24** y **Figura 25** respectivamente, y se muestran también los resultados de los aerogeles nuevos correspondientes para poder realizar su comparación.

Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)



d

$d_{\text{experimental}}$ (nm) Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1) A	$d_{\text{experimental}}$ (nm) Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1) B
0.340 (grafito ^a)	0.331 (grafito ^a)
0.246 / 0.201 (1 1 1) NiO/ Ni(0)	0.201 (1 1 1) Ni(0)
0.169 (2 0 0) Ni(0)	0.160 (2 0 0) Ni(0)
-	0.120 (2 2 0) Ni(0)

^a $d_{\text{patrón}}$ grafito (002) = 0.338 nm

$d_{\text{patrón}}$ Ni(0) fcc (nm)	Plano cristalográfico (hkl)	$d_{\text{patrón}}$ NiO fcc (nm)
0.203	(1 1 1)	0.241
0.176	(2 0 0)	0.209
0.125	(2 2 0)	0.148
0.106	(3 1 1)	0.126
0.102	(2 2 2)	0.121

Figura 24. **a)** Difracción de electrones (ED); **b)** imagen de TEM; **c)** distribución del tamaño de partícula y **d)** distancias interplanares experimentales obtenidas por ED, correspondientes al aerogel **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1) nuevo (A) y después de 6 ciclos (B).**

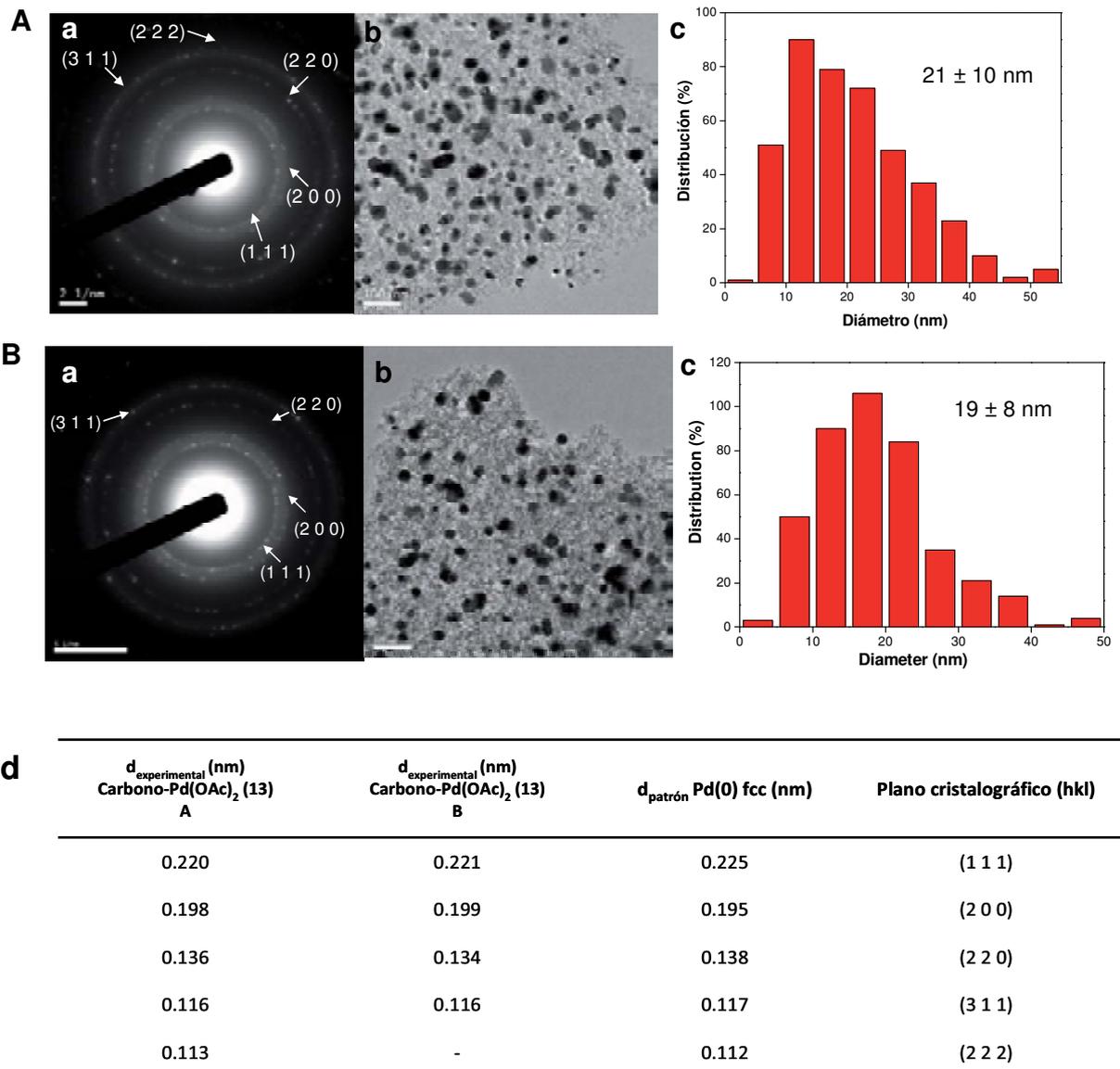
Carbono-Pd(OAc)₂ (13)


Figura 25. a) Difracción de electrones (ED); b) imagen de TEM; c) distribución del tamaño de partícula y d) distancias interplanares experimentales obtenidas por ED, correspondientes al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** nuevo (A) y después de 6 ciclos (B).

Según las imágenes obtenidas por TEM del material reutilizado (B) (Figura 24b y Figura 25b), podemos observar que tanto el Ni como el Pd están en forma de nanopartículas. En el caso del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**, el tamaño medio de las nanopartículas antes (21 ± 10 nm) y después del reciclaje durante 6 ciclos (19 ± 8 nm) son muy similares. Del mismo modo para el aerogel **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)**, el

tamaño medio de las nanopartículas antes (51 ± 26 nm) y después del reciclaje durante 6 ciclos (56 ± 35 nm) es similar.

Las distancias interplanares experimentales obtenidas por ED (**Figura 24d** y **Figura 25d**) de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** reutilizados coinciden bastante bien con los patrones de Ni(0) fcc y Pd(0) fcc respectivamente. En el aerogel **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** reutilizado se observa el plano cristalográfico (0 0 2) correspondiente al grafito, pero en cambio no se observa el correspondiente al NiO fcc, como se observaba en el aerogel nuevo y como se observó, en pequeña cantidad, en los resultados de PXR del aerogel reutilizado. El hecho que no se observe NiO fcc en las medidas de ED del aerogel después de 6 ciclos puede ser debido a que la medida de ED se realiza en una zona concreta de la muestra donde, en el caso del aerogel reutilizado, no presentaba óxido de Ni. Este mismo motivo es el que probablemente da lugar a la diferencia de resultados obtenidos por ED y PXR del aerogel reutilizado, ya que las medidas de PXR se realizan de toda la muestra y las de ED sólo de una zona concreta, como ya se ha comentado.

Respecto a los resultados obtenidos por **análisis elemental** de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** indicados en la **Tabla 19**, si comparamos los resultados del aerogel nuevo con los resultados del mismo después de haberlo reutilizado durante 6 ciclos, podemos observar como en el caso del aerogel **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** la cantidad de Ni es prácticamente la misma después de su reutilización, si tenemos en cuenta el error experimental (aerogel nuevo: 12.5 ± 0.4 %Ni, y aerogel después de 6 ciclos: 11 ± 2 %Ni). Coincidiendo con dichos resultados de análisis elemental del aerogel reutilizado, los análisis del *leaching* de Ni en el crudo de la reacción del ciclo 1 indicado en la **Tabla 18**, mostraron que no había presencia de Ni. Estos resultados son muy favorables ya que significa, que aunque el Ni contenido en el aerogel de carbono se disuelva en la mezcla de reacción (anteriormente se ha demostrado como mediante las pruebas de “filtración en caliente” la catálisis tiene lugar en fase homogénea, **Tabla 17**), el Ni se redeposita prácticamente todo, en el aerogel de carbono al final del proceso catalítico. Por otro lado, comparando los resultados obtenidos por **análisis elemental** del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** nuevo (46 ± 1 %Pd) y después de haberlo reutilizado

durante 6 ciclos (30 ± 2 %Pd), podemos observar como en este caso la cantidad de Pd disminuye después de su reutilización. Concretamente la cantidad perdida es de un 16% Pd y, si dividimos este valor de %Pd perdido entre 6 (entre los 6 ciclos en que se ha reutilizado el aerogel), obtenemos un valor de 2.7% Pd, el cual corresponde al valor medio de Pd perdido en cada ciclo (2.7% Pd perdido/ciclo). Este resultado significa que no todo el Pd que se disuelve en la mezcla de reacción, procedente del aerogel de carbono, (mediante las pruebas de “filtración en caliente” se ha demostrado que la catálisis tiene lugar en fase homogénea, **Tabla 17**) se recupera al final del proceso catalítico, a diferencia de lo que sucedía con el Ni, dando lugar, por tanto, a la pérdida de Pd a lo largo de su reutilización.

En todos los ensayos descritos hasta el momento se han utilizado los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)**. Como se ha comentado en el apartado de caracterización (*ap.* 3.1.2.3), en el lote nº 2 (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)**) los resultados de PXRD presentaron un aumento de grafitización de la matriz respecto al lote nº 1 y en algunas imágenes de TEM se observaron “nano-cintas” de grafito en la matriz del aerogel, algunas de las cuales envolvían a las nanopartículas metálicas. Este hecho se cree que fue debido a la utilización de un horno tubular diferente (lugar donde se realiza la pirólisis del aerogel orgánico para la obtención del aerogel de carbono), el cual poseía un diámetro inferior, pudiendo ser esta diferencia la causante del aumento en la grafitización de la matriz de los aerogeles del lote nº 2. En un principio no se dio importancia a este hecho, pero al utilizar los aerogeles del lote nº 2 como catalizadores de la reacción de Suzuki y comparar sus resultados catalíticos con los obtenidos con los aerogeles del lote nº 1, se observó como la actividad catalítica de los aerogeles del lote nº 2 era considerablemente menor a la observada para el lote nº 1. A continuación, en la **Tabla 20**, se indican dos ciclos realizados con los aerogeles de carbono con Ni del lote nº 2 (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)**) y dos ciclos realizados con el aerogel **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** (resultados del ciclo 1 y 2, **Tabla 18**) a modo de comparación, utilizando como reacción de estudio la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**) para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción 6).

Tabla 20. Comparación de los resultados catalíticos obtenidos utilizando como catalizadores los aerogeles de carbono con Ni del lote n° 2 (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)**) y del lote n° 1 (**Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)**), utilizando como reacción de estudio la reacción entre el ácido 4-yodobenzoico (**14**) y el ácido fenilborónico (**15**), para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**).

Catalizador	Tiempo (h) (ciclo 1/ciclo2)	Conversión del ácido bifenil-4-carboxílico (%) (por ¹ H-RMN)
Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)	24/24	44/42
Carbono-Ni(OAc)₂ (2)	24/24	64/53
Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)	2/2	95/96

Según los resultados indicados en la **Tabla 20**, podemos observar como la actividad catalítica de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)** disminuye considerablemente respecto a la actividad observada para el aerogel **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)**. Estos resultados coinciden con el caso ya comentado en el apartado 3.1.2.3, sobre la pérdida de actividad catalítica del Pt a causa de la presencia de un tipo de nanoestructuras de carbono en la matriz del material, las cuales envuelven a las nanopartículas metálicas y actúan como barrera para el reactivo, haciendo al Pt inactivo como catalizador.¹³⁹ De todas maneras, cabe mencionar que, a pesar de la menor actividad catalítica de los aerogeles **Carbono-Ni(NO₃)₂ (2)** y **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)**, según los resultados de la **Tabla 20**, podemos observar como es posible su reutilización, ya que en los dos ciclos realizados ambos presentan actividades catalíticas bastante similares entre el ciclo 1 y el ciclo 2.

Al igual que se realizó con la reacción de Mizoroki-Heck (*ap.* 3.1.3.1), en el caso de la reacción de Suzuki-Miyaura también se probó si el **material xerogel de carbono con Ni o Pd** funcionaba como catalizador de esta reacción y, si funcionaba, si éste proporcionaba la misma actividad catalítica que la de los aerogeles de carbono o una

¹³⁹ Marie, J.; Berthon-Fabry, S.; Achard, P.; Chatenet, M.; Pradourat, A.; Chainet, E. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *350*, 88.

actividad catalítica inferior. Según los resultados obtenidos, se comprobará si realmente el hecho de utilizar un material con elevada área superficial como la del aerogel es determinante en los resultados catalíticos o, por lo contrario, la utilización de un material con una estructura de poros colapsada como el xerogel (área superficial pequeña) proporciona resultados similares a los obtenidos con el aerogel. Los ensayos obtenidos se indican a continuación, en la **Tabla 21** y estos fueron realizados con el **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** y el **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** como catalizadores y utilizando como reacción de estudio la reacción del ácido 4-yodobenzoico (**14**) con el ácido fenilborónico (**15**) para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**). Como ya se ha comentado en el apartado de caracterización (*ap.* 3.1.2.3), los resultados obtenidos por microscopía TEM del **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** también presentaron “nano-cintas” de grafito en la matriz de carbono, igual que se observó en los aerogeles de carbono con Ni del lote nº 2. Es por esta razón que los resultados catalíticos obtenidos utilizando el **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** como catalizador se han comparado con los resultados obtenidos con el aerogel **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)** (resultados del ciclo 1, **Tabla 20**). En el caso del **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**, los resultados catalíticos obtenidos utilizando este material como catalizador se han comparado con los resultados obtenidos con el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** (resultados del ciclo 1, **Tabla 18**). En el caso del material de carbono con Pd, tal y como se ha comentado anteriormente, en ninguno de los casos se observaron “nano-cintas” de grafito. A continuación, en la **Tabla 21** también se han indicado los resultados de área superficial de cada material, para así poder comparar los valores de los xerogeles con los de los aerogeles de carbono con Ni o Pd.

Tabla 21. Comparación de los resultados catalíticos obtenidos utilizando como catalizadores el **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** y el **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)**, y el aerogel **Carbono-Ni(OAc)₂ (2)** y el **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** respectivamente, utilizando como reacción de estudio la reacción entre el ácido 4-yodobenzoico (**14**) y el ácido fenilborónico (**15**), para la obtención del ácido bifenil-4-carboxílico (**16**) (reacción **6**).

Catalizador	Área superficial BET ± 30 (m ² g ⁻¹)	Tiempo (h)	Conversión del ácido bifenil-4-carboxílico (%) (por ¹ H-RMN)
Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)	60	72	13
Carbono-Ni(OAc)₂ (2)	551	24	64
Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)	139	72	35
Carbono-Pd(OAc)₂ (13)	420	2	92

Según los resultados indicados en la **Tabla 21** utilizando el xerogel de carbono con Ni o Pd, podemos observar que, aunque la reacción avanza en ambos casos, la actividad catalítica del xerogel de carbono, tanto con Ni como con Pd, es bastante inferior a la actividad del aerogel de carbono correspondiente, coincidiendo dichos resultados con la diferencia existente entre los valores de área superficial de los xerogeles (valores de área superficial pequeños) y los aerogeles (valores de área superficial elevados). De esta manera, podemos confirmar, al igual que sucedía para el caso de la reacción de Mizoroki-Heck (*ap. 3.1.3.1*), que el hecho de utilizar un material con elevada área superficial como el aerogel, en vez de un material con la estructura de poros colapsada como es el xerogel, sí que es determinante en los resultados catalíticos.

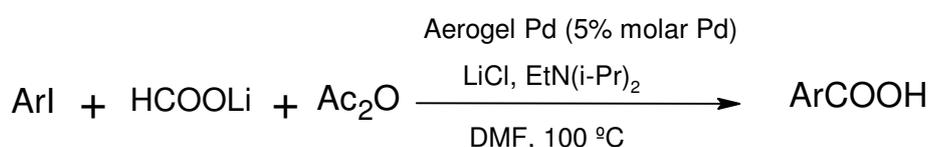
Los resultados referentes a los aerogeles de carbono con Pd o Ni utilizados como catalizadores de reacciones de Suzuki-Miyaura, han dado lugar al artículo que se indica a continuación, el cual ha sido aceptado por la revista *Tetrahedron*:

Nickel and palladium nanocomposite carbon aerogels as recyclable catalysts for Suzuki-Miyaura reactions under aerobic and phosphine-free conditions in water.

Laura Martín, Elies Molins y Adelina Vallribera.

3.1.3.3. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio como catalizadores de reacciones de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo

La aplicación de los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd como catalizadores de reacciones de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo fue realizada por el grupo del Prof. Sandro Cacchi de la Università degli Studi “La Sapienza”. Dichas reacciones se basaron en la obtención de los ácidos carboxílicos correspondientes mediante la generación *in situ* de monóxido de carbono a partir del formiato de litio (HCOOLi) y el anhídrido acético (Ac₂O) (**Esquema 23**).



Esquema 23. Reacción de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo ensayada.

El lote de aerogeles utilizado como catalizadores de las reacciones de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo fue el **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**. A continuación, en la **Tabla 22**, se muestran, a modo de resumen y recordatorio, los resultados de caracterización de dicho material (resultados indicados y discutidos anteriormente en el *ap. 3.1.2.1*).

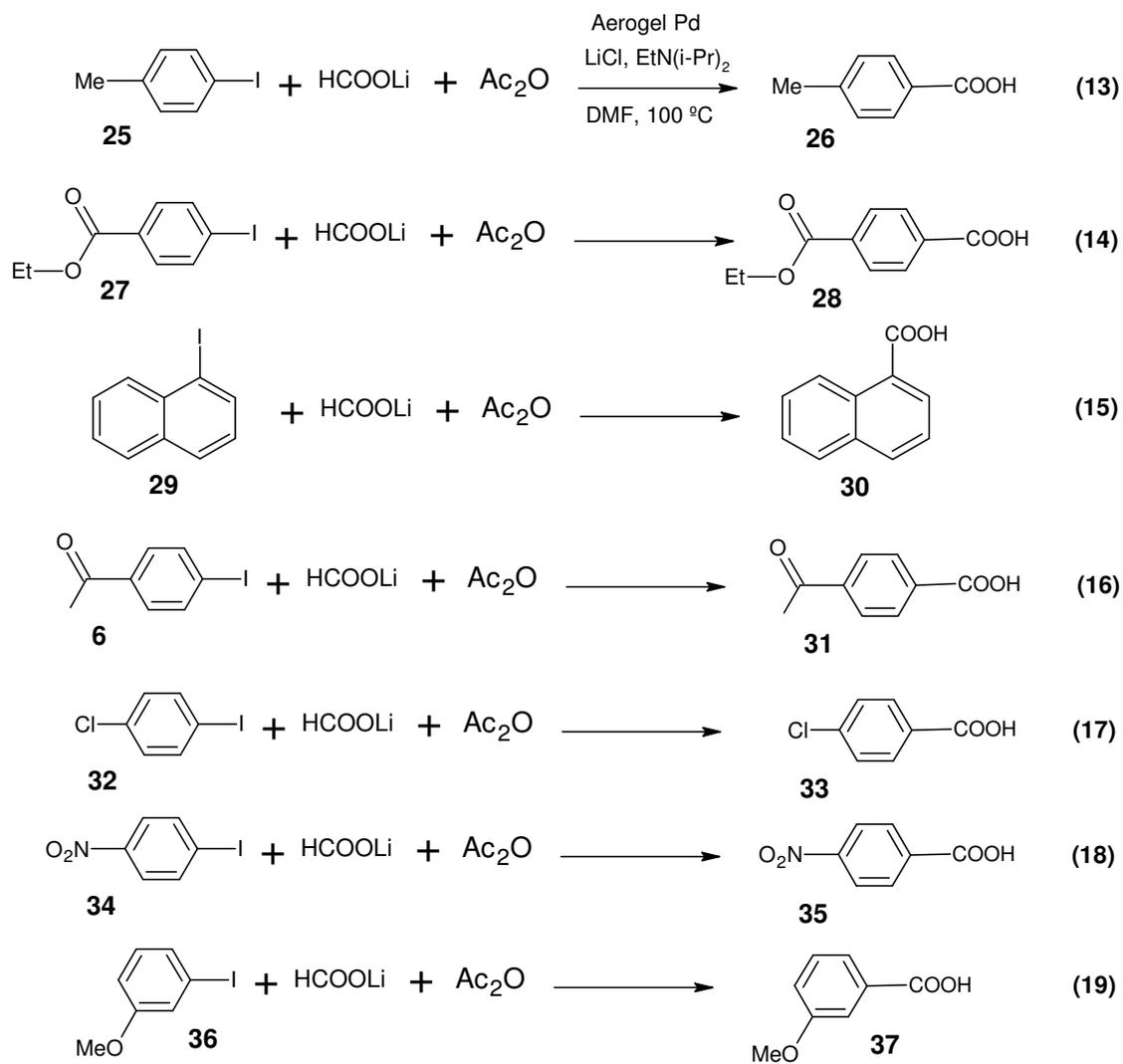
Tabla 22. Resultados de caracterización de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**.

MATERIAL	DENSIDAD ± 0.10 (g cm ⁻³)	ÁREA	VOLUMEN	FASE EN PXRD	TAMAÑO	Pd (% en peso)
		SUPERFICIAL BET ± 30 (m ² g ⁻¹)	DE POROS ± 0.10 (cm ³ g ⁻¹)		MEDIO PARTÍCULA (nm)	
Carbono-Pd(OAc)₂ (1)	0.90	422	0.90	fcc-Pd(0)	19 ± 8	35.3 ± 0.4

Los ensayos catalíticos iniciales se realizaron utilizando el *p*-yodotolueno (**25**, **Esquema 24**) como yoduro de arilo, un 5% molar de Pd (aerogel de carbono) respecto al reactivo limitante (yoduro de arilo) y se utilizaron las condiciones que dieron mejores resultados en condiciones homogéneas (1 equivalente de yoduro de arilo, 2 equivalentes de anhídrido acético, 3 equivalentes de formiato de litio, 2 equivalentes de EtN(*i*-Pr)₂ y 3 equivalentes de LiCl en 1.5 ml de DMF a 80 °C).¹⁴⁰ El ácido *p*-toluico (**26**, **Esquema 24**) se obtuvo con muy bajo rendimiento, lo que significaba que, comparándolo con el catalizador de Pd sobre carbón (89% rendimiento en 22 h, utilizando un 5% molar de Pd y bajo las mismas condiciones descritas), el aerogel de carbono nanocompuesto con Pd era menos reactivo. A continuación se decidió aumentar la temperatura de reacción hasta 100 °C y los resultados mejoraron notablemente, obteniendo un rendimiento del 88% de ácido *p*-toluico en 24 h (**Tabla 23**), utilizando el aerogel de carbono con Pd como catalizador. Utilizando las condiciones descritas y la temperatura de reacción de 100 °C se realizaron ensayos con una serie de yoduros de arilo ricos en electrones (desactivados, ya que poseen un grupo electro-donador de electrones) y pobres en electrones (activados, ya que poseen un grupo electro-atrayente de electrones).

A continuación, en el **Esquema 24** están indicadas las reacciones que se ensayaron con diferentes yoduros de arilo y en la **Tabla 23** se indican los resultados catalíticos obtenidos utilizando el aerogel de carbono con Pd (**Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**) como catalizador.

¹⁴⁰ Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Goggiamani, G. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 289.



Esquema 24. Reacciones de hidroxycarbonilación con diferentes yoduros de arilo.

Tabla 23. Ensayos de las reacciones de hidroxycarbonilación con diferentes yoduros de arilo, utilizando como catalizadores los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**.^a

Ensayo	Yoduro de arilo	Tiempo (h)	Producto final	Rendimiento (%) ^b
1	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ I	24	26	88
2	<i>p</i> -EtOC(O)C ₆ H ₄ I	8	28	90
3	1-Yodonaftaleno	10	30	89
4	<i>p</i> -MeC(O)C ₆ H ₄ I	10	31	77 ^c
5	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ I	24	33	85 ^d
6	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ I	4	35	89
7	<i>m</i> -MeOC ₆ H ₄ I	24	37	94

^aTodas las reacciones se realizaron en una escala de 0.463 mmol en 1.5 ml de DMF a 100 °C, utilizando un 5% molar de Pd, 1 equivalente de yoduro de arilo, 2 equivalentes de anhídrido acético, 3 equivalentes de formiato de litio, 2 equivalentes de EtN(*i*-Pr)₂ y 3 equivalentes de LiCl. ^bRendimientos correspondientes al producto final aislado. ^cEl correspondiente aldehído se aisló con un rendimiento del 10%. ^dEl correspondiente aldehído se aisló con un rendimiento del 8%.

Según los resultados indicados en la **Tabla 23**, los ácidos carboxílicos correspondientes, en general, se aislaron con muy buenos rendimientos, incluso utilizando yoduros de arilo ricos en electrones. La obtención de aldehídos como subproductos sólo se observó en algunos casos y su rendimiento fue minoritario.

A continuación, se realizaron estudios sobre la **reutilización del aerogel Carbono-Pd(OAc)₂ (1) como catalizador**, siendo este punto uno de los principales objetivos de esta aplicación. Utilizando el *p*-yodotolueno (**25**) y el etil *p*-yodobenzoato (**27**) como modelos de yoduros de arilo rico y pobre en electrones respectivamente, se estudió la reutilización del sistema catalítico citado. En la **Tabla 24** están indicados los resultados del estudio de reutilización del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** con los yoduro de arilo indicados.

Tabla 24. Estudios de reutilización del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** como catalizador de las reacciones de hidroxycarbonilación del *p*-yodotolueno y del etil *p*-yodobenzoato (reacciones **13** y **14**).^a

Ciclo	Rendimiento (%) ^b	Rendimiento (%) ^b
	(con el <i>p</i> -yodotolueno)	(con el etil <i>p</i> -yodobenzoato)
1	88	90
2	93	93
3	93	93
4	95	93
5	95	94
6	95	91
7	91	94
8	93	97
9	96	97
10	95	93
11	96	
12	95	

^aTodas las reacciones se realizaron en una escala de 0.463 mmol, en 1.5 ml de DMF a 100 °C y utilizando un 5% molar de Pd, 1 equivalente de yoduro de arilo, 2 equivalentes de anhídrido acético, 3 equivalentes de formiato de litio, 2 equivalentes de EtN(*i*-Pr)₂ y 3 equivalentes de LiCl. Tiempo de reacción: 24 h para el *p*-yodotolueno y 8 h para el etil *p*-yodobenzoato. ^bRendimientos correspondientes al producto final aislado.

Según los resultados indicados en la **Tabla 24**, podemos observar como con el ***p*-yodotolueno (25)**, el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** se **reutilizó** durante **12 ciclos** y con el **etil *p*-yodobenzoato (27)** se **reutilizó** durante **10 ciclos**, en ambos casos sin pérdida significativa de actividad. Cabe destacar la fácil recuperación del catalizador ya que, como se ha comentado anteriormente, simplemente consiste en decantar el crudo de reacción, en presencia de aire, lavar el aerogel varias veces con disolvente nuevo, el mismo que se ha utilizado en la reacción, en este caso DMF, evitando así que se seque, y guardarlo en disolvente nuevo hasta su siguiente uso. Después de la reutilización del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** durante 12 ciclos con el *p*-yodotolueno (**25**) como yoduro de arilo, se realizó su análisis elemental y los

resultados fueron muy favorables, ya que la cantidad de paladio resultó ser prácticamente la misma que antes de la reutilización, teniendo en cuenta el error experimental (aerogel nuevo: $35.3 \pm 0.4\%$ Pd, y aerogel después de 12 ciclos: $36.0 \pm 0.2\%$ Pd), lo que significa que no se ha producida pérdida de Pd durante la reutilización del catalizador. También se realizó la difracción de Rayos X en polvo (PXRD) de dicho aerogel reutilizado y según se puede observar en la **Figura 26**, el Pd se mantiene en forma de Pd(0) fcc, presentando un difractograma idéntico al del aerogel nuevo.

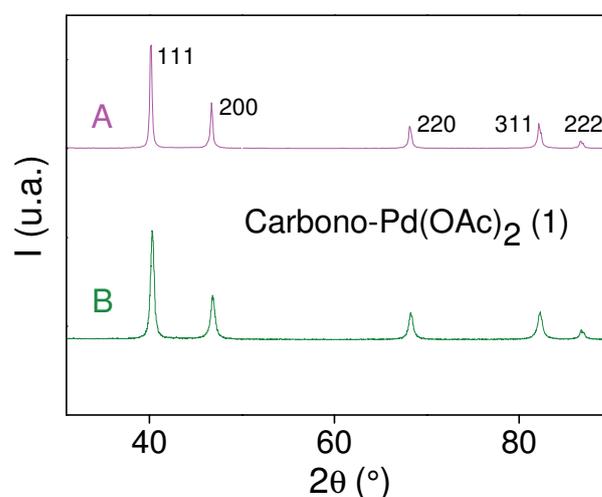


Figura 26. Difractogramas de PXRD correspondientes al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** nuevo (A) y después de 12 ciclos (B).

Los resultados referentes a la aplicación de los aerogels de carbono con Pd como catalizadores de reacciones de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo dieron lugar a la publicación:

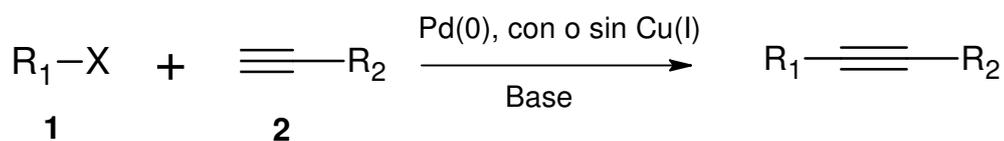
Efficient hydroxycarbonylation of aryl iodides using recoverable and reusable carbon aerogels doped with palladium nanoparticles as catalyst.

Sandro Cacchi, Cosmin L. Cotet, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Antonella Goggiamani, Laura Martín, Sandra Martínez, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Francesco Petrucci, Anna Roig y Adelina Vallribera.

Tetrahedron, **2007**, 63, 2519.

3.1.3.4. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio como catalizadores de reacciones de Sonogashira

La aplicación de los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd como catalizadores de reacciones de Sonogashira también fue realizada por el grupo del Prof. Sandro Cacchi de la Università degli Studi “La Sapienza” y por el Dr. Roger Soler durante su estancia en dicho grupo. A modo recordatorio, la reacción de Sonogashira es catalizada por Pd y se basa en el acoplamiento cruzado entre un haluro de arilo, heteroarilo o vinilo (**1**) y un alquino terminal (**2**), en presencia de una base, tal y como se muestra en el **Esquema 25**. Actualmente, existen dos protocolos posibles para la reacción de Sonogashira: 1) el que requiere la presencia de sales de cobre como co-catalizador, además del paladio (denominado generalmente protocolo de Sonogashira-Hagihara) y 2) el que utiliza sólo paladio como único catalizador (denominado generalmente alquilación de Heck o también denominado protocolo de “Sonogashira sin cobre”).



R₁ = arilo, heteroarilo, vinilo

R₂ = arilo, heteroarilo, alqueno, alquilo, SiR₃

X = Cl, Br, I, OTf

Esquema 25. Reacción de Sonogashira.

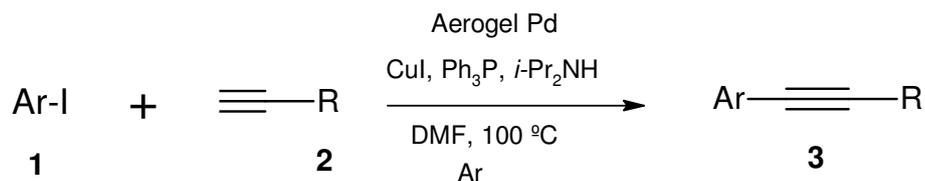
Los lotes de aerogeles utilizados como catalizadores de las reacciones de Sonogashira, fueron el **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)** (material sintetizado por el Dr. Cosmin L. Cotet, *ap. 3.1.3.1*) y el **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**. Igual que en el caso anterior, en la **Tabla 25** se muestran, a modo de resumen y recordatorio, los resultados de caracterización de dichos materiales.

Tabla 25. Resultados de caracterización de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)** y **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)**.

MATERIAL	DENSIDAD ± 0.10 (g cm ⁻³)	ÁREA SUPERFICIAL BET ± 30 (m ² g ⁻¹)	VOLUMEN DE POROS ± 0.10 (cm ³ g ⁻¹)	FASE EN PXRD	TAMAÑO MEDIO PARTÍCULA (nm)	Pd (% en peso)
Carbono-Pd(OAc) ₂ (C)	0.90	408	0.80	fcc-Pd(0)	27 ± 8	46 ± 2
Carbono-Pd(OAc) ₂ (1)	0.90	422	0.90	fcc-Pd(0)	19 ± 8	35.3 ± 0.4

Las condiciones óptimas para conseguir un buen rendimiento con la reacción de Sonogashira entre diferentes yoduros de arilo y alquinos terminales, y utilizando el aerogel de carbono con Pd como catalizador, requerían la utilización de yoduro de cobre (I) y trifenilfosfina. Por otro lado, previo a la utilización del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** como catalizador, éste se sumergió en DMF y se aplicó temperatura de 120 °C durante dos días. El procedimiento se repitió tres veces. En la **Tabla 26** se indican los resultados catalíticos obtenidos de los diferentes ensayos realizados.

Tabla 26. Ensayos de las reacciones de Sonogashira con diferentes yoduros de arilo y alquinos terminales, utilizando los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (C)** como catalizadores.^a

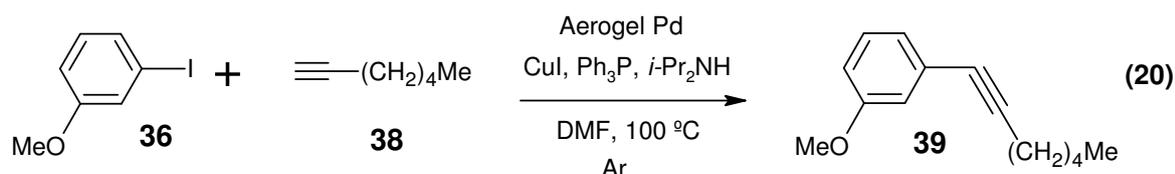


Ensayo	Ar (1)	R (2)	Tiempo (h)	Producto final ^d	Rendimiento (%) ^b
1	4-AcC ₆ H ₄	(CH ₂) ₄ Me	8	3a	97 ^c
2	4-MeOC ₆ H ₄	(CH ₂) ₄ Me	23	3b	87
3	3-MeOC ₆ H ₄	(CH ₂) ₄ Me	16	3c	96
4	4-EtOC(O)C ₆ H ₄	(CH ₂) ₄ Me	14	3d	98
5	3-O ₂ N-4-MeC ₆ H ₃	(CH ₂) ₄ Me	16	3e	99 ^c
6	4-AcC ₆ H ₄	Ph	6	3f	99
7	3-MeOC ₆ H ₄	Ph	7	3g	92
8	4-MeOC ₆ H ₄	Ph	20	3h	97
9	4-EtOC(O)C ₆ H ₄	Ph	6	3i	99
10	3-O ₂ N-4-MeC ₆ H ₃	Ph	6	3j	95
11	4-AcC ₆ H ₄	CH ₂ OH	16	3k	96
12	3-MeOC ₆ H ₄	CH ₂ OH	18	3l	94
13	4-MeOC ₆ H ₄	CH ₂ OH	28	3m	98
14	4-EtOC(O)C ₆ H ₄	CH ₂ OH	16	3n	97
15	3-O ₂ N-4-MeC ₆ H ₃	CH ₂ OH	16	3o	92

^aTodas las reacciones se realizaron bajo atmosfera de argón, en una escala de 0.79 mmol, en 0.5 ml de DMF desoxigenado a 100 °C y utilizando un 6% molar de Pd, un 12% molar de CuI, 1 equivalente de yoduro de arilo, 1.5 equivalentes de alquino terminal, 0.12 equivalentes de Ph₃P y 1.5 equivalentes de *i*-Pr₂NH. ^bRendimientos correspondientes al producto final aislado. ^c Se obtuvo el mismo resultado utilizando un 3% molar de Pd. ^d Nomenclatura del producto final utilizada en el manuscrito publicado (ver al final del apartado).

Según los resultados indicados en la **Tabla 26**, podemos observar como los productos de acoplamiento cruzado correspondientes se aislaron con muy buenos rendimientos.

En el caso de la reacción de Sonogashira, también se realizaron estudios sobre la **reutilización del aerogel de carbono con Pd** como catalizador. Dichos estudios se realizaron utilizando el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** como catalizador, la 3-yodoanisola (**38**) como yoduro de arilo y el hept-1-ino (**39**) como alquino terminal (**Esquema 26**). En la **Figura 27** se muestran los resultados de los estudios de reutilización del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** con los reactivos indicados.



Esquema 26. Reacción de Sonogashira utilizada para el estudio de reutilización del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** como catalizador.

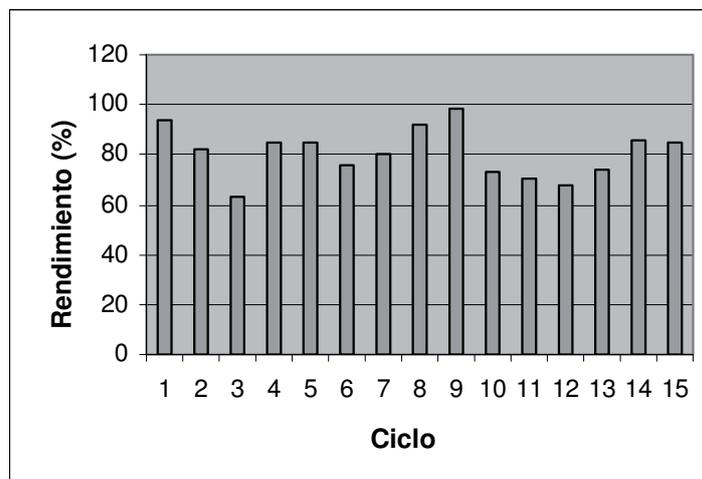


Figura 27. Estudios de reutilización del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** como catalizador de la reacción de de Sonogashira entre la 3-yodoanisola y el hept-1-ino (reacción **20**). Los ensayos se llevaron a cabo utilizando las mismas condiciones que se indican en la **Tabla 26** (parte inferior). Los rendimientos corresponden al producto final aislado.

Según los resultados mostrados en la **Figura 27**, podemos observar como el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** se **reutilizó** durante **15 ciclos**. Cabe destacar, en este caso también, la fácil recuperación del catalizador, la cual, como se ha comentado anteriormente, simplemente consiste en decantar el crudo de reacción, en presencia de aire, lavar el aerogel varias veces con disolvente nuevo, el mismo que se ha utilizado en la reacción, y guardarlo en disolvente nuevo hasta su siguiente uso. Observando los resultados detenidamente, vemos como existe pérdida de actividad después del ciclo 2. Concretamente, en el ciclo 3 se obtuvo un rendimiento del 63% de producto final. Sin embargo, sometiendo al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** reutilizado al mismo tratamiento de lavado que se le realiza al inicio de su uso (DMF, 120 °C, 2 días), se recupera su actividad. El aerogel se sometió al mismo tratamiento después de los ciclos 6 y 12.

Después de la reutilización del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** durante 15 ciclos, se realizó su análisis elemental y los resultados fueron muy favorables ya que sólo se observó una ligera disminución en la cantidad total de paladio, teniendo en cuenta el error experimental (aerogel nuevo: $35.3 \pm 0.4\%$ Pd, y aerogel después de 15 ciclos: $32.1 \pm 0.3\%$ Pd). También se realizó la difracción de Rayos X en polvo (PXRD) de dicho aerogel reutilizado y según se puede observar en la **Figura 28**, el Pd se mantiene en forma de Pd(0) fcc, presentando un difractograma idéntico al del aerogel nuevo.

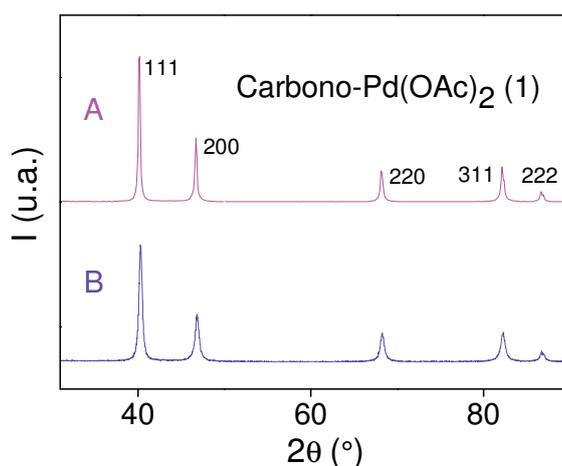


Figura 28. Difractogramas de PXRD correspondientes al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (1)** nuevo (A) y después de 15 ciclos (B).

Los resultados referentes a la aplicación de los aerogeles de carbono con Pd como catalizadores de reacciones de Sonogashira dieron lugar a la publicación:

Sonogashira Cross-Coupling Using Carbon Aerogel Doped with Palladium Nanoparticles; A Recoverable and Reusable Catalyst.

Roger Soler, Sandro Cacchi, Giancarlo Fabrizi, Giovanni Forte, Laura Martín, Sandra Martínez, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Francesco Petrucci, Anna Roig, Rosa M. Sebastián y Adelina Vallribera.

Synthesis, **2007**, 3068.

3.2. Aerogeles de carbono nanocompuestos con europio como catalizadores

Los aerogeles de carbono nanocompuestos con Eu se sintetizaron y caracterizaron con el objetivo de aplicarlos como catalizadores recuperables en reacciones de adición de Michael. Como se ha realizado anteriormente, primeramente se describirá la síntesis y caracterización del material nanocompuesto con europio, el cual se compone del gel, aerogel orgánico y aerogel de carbono y, a continuación, se describirá su aplicación como catalizador recuperable de reacciones de adición de Michael.

3.2.1. Preparación de los geles y aerogeles orgánicos y de carbono nanocompuestos con europio

La síntesis del material nanocompuesto con europio (gel, aerogel orgánico y aerogel de carbono) se realizó siguiendo el mismo procedimiento que se describió anteriormente en el *apartado 3.1.1* para la síntesis de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel pero en este caso los geles orgánicos se impregnaron con una solución **0.1 M de Eu(OTf)₃ en acetona**. A modo de resumen,

la síntesis del material nanocompuesto con europio se compone de las siguientes etapas: una primera y segunda etapa en la cual se obtiene el gel orgánico impregnado (**Gel-Eu(OTf)₃**), en este caso con la sal de europio escogida (Eu(OTf)₃), una tercera etapa en la cual se obtiene el aerogel orgánico mediante el secado del gel en condiciones supercríticas del CO₂ (**Orgánico-Eu(OTf)₃**), en este caso se utilizaron las mismas condiciones que se describieron para los lotes **Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2)** (intercambio acetona-CO_{2(líq)} durante 2 h y secado con CO₂ supercrítico durante 1 h (*ap. 3.1.1.2*)), y una cuarta etapa mediante la pirólisis del aerogel orgánico para la obtención del aerogel de carbono (**Carbono-Eu(OTf)₃**).

Se decidió utilizar el Eu(OTf)₃ como fuente de Eu porque, si una vez obtenido el gel o aerogel se podía mantener algún grupo triflato coordinado al Eu, esto aumentaría su carácter ácido de Lewis y, por tanto, su capacidad catalítica en las reacciones de adición de Michael.

3.2.2. Caracterización de los geles y aerogeles orgánicos y de carbono nanocompuestos con europio

El material nanocompuesto con europio (**Gel-Eu(OTf)₃**, **Orgánico-Eu(OTf)₃**, **Carbono-Eu(OTf)₃**) se caracterizó con las técnicas habituales para la caracterización de los aerogeles, mencionadas anteriormente en el *apartado 3.1.2*: medidas de densidad, medidas de área superficial (medidas de adsorción-desorción de N₂), difracción de Rayos X en polvo (PXRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED) y análisis elemental.

Como en el caso anterior del material nanocompuesto con Pd/Ni, en el caso del material nanocompuesto con Eu también se sintetizaron diferentes lotes (**lote nº 1 y 2**). En la **Tabla 27** se indican los resultados de caracterización, a modo de resumen, de los lotes nº 1 y 2 del material nanocompuesto con Eu.

Tabla 27. Resultados de caracterización del material nanocompuesto con Eu de los lotes nº 1 y 2.

MATERIAL	DENSIDAD (g cm ⁻³)	ÁREA	VOLUMEN	FASE EN PXRD	TAMAÑO	Eu ^a (%)	C ^a (%)	H ^a (%)	S ^a (%)
		SUPERFICIAL BET ± 30 (m ² g ⁻¹)	DE POROS ± 0.10 (cm ³ g ⁻¹)		MEDIO PARTÍCULA (nm)				
Gel-Eu(OTf) ₃ (1)	0.04 ± 0.01	-	-	Amorfo	Nanopartículas de diferentes diámetros	12.0	39.5	3.5	2.4
Orgánico-Eu(OTf) ₃ (1)	0.34 ± 0.10	308	1.29	Amorfo	Agregados y partículas	13.7	40.5	3.5	2.4
Carbono-Eu(OTf) ₃ (1)	0.50 ± 0.10	497	1.17	Eu ₂ O ₂ S, EuOF, Eu ₆ O ₅ F ₈	Agregados y partículas	27.3	56.0	0.4	1.3
Gel-Eu(OTf) ₃ (2)	0.04 ± 0.01	-	-	Amorfo	Nanopartículas de diferentes diámetros	-	-	-	-
Orgánico-Eu(OTf) ₃ (2)	0.43 ± 0.10	306	1.26	Amorfo	Agregados y partículas	-	-	-	-
Carbono-Eu(OTf) ₃ (2)	0.53 ± 0.10	551	1.18	Eu ₂ O ₂ S, EuOF, Eu ₂₀ O ₁₃ F ₃₄	Agregados y partículas	-	-	-	-

^aLos resultados de análisis elemental son en % en peso. Las medidas de análisis elemental se realizaban de los materiales que iban a ser utilizados en catálisis, en este caso sólo se utilizó el lote nº 1 como catalizadores, como se verá posteriormente en el *ap.* 3.2.3.

3.2.2.1. Densidad

La densidad de los aerogeles (orgánico y de carbono) se ha calculado como se describió en el *apartado 3.1.2.1.1*, esto es, midiendo las dimensiones del aerogel se obtiene su volumen y dividiendo la masa del aerogel entre dicho volumen se obtiene el valor de la densidad. La densidad del esqueleto del gel (es decir sin considerar el disolvente) ha sido calculada midiendo las dimensiones del molde utilizado y para el valor de la masa se ha utilizado la masa del aerogel orgánico (se supone que en el proceso de secado del gel no hay variación de masa, discutido anteriormente en el *apartado 3.1.2.1.1*).

Comparando los valores de densidad del esqueleto del gel, del aerogel orgánico y del aerogel de carbono del mismo lote, podemos observar como la densidad aumenta

al pasar de gel a aerogel orgánico, y de aerogel orgánico a aerogel de carbono. Como se ha comentado en el *apartado 3.1.2.1.1* con el material nanocompuesto con Pd, los diferentes procesos realizados hasta la obtención del aerogel de carbono (el secado supercrítico y la pirólisis) provocan un encogimiento del material, es decir un cierto colapso de la estructura, hecho que hace aumentar el valor de la densidad. En la **Figura 29** se muestran imágenes correspondientes a un gel, un aerogel orgánico y un aerogel de carbono con Eu, donde se puede observar como las dimensiones, en este caso la longitud, van disminuyendo al pasar de gel a aerogel orgánico, y de este último a aerogel de carbono.



Figura 29. Gel orgánico (a), aerogel orgánico (b) y aerogel de carbono (c), con Eu.

Comparando los valores de densidad del gel, aerogel orgánico y aerogel de carbono del lote nº 1 con los del lote nº 2, podemos observar como los valores de cada tipo de material son bastante similares entre sí, lo que demuestra que la síntesis del material es reproducible.

3.2.2.2. Medidas de área superficial

A continuación, en la **Tabla 28**, se indican las medidas de área superficial, volumen de poros y distribución de tamaño de poros de los aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono con Eu (lotes nº 1 y 2) y posteriormente se realiza la discusión de los resultados.

Tabla 28. Medidas de área superficial, volumen de poros y distribución de tamaño de poros de los aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono con Eu (lotes nº 1 y 2).

MATERIAL	ÁREA SUPERFICIAL BET ± 30 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	VOLUMEN DE POROS ± 0.10 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	VOLUMEN DE MICROPOROS ± 0.01 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	ϕ MEDIO DE POROS ± 1 (Å)
Orgánico-Eu(OTf) ₃ (1)	308	1.29	-0.02	150
Carbono-Eu(OTf) ₃ (1)	497	1.17	0.08	99
Orgánico-Eu(OTf) ₃ (2)	306	1.26	-0.01	159
Carbono-Eu(OTf) ₃ (2)	551	1.18	0.11	66

Según los resultados indicados en la **Tabla 28**:

Comparando los resultados de **área superficial** de los aerogeles orgánicos de los lotes nº 1 y 2 con los de los aerogeles de carbono, podemos observar como los valores de los aerogeles de carbono son superiores en ambos lotes. Estos resultados coinciden con la hipótesis mencionada en el *apartado 3.1.2.1.2* para los aerogeles de carbono con Pd, donde el resultado esperado es que los aerogeles de carbono tengan un área superficial superior a la del aerogel orgánico debido a la presencia de microporos en su estructura y a la eliminación de grupos orgánicos durante la pirólisis, los cuales darían lugar a “huecos” en su estructura, ya que ambos factores producen un aumento del área superficial. Comparando los resultados de **área superficial** del lote nº 1 con los del lote nº 2, podemos observar como los valores de cada tipo de material son bastantes similares entre sí, lo que demuestra en este caso también que la síntesis del material es reproducible.

Respecto a los resultados correspondientes al “**Volumen de poros**”, se observa como éstos disminuyen ligeramente al pasar de aerogel orgánico a aerogel de carbono, tanto en el lote nº 1 como en el nº 2.

De los resultados obtenidos referentes al “**Volumen de microporos**”, podemos decir que los aerogeles orgánicos no poseen microporos en su estructura (resultados negativos), en cambio los aerogeles de carbono sí los poseen.

Respecto a los resultados referentes a la “ **ϕ medio de poros**”, podemos observar como los valores son superiores en los aerogeles orgánicos. Estos resultados eran de esperar, habiendo visto que los aerogeles orgánicos no poseen microporos en su estructura y en cambio los aerogeles de carbono sí.

3.2.2.3. Difracción de Rayos X en polvo (PXRD)

En la **Figura 30** y **Figura 31** se muestran los difractogramas obtenidos del material nanocompuesto con Eu.

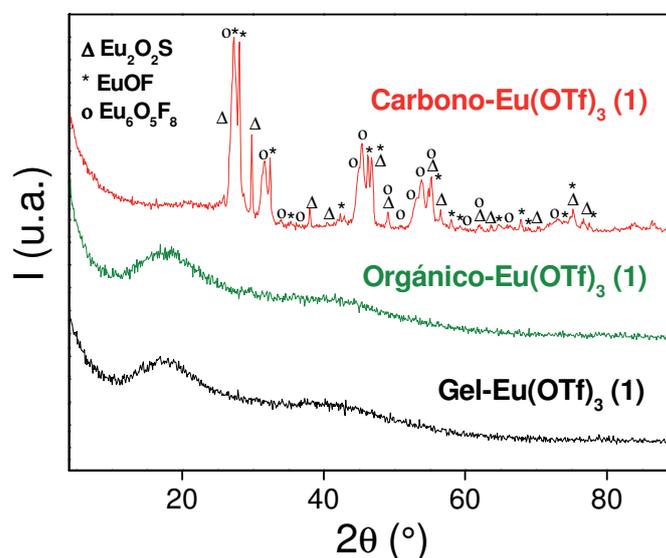


Figura 30. Difractogramas de PXRD correspondientes al **Gel-Eu(OTf)₃ (1)** y a los aerogeles **Orgánico-Eu(OTf)₃ (1)** y **Carbono-Eu(OTf)₃ (1)**.

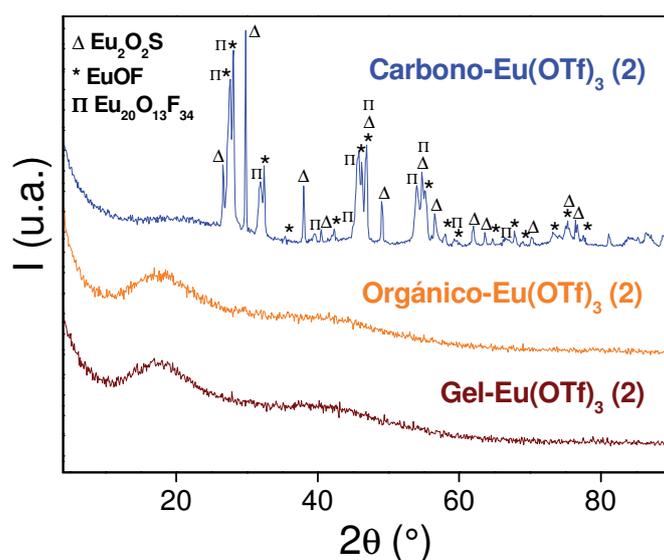


Figura 31. Difractogramas de PXRD correspondientes al **Gel-Eu(OTf)₃ (2)** y a los aerogeles **Orgánico-Eu(OTf)₃ (2)** y **Carbono-Eu(OTf)₃ (2)**.

Según los resultados mostrados en la **Figura 30** y **Figura 31** podemos observar como el **Gel-Eu(OTf)₃ (1 y 2)** y los aerogeles **Orgánico-Eu(OTf)₃ (1 y 2)** presentan una estructura amorfa. En el caso de los aerogeles **Carbono-Eu(OTf)₃ (1 y 2)**, los difractogramas obtenidos muestran la presencia de fases cristalinas. La identificación de las fases cristalinas mediante la base de datos JCPDS del *International Center for Diffraction Data* (ICDD) dio como resultado que una de las fases era diferente entre el lote n^o 1 y el n^o 2. Las fases identificadas para los aerogeles **Carbono-Eu(OTf)₃ (1 y 2)**, tal y como se indica en la **Figura 30** y **Figura 31**, son:

Carbono-Eu(OTf)₃ (1): Eu₂O₂S,¹⁴¹ EuOF¹⁴² y Eu₆O₅F₈¹⁴²

Carbono-Eu(OTf)₃ (2): Eu₂O₂S, EuOF¹⁴² y Eu₂₀O₁₃F₃₄¹⁴²

(Eu₂₀O₁₃F₃₄ está descrito en la referencia bibliográfica por el equivalente de Eu(O,F)_{2.35})

¹⁴¹ Mc Carthy, S. *ICDD Grant-in-Aid*, **1974**.

¹⁴² Tanguy *et al. Rev. Chim. Miner.*, **1973**, *10*, 63.

Según los resultados obtenidos por PXRD para los aerogeles **Carbono-Eu(OTf)₃ (1 y 2)** se deduce que, durante el proceso de pirólisis, se produce una transformación del $\text{Eu}(\text{OTf})_3$ que se utilizó para impregnar el gel orgánico en el proceso de síntesis, el cual se convierte en una mezcla de tres fases correspondientes a óxidos, sulfuros y fluoruros mixtos de europio.

Respecto a las fases diferentes encontradas en el lote nº 1 ($\text{Eu}_6\text{O}_5\text{F}_8$) y el nº 2 ($\text{Eu}_{20}\text{O}_{13}\text{F}_{34}$), si la fase $\text{Eu}_6\text{O}_5\text{F}_8$ se escribe como $\text{EuO}_{0.83}\text{F}_{1.33}$ y la fase $\text{Eu}_{20}\text{O}_{13}\text{F}_{34}$ se escribe como $\text{EuO}_{0.65}\text{F}_{1.70}$, se puede observar que la diferencia entre una y otra es que la fase $\text{EuO}_{0.83}\text{F}_{1.33}$ contiene más oxígeno y consecuentemente menos cantidad de flúor. Si superponemos los difractogramas del **Carbono-Eu(OTf)₃ (1 y 2)** (Figura 32), podemos observar como los picos del difractograma del lote nº 1 sufren un ligero ensanchamiento hacia bajos ángulos respecto los picos del difractograma del lote nº 2, esto podría ser debido a que, el hecho de poseer más oxígeno en su estructura, dé lugar a un ligero ensanchamiento de la misma.

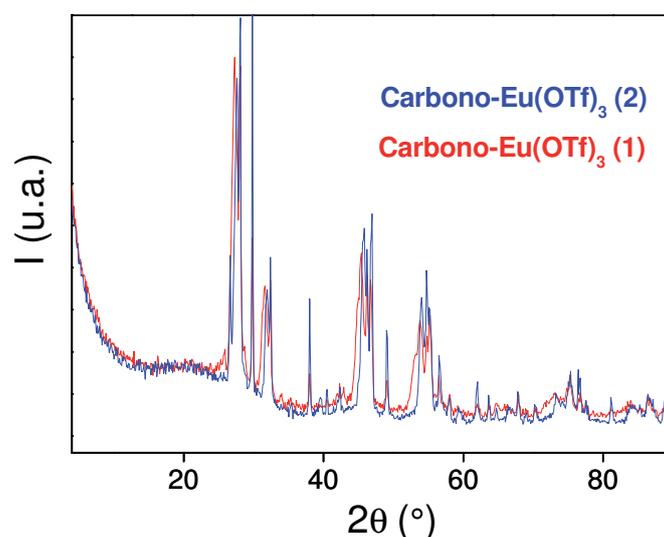
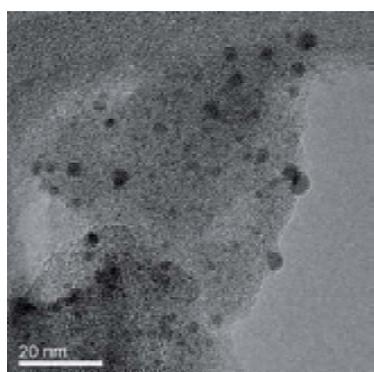


Figura 32. Difractogramas de PXRD correspondientes a los aerogeles **Carbono-Eu(OTf)₃ (1 y 2)**.

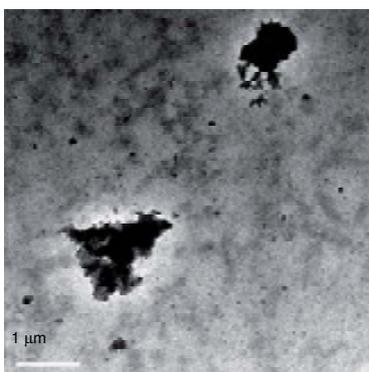
3.2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones (ED)

Tanto en el lote nº 1 como en el lote nº 2 del material nanocompuesto con Eu se obtuvieron los mismos resultados por microscopía TEM, los cuales se discutirán a continuación. En la **Figura 33** se muestran los resultados obtenidos del material nanocompuesto con Eu del lote nº 1 a modo de ejemplo, siendo este lote el que se utilizó como catalizador, como se verá posteriormente en el apartado 3.2.3.

Gel-Eu(OTf)₃ (1)



Orgánico-Eu(OTf)₃ (1)



Carbono-Eu(OTf)₃ (1)

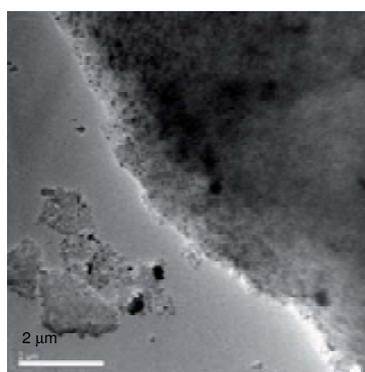


Figura 33. Imágenes de TEM del **Gel-Eu(OTf)₃ (1)**, aerogel **Orgánico-Eu(OTf)₃ (1)** y aerogel **Carbono-Eu(OTf)₃ (1)**.

Según las imágenes obtenidas por microscopía TEM, podemos observar como en los tres tipos de material se pueden diferenciar partículas. En las imágenes mostradas podemos observar un aumento en el tamaño de las partículas, un mejor contraste entre las partículas y la matriz, pero también más tendencia a agregarse, al pasar de gel a aerogel orgánico y de aerogel orgánico a aerogel de carbono.

Los resultados por difracción de electrones (ED) fueron negativos para los tres tipos de materiales, es decir que no se observó difracción en ninguno de los casos. En el caso de los aerogeles **Carbono-Eu(OTf)₃**, estos resultados no coinciden con los obtenidos por PXRD, ya que mediante esta última técnica sí se observó difracción del material. La diferencia de resultados obtenidos por ED y PXRD puede ser debida a que la formación de las fases cristalinas no haya sido homogénea a lo largo del material. La medida de ED, tal y como se ha comentado anteriormente, se realiza en

una zona concreta de la muestra, pudiendo no detectar las fases cristalinas formadas, en cambio, las medidas de PXRD se realizan en toda la muestra.

3.2.2.5. Análisis elemental

En el caso del material nanocompuesto con Eu, se realizó el análisis elemental de los tres tipos de material (**Gel-Eu(OTf)₃**, aerogel **Orgánico-Eu(OTf)₃** y aerogel **Carbono-Eu(OTf)₃**) y se determinó el % en peso de Eu, C, H y S. Los resultados se indican a continuación, a modo recordatorio, en la **Tabla 29**. Tal y como se ha indicado anteriormente en la **Tabla 27**, las medidas de análisis elemental se realizaron sólo del lote nº 1, ya que es el que se utilizó como catalizador, como se verá posteriormente en el *ap.* 3.2.3.

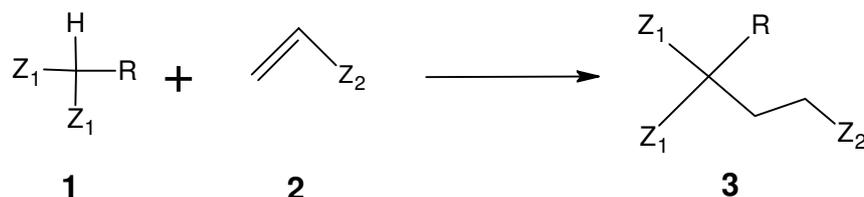
Tabla 29. Resultados de análisis elemental del material nanocompuesto con Eu del lote nº 1.

MATERIAL	% Eu	% C	% H	% S
Gel-Eu(OTf)₃ (1)	12.0	39.5	3.5	2.4
Orgánico-Eu(OTf)₃ (1)	13.7	40.5	3.5	2.4
Carbono-Eu(OTf)₃ (1)	27.3	56.0	0.4	1.3

Según los resultados indicados en la **Tabla 29**, podemos observar como el % Eu, C, H y S del **Gel-Eu(OTf)₃** y aerogel **Orgánico-Eu(OTf)₃** son muy similares. Esto puede ser debido a que prácticamente no hay variación de masa en el proceso de secado supercrítico al pasar de gel a aerogel orgánico. En cambio, los análisis elementales del aerogel **Carbono-Eu(OTf)₃** dieron como resultado un aumento en el % Eu y C, y una disminución en el % H y S. Esta variación en los porcentajes de cada elemento es debida a los cambios de composición y estructurales que sufre el material durante el proceso de pirólisis al pasar de aerogel orgánico a aerogel de carbono.

3.2.3. Ensayo de los geles, aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono nanocompuestos con europio como catalizadores de reacciones de adición de Michael

A modo recordatorio, la reacción de adición de Michael se basa en la reacción entre una olefina pobre en electrones (electrófilo) y un nucleófilo con un enlace C-H activo (compuestos β-dicarbonílicos y relacionados). La nomenclatura utilizada en este tipo de reacción es la siguiente: el nucleófilo es denominado donador de Michael (**1**), el electrófilo es el aceptor de Michael (**2**) y el producto de la reacción es el aducto de Michael (**3**) (**Esquema 27**). Tradicionalmente esta reacción ha sido catalizada por bases como hidróxidos o alcóxidos de metales alcalinos, aunque las condiciones básicas pueden dar lugar a subproductos de la reacción no deseados. La catálisis mediante metales de transición o lantánidos en condiciones neutras es una alternativa importante al uso de bases.

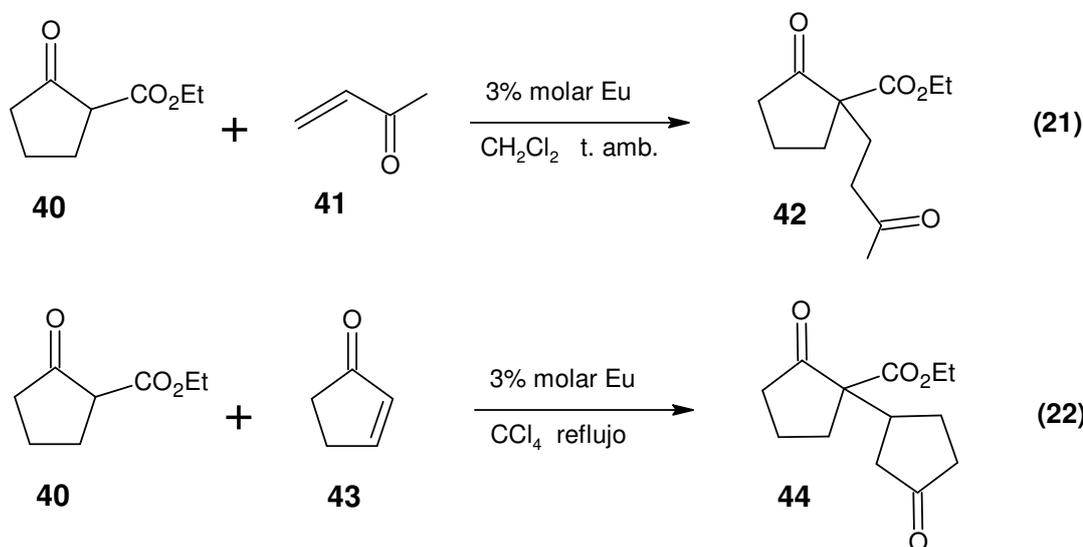


Z_1 y Z_2 = CHO, COR, COOR, CONR₂, CN, NO₂, SOR, SO₂R, etc.

Esquema 27. Reacción de adición de Michael.

La aplicación del material nanocompuesto con Eu como catalizador de reacciones de adición de Michael fue realizada por la Dr. Sandra Martínez. Como se ha comentado anteriormente, el lote del material nanocompuesto con Eu utilizado como catalizador fue el **lote n° 1 (Gel-Eu(OTf)₃ (1), Orgánico-Eu(OTf)₃ (1) y Carbono-Eu(OTf)₃ (1))**.

El material nanocompuesto con Eu se ensayó como catalizador en las reacciones de adición de Michael entre la 2-etoxicarbonilciclopentanona (**40**) y la metilvinil cetona (**41**) o la 2-ciclopentenona (**43**) (**Esquema 28**).



Esquema 28. Reacciones de adición de Michael ensayadas.

Las reacciones que se indican en el **Esquema 28** se llevaron a cabo utilizando un 3% molar de Eu respecto el reactivo limitante (2-etoxicarbonilciclopentanona (**40**)). La reacción **21** se llevó a cabo a temperatura ambiente y utilizando el diclorometano (CH_2Cl_2) como disolvente y la reacción **22** se realizó a reflujo de tetracloruro de carbono (CCl_4). A diferencia de los ensayos catalíticos anteriores con diferentes reacciones orgánicas, en este caso se utilizó como catalizador el gel orgánico **Gel-Eu(OTf)₃**, el cual corresponde al material sin haber evacuado el disolvente, es decir, obtenido directamente después de la impregnación con la sal de europio y de los lavados con acetona. Para calcular la cantidad de gel necesaria para tener un 3% molar de Eu, se pesó un trozo de gel húmedo, se dejó secar por evaporación todo el disolvente (acetona) y se volvió a pesar. Se calculó el % de peso perdido (disolvente evaporado) y así se calculó la cantidad de gel húmedo que se necesitaba para tener un 3% molar. Para llevar a cabo las reacciones **21** y **22** fue necesario previamente realizar un intercambio de manera progresiva del disolvente acetona del gel, por diclorometano y tetracloruro de carbono, respectivamente. En la **Tabla 30** se

muestran los resultados obtenidos de los ensayos realizados con las reacciones **21** y **22**.

Tabla 30. Ensayos de las reacciones **21** y **22** de adición de Michael (**Esquema 28**), utilizando como catalizadores el material nanocompuesto con Eu del lote nº **1** (**Gel-Eu(OTf)₃ (1)**, **Orgánico-Eu(OTf)₃ (1)** y **Carbono-Eu(OTf)₃ (1)**).

Catalizador	Olefina	Tiempo (horas) ^b	Producto final	Rendimiento (%)	Leaching Eu (%)
Gel-Eu(OTf)₃ (1)	41	4.5/4.5/5/5/6	42	100/99/95/90/90	0.08
Orgánico-Eu(OTf)₃ (1)	41	8	42	c	-
Carbono-Eu(OTf)₃ (1)	41	> 24	42	No funciona	-
Gel-Eu(OTf)₃ (1)	43	9/10/12/12	44	88/99/98/97	-

^aLa reacción **21** y **22** se realizaron en una escala de 7.7 mmol en 15 ml de diclorometano a temperatura ambiente (reacción **21**) o tetracloruro de carbono a reflujo (reacción **22**), utilizando un 3% molar de Eu, 1 equivalente de 2-etoxicarbonilciclopentanona (**40**) y 2.94 equivalentes de olefina. ^bTiempo que tarda cada ciclo catalítico en completarse. ^cConversión cercana al 100% calculada por ¹H-RMN.

Según los resultados indicados en la **Tabla 30**, podemos observar como el material que funciona mejor como catalizador es el **Gel-Eu(OTf)₃ (1)**, pudiéndolo reutilizar durante 5 ciclos con la metilvinil cetona (**41**) y 4 ciclos con la 2-ciclopentenona (**43**), sin prácticamente pérdida de actividad y obteniendo buenos rendimientos en ambos casos. El análisis del crudo de la reacción **21** del primer ensayo dio lugar a un *leaching* de Eu de tan sólo un **0.08%** en peso del total del Eu que contenía el **Gel-Eu(OTf)₃ (1)**. Utilizando el aerogel **Orgánico-Eu(OTf)₃ (1)** como catalizador podemos observar una disminución de la actividad catalítica respecto a la observada para el **Gel-Eu(OTf)₃ (1)** y, utilizando el aerogel **Carbono-Eu(OTf)₃ (1)** no se observó evolución de la reacción después de 24 horas desde el inicio de la reacción. Basándonos en los resultados de análisis elemental del material nanocompuesto con Eu (*ap.* 3.2.2.5), podemos observar como la proporción entre S/Eu disminuye muy acusadamente al pasar de aerogel orgánico a aerogel de carbono. Dicha disminución seguramente es debida a la formación de óxidos de europio durante el proceso de pirólisis (descritos

en el apartado 3.2.2.3), los cuales podrían ser los causantes de la inactividad catalítica de los aerogeles **Carbono-Eu(OTf)₃ (1)** como catalizadores, ya que las reacciones de adición de Michael son catalizadas por ácidos de Lewis como los triflatos o cloruros de lantánidos, mientras que el correspondiente óxido es inerte.

Los resultados referentes de síntesis, caracterización y aplicación del material nanocompuesto con Eu como catalizadores de reacciones de adición de Michael dieron lugar a la publicación:

Europium-Containing Organic Gels and Organic and Carbon Aerogels. Preparation and Initial Applications in Catalysis.

Sandra Martínez, Laura Martín, Elies Molins, Marcial Moreno-Mañas, Anna Roig y Adelina Vallribera.

Monatshefte für Chemie, **2006**, 137, 627.

4. CONCLUSIONES

1. Se han sintetizado aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas de Pd, Ni o Eu como catalizadores recuperables. Se han sintetizado aerogeles de Ni a partir de dos sales diferentes ($\text{Ni}(\text{OAc})_2$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$).
2. Se ha realizado la caracterización de los geles, aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas de Pd o Eu y aerogeles de carbono con nanopartículas de Ni, como catalizadores recuperables, mediante las técnicas habituales para la caracterización de aerogeles: medidas de densidad, medidas de área superficial, PXR, TEM, difracción de electrones (ED), EDX y análisis elemental. También se han caracterizado geles, aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono sin nanocomponer con metal para comparar los resultados con los del material con Pd. Los resultados de caracterización más destacables son:
 - 2.1. En general, los aerogeles de carbono con nanopartículas de Pd, Eu o Ni poseen valores pequeños de densidad ($0.8-0.4 \text{ g cm}^{-3}$), elevada área superficial ($400-600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y un contenido de metal elevado.
 - 2.2. Comparando el material con **Pd** con el material sin nanocomponer, se deduce que los geles orgánicos con nanopartículas de Pd son más resistentes a las tensiones producidas durante el secado en condiciones supercríticas que los geles sin Pd. Parece ser que las nanopartículas de Pd refuerzan mecánicamente la estructura del gel, disminuyendo la pérdida de porosidad durante el secado supercrítico, obteniendo aerogeles orgánicos nanocompuestos con Pd con menor densidad y mayor área superficial que los que no contienen Pd.
 - 2.3. Se han obtenido nanopartículas de Pd(0) en el aerogel de carbono, en el aerogel orgánico y se tienen evidencias de su presencia en el gel orgánico, sin la utilización de ningún proceso de reducción. Se han propuesto

posibles agentes reductores para la reducción de Pd²⁺ a Pd(0) en el gel y aerogel orgánico (anión acetato, formaldehído o grupo carboxilato del 2,4-dihidroxibenzoato y fenoles que forman la matriz del gel). El Pd contenido en un aerogel de carbono continúa en estado metálico al cabo de un año.

- 2.4. Se comparan los resultados de caracterización de un aerogel de carbono (secado del gel en condiciones supercríticas) con un xerogel de carbono (secado del gel por evaporación del disolvente), ambos con Pd. El xerogel posee un valor de área superficial muy inferior a la del aerogel, lo que significa que la estructura porosa del xerogel está más colapsada. En el xerogel también se observa un aumento en el tamaño medio de las nanopartículas de Pd y presencia de agregados de partículas, probablemente consecuencia de la disminución de porosidad.
- 2.5. Los aerogeles de carbono con **Ni** poseen nanopartículas de Ni(0) mayoritariamente, con una pequeña cantidad de NiO. Respecto a la utilización de dos sales diferentes (Ni(OAc)₂ y Ni(NO₃)₂) para la síntesis de aerogeles con Ni con la finalidad de conseguir menor presencia de NiO, cabe destacar que con la sal de acetato se consigue una menor oxidación del Ni(0) que con la sal de nitrato. El Ni contenido en aerogeles de carbono sintetizados a partir de las dos sales (Ni(OAc)₂ y Ni(NO₃)₂) continúa en estado metálico al cabo de un año, sin haber aumentado la proporción de NiO observada al inicio del experimento. Los aerogeles de carbono con Ni presentan una mayor grafitización de la matriz que los aerogeles con Pd, observándose en algunos lotes la presencia de “nano-cintas” de grafito, algunas de las cuales envolvían a las nanopartículas metálicas. El xerogel de carbono con Ni presenta una menor área superficial, más agregados de partículas y mayor cantidad de NiO, que en los aerogeles de carbono con Ni.
- 2.6. La caracterización del gel, aerogel orgánico y aerogel de carbono con **Eu** proporciona como resultados una mayor área superficial de los aerogeles

de carbono respecto los aerogeles orgánicos, coincidiendo con el resultado esperado a causa de la presencia de microporos en la estructura del aerogel de carbono y a la eliminación de grupos orgánicos durante la pirólisis los cuales darían lugar a “huecos” en su estructura, dos factores que producen un aumento del área superficial. Durante el proceso de pirólisis se produce una transformación del $\text{Eu}(\text{OTf})_3$ (sal utilizada para impregnar el gel orgánico) en una mezcla de tres fases mixtas de óxidos, sulfuros y fluoruros (lote nº 1: $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, EuOF y $\text{Eu}_6\text{O}_5\text{F}_8$, y lote nº 2: $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, EuOF y $\text{Eu}_{20}\text{O}_{13}\text{F}_{34}$) contenidos en la matriz del aerogel de carbono. Dichas fases cristalinas contienen S y F, elementos que sólo pueden ser aportados a la matriz por el grupo triflato, lo que da lugar a pensar que el grupo triflato habría quedado unido al Eu^{3+} de la matriz del gel y del aerogel orgánico después de haber realizado los lavados correspondientes al gel orgánico y su secado en condiciones supercríticas. Las imágenes de TEM muestran que en los tres tipos de material se pueden diferenciar partículas. Se observa un aumento en el tamaño de las partículas, un mejor contraste entre las partículas y la matriz, pero también más tendencia a agregarse, al pasar de gel a aerogel orgánico y de aerogel orgánico a aerogel de carbono.

3. Los aerogeles orgánicos y de carbono con **Pd** se han probado como catalizadores en reacciones de **Mizoroki-Heck** con diferentes olefinas, mostrando una buena actividad catalítica (ensayos realizados por la Dr. Sandra Martínez). El aerogel orgánico (tamaño medio de partícula de Pd(0) inferior) presenta una actividad catalítica mayor que el aerogel de carbono pero la reutilización de este último es más favorable (matriz más inerte) (5 ciclos el aerogel de carbono sin pérdida de actividad y 3 ciclos el aerogel orgánico con disminución de la actividad a partir de 2º ciclo, en la reacción entre el yodobenceno y el acrilato de etilo). Se comprueba que la catálisis tiene lugar en fase homogénea, es decir, mediante el *leaching* de Pd (*hot test*). Los aerogeles de carbono se han probado como catalizadores en reacciones de Mizoroki-Heck con diferentes yoduros de arilo, mostrando buena actividad catalítica. Los resultados fueron los esperados según la reactividad de cada

yoduro de arilo. Por otro lado, se ha ensayado el xerogel de carbono con Pd como catalizador, comprobando que la reacción entre el yodobenceno y el acrilato de etilo no avanza pasadas 47 horas. Esto significa que el hecho de utilizar un material de elevada área superficial como el aerogel, en vez de utilizar un xerogel, sí que es determinante en los resultados catalíticos. Los aerogeles de carbono con Ni se han mostrado inertes como catalizadores en reacciones de Mizoroki-Heck.

4. Los aerogeles de carbono con Pd o Ni se han probado como catalizadores de reacciones de **Suzuki-Miyaura** utilizando como **único disolvente el agua**. Se ha observado como los aerogeles de carbono con Ni presentan una actividad catalítica ligeramente superior a la de los aerogeles de carbono con Pd. Estos resultados son muy importantes a nivel de una posible industrialización del proceso ya que se suman dos factores: a) el coste inferior del Ni respecto al del Pd y b) la eliminación de disolventes orgánicos. Se comprueba que la catálisis, tanto con Pd como con Ni, tiene lugar en fase homogénea, es decir, mediante el *leaching* del metal (*hot test*). Ambos materiales se han reutilizado durante 6 ciclos sin prácticamente pérdida de actividad, en la reacción entre el ácido 4-yodobenzoico y el ácido fenilborónico. En este caso también se ha observado que la actividad catalítica del aerogel con Ni es ligeramente superior a la del aerogel con Pd. Se ha realizado la caracterización de los aerogeles con Pd o Ni después de su reutilización durante 6 ciclos. Los resultados de PXRD muestran prácticamente el mismo difractograma que antes de ser reutilizado. En el caso de los aerogeles con Pd o con Ni, el tamaño medio de partícula metálica antes y después de la reutilización es muy similar (aerogel con Pd nuevo: 21 ± 10 nm y aerogel con Pd reutilizado: 19 ± 8 nm; aerogel con Ni nuevo: 51 ± 26 nm y aerogel con Ni reutilizado: 56 ± 35 nm). Se ha analizado el contenido de Ni y de Pd en los aerogeles después de su reutilización. La cantidad de Ni no ha variado, es decir, que todo el Ni que se disuelve en la solución por *leaching* vuelve al aerogel al final de la reacción. En cambio, la cantidad de Pd sí varía, dando lugar a la pérdida de Pd a lo largo de su reutilización (2.7% Pd perdido/ciclo). Se ha observado como la actividad catalítica de los aerogeles

de carbono con Ni depende del grado de grafitización, el cual provoca la disminución de la actividad del catalizador. Por otro lado, se han ensayado los xerogeles de carbono con Pd o con Ni como catalizadores, comprobando que la reacción entre el ácido 4-yodobenzoico y el ácido fenilborónico avanza más lentamente que las reacciones realizadas con aerogeles. Esto significa que el hecho de utilizar un aerogel (elevada área superficial) sí que es determinante en los resultados catalíticos.

5. Se ha realizado la aplicación de los aerogeles de carbono con **Pd** como catalizadores de reacciones de **hidroxicarbonilación de yoduros de arilo** (ensayos realizados por el grupo del Prof. Sandro Cacchi). Los aerogeles han mostrado buena actividad catalítica y se han obtenido los ácidos carboxílicos correspondientes con buenos rendimientos. Con el *p*-yodotolueno el aerogel se ha reutilizado durante **12 ciclos** y con el etil *p*-yodobenzoato se ha reutilizado durante **10 ciclos**, en ambos casos sin pérdida significativa de actividad.
6. Los aerogeles de carbono con **Pd** también se han probado como catalizadores de reacciones de **Sonogashira** (ensayos realizados por el grupo del Prof. Sandro Cacchi), mostrando buena actividad catalítica y obteniendo los productos de acoplamiento cruzado con muy buenos rendimientos. Se ha conseguido reutilizar el catalizador durante 15 ciclos utilizando el 3-yodoanisol como yoduro de arilo y el hept-1-ino como alquino terminal.
7. Los geles, aerogeles orgánicos y aerogeles de carbono con **Eu** se han probado como catalizadores en reacciones de **adición de Michael** (ensayos realizados por la Dr. Sandra Martínez). Los geles orgánicos han sido los que han mostrado mejor actividad catalítica en las reacciones de la 2-etoxicarbonilciclopentanona y la metil vinil cetona o la ciclopentenona, siendo posible su recuperación y reutilización (5 ciclos con la metilvinil cetona y 4 ciclos con la 2-ciclopentenona) sin prácticamente pérdida de actividad y obteniendo buenos rendimientos en ambos casos. Con el aerogel orgánico se

ha observado una disminución de la actividad catalítica respecto a la observada con el gel orgánico en la reacción con la metil vinil cetona. El aerogel de carbono no ha mostrado actividad en esta última reacción y esto puede ser debido a la formación de óxidos de europio durante el proceso de pirólisis en la matriz del aerogel, los cuales son inertes en este tipo de reacciones.

5. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

5.1. Técnicas experimentales y consideraciones generales

Medidas de densidad

La densidad de los aerogeles se calcula midiendo las dimensiones y la masa de cada muestra monolítica de aerogel. La densidad del esqueleto gel (es decir sin considerar el disolvente) ha sido calculada midiendo las dimensiones del molde utilizado (forma cilíndrica) y para el valor de la masa se ha supuesto que en el proceso de secado del gel en condiciones supercríticas no hay variación de la masa, y por tanto se ha utilizado la masa del aerogel orgánico correspondiente.

Medidas de área superficial

Las medidas de área superficial y volumen de poros se han determinado mediante los métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) y BJH (Barreto-Joyner-Halenda), utilizando un analizador de área superficial ASAP-2000 (Micrometrics Instruments Corp.). Antes de cada medida, las muestras en forma de monolito, de aproximadamente 0.03 g, se calientan hasta 110 °C para los aerogeles orgánicos y hasta 130 °C para los aerogeles de carbono, bajo atmosfera de vacío, durante al menos 22 h, para eliminar todas las especies absorbidas.

Difracción de Rayos X en polvo (PXRD)

La difracción de Rayos X en polvo se ha realizado en el *Laboratorio de Cristalografía y Rayos X del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)*, con un difractómetro de Rayos X de polvo Siemens D5000 utilizando una radiación incidente de $\text{CuK}\alpha$. Las condiciones de análisis utilizadas fueron: rango $2\theta = 4 - 100^\circ$; paso = 0.1° y tiempo por paso = 15 s.

Los valores teóricos de d_{hkl} de los diferentes metales utilizados se han obtenido de la base de datos *Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS)* del

International Center for Diffraction Data (ICDD), utilizando el programa *PDF-4 + 2009 RDB*.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión y la Difracción de Electrones (ED) se han realizado en el *Servei de Microscòpia* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* con un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 operando a 200 kV. El microscopio está equipado con un sistema de análisis químico de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), el cual se utilizó para confirmar la presencia del metal que había sido nanocompuesto en el aerogel y también determinar si contenía impurezas de otros metales. Las muestras se pulverizaban, dispersaban en etanol y se colocaban bajo sonicación durante unos minutos. A continuación se depositaba una gota de esta suspensión sobre una rejilla de microscopía de cobre recubierta de un film de carbono de 4-6 nm, y se dejaba evaporar lentamente.

Para medir el diámetro de las nanopartículas metálicas se ha utilizado el programa *ImageJ* para Windows. Los datos obtenidos se expresan en forma de histograma utilizando el programa *OriginPro 8.1* para Windows.

Análisis elemental

Los análisis elementales de Pd de los lotes nº 1 y 2 se realizaron en los *Serveis Científicotècnics* de la *Universitat de Barcelona* con la técnica de plasma de inducción acoplado (ICP), en un aparato Perkin-Elmer modelo Optima 3200 RL. Los análisis elementales del resto de lotes de Pd (lotes nº 11, 13 y 14) y todos los lotes de Ni se han realizado en el *Servei d'Anàlisi Química* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* con la técnica de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), en un aparato Perkin-Elmer modelo Optima 4300 DV. Los análisis elementales de Eu se han realizado en los *Serveis Científicotècnics* de la *Universitat de Barcelona* con la técnica de plasma de inducción acoplado con espectrometría de masas (ICP-MS), en un aparato Perkin-Elmer modelo ELAN 6000.

Cromatografía de Gases (CG)

Los análisis por cromatografía de gases primeramente se realizaron en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 Serie II Plus acoplado a un integrador Hewlett-Packard 3396 Serie II, con una columna TRB-5 (15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Posteriormente se ha utilizado un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A, equipado con una columna Agilent HP-5 (15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se han registrado en el *Servei de Ressonància Magnètica Nuclear* de la *Universitat Autònoma de Barcelona*, con un espectrómetro Bruker AC250 (250 MHz para ^1H -RMN y 62.5 MHz para ^{13}C -RMN).

Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo se han realizado en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer HART, con un accesorio ZeSe *flat plate* de 60°.

Punto de fusión

Los puntos de fusión se han determinado en un bloque Kofler de la marca Reichert y no han sido corregidos.

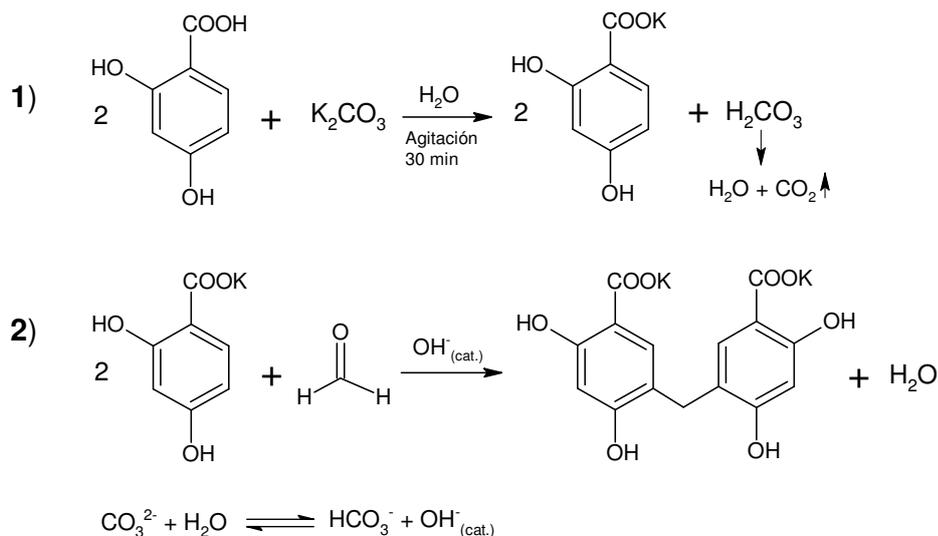
Otros

Todos los disolventes y reactivos comerciales se han utilizado directamente sin más purificación.

5.2. Preparación y caracterización de los aerogeles de carbono con paladio, níquel o europio y del material sin nanocomponer

5.2.1. Preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd, Ni o Eu

En un vaso de precipitados provisto de agitación magnética y en presencia de aire, se adicionan 100 ml de agua destilada y 2.9 g (18.8 mmol) de ácido 2,4-dihidroxibenzoico. Se observa como no se disuelve. A continuación se adicionan 1.3 g (9.4 mmol) de K_2CO_3 . Se mantiene la agitación durante 30 min. Inicialmente se forma una espuma a causa del desprendimiento de CO_2 y después, poco a poco el ácido se va disolviendo gracias a que se va neutralizando (**Esquema 29**, reacción (1)), formándose una solución de color marrón claro. Pasados los 30 min, el ácido ya está del todo neutralizado, teniendo un pH entre 5-6. Se adiciona formaldehído al 37% (3.0 g, 37 mmol), seguido del catalizador K_2CO_3 (26 mg, 0.19 mmol). La solución se deposita en tubos de vidrio con fondo plano, $\phi = 16$ mm y con tapón de rosca, los cuales permiten un cierre hermético. Los tubos con solución gelificante se mantienen 24 h a temperatura ambiente y 96 h a 70 °C. Pasado este tiempo, se obtienen geles orgánicos de color granate. Las reacciones de condensación que han tenido lugar para la formación de los geles orgánicos se basan en la reacción (2) del **Esquema 29**.



Esquema 29. 1) Reacción de formación del 2,4-dihidroxibenzoato de potasio (neutralización del ácido 2,4-dihidroxibenzoico; 2) reacción de condensación entre el 2,4-dihidroxibenzoato de potasio y el formaldehído.

Los geles formados se extraen de los tubos de vidrio y se sumergen en H_2O . A continuación, los geles son lavados (4 lavados, 2 lavados/día) con H_2O (caso sal de Ni, lavados 100% H_2O) o con acetona (caso sal de Pd o Eu, lavados (H_2O :acetona): 1º lavado 75:25, 2º lavado 50:50, 3º lavado 25:75 y 4º lavado 0:100), en función del disolvente que se utilice en la impregnación metálica posterior. Una vez finalizados los lavados, los geles se impregnan con una solución de **0.1 M Pd(OAc)₂ en acetona** para introducir el **Pd**, con soluciones **0.1M Ni(NO₃)₂ o Ni(OAc)₂ en H₂O** para introducir el **Ni** o una solución de **0.1 M Eu(OTf)₃ en acetona** para introducir el **Eu**, durante 24 h, repitiendo el proceso 3 veces y utilizando solución nueva cada vez. Los geles impregnados con Pd o Eu son lavados con acetona (un total de 11 lavados), pero en el caso del Ni, al haber hecho las impregnaciones con H_2O , los 4 primeros lavados se realizan intercambiando progresivamente el agua por acetona (lavados (H_2O :acetona): 1º lavado 75:25, 2º lavado 50:50, 3º lavado 25:75 y 4º lavado 0:100) (**obtención del gel orgánico nanocompuesto con Pd, Ni o Eu**). A continuación, los geles impregnados son secados en condiciones supercríticas del CO_2 (**obtención del**

aerogel orgánico nanocompuesto con Pd, Ni o Eu). Según el lote sintetizado, las condiciones del secado supercrítico han sido:

Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2) y Orgánico-Eu(OTf)₃ (1 y 2): 1) **intercambio** acetona-CO_{2(líq)} durante 2 h con la bomba que permite la entrada de CO₂ al sistema encendida (t. amb., P = 100 bar) y 2) **secado** con CO₂ supercrítico durante 1 h con la bomba apagada y todo el sistema cerrado (T = 45 °C y P = 120 bar).

Orgánico-Pd(OAc)₂ (11): **intercambio** acetona-CO₂ + **secado** en una sola etapa (bomba encendida durante todo el proceso), t CO_{2(líq)} = 15 min (t. amb. y P = 100 bar) y t CO_{2(sc)} = 2.75 h (T = 45 °C y P = 100 bar).

Orgánico-Pd(OAc)₂ (13 y 14), Orgánico-Ni(OAc)₂ (1 y 2) y Orgánico-Ni(NO₃)₂ (1 y 2): 1) **intercambio** acetona-CO₂ con la bomba encendida: t CO_{2(líq)} = 2 h (t. amb. y P = 100 bar) y t CO_{2(sc)} = 1 h (T = 45 °C y P = 100 bar), y 2) **secado** con CO₂ supercrítico durante 1 h con la bomba apagada y todo el sistema cerrado (T = 45 °C y P = 120 bar).

Finalmente, los aerogeles orgánicos son pirolizados a 1050 °C bajo atmosfera de N₂, utilizando hornos tubulares con tubos de alúmina. Primero se hace pasar un flujo de N₂ durante 1.5 h a t. amb. para eliminar todo el O₂ existente y a continuación se utilizan dos rampas de temperatura para alcanzar los 1050 °C: 25 °C ^{200 °C/h} → 250 °C (2 h) ^{200 °C/h} → 1050 °C (3 h). Así, se obtienen **aerogeles de carbono** de color negro **nanocompuestos con Pd, Ni o Eu** como catalizadores.

5.2.2. Preparación de aerogeles de carbono sin nanocomponer

Se sigue el mismo procedimiento que en el *apartado 5.2.1.*, pero en este caso sin realizar la etapa de impregnación con la sal metálica correspondiente.

5.2.3. Caracterización del material nanocompuesto con Pd, Ni o Eu y del material sin nancomponer (s. n.)

Gel-Pd(OAc)₂ (1):

Densidad (sin considerar el disolvente): $0.06 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Fase en PXRD:** Amorfo. **TEM:** nanopartículas metálicas de 3 a 5 nm. **ED:** fcc-Pd(0).

Orgánico-Pd(OAc)₂ (1):

Densidad: $0.27 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $464 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $2.09 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $-0.01 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $170 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** Amorfo. **TEM:** nanopartículas metálicas de 6 ± 2 nm. **ED:** fcc-Pd(0).

Carbono-Pd(OAc)₂ (1):

Densidad: $0.90 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $422 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.90 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.07 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $65 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de 19 ± 8 nm. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $35.3 \pm 0.4 \text{ \%Pd}$ en peso.

Gel-(s. n.) (1):

Densidad (sin considerar el disolvente): $0.04 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Fase en PXRD:** Amorfo.

Orgánico-(s. n.) (1):

Densidad: $0.44 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $271 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.04 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $-0.01 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $154 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** Amorfo. **ED:** Amorfo.

Carbono-(s. n.) (1):

Área superficial (BET): $313 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.87 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.05 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $83 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** Amorfo, pero se observan dos bandas centradas en $2\theta = 24^\circ$ y 44° , muy similares a los picos de difracción del grafito ($2\theta = 26^\circ$ y 45°).

Gel-Pd(OAc)₂ (2):

Densidad (sin considerar el disolvente): $0.05 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Fase en PXRD:** Amorfo.

Orgánico-Pd(OAc)₂ (2):

Densidad: $0.27 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $386 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.44 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $-0.01 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $129 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** Amorfo. **TEM:** nanopartículas metálicas de $6 \pm 2 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $21 \pm 2 \text{ \%Pd}$ en peso.

Carbono-Pd(OAc)₂ (2):

Área superficial (BET): $431 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.98 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.05 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $87 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0).

Carbono-Pd(OAc)₂ (11):

Densidad: $0.79 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $373 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.12 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.11 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $23 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de $23 \pm 19 \text{ nm}$ y agregados. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $53 \pm 2 \text{ \%Pd}$ en peso.

Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11):

Área superficial (BET): $139 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.05 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.02 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $25 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de $35 \pm 24 \text{ nm}$ y agregados. **Análisis elemental:** $53 \pm 2 \text{ \%Pd}$ en peso.

Carbono-Pd(OAc)₂ (13):

Densidad: $0.63 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $420 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.93 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.07 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $96 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de $21 \pm 10 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $46 \pm 1 \text{ \%Pd}$ en peso.

Carbono-Pd(OAc)₂ (14):

Densidad: $0.58 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $459 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.26 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.06 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $7 \pm 1 \text{ nm}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de $17 \pm 7 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $36 \pm 2 \text{ \%Pd}$ en peso.

Carbono-Ni(NO₃)₂ (1):

Densidad: $0.40 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $673 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.52 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.12 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $68 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Ni(0), fcc-NiO. **TEM:** nanopartículas metálicas de $51 \pm 26 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Ni(0), fcc-NiO y grafito. **Análisis elemental:** $12.5 \pm 0.4 \text{ \%Ni}$ en peso.

Carbono-Ni(NO₃)₂ (2):

Densidad: $0.43 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $613 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.24 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.10 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $85 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Ni(0), fcc-NiO y grafito. **TEM:** nanopartículas metálicas de $51 \pm 37 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Ni(0), fcc-NiO y grafito. **Análisis elemental:** $6.7 \pm 0.1 \text{ \%Ni}$ en peso.

Carbono-Ni(OAc)₂ (1):

Densidad: $0.37 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $607 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.49 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.08 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $101 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Ni(0), fcc-NiO. **TEM:** nanopartículas metálicas de $33 \pm 19 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Ni(0). **Análisis elemental:** $22 \pm 1 \%$ Ni en peso.

Carbono-Ni(OAc)₂ (2):

Densidad: $0.37 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $551 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.51 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.08 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $111 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Ni(0), fcc-NiO y grafito. **TEM:** nanopartículas metálicas de $56 \pm 37 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Ni(0) y grafito. **Análisis elemental:** $9.6 \pm 2.2 \%$ Ni en peso.

Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3):

Área superficial (BET): $60 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.23 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $-0.01 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $21 \pm 1 \text{ nm}$. **Fase en PXRD:** fcc-Ni(0), fcc-NiO y grafito. **TEM:** nanopartículas metálicas de $49 \pm 20 \text{ nm}$ y agregados. **ED:** fcc-Ni(0) y grafito. **Análisis elemental:** $9.2 \pm 0.1 \%$ Ni en peso.

Gel-Eu(OTf)₃ (1):

Densidad (sin considerar el disolvente): $0.04 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Fase en PXRD:** Amorfo. **TEM:** nanopartículas de diferentes diámetros. **ED:** no se observa difracción. **Análisis elemental:** 12.0% Eu, 39.5% C, 3.5% H y 2.4% S.

Orgánico-Eu(OTf)₃ (1):

Densidad: $0.34 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $308 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.29 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $-0.02 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $150 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** amorfo. **TEM:** agregados y partículas. **ED:** no se observa difracción. **Análisis elemental:** 13.7% Eu, 40.5% C, 3.5% H y 2.4% S.

Carbono-Eu(OTf)₃ (1):

Densidad: $0.50 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $497 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.17 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.08 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $99 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, EuOF y $\text{Eu}_6\text{O}_5\text{F}_8$. **TEM:** agregados y partículas. **ED:** no se observa difracción. **Análisis elemental:** 27.3% Eu, 56.0% C, 0.4% H y 1.3% S.

Gel-Eu(OTf)₃ (2):

Densidad (sin considerar el disolvente): $0.04 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Fase en PXRD:** amorfo. **TEM:** nanopartículas de diferentes diámetros. **ED:** no se observa difracción.

Orgánico-Eu(OTf)₃ (2):

Densidad: $0.43 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $306 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.26 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $-0.01 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $159 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** Amorfo. **TEM:** agregados y partículas. **ED:** no se observa difracción.

Carbono-Eu(OTf)₃ (2):

Densidad: $0.53 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $551 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.18 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.11 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $66 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$, EuOF y $\text{Eu}_{20}\text{O}_{13}\text{F}_{34}$. **TEM:** agregados y partículas. **ED:** no se observa difracción.

5.2.4. Caracterización de los aerogeles Carbono-Pd(OAc)₂ (13) y Carbono-Ni(NO₃)₂ (1) después de ser reutilizados como catalizadores durante 6 ciclos en la reacción de Suzuki-Miyaura (estudios de reciclabilidad, Tabla 18, *ap.* 3.1.3.2)

Carbono-Pd(OAc)₂ (13):

Fase en PXRD: fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de $19 \pm 8 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $30 \pm 2 \text{ \%Pd}$ en peso.

Carbono-Ni(NO₃)₂ (1):

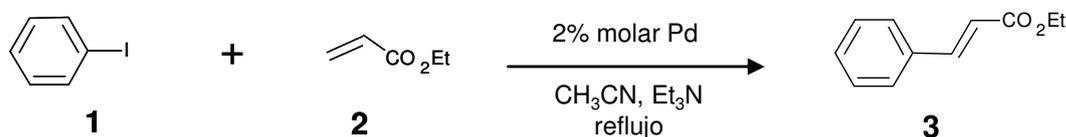
Fase en PXRD: fcc-Ni(0), fcc-NiO. **TEM:** nanopartículas metálicas de 56 ± 35 nm. **ED:** fcc-Ni(0). **Análisis elemental:** 11 ± 2 %Ni en peso.

5.3. Ensayos catalíticos

En todos los ensayos catalíticos, los aerogeles de carbono con Pd o Ni se sumergen 24 horas antes de la catálisis en el disolvente escogido para la reacción (CH₃CN en las reacciones de Mizoroki-Heck y H₂O en las reacciones de Suzuki-Miyaura) y, posterior a su uso, se sumergen de nuevo y se guardan en disolvente nuevo.

5.3.1. Reacción de Mizoroki-Heck

5.3.1.1. Obtención del *trans*-cinamato de etilo



5.3.1.1.1. Aerogel de carbono con Pd como catalizador

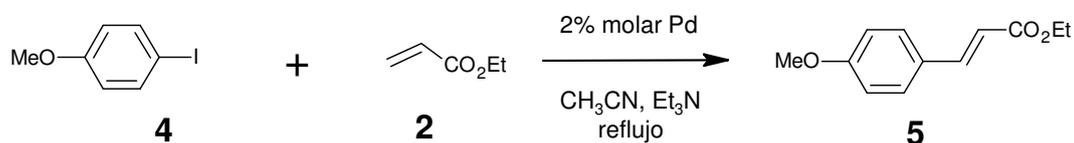
En un balón de tres bocas, de 100 ml y provisto de agitación mecánica, el yodobenceno (1) (0.7 ml, 6 mmol), el acrilato de etilo (2) (2 ml, 18 mmol), y la trietilamina (1.7 ml, 12 mmol) se disuelven en 25 ml de acetonitrilo. A continuación, se añade el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** como catalizador (2% molar Pd respecto el reactivo limitante, el yodobenceno (1)), habiéndose cortado previamente en trozos pequeños, y la reacción se lleva a cabo a reflujo del disolvente, bajo agitación mecánica y en presencia de aire. El seguimiento de la reacción se realiza por CG y la determinación de la conversión del producto final (3) respecto el reactivo limitante presente en el medio de reacción, se realiza por ¹H-RMN. Cuando la reacción ha

finalizado o se comprueba que ya no evoluciona más, se decanta el crudo de reacción y el aerogel se lava con acetonitrilo varias veces, evitando que se seque y asegurándonos que eliminamos los restos de crudo que puedan existir. Una vez el aerogel está limpio, éste se sumerge y se guarda en acetonitrilo nuevo. En 4 y 24 h, se obtienen conversiones de 0 y 100% del producto final **3** respectivamente. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 7.68 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 7.54-7.50 (m, 2H), 7.40-7.35 (m, 3H), 6.43 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 4.26 (c, $J = 7.17$ Hz, 2H), 1.33 (t, $J = 7.13$ Hz, 3H).¹⁴³

5.3.1.1.2. Xerogel de carbono con Pd como catalizador

Se sigue el mismo procedimiento que utilizando el aerogel de carbono con Pd (*ap.* 5.3.1.1.1) pero en este caso se utiliza el **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** como catalizador. Después de 47 horas no se obtiene producto final.

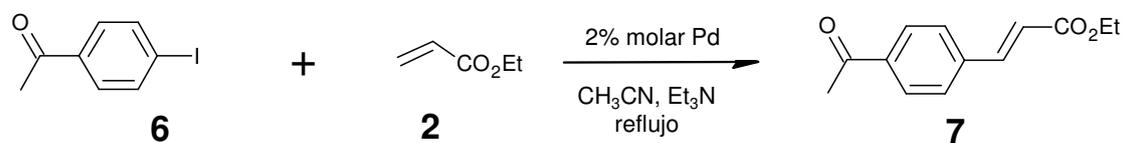
5.3.1.2. Obtención del *trans*-4-metoxicinamato de etilo. Aerogel de carbono con Pd como catalizador



Se sigue el mismo procedimiento que en el apartado 5.3.1.1.1, utilizando un aerogel del mismo lote como catalizador (**Carbono-Pd(OAc)₂ (14)**), pero en este caso el yoduro de arilo es el 4-yodoanisol (**4**) (1.40 g, 6 mmol). En 3, 5.5, 24 y 48 h se obtienen conversiones del 0, 23, 96 y 100% del producto final **5** respectivamente. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 7.64 (d, $J = 16$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 6.90 (d, 8.75 Hz, 2H), 6.30 (d, $J = 16$, 1H), 4.24 (c, $J = 7.08$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.32 (t, $J = 7.13$ Hz, 3H).¹⁴³

¹⁴³ Aggarwal, V. K.; Fulton, J. R.; Sheldon, C. G.; de Vicente, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6034.

5.3.1.3. Obtención del *trans*-4-acetilcinamato de etilo. Aerogel de carbono con Pd como catalizador



Se sigue el mismo procedimiento que en el apartado 5.3.1.1.1, utilizando un aerogel del mismo lote como catalizador (**Carbono-Pd(OAc)₂ (14)**), pero en este caso el yoduro de arilo es la 4-yodoacetofenona (**6**) (1.50 g, 6 mmol). En 3, 5.5 y 21 h se obtienen conversiones del 19, 76 y 100% del producto final **7** respectivamente. **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 7.96 (d, J = 8.50 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 16 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.25 Hz, 2H), 6.51 (d, J = 16 Hz, 1H), 4.28 (c, J = 7.17 Hz, 2H), 2.61 (s, 3H), 1.33 (t, J = 7.13 Hz, 3H).¹⁴⁴

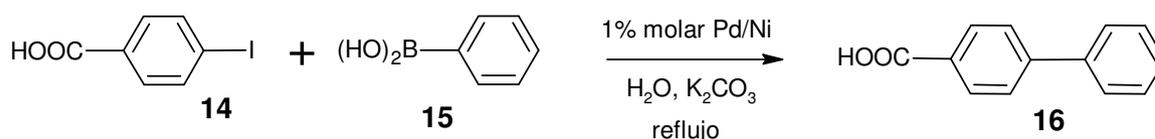
La descripción experimental de los ensayos catalíticos realizados por la Dr. Sandra Martínez (**Tabla 13, ap. 3.1.3.1**) se pueden encontrar en la referencia: Martínez, S.; Vallribera, A.; Cotet, C. L.; Popovici, M.; Martín, L.; Roig, A.; Moreno-Mañas, M.; Molins, E. *New J. Chem.* **2005**, 29, 1342.

¹⁴⁴ Aggarwal, V. K.; Fulton, J. R.; Sheldon, C. G.; de Vicente, J. J. *Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6034.

5.3.2. Reacción de Suzuki-Miyaura

5.3.2.1. Obtención del ácido bifenil-4-carboxílico

5.3.2.1.1. Ácido 4-yodobenzoico como yoduro de arilo



5.3.2.1.1.1. Aerogel de carbono con Pd como catalizador

En un balón de tres bocas, de 100 ml y provisto de agitación mecánica, el ácido 4-yodobenzoico (**14**) (2.48 g, 10 mmol), el ácido fenilborónico (**15**) (1.81 g, 15 mmol) y el carbonato de potasio (2.76 g, 20 mmol) se disuelven en 20 ml de agua destilada. A continuación, se añade el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂** (**13**) como catalizador (1% molar Pd respecto el reactivo limitante, el ácido 4-yodobenzoico (**14**)), habiéndose cortado previamente en trozos pequeños, y la reacción se lleva a cabo a reflujo del disolvente, bajo agitación mecánica y en presencia de aire durante 2 horas. El seguimiento de la reacción y la determinación de la conversión del producto final **16** respecto el reactivo limitante presente en el medio de reacción se realiza por ¹H-RMN. Una vez la reacción ha finalizado o se ha comprobado que ya no evoluciona más, se decanta el crudo de reacción y el aerogel se lava con agua varias veces, con acetato de etilo y de nuevo con agua, evitando que se seque, para finalmente guardarlo en agua nueva. En los casos en que se aísla el producto final **16**, el crudo y los primeros lavados con agua del catalizador se reúnen y se acidifican con HCl hasta pH = 1 para causar la precipitación del producto final. El sólido obtenido se filtra y se lava con agua, para así obtener 1.67 g de un sólido de color blanco correspondiente al producto final **16** (Rdt. 84%). **Fm**: C₁₃H₁₀O₂. **Mm**: 198.22 g mol⁻¹. **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm)**: 8.18 (d, J = 8.25 Hz, 2H), 7.70 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.25 Hz, 2H), 7.49 (t, J = 7.13 Hz, 2H), 7.42 (d, J = 7 Hz, 1H); **¹³C-RMN (DMSO-d₆, 62.5 MHz) δ (ppm)**: 167.2, 144.3, 139.1, 130.0, 129.7, 129.1, 128.3, 127.0, 126.8; **IR (ATR)**

ν (cm^{-1}): 2973 (arC-H st), 2540 (COO-H st), 1674 (C=O), 1607, 1421, 1316, 1285, 935, 862, 748. P.f. ($^{\circ}\text{C}$): 221-224 $^{\circ}\text{C}$.¹⁴⁵

5.3.2.1.1.2. Aerogel de carbono con Ni como catalizador

Se sigue el mismo procedimiento que utilizando el aerogel de carbono con Pd (ap. 5.3.2.1.1.1) pero en este caso se utiliza el **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** como catalizador (1% molar Ni respecto el reactivo limitante, el ácido 4-yodobenzoico (**14**)). Después de 2 horas se obtiene un rendimiento del 92% del producto final **16**. En las reacciones con Pd o Ni se utilizan agitadores mecánicos y balones diferentes para evitar posibles contaminaciones.

5.3.2.1.1.3. Sin catalizador

Se sigue el mismo procedimiento que utilizando el aerogel de carbono con Pd (ap. 5.3.2.1.1.1) pero en este caso **no se utiliza catalizador**. Después de 91 horas no se obtiene producto final.

5.3.2.1.1.4. Xerogel de carbono con Pd como catalizador

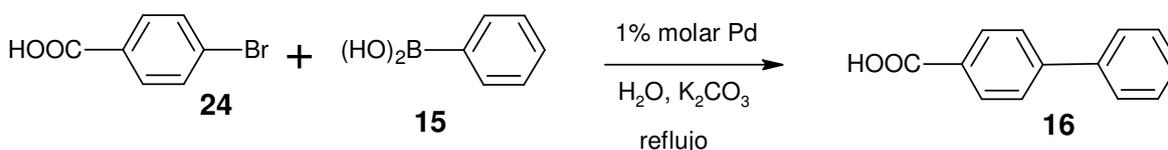
Se sigue el mismo procedimiento que utilizando el aerogel de carbono con Pd (ap. 5.3.2.1.1.1) pero en este caso se utiliza el **Xerogel-Carbono-Pd(OAc)₂ (11)** como catalizador. Después de 72 horas se obtiene una conversión por ¹H-RMN del 35% del producto final **16**.

5.3.2.1.1.5. Xerogel de carbono con Ni como catalizador

Se sigue el mismo procedimiento que utilizando el aerogel de carbono con Pd (ap. 5.3.2.1.1.1) pero en este caso se utiliza el **Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)** como catalizador (1% molar Ni respecto el reactivo limitante, el ácido 4-yodobenzoico (**14**)). Después de 72 horas se obtiene una conversión por ¹H-RMN del 13% del producto final **16**.

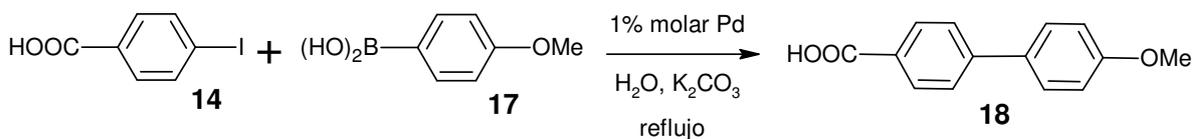
¹⁴⁵ Berini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 150.

5.3.2.1.2. Ácido 4-bromobenzoico como yoduro de arilo. Aerogel de carbono con Pd como catalizador



Se sigue el mismo procedimiento que en el apartado 5.3.2.1.1.1, utilizando un aerogel del mismo lote como catalizador (**Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**), pero en este caso se utiliza el ácido 4-bromobenzoico (2.01 g, 10 mmol) como yoduro de arilo. Después de 48 horas no se obtiene producto final.

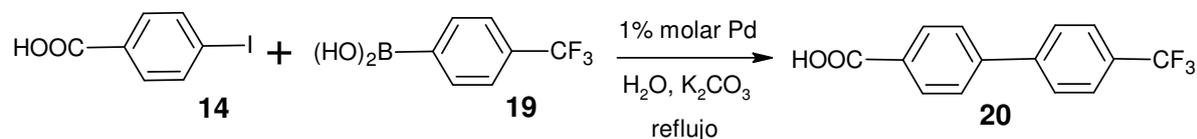
5.3.2.2. Obtención del ácido 4-metoxifenil-4-carboxílico. Aerogel de carbono con Pd como catalizador



Se sigue el mismo procedimiento que en el ap. 5.3.2.1.1, utilizando un aerogel del mismo lote como catalizador (**Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**), pero en este caso el ácido arilborónico es el ácido 4-metoxifenilborónico (**17**) (2.28 g, 15 mmol). Después de 1 hora de reacción se obtienen 2.02 g de un sólido de color blanco correspondiente al producto final **18** (Rdt. 89%). **Fm:** C₁₄H₁₂O₃. **Mm:** 229.22 g mol⁻¹. **¹H-RMN (DMSO-d₆, 250 MHz) δ (ppm):** 7.98 (d, J = 6.75 Hz, 2H), 7.77-7.67 (m, 4H), 7.06 (d, J = 9 Hz, 2H), 3.81 (s, 3H); **¹³C-RMN (DMSO-d₆, 62.5 MHz) δ (ppm):** 167.2, 159.6, 143.9, 131.2, 130.0, 128.8, 128.1, 126.1, 114.5, 55.2; **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 2955 (arC-H st), 2836 (C-H st del metoxi), 2547 (COO-H st), 1675 (C=O), 1600, 1429, 1312, 1289, [1247, 1195, 1182] (C-O-C st as), [1033, 1014] (C-O-C st sim), 932, 834, 772.¹⁴⁶

¹⁴⁶ Berini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 150.

5.3.2.3. Obtención del ácido 4-trifluorometilbifenil-4-carboxílico. Aerogel de carbono con Pd como catalizador

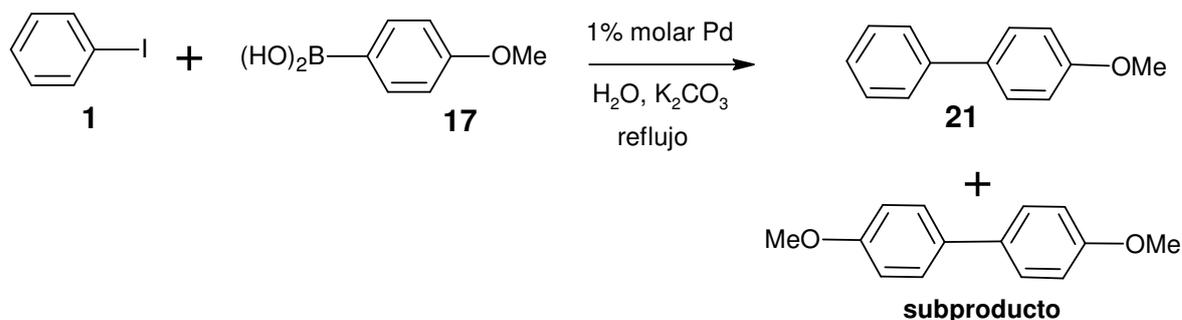


Se sigue el mismo procedimiento que en el *ap.* 5.3.2.1.1, utilizando un aerogel del mismo lote como catalizador (**Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**), pero en este caso el ácido arilborónico es el ácido 4-(trifluorometil)fenilborónico (**19**) (2.85 g, 15 mmol). Después de 48 horas de reacción se obtienen 2.66 g de un sólido de color crema correspondiente al producto final **20** (Rdt. 86%). **Fm:** C₁₄H₉F₃O₂. **Mm:** 266.22 g mol⁻¹. **¹H-RMN (DMSO-d₆, 250 MHz) δ (ppm):** 8.06 (d, J = 7.75 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 8 Hz, 2H), 7.91-7.80 (m, 4H); **¹³C-RMN (DMSO-d₆, 62.5 MHz) δ (ppm):** 167.0, 143.0, 142.6, 130.6, 130.1, 128.6 (c, J_{C-F} = 32 Hz), 127.8, 127.2, 125.9 (m), 124.3 (c, J_{C-F} = 270 Hz); **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 2829 (arC-H st), 2550 (COO-H st), 1683 (C=O), 1608, 1427, 1317, 1292, 1116 (C-F st), 938, 833, 775.¹⁴⁷

¹⁴⁷ Berini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 150.

5.3.2.4. Obtención del 4-metoxibifenilo. Aerogel de carbono con Pd como catalizador

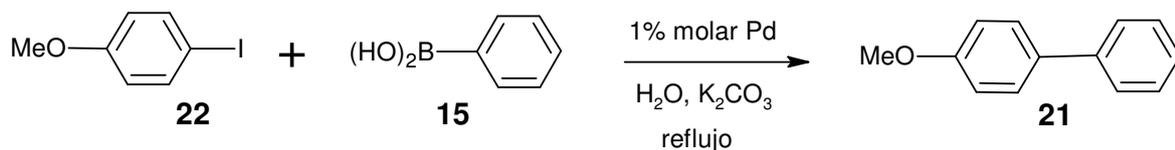
5.3.2.4.1. Yodobenceno como yoduro de arilo y ácido 4-metoxifenilborónico como ácido arilborónico



En un balón de tres bocas de 100 ml y provisto de agitación mecánica se introducen el yodobenceno (**1**) (1.1 ml, 10 mmol), el ácido 4-metoxifenilborónico (**17**) (2.28 g, 15 mmol) y el carbonato de potasio (2.76 g, 20 mmol) que se disuelven en 20 ml de agua destilada. A continuación, se añade el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂** (**13**) (1% molar Pd respecto el reactivo limitante, el yodobenceno (**1**)), habiéndose cortado previamente en trozos pequeños, y la reacción se lleva a cabo a reflujo del disolvente, bajo agitación mecánica y en presencia de aire durante 94 horas. El seguimiento de la reacción se realiza por CG y la determinación de la conversión del producto final **21** respecto el reactivo limitante presente en el medio de reacción se realiza por 1H -RMN. Una vez la reacción ha finalizado o se ha comprobado que ya no evoluciona más, se decanta el crudo de reacción y el aerogel se lava con agua varias veces, con acetato de etilo y de nuevo con agua, evitando que se seque, para finalmente guardarlo en agua nueva. El crudo y los lavados del catalizador se reúnen y se extraen con acetato de etilo. La fase orgánica se seca con Na_2SO_4 anhidro y se evapora el disolvente, obteniéndose el producto final **21** y el subproducto 4,4'-dimetoxibifenil, producto del homoacoplamiento del ácido 4-metoxifenilborónico. El rendimiento del producto final **21** determinado por 1H -RMN es del 78% (1.44 g). **Fm**: $C_{13}H_{12}O$. **Mm**: 184.22 g mol^{-1} . 1H -RMN (**DMSO-d₆**, 250 MHz) δ (ppm): 7.61-7.54 (m, 4H), 7.42 (t, J = 6.88 Hz,

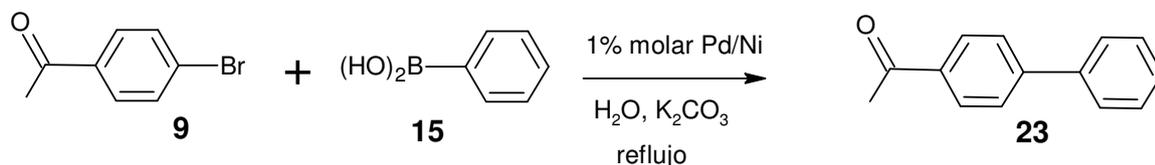
2H), 7.30 (t, $J = 7.50$ Hz, 1H), 7.02 (d, $J = 8.75$ Hz, 2H), 3.79 (s, 3H); ^{13}C -RMN (DMSO- d_6 , 62.5 MHz) δ (ppm): 158.9, 139.8, 132.5, 128.9, 127.7, 126.7, 126.2, 114.4, 55.1.¹⁴⁸

5.3.2.4.2. 4-Yodoanisol como yoduro de arilo y ácido 4-fenilborónico como ácido arilborónico



Se sigue el mismo procedimiento que en el apartado anterior (*ap.* 5.3.2.4.1) utilizando un aerogel del mismo lote como catalizador (**Carbono-Pd(OAc)₂ (13)**), pero en este caso se utilizan el 4-yodoanisol (2.34 g, 10 mmol) como yoduro de arilo y el ácido 4-fenilborónico (1.81 g, 15 mmol) como ácido arilborónico. Después de 72 horas, se obtiene una conversión por ^1H -RMN del 9% del producto final **21**.

5.3.2.5. Obtención del 4-acetilbifenilo



5.3.2.5.1. Aerogel de carbono con Pd como catalizador

En un balón de tres bocas de 100 ml y provisto de agitación mecánica, se introducen la 4-bromoacetofenona (**9**) (1.99 g, 10 mmol), el ácido fenilborónico (**15**) (1.82 g, 15 mmol) y el carbonato de potasio (2.76 g, 20 mmol) que se disuelven en 20 ml de agua destilada. A continuación, se añade el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** (1% molar Pd respecto el reactivo limitante, la 4-bromoacetofenona (**9**)), habiéndose cortado previamente en trozos pequeños, y la reacción se lleva a cabo a refluxo del disolvente, bajo agitación mecánica y en presencia de aire durante 70 horas. El seguimiento de la

¹⁴⁸ Berini, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Petrucci, F.; Prastaro, A.; Niembro, S.; Shafir, A.; Vallribera, A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 150.

reacción se realiza por CG y la determinación de la conversión del producto final **23** respecto el reactivo limitante presente en el medio de reacción se realiza por ^1H -RMN. Después de 70 horas, se obtiene una conversión por ^1H -RMN del 50% del producto final **23**. ^1H -RMN (CDCl_3 , 250 MHz) δ (ppm): 8.03 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.68 (d, J = 8.75 Hz, 2H), 7.62 (d, J = 7 Hz, 2H), 7.47 (t, J = 7.25 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 7 Hz, 1H), 2.63 (s, 3H).¹⁴⁹

5.3.2.5.2. Aerogel de carbono con Ni como catalizador

Se sigue el mismo procedimiento que utilizando el aerogel de carbono con Pd (*ap.* 5.3.2.5.1) pero en este caso se utiliza el **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** como catalizador (1% molar Ni respecto el reactivo limitante, la 4-bromoacetofenona (**9**)). Después de 70 horas se obtiene una conversión por ^1H -RMN del 65% del producto final **23**.

5.3.3. Reacción de hidroxycarbonilación de yoduros de arilo

La descripción experimental de dichos ensayos catalíticos realizados por el grupo del Prof. Sandro Cacchi, se pueden encontrar en la referencia:

Cacchi, S.; Cotet, C. L.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Goggiamani, A.; Martín, L.; Martínez, S.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Petrucci, F.; Roig, A.; Vallribera, A. *Tetrahedron*, **2007**, 63, 2519.

5.3.4. Reacción de Sonogashira

La descripción experimental de dichos ensayos catalíticos realizados por el Dr. Roger Soler y el grupo del Prof. Sandro Cacchi, se pueden encontrar en la referencia:

Soler, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Goggiamani, A.; Martín, L.; Martínez, S.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Petrucci, F.; Roig, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Synthesis*, **2007**, 3068.

¹⁴⁹ Fairlamb, I. J. S.; Kapdi, A. R.; Lee, A. F. *Org. Lett.* **2004**, 6, 4435.

5.3.5. Reacción de adición de Michael

La descripción experimental de dichos ensayos catalíticos realizados por la Dr. Sandra Martínez, se pueden encontrar en la referencia:

Martínez, S.; Martín, L.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Roig, A.; Vallribera, A. *Monatshefte für Chemie*, **2006**, 137, 627.

CAPÍTULO 3

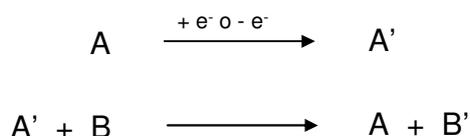
**Aerogeles de carbono con nanopartículas metálicas
de Pd o Ni como electrocatalizadores de la reacción
de Mizoroki-Heck**

1. INTRODUCCIÓN Y PRECEDENTES

1.1. Electrocatalisis

El término *electrocatalisis* representa una combinación de dos importantes subdisciplinas de la química física, las cuales son la electroquímica y la catálisis. La *electrocatalisis* es un proceso catalítico que implica una transferencia de carga neta. El término *catalizador* hace referencia a una sustancia que puede modificar o incrementar la velocidad de una reacción química sin ser consumido en el proceso y un *electrocatalizador* es también una sustancia que no se consume en el proceso pero que puede modificar o incrementar la velocidad de una reacción que implique transferencia de carga neta.¹ Los *electrocatalizadores* son catalizadores que funcionan en la superficie del electrodo o pueden ser la propia superficie del electrodo. Estos pueden ser heterogéneos u homogéneos.

A veces el término *electrocatalisis* es utilizado para referirse específicamente a una situación en que la transferencia de electrones entre el catalizador A y el electrodo, genera una especie A', la cual a su vez puede someterse a una transferencia de electrones con el sustrato B, dando lugar a una nueva especie B' y a la recuperación del catalizador A (**Esquema 1**). Esto es:



Esquema 1. Transferencia de electrones mediada, caso concreto de *electrocatalisis*.

Sin embargo, este ejemplo es un caso específico de *electrocatalisis* llamado *transferencia de electrones mediada*, donde la función de A es la de actuar de agente de transferencia de electrones. El término *electrocatalisis*, en general, se refiere a cualquier proceso donde la oxidación o reducción del electrocatalizador dé lugar a la

¹ Vayenas, C. G.; Bebelis, S.; Pliangos, C.; Brosda, S.; Tsiplakides, D. *Electrochemical Activation of Catalysis* (Kluwer Academic, 2002).

transformación química del sustrato, sin importar cual haya sido el mecanismo del electrocatalizador, y utilizando a este último en cantidades inferiores a la estequiométrica.²

La palabra “electrocatalisis” fue utilizada por primera vez por Grubb³ en 1963 en relación con las investigaciones sobre celdas de combustible. Sin embargo, la primera interpretación de *electrocatalisis* fue realizada anteriormente por Horiuti and Polanyi⁴ en 1935. Desde ese momento, la *electrocatalisis* ha ido adquiriendo cada vez mayor interés,⁵ donde las celdas de combustible han resultado ser una de las aplicaciones más desarrolladas.⁶

Como se verá más adelante, los objetivos de este capítulo fueron, primero la síntesis y caracterización de un electrocatalizador recuperable de aerogel de carbono nanocompuesto con Pd(0) o Ni(0) y segundo, realizar su aplicación como electrocatalizador en reacciones de Mizoroki-Heck mediante la aplicación de un campo eléctrico, para llegar a alcanzar estados energéticos del metal superiores al fundamental que puedan hacerlo más activo, con la posibilidad de mejorar los resultados catalíticos obtenidos anteriormente. En nuestro caso, si recordamos el mecanismo de la reacción de Heck descrito en el apartado de *Introducción del capítulo 2 (ap. 1.3.1)*, la oxidación del Pd(0) es producida por la adición oxidante del haluro de arilo o vinilo sobre el Pd(0), sin la necesidad de la aplicación de un campo eléctrico. El objetivo de la aplicación de un campo eléctrico en este *capítulo 3* era el de alcanzar estados energéticos del metal superiores al fundamental que lo pudieran hacer más activo, pero sin llegar a oxidarlo ni reducirlo como se verá más adelante,

² Fry, A. J. *Indirect Electrolysis: Electrocatalysis and Electrogenerated Reagents en Synthetic Organic Electrochemistry* (John Wiley & Sons, **1989**).

³ Grubb, W. T. *17th Annual Power Sources Conference*, Atlantic City, **1963**.

⁴ Horiuti, J.; Polanyi, M. *Acta Physicochim.*, **1935**, USSR 2, 505.

⁵ (a) Vayenas, C. G.; Bebelis, S.; Pliangos, C.; Brosda, S.; Tsiplakides, D. *Electrochemical Activation of Catalysis* (Kluwer Academic, **2002**). (b) Bockris, J. O'M; Minevski, Z. S. *Electrochim. Acta* **1994**, 39, 1471. (c) Lipkowski, J.; Ross P. N. *Electrocatalysis* (Wiley-VCH, **1998**). (d) Lu, G.-Q.; Wiechowski, A. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 95. (e) Kotrel, S.; Brauninger, S. *Industrial electrocatalysis en Handbook of Heterogeneous Catalysis* (ed Ertl, G.) 2nd Edition, Volume 4, 1936-1958 (Wiley-VCH, **2008**).

⁶ (a) Carrette, L.; Friedrich, K. A.; Stimming, U. *Fuel Cells* **2001**, 1, 5. (b) Steele, B. C. H.; Heinzl, A. *Nature* **2001**, 414, 345.

siendo entonces necesaria la utilización del aerogel de carbono con Pd/Ni como electrodo y catalizador al mismo tiempo. Comparando la descripción de nuestro proceso con las definiciones de *electrocatalisis* descritas anteriormente, podría decirse que nuestro proceso no es realmente *electrocatalítico* por definición, aunque sí podría corresponder a la denominación de *electrocatalisis indirecta*, ya que la aplicación del campo eléctrico no produce la oxidación o reducción del metal, pero sí podría hacerlo más activo incrementando la velocidad de la reacción y además el catalizador actúa también de electrodo. Por esta razón, los aerogeles de carbono con Pd/Ni utilizados al mismo tiempo como electrodos y catalizadores en dicho proceso *electrocatalítico indirecto* decidimos denominarlos *electrocatalizadores*. A partir de ahora, la denominada *electrocatalisis indirecta* será simplemente denominada *electrocatalisis*, ya que durante esta tesis no se describen más tipos de electrocatalisis.

Como se acaba de mencionar, uno de los objetivos de este capítulo como se verá más adelante fue la activación del metal catalizador mediante la aplicación de un campo eléctrico. Una situación similar pero con diferente aplicación fue observada y descrita por Vayenas y colaboradores,⁷ los cuales demostraron que la velocidad de varias reacciones químicas heterogéneas puede ser alterada modificando el potencial entre el (metal) catalizador y el electrodo de referencia. Este efecto parece estar ligado a un cambio en el *nivel de Fermi* del catalizador (nivel de energía más alto ocupado en una sustancia a temperatura de cero absoluto (0 K)), el cual se ve afectado por la modificación del campo eléctrico en la superficie del catalizador. Vayenas y colaboradores observaron como los cambios en la velocidad y el rendimiento de la reacción catalizada eran superiores al cambio en la corriente eléctrica y por esta razón este efecto fue denominado como: *modificación electroquímica no-Faradaica de la actividad catalítica*, **efecto NEMCA** (*Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity*).⁸ Los términos *promoción electroquímica*, *promoción electroquímica de la catálisis* y *promoción controlada in situ*

⁷ Vayenas, C. G.; Bebelis, S.; Pliangos, C.; Brosda, S.; Tsiplakides, D. *Electrochemical Activation of Catalysis* (Kluwer Academic, **2002**).

⁸ Hamann, C. H.; Hamnett, A.; Vielstich, W. *Industrial Electrochemical Processes. Future Possibilities for Electrocatalysis* en *Electrochemistry* (Wiley-VCH, **1998**).

son considerados sinónimos de NEMCA, para la descripción del término *activación electroquímica de la catálisis heterogénea*. Durante varias décadas el término de proceso “no-Faradaico” ha sido utilizado para describir los procesos electroquímicos transitorios, donde parte de la corriente es “perdida” en la carga-descarga de las interfaces metal-electrolito y la eficiencia Faradaica es menor que 1. Además dichos procesos “no-Faradaicos” desaparecen en el estado estacionario. Según Vayenas y colaboradores, el efecto NEMCA debe de ser diferenciado de dichos procesos “no-Faradaicos” transitorios, por dos razones: a) no desaparece en el estado estacionario y b) corresponde a eficiencias faradaicas muy por encima de la unidad. Hoy en día el efecto NEMCA ya ha sido estudiado en más de 60 sistemas catalíticos y no parece estar limitado a ningún tipo específico de reacción catalítica o catalizador metálico.⁹

Respecto a la utilización combinada de la catálisis y la electroquímica en síntesis orgánica (concretamente en reacciones de formación de enlaces C-C, las cuales son el campo de interés principal de esta tesis doctoral) ésta ha sido mayoritariamente focalizada en la **electrosíntesis catalizada con metales de transición**. En este tipo de reacciones, el electrodo y el catalizador no suelen ser la misma especie; normalmente, se utilizan complejos del ión metálico como precursores catalíticos y mediante la electroquímica se consigue generar (y posteriormente regenerar) el estado de oxidación deseado del complejo metálico, el cual dará lugar a las especies catalíticas activas. La mayoría de las aplicaciones sintéticas de reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por metales de transición (Pd o Ni mayoritariamente) asistidas electroquímicamente, han sido llevadas a cabo en el campo del acoplamiento reductivo.¹⁰ Reacciones como la carboxilación electroreductiva, el homoacoplamiento electroreductivo o las reacciones de acoplamiento cruzado electroquímicas, utilizando Ni o Pd electrogenerado como catalizadores, son algunos de los ejemplos de electrosíntesis catalizada por metales de transición.

⁹ Vayenas, C. G.; Bebelis, S.; Pliangos, C.; Brosda, S.; Tsiplakides, D. *Electrochemical Activation of Catalysis* (Kluwer Academic, **2002**).

¹⁰ (a) Duñach, E.; Franco, D.; Olivero, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1605. (b) Jutand, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2300. (c) Urgin, K.; Barhdadi, R.; Condon, S.; Léonel, E.; Pipelier, M.; Blot, Virginie, Thobie-Gautier, C.; Dubreuil, D. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4495.

1.2. Aerogeles de carbono nanocompuestos con metales como electrocatalizadores

Como se ha comentado anteriormente, el electrocatalizador escogido para los ensayos electrocatalíticos de la reacción de Mizoroki-Heck es el aerogel de carbono nanocompuesto con Pd(0) o Ni(0).

Los aerogeles de carbono nanocompuestos con metales presentan las excelentes ventajas de poseer una elevada área superficial la cual permite la difusión de los reactivos y productos, ser sustratos altamente porosos, poseer una elevada conductividad eléctrica ($25\text{-}100\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),¹¹ ser inertes químicamente, no ser tóxicos, no contaminar, presentar una gran estabilidad térmica que hace posible su utilización en muchas reacciones tanto en fase líquida como en fase gas y poseer una elevada área superficial del metal en forma de nanopartículas soportadas en el sustrato,¹² características que lo hacen un prometedor candidato para la aplicación como electrocatalizador.

La preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con metales como electrocatalizadores se realiza siguiendo el mismo método que se describió anteriormente en el apartado de *Introducción del capítulo 2 (ap. 1.2)* para la preparación de aerogeles como catalizadores recuperables (método descrito por Baumann y colaboradores¹³).

Como precedentes, cabe mencionar que existen muchos ejemplos de electrocatalizadores compuestos con metales soportados en diferentes tipos de sustratos de carbono¹⁴ y, particularmente, también existen varios ejemplos de

¹¹ Li, J.; Wang, X.; Huang, Q.; Gamboa, S.; Sebastian, P. J. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 784.

¹² Vallribera, A.; Molins, E. *Aerogel Supported Nanoparticles in Catalysis en Nanoparticles and Catalysis* (ed Astruc, D.) 161-194 (Wiley-VCH, **2008**).

¹³ Baumann, T. F.; Fox, G. A.; Satcher Jr., J. H. *Langmuir* **2002**, *18*, 7073.

¹⁴ Revisiones más recientes sobre materiales de carbono compuestos con metales como electrocatalizadores: (a) Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M.; Schalkwijk, W. V. *Nature*

electrocatalizadores compuestos con metales soportados en matrices de aerogel de carbono.¹⁵ Sin embargo, todos los ejemplos encontrados de electrocatalizadores han sido destinados a la aplicación en celdas de combustible. Durante nuestra búsqueda bibliográfica, no se ha encontrado ningún caso en que se utilizaran los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd(0) o Ni(0) como electrocatalizadores de la reacción de Mizoroki-Heck.

1.3. La reacción de Mizoroki-Heck

Como ya se ha descrito en el apartado de *Introducción del capítulo 2 (ap. 1.3.1)*, la reacción de Mizoroki-Heck, también conocida como reacción de Heck, es una de las reacciones más importantes en la formación de enlaces C-C en síntesis orgánica.¹⁶

En la *Introducción* de este capítulo, la descripción de la reacción de Heck “en general” es meramente recordatoria, debido a que ésta ya ha sido realizada en el apartado de *Introducción del capítulo 2 (ap. 1.3.1)*.

La reacción de Heck generalmente es catalizada en fase homogénea, aunque desde un punto de vista industrial, esto presenta limitaciones a causa de la difícil recuperación y reutilización del catalizador. Es por esta razón que se han realizado y se continúan realizando en la actualidad investigaciones sobre cómo inmovilizar el

Mater. **2005**, *4*, 366. (b) Perathoner, S.; Gangeri, M.; Lanzafame, P.; Centi, G. *Kinetics and Catalysis* **2007**, *48*, 877. (c) Maillard, F.; Simonov, P. A.; Savinova, E. R. *Carbon materials as supports for fuel cell electrocatalysts in Carbon Materials for Catalysis* (ed. Serp, P. & Figueiredo, J. L.) 429-480 (John Wiley & Sons, **2009**).

¹⁵ Revisiones más recientes sobre aerogeles de carbono compuestos con metales como electrocatalizadores: (a) Gloor, M.; Wiener, M.; Petričević, R.; Pröbstle, H.; Fricke, J. J. *Non-Cryst. Solids* **2001**, *285*, 283. (b) Smirnova, A.; Dong, X.; Hara, H.; Sammes, N. *New generation of catalyst layers for PEMFCs based on carbon aerogels supported Pt catalyst (CASPC) in Fuel Cell Technology* (ed. Sammes, N.) 237-251 (Springer London Ltd., **2006**). (c) Biener, J.; Stadermann, M.; Suss, M.; Worsley, M. A.; Biener, M. M.; Rose, K. A.; Baumann, T. F. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 656.

¹⁶ Artículos de revisión más recientes sobre la reacción de Heck: (a) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009. (b) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 249-274. (c) Whitcombe, N. J.; Hii, K. K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449. (d) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11771. (e) Phan, N. T. S.; Van Der Sluys, M.; Jones, C. W. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 609. (f) Knowles, J. P.; Whiting, A. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 31. (g) Trzeciak, A. M.; Ziólkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1281. (h) Narayanan, R. *Molecules* **2010**, *15*, 2124. (i) Mc Cartney, D.; Guiry, P. J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5122.

metal catalizador en un soporte sólido, para así conseguir catalizadores heterogéneos fácilmente recuperables y reutilizables.¹⁷

En nuestro grupo de investigación existe un gran interés en el campo de la catálisis heterogénea. Concretamente, la utilización de aerogeles con nanopartículas metálicas como catalizadores heterogéneos es bien conocida.¹⁸ Como **precedentes de nuestro grupo de investigación**, en los últimos años se ha investigado y publicado la aplicación de aerogeles de carbono^{19,20,21} y aerogeles de sílice^{21,22,23} con nanopartículas metálicas como catalizadores heterogéneos recuperables y reutilizables de varias reacciones orgánicas, tales como la reacción de Mizoroki-Heck.^{21,23}

Según los resultados obtenidos en el *capítulo 2, ap. 3.1.3.1*, sobre los ensayos de aerogeles de carbono con nanopartículas metálicas como catalizadores heterogéneos de la reacción de Mizoroki-Heck²¹ y, teniendo en cuenta que los **aerogeles de carbono** poseen una **elevada conductividad eléctrica** (25-100 S cm⁻¹),²⁴ decidimos dar un paso más, utilizando en este caso los aerogeles de carbono con Pd(0) o Ni(0) como electrocatalizadores (electrodo y catalizador al mismo tiempo) de la reacción de Mizoroki-Heck, mediante la aplicación de un campo eléctrico en el sistema catalítico. El objetivo de la aplicación del campo eléctrico era el de alcanzar estados energéticos del metal superiores al fundamental, los cuales pudieran hacerlo más activo, con la posibilidad de mejorar los resultados catalíticos obtenidos

¹⁷ (a) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 249-274. (b) Narayanan, R. *Molecules* **2010**, *15*, 2124.

¹⁸ Moreno-Castilla, C.; Maldonado-Hódar, F. J. *Carbon* **2005**, *43*, 455.

¹⁹ Cacchi, S.; Cotet, C. L.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Goggiamani, A.; Martín, L.; Martínez, S.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Petrucci, F.; Roig, A.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2519.

²⁰ Soler, R.; Cacchi, S.; Fabrizi, G.; Forte, G.; Martín, L.; Martínez, S.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Petrucci, F.; Roig, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Synthesis*, **2007**, 3068.

²¹ Martínez, S.; Vallribera, A.; Cotet, C. L.; Popovici, M.; Martín, L.; Roig, A.; Moreno-Mañas, M.; Molins, E. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1342.

²² Martínez, S.; Meseguer, M.; Casas, L.; Rodríguez, E.; Molins, E.; Moreno-Mañas, M.; Roig, A.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1553.

²³ Martínez, S.; Moreno-Mañas, M.; Vallribera, A.; Schubert, U.; Roig, A.; Molins, E. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1093.

²⁴ Li, J.; Wang, X.; Huang, Q.; Gamboa, S.; Sebastian, P. J. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 784.

anteriormente (*capítulo 2*), y de probar la sustitución del paladio por el níquel, el cual es de coste más bajo.

La **versión electroquímica** de la **reacción de Mizoroki-Heck** y el desarrollo de este área ha sido muy poco explorado. Sólo unos pocos ejemplos se pueden encontrar en la bibliografía. Reetz y colaboradores²⁵ obtuvieron clústers de Pd nanoestructurados mediante un proceso electroquímico, los cuales funcionaron como catalizadores dando buenos rendimientos, pero sólo eran estables a 155 °C. Gomes y colaboradores²⁶ desarrollaron un proceso de electrólisis a corriente constante y utilizando un ánodo de sacrificio de Fe, el cual permitió la reacción de Heck electroquímica entre haluros aromáticos y ésters acrílicos, utilizando bromuro de cobalto (II) como catalizador y bipyridina como ligando. La mayor desventaja de este proceso fue la baja selectividad de los resultados. Mangold y Jüttner²⁷ sintetizaron capas compuestas por partículas de Pd encapsuladas en polipirrol formadas en dos pasos: electropolimerización del pirrol, seguida de una deposición electroquímica de Pd a partir de una solución de Pd(OAc)₂. Demostraron que la reacción de Heck se puede conducir de manera electroquímica, a temperatura ambiente y utilizando las capas de polipirrol/Pd como catalizadores heterogéneos. La mayor desventaja de este proceso fueron los bajos rendimientos obtenidos. Como último ejemplo se encuentran los trabajos realizados por Tian, Moeller y colaboradores, los cuales, primeramente describieron el desarrollo de la reacción de Heck en un chip electroquímicamente direccionable.²⁸ En la superficie del electrodo colocaron el yoduro de arilo y a continuación el chip fue sumergido en una solución electrolítica que contenía el acrilato de 1-metilpireno, Pd(OAc)₂, trifenilfosfina como ligando y carbonato de alilo y metilo. El Pd(OAc)₂ se redujo a Pd(0) en el cátodo seleccionado, desarrollándose la reacción de Heck correspondiente. Las principales desventajas de este trabajo fueron el uso necesario de la trifenilfosfina, la descomposición del

²⁵ Reetz, M. T.; Lohmer, G. *Chem. Commun.* **1996**, 1921.

²⁶ Gomes, P.; Gosmini, C.; Nédélec J.; Périchon, J. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5901.

²⁷ Mangold, K.-M.; Jüttner, F. M. *Synth. Met.* **2004**, *144*, 221.

²⁸ Tian, J.; Maurer, K.; Tesfu, E.; Moeller, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1392.

producto final a tiempos de reacción superiores a 3 min y la no recuperación del catalizador.

Posteriormente Tian y Moeller describieron el desarrollo de la reacción de Heck asistida electroquímicamente,²⁹ mediante la aplicación de corriente constante, carbono vítreo reticulado como ánodo y cátodo, Pd(OAc)₂ como catalizador, en ausencia de ligandos, a temperatura ambiente y bajo atmosfera de argón. La aplicación de corriente dio lugar a un aumento de la velocidad de la reacción y a la obtención de buenos rendimientos. La principal desventaja de este proceso es la no recuperación del catalizador.

1.4. Técnicas electroquímicas

A continuación se introducen brevemente las técnicas electroquímicas utilizadas en este capítulo.

1.4.1. Voltamperometría

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre la muestra se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado. Existen diferentes tipos de voltamperometrías: a) polarografía o voltamperometría de barrido lineal; b) polarografía diferencial de impulsos; c) voltamperometría de onda cuadrada y d) voltamperometría cíclica. La polarografía es un tipo particular de voltamperometría que difiere del resto de tipos de voltamperometrías en que el electrodo de trabajo es un electrodo de gotas de mercurio (DME).

²⁹ Tian, J. ; Moeller, K. D. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5381.

La voltamperometría es muy utilizada con objetivos no analíticos que incluyen estudios básicos de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios, procesos de adsorción sobre superficies y mecanismos de transferencia de electrones en superficies de electrodos químicamente modificadas. En esta tesis se ha utilizado la voltamperometría cíclica.

1.4.1.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica utiliza tres electrodos (electrodo de trabajo, contra-electrodo, también llamado *electrodo auxiliar*, y electrodo de referencia) sumergidos en una disolución no agitada, de manera que el transporte de masas del analito hacia la superficie del electrodo tiene lugar sólo por difusión. En esta técnica, el potencial se controla a una cierta velocidad (*velocidad de barrido*), entre los valores deseados en el estudio. Cuando se produce una reacción redox a un cierto valor de potencial (E), la corriente (I) aumenta rápidamente hasta un valor máximo (E_p , I_p) y a continuación decae, ya que la concentración de analito cerca de la superficie del electrodo se agota, generando a su vez una onda. Al realizar el barrido de potencial en sentido inverso, en muchos casos se puede apreciar la onda correspondiente al proceso redox inverso, si el proceso electroquímico es reversible (**Figura 1**). Si el proceso no es reversible, el barrido en sentido inverso puede no mostrar la onda correspondiente a la reacción redox inversa o puede mostrarla a un potencial muy lejano, correspondiendo en este caso a una nueva reacción.

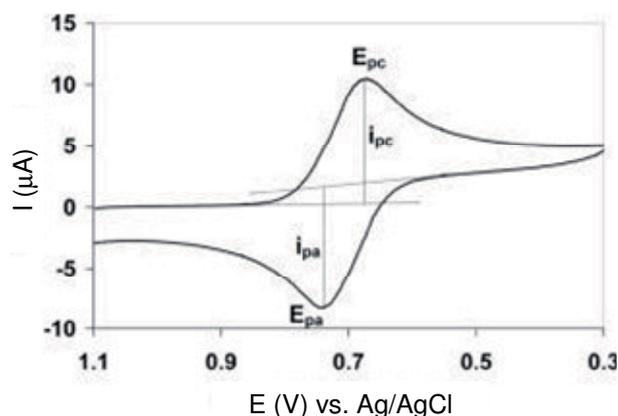


Figura 1. Típico voltamperograma cíclico donde E_{pc} y E_{pa} corresponden al potencial de pico catódico y anódico respectivamente e i_{pc} e i_{pa} corresponden a la corriente de pico catódica y anódica respectivamente, para una reacción reversible.

1.4.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría es la técnica que se lleva a cabo mediante la aplicación de potencial constante. Se basa en la aplicación de un potencial determinado (constante) entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, mientras se mide la variación de la intensidad de corriente que circula por el circuito, en función del tiempo. La cronoamperometría resulta muy eficaz cuando pueden ocurrir varios procesos redox e interesa controlar cuales tienen lugar, o cuando se quiere impedir que el potencial sobrepase un valor determinado.

2. OBJETIVOS

Según los precedentes y los resultados descritos en el *capítulo 2* y, teniendo en cuenta que el aerogel de carbono es un material conductor, los objetivos que nos propusimos para este capítulo fueron:

1. La preparación de aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas metálicas de Pd o Ni como electrocatalizadores, es decir actuando como electrodo y catalizador al mismo tiempo. La utilización de barras de grafito como contactos eléctricos permitirá el paso de la corriente eléctrica a través del material, siendo así todo el material de carbono y evitando las posibles interferencias en su aplicación catalítica si el contacto fuera metálico.
2. La caracterización de los aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas metálicas de Pd o Ni como electrocatalizadores mediante las técnicas habituales ya descritas en el *capítulo 2*: medidas de densidad, de área superficial (BET), PXRD, TEM, ED, EDX y análisis elemental. Dado que el material se utilizará como electrodo, este se caracterizará también con técnicas voltamperométricas.
3. La aplicación de los aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas metálicas de Pd o Ni como electrocatalizadores de reacciones de Mizoroki-Heck mediante la aplicación de un campo eléctrico, para llegar a alcanzar estados energéticos del metal superiores al fundamental que puedan hacerlo más activo, con la posibilidad de mejorar los resultados catalíticos obtenidos anteriormente (*capítulo 2*), y estudiar si es factible la sustitución del paladio por el níquel, metal más barato.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los apartados siguientes se describe la preparación, caracterización y aplicación de los aerogeles de carbono con nanopartículas metálicas de paladio o níquel, como electrocatalizadores de la reacción de Mizoroki-Heck. La preparación y caracterización de los electrocatalizadores son muy similares a lo que se describió en el *capítulo 2* para los aerogeles de carbono como catalizadores (*capítulo 2, ap. 3.1.1 y 3.1.2*), pero en este caso, para la obtención del electrocatalizador se han tenido que optimizar las condiciones, y en la caracterización se han utilizado además técnicas voltamperométricas. La principal diferencia es que, dado que el aerogel de carbono es un material conductor, se ha incorporado un contacto eléctrico en la matriz del aerogel que permite el paso de la corriente eléctrica a través del material, consiguiendo así la obtención de un electrodo de aerogel de carbono. Si además el material se compone con nanopartículas metálicas que pueden actuar como catalizadores de reacciones orgánicas, se consigue un material que actúa de catalizador y electrodo al mismo tiempo.

Para la consecución de estos objetivos se siguió el protocolo que se describe a continuación. El primer paso consistió en la obtención de un electrodo de aerogel de carbón a partir del material sin nanocomponer. Para conseguir que el contacto eléctrico se mantuviera incorporado en el aerogel al final de todo el proceso de síntesis (aerogel de carbono), se tuvieron que realizar una serie de optimizaciones preliminares. Seguidamente se dio paso a la incorporación del metal de transición (paladio o níquel) en la matriz del aerogel y se realizó su caracterización. La aplicación de un campo eléctrico a nuestro sistema catalítico requirió del diseño de un sistema electrocatalítico y la realización de medidas voltamperométricas para determinar la ventana del disolvente y posibles oxidaciones-reducciones del metal (Pd/Ni) o de los compuestos orgánicos, en el rango de potenciales utilizado. Finalmente, se realizó la aplicación del material como electrocatalizador de reacciones de Heck, obteniendo resultados muy satisfactorios.

A modo de recordatorio, la **nomenclatura** que se utiliza para nombrar los diferentes aerogeles sintetizados es la siguiente:

- Primero se nombra el tipo de aerogel: **Orgánico** (aerogel orgánico) o **Carbono** (aerogel de carbono).

- A continuación se indica la sal metálica que se ha utilizado para introducir el metal en el aerogel (**Pd(OAc)₂**, **Ni(NO₃)₂** o **Ni(OAc)₂**). En el caso que no se ha introducido metal se indica **sin nanocomponer (s. n.)**.

- Finalmente se incluye el número de **lote** en el que se preparó.

Un ejemplo sería: **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)**, es un aerogel de carbono que contiene Pd, el cual ha sido introducido utilizando la sal metálica Pd(OAc)₂ y que ha sido preparado en el lote nº 12.

3.1. Preparación de aerogeles de carbono con contacto eléctrico sin nanocomponer como electrodos

Para que el proceso inicial de optimización de la preparación de aerogeles de carbono como electrodos fuera más económico, primeramente se decidió preparar el aerogel de carbono sin nanocomponer. La síntesis se basó en el método utilizado para los aerogeles de carbono como catalizadores (*capítulo 2, ap. 3.1.1*), pero en este caso incorporando un contacto eléctrico en la matriz del aerogel y no se realizó el proceso de impregnación del gel con la sal metálica correspondiente. Para conseguir que el contacto eléctrico se mantuviera incorporado en la matriz del aerogel hasta la obtención del aerogel de carbono se probaron diferentes moldes para hacer los geles, diferente colocación de los contactos eléctricos (antes o después de la gelificación) y diferentes diámetros de estos últimos. Se llevó a cabo un pre-tratamiento de dicho contacto para mejorar su afinidad con la matriz del gel orgánico, e incluso se tuvo que optimizar el proceso de secado supercrítico de los geles.

3.1.1. El contacto eléctrico

El contacto eléctrico utilizado fue una barra de grafito que se escogió esencialmente por dos motivos: 1) con la barra de grafito se minimiza la interfase aerogel-contacto, ya que todo el material es de carbono, y 2) evitamos posibles interferencias en la catálisis que podrían ocurrir si el contacto eléctrico fuera metálico.

Inicialmente se decidió utilizar como barras de grafito las minas de lápiz comerciales (0.08 €/unidad) en vez de barras de grafito puro (30 €/unidad), debido a su bajo precio y accesibilidad. Estos dos puntos eran importantes ya que el proceso de optimización requería el uso de un número elevado de barras de grafito. A modo de ejemplo del elevado coste que hubiera supuesto el utilizar grafito puro en las numerosas pruebas realizadas tenemos que, si en una síntesis se pueden producir alrededor de 20 geles (utilizando las cantidades descritas en el *ap. 5.2.1 de descripción experimental*) y cada uno necesita una barra de grafito, esto sería: 20 barras x 30 €/unidad = 600 €, sólo en contactos eléctricos.

La composición de los diferentes tipos de minas de lápiz comerciales está descrita en la bibliografía³⁰ (**Tabla 1**). De esta manera se puede saber cuál es el porcentaje de grafito que contiene cada tipo de mina comercial. A nosotros nos interesaba un tipo de mina que tuviera el máximo porcentaje de grafito y por tanto, el mínimo % de impurezas. Las minas de lápiz con el máximo % grafito son las numeradas como B (71% grafito) y 2B (74% grafito), ya que el resto de números que contienen más grafito sólo se fabrican como lápiz (nº 3B - 8B).

³⁰ Sousa, M. C.; Buchanan, J. W. *Computer Graphics forum* **2000**, 19, 27.

Tabla 1. Porcentaje en peso de grafito, arcilla y partículas de cera para todos los tipos de lápiz, basado en la información proporcionada por los fabricantes.³¹

Nº Lápiz	Grafito	Arcilla	Cera
9H	0.41	0.53	0.05
8H	0.44	0.50	0.05
7H	0.47	0.47	0.05
6H	0.50	0.45	0.05
5H	0.52	0.42	0.05
4H	0.55	0.39	0.05
3H	0.58	0.36	0.05
2H	0.60	0.34	0.05
H	0.63	0.31	0.05
F	0.66	0.28	0.05
HB	0.68	0.26	0.05
B	0.71	0.23	0.05
2B	0.74	0.20	0.05
3B	0.76	0.18	0.05
4B	0.79	0.15	0.05
5B	0.82	0.12	0.05
6B	0.84	0.10	0.05
7B	0.87	0.07	0.05
8B	0.90	0.04	0.05

Como veremos en el siguiente apartado, el tipo de **mina** que dio **mejores resultados como contacto eléctrico** fue la **nº B $\phi = 0.9$ mm, L = 6 cm** (71 % grafito, 23 % arcilla, 5 % cera y 1 % impurezas). La minas 2B (máximo porcentaje de grafito en forma de mina) sólo se encontraron de $\phi = 0.5$ mm, las cuales resultaron ser demasiado frágiles para la aplicación deseada.

Una vez que tuvimos el proceso optimizado, también se realizó una síntesis con **barras de grafito puro** (composición: **99.9 % grafito** y 0.1 % impurezas, **$\phi = 1$ mm, L = 10 cm**) como contactos eléctricos, para poder comprobar más adelante si la diferencia respecto a la pureza del grafito presente en la mina de lápiz comercial

³¹ Sousa, M. C.; Buchanan, J. W. *Computer Graphics forum* **2000**, 19, 27.

utilizada (tipo B, 71 % grafito) y en la barra de grafito puro (99 % grafito) era un aspecto realmente significativo para la aplicación del material como electrocatalizador de la reacción de Heck (*ap. 3.4*).

3.1.2. Pruebas preliminares para la obtención de aerogeles de carbono con contacto eléctrico sin nanocomponer como electrodos

A modo de resumen, la **preparación** del aerogel de carbono *sin nanocomponer* (**s. n.**), consta de una primera etapa en la que se obtiene el gel orgánico-K⁺, gracias a la polimerización sol-gel del ácido 2,4-dihidroxibenzoico con el formaldehído, en agua y utilizando K₂CO₃. La solución gelificadora se mantiene 24 h a temperatura ambiente y 96 h a 70 °C. Una vez obtenido el gel orgánico-(s. n.), se realiza el secado del gel con CO₂ *supercrítico* (**sc**) para la obtención del aerogel orgánico-(s. n.), y finalmente se lleva a cabo el proceso de pirólisis para la obtención del aerogel de carbono-(s. n.).

3.1.2.2. Preparación de aerogeles-electrodos Carbono-(s. n.) (1)

- **Contacto eléctrico:** el primer tipo de mina de lápiz que se utilizó fue la **HB $\phi = 2$ mm, L = 9 cm**. Se escogió este tipo de mina porque en un primer momento, se pensó que un diámetro de 2 mm sería el adecuado como contacto eléctrico y el n^o de mina que se encontró con este diámetro y el máximo porcentaje de grafito fue HB.

- **Gelificación** (obtención s los geles **Gel-(s. n.) (1)**):

Moldes: inicialmente se decidió llevar a cabo la gelificación en tubos de ensayo tapados con séptums y sellados con parafilm. Se utilizó este tipo de molde porque a la mitad de tubos se les incorporaría la mina de grafito antes de la gelificación y los tubos de ensayo tienen una altura suficiente para que el sistema pueda ser cerrado.

Se prepararon cuatro tubos con solución gelificadora: a) a dos tubos se les incorporó la mina antes de la gelificación y b) a los otros dos tubos se les incorporó la mina después de la gelificación.

Resultados: a) tubos que contenían la mina: los geles gelificaron alrededor de la mina; b) tubos que no contenían mina: se intentó introducir las minas en los geles pero no se consiguió incorporar la mina sin que se rompiera el gel.

- **Secado** de los geles con scCO_2 (obtención de aerogeles **Orgánico-(s. n.) (1)**). Condiciones utilizadas: $t_{\text{intercambio acetona-CO}_2(\text{líqu})} = 2 \text{ h}$; $t_{\text{secado CO}_2(\text{sc})} = 1 \text{ h}$ (se aplicaron las condiciones utilizadas en los lotes Orgánico- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (1 y 2) como catalizadores, capítulo 2, ap. 3.1.1.2).

Resultados: (a) Mina incorporada antes de la gelificación: aerogeles orgánicos rotos en diferentes trozos (de manera horizontal) y con fracturas donde la mina atraviesa la estructura, aunque se mantuvieron unidos a la mina (**Figura 2**).



Figura 2. Aerogeles **Orgánico-(s. n.) (2)** con mina HB 2 mm después de realizar el scCO_2 . Se puede observar como los aerogeles siguen unidos a la mina, aunque se han roto en diferentes trozos y se han generado fracturas al pasar de gel a aerogel.

- **Pirólisis** de los aerogeles orgánicos (obtención de aerogeles **Carbono-(s. n.) (1)**): En horno tubular, condiciones: $25 \text{ }^\circ\text{C}$ $200 \text{ }^\circ\text{C/h}$ - $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 h) $200 \text{ }^\circ\text{C/h}$ - $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 h), bajo atmosfera de N_2 (se aplicaron las condiciones utilizadas para el material como catalizador, capítulo 2, ap. 3.1.1.3).

Resultados: Se obtuvieron todos los aerogeles de carbono rotos y separados de la mina, por tanto no se consiguieron electrodos de aerogel de carbono.

3.1.2.3. Preparación de aerogeles-electrodos Carbono-(s. n.) (2)

- **Contactos eléctricos:** se utilizó de nuevo el tipo **HB $\phi = 2$ mm, L = 9** cm y también se utilizó el tipo **B $\phi = 0.9$ mm, L = 6** cm para comprobar si con un diámetro menor se obtenían mejores resultados.

- **Gelificación (Gel-(s. n.) (2)):**

Moldes: tubos de ensayo tapados con séptums y sellados con parafilm (igual que en el lote **Gel-(s. n.) (1)**).

Se prepararon cuatro tubos de ensayo con solución gelificadora y en todos ellos se decidió incorporar la mina antes de la gelificación: a) dos tubos con mina HB $\phi = 2$ mm y b) dos tubos con minas B $\phi = 0.9$ mm). Para conseguir que la mina se mantuviera centrada en la solución durante el proceso de gelificación, se decidió introducir en el tubo de ensayo una pieza de cartón. La mina se introdujo atravesando el centro de esta pieza (la llamamos “centrador”), la cual tenía forma circular y un diámetro igual que el tubo (**Figura 3**).

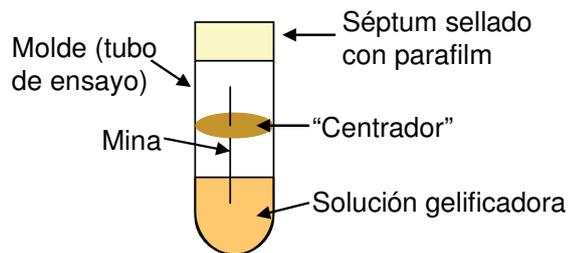


Figura 3. Representación del “centrador” y la mina en el interior del molde con la solución gelificadora.

Resultados: a) **geles con mina HB 2 mm**, la mina permaneció incorporada y centrada, los dos geles tenía buen aspecto, el centrador funcionó en este caso; b) **geles con mina B 0.9 mm**, en un gel la mina permaneció incorporada y en el otro se soltó antes de sacar el gel del molde lo que nos sirvió para comprobar que el centrador no es la solución óptima para este tipo de minas. La mina que se soltó, pudo ser introducida de nuevo en el gel sin que este se rompiera, lo que significa que la colocación de la mina después de la gelificación es un proceso viable. Esto no es posible en el caso anterior con minas HB $\phi = 2$ mm, seguramente porque el diámetro de mina mayor genera demasiadas tensiones en la estructura del gel, provocando su rotura.

En la **Figura 4** se pueden observar dos geles con cada una de las minas utilizadas.



Figura 4. Geles **Gel-(s. n.) (3)** con mina B 0.9 mm y con mina HB 2 mm, después del proceso de gelificación. Ambos geles presentan buen aspecto.

- **Secado** de los geles con scCO_2 (obtención de aerogeles **Orgánico-(s. n.) (2)**): Se utilizaron las mismas condiciones que las utilizadas para la obtención de **Orgánico-(s. n.) (1)**.

Resultados: a) **aerogeles orgánicos con mina HB 2 mm**, se obtuvieron los dos aerogeles orgánicos unidos a la mina pero rotos en diferentes trozos (de manera horizontal) y con algunas fracturas donde la mina atravesó la estructura (**Figura 5**). Tenían mejor aspecto que los obtenidos en el lote nº 1, ya que los trozos poseían una estructura más homogénea, seguramente debido a que la mina estaba centrada en el gel antes de hacer el secado; b) **aerogeles orgánicos con mina B 0.9 mm**, los dos aerogeles orgánicos poseían mejor aspecto que los de mina HB 2 mm y ambos permanecieron unidos a la mina. Un aerogel se rompió en dos trozos, pero no se observaron fracturas donde la mina atraviesa la estructura (**Figura 5**), y el otro aerogel permaneció de una pieza. Parece que la mina B 0.9 mm crea menos tensiones en la estructura del material ya que no aparecen fracturas, seguramente debido a su menor diámetro. Las minas con diámetro demasiado grueso ($\phi = 2 \text{ mm}$) pueden generar grandes tensiones durante el proceso de encogimiento que se da en la estructura al pasar de fase gel a aerogel orgánico (*capítulo 2, ap. 3.1.2.1.1*), provocando su rotura de manera horizontal y vertical.

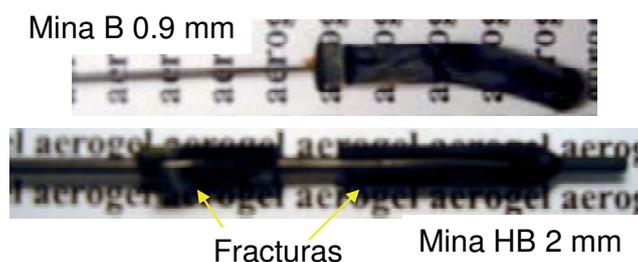


Figura 5. Aerogeles **Orgánico-(s. n.) (3)** con mina B 0.9 mm y con mina HB 2 mm, después de realizar el $scCO_2$. En el aerogel B 0.9 mm no se observan fracturas verticales y tiene mejor aspecto que el de HB 2 mm. En ambos casos se han mantenido las minas unidas a los aerogeles.

- **Pirólisis:** de los aerogeles orgánicos (obtención de aerogeles **Carbono-(s. n.) (2)**): Se utilizaron las mismas condiciones que las utilizadas para la obtención de **Carbono-(s. n.) (1)**.

Resultados: a) **aerogeles de carbono con mina HB 2 mm**, de nuevo se obtuvieron todos los aerogeles de carbono rotos y separados de la mina. No se consiguieron electrodos de aerogel de carbono utilizando este tipo de minas; b) **aerogeles de carbono con mina B 0.9 mm**, se obtuvieron los dos aerogeles de carbono unidos a la mina, por tanto con este tipo de mina **sí se consiguieron preparar electrodos de aerogel de carbono (Figura 6)**.

A continuación, en la **Figura 5** se muestra un gel, un aerogel orgánico y un aerogel de carbono con la mina B 0.9 mm incorporada. Para el caso del aerogel de carbono, los dos trozos en que ya se había dividido la estructura del aerogel orgánico durante el secado se separaron más durante la pirólisis, probablemente a causa del encogimiento acusado que se da en la estructura al carbonizarse. Este encogimiento se debe principalmente a la pérdida de masa que se produce durante el proceso de pirólisis (*capítulo 2, ap. 3.1.2.1.1*). El trozo de la parte inferior del aerogel orgánico indicado por línea de puntos, se rompió durante la pirólisis y no se quedó enganchado a la mina, por eso no se observa en la imagen del aerogel de carbono.

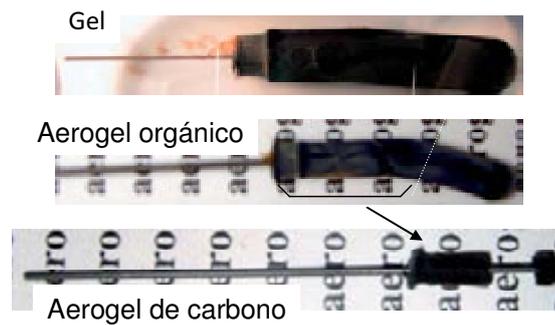


Figura 6. Gel, aerogel orgánico y aerogel de carbono del lote (s. n.) (3) con la mina B 0.9 mm incorporada.

Según los resultados obtenidos en las pruebas preliminares del proceso de optimización, las **conclusiones** a las que se llegaron fueron:

- **Moldes utilizados:** tubos de ensayo tapados con séptums y sellados con parafilm. Se consiguieron geles de buen aspecto aunque estos moldes no proporcionaban un cierre del todo hermético. Si los moldes proporcionaran un cierre hermético, no se produciría la evaporación parcial del disolvente dando lugar a una mejor gelificación (ver *apartado 3.2.1*). Quedaría pendiente, por tanto, encontrar moldes con cierre hermético que fueran bien para el proceso de gelificación (diámetro, altura, etc.) y comprobar si realmente se mejora dicho proceso.

- **Contacto eléctrico:** la mina comercial de lápiz nº **B**, $\phi = 0.9 \text{ mm}$, $L = 6 \text{ cm}$ (composición: 71 % grafito, 23 % arcilla, 5 % cera y 1 % impurezas) se considera el contacto eléctrico óptimo. Los diámetros de 2 mm crean demasiadas tensiones en la estructura del gel/aerogel y los diámetros de 0.5 mm son demasiado frágiles para el uso como contacto eléctrico de un electrodo.

- **Colocación de la mina** (antes o después de la gelificación): se consiguió la preparación de dos electrodos de aerogel de carbono incorporando las minas B 0.9 mm, antes de la gelificación, aunque una de ellas tuvo que volver a ser incorporada después de la gelificación, obteniéndose igualmente la mina unida al aerogel de carbono. De esta manera se puede decir que, utilizando las minas B 0.9 mm, es posible la obtención de electrodos de aerogel de carbono incorporando las minas antes o después de la gelificación. Este último caso, posee la ventaja añadida de no tener que utilizar el “centrador” mencionado anteriormente, el cual se ha visto que no es la

solución óptima para las minas B 0.9 mm. Por tanto, la **colocación de la mina B 0.9 mm después de la gelificación** resulta ser el proceso más óptimo.

3.2. Preparación de aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como electrocatalizadores

Como ya se ha mencionado al principio, la preparación de los aerogeles de carbono nanocompuestos con metal (Pd/Ni) para su uso como electrocatalizadores es muy similar a lo que se describió en el *capítulo 2* para los aerogeles de carbono para su uso como catalizadores (*capítulo 2, ap. 3.1.1*) pero en este caso incorporando un contacto eléctrico (barra de grafito) en la matriz del aerogel.

Como la discusión en detalle sobre el proceso de gelificación y el proceso de secado supercrítico ya se han descrito en el *capítulo 2, ap. 3.1.1*, y ambas síntesis se basan en el mismo procedimiento, en este apartado, la discusión se centrará en la descripción de la síntesis optimizada para la obtención de electrocatalizadores de aerogel de carbono con Pd/Ni.

3.2.1. Obtención del gel orgánico dopado con metal (Pd/Ni) e incorporación de la barra de grafito

Respecto al proceso de incorporación de las barras de grafito en la matriz del gel, tal y como se ha descrito en el *apartado 3.1.2*, la colocación de la mina B 0.9 mm después de la gelificación resulta ser el proceso más óptimo. Teniendo en cuenta este punto y después de realizar bastantes pruebas, finalmente se observó que es mejor llevar a cabo un pre-tratamiento de las barras de grafito antes de incorporarlas en la matriz del gel (tanto para las barras de grafito puro como las minas de lápiz B). Como se explicará a continuación, con este proceso se consigue una mejor afinidad entre la barra de grafito y el gel, lo que se traduce en una interacción más fuerte. De esta manera las barras de grafito se mantienen bien unidas al material hasta el final de la

síntesis, pudiéndose obtener así electrocatalizadores de aerogel de carbono con Pd o Ni de mejor calidad.

A partir de este momento se llamará “**mina**” tanto a la barra de grafito puro como a la mina de lápiz B. Hablaremos de **barra de grafito puro (BGP)** o **mina de lápiz B (MLB)**, cuando haya que referirse concretamente a una de las dos.

Como se ha comentado, después de realizar bastantes pruebas, la colocación de la mina se lleva a cabo después de un pre-tratamiento. El **pre-tratamiento** de las **minas** consiste en: 1) **lijado** de la parte inferior de las minas (parte que se introducirá en el gel) para hacerlas más rugosas y retirar, en el caso de las minas de lápiz, la cera que las recubre; 2) **tratamiento con KOH**, las minas se sumergen en una solución acuosa 1 M KOH durante 24 h. A las 24h, se realizan 2 lavados con H₂O (pH_{final} = 6) y a continuación se dejan secar al aire. En la bibliografía³² está descrito que el tratamiento con KOH mejora la interacción del carbono con otras matrices, por este motivo pensamos que esto podría funcionar con el grafito y nuestro material. Con este proceso se consiguió que la mina interaccionara con más fuerza con la matriz del gel/aerogel. 3) “**Gelificación**”, las minas se colocan en uno de los moldes con solución gelificante con el objetivo de que alrededor de ellas la solución gelifique. Este proceso de “gelificación” se realizó para mejorar la afinidad entre la mina y el gel. Una vez formado el gel alrededor de las minas, éstas se extraen de su interior, quedando recubiertas del mismo. La parte recubierta con gel es la que se introducirá en el interior de un nuevo gel.

Los **moldes** utilizados para el proceso de gelificación también fueron optimizados. Después de varias pruebas con diferentes moldes a fin de conseguir un cierre hermético, los que dieron mejores resultados fueron unos tubos de vidrio con fondo plano, $\phi = 16$ mm y con tapón de rosca. Se observó que los geles obtenidos con estos moldes habían gelificado más lentamente que los geles obtenidos en otros moldes no herméticos. Esto pudo ser debido a que no hubo evaporación del disolvente dando lugar probablemente a una mejor polimerización, es decir menos defectos en la red tridimensional. También se observó que los geles eran de color más claro y más resistentes. La mayor resistencia de los geles se percibió a la hora de manipularlos y

³² Park, S.; Kim, J. J. *Colloid Interface Sci.* **2000**, 232, 311.

al introducir la barra de grafito en su interior. El color más claro pudo ser debido a que la estructura del gel era más esponjosa, es decir con los poros menos colapsados, ya que no hubo evaporación del disolvente, y por tanto el gel es más transparente. Según estos resultados se puede afirmar que, utilizando moldes con cierre hermético se consigue una mejor gelificación.

Una vez formados los geles mediante la polimerización sol-gel del ácido 2,4-dihidroxibenzoico con el formaldehído, en agua y utilizando K_2CO_3 como neutralizador del ácido y catalizador del proceso sol-gel (*ver síntesis completa en la Figura 10*), estos se extraen de los moldes y se sumergen en H_2O donde se introducirá en cada gel la parte de la mina pre-tratada (lijada, tratada con KOH y “gelificada”). La **introducción de la mina** es por la **parte inferior del gel** respecto a su disposición en el molde porque es la parte que siempre está sumergida en el disolvente y por tanto es la que ha sufrido menos tensiones y colapsos en la estructura (**Figura 7**). La parte superior del gel dentro del molde a veces quedaba sin sumergir, aunque el cierre fuera hermético, provocando tensiones en la estructura del gel. Así pues, la mina se tiene que introducir por la parte del gel que haya sufrido menos tensiones ya que la incorporación de la mina en el gel provoca tensiones añadidas que no podrá superar al final del proceso (pirólisis) si la estructura del gel ya está dañada antes de colocarla.

Otra observación importante en cuanto a la colocación de la **mina** es que ésta tiene que **introducirse** en el gel el mínimo necesario para que se mantenga unida al mismo (**aproximadamente $\frac{1}{4}$ de la longitud del gel**). Este hecho fue comprobado realizando unas pruebas donde las minas fueron introducidas en los geles hasta $\frac{3}{4}$ y $\frac{1}{4}$ de la longitud de los mismos. Los dos tipos de geles se secaron con $scCO_2$, donde los aerogeles orgánicos con $\frac{3}{4}$ de mina en su interior resultaron agrietados verticalmente, en cambio los aerogeles con $\frac{1}{4}$ de mina no presentaron ninguna grieta. Cuanta más longitud del gel es atravesada por la mina, más tensiones se generan en la estructura del mismo y este hecho se acusa cuando se realiza el secado o la pirólisis.

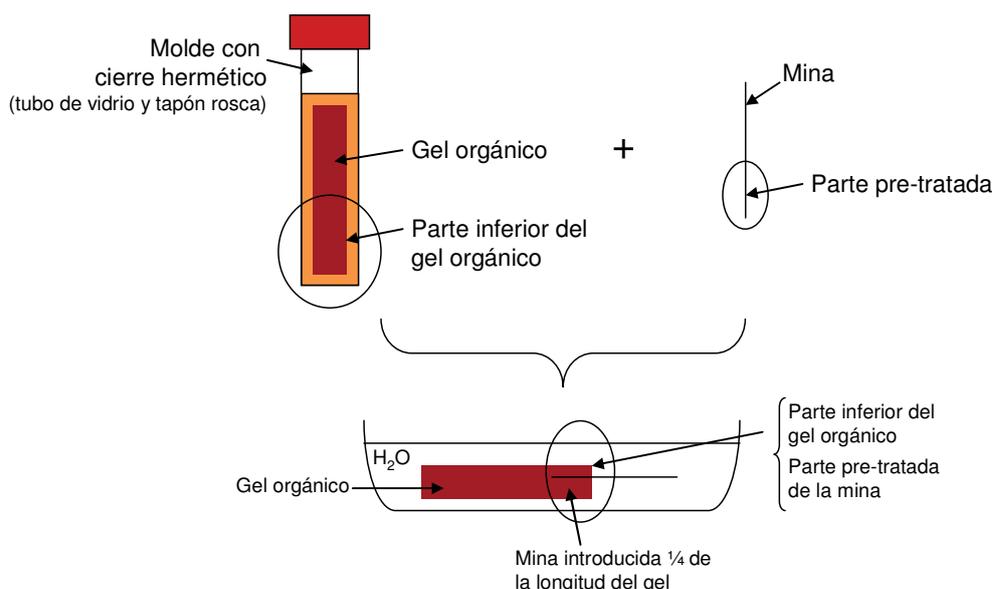


Figura 7. Incorporación de la mina en el gel orgánico.

Una vez realizado el proceso de incorporación de la mina en el gel es necesario realizar un proceso de lavado de los geles (4 lavados, 2 lavados/día), previo a la impregnación con la sal metálica correspondiente, para eliminar el K_2CO_3 y los reactivos en exceso del interior de los poros del gel orgánico. Si en la impregnación con la sal metálica se utiliza acetona como disolvente (caso de la sal de Pd), los lavados se realizan intercambiando progresivamente el agua por acetona (lavados (H_2O :acetona): 1º lavado 75:25, 2º lavado 50:50, 3º lavado 25:75 y 4º lavado 0:100). Cuando la impregnación es en H_2O (caso de las sales de Ni), los lavados se realizan sólo con H_2O .

Las impregnaciones con la sal metálica para la obtención del material compuesto con metal se han realizado como se han descrito en el capítulo 2, ap. 3.1.1.1. Así, los geles son impregnados con una solución 0.1 M de $Pd(OAc)_2$ en acetona para introducir el Pd y con soluciones 0.1M de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ o de $Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ en H_2O para introducir el Ni, repitiendo el proceso 3 veces. Una vez hechas las impregnaciones, de nuevo se realizan lavados (en total 11), en este caso para eliminar el metal en exceso y los restos del contra ión. Los lavados se realizan con acetona, excepto en el caso del Ni dado que al haber llevado a cabo las impregnaciones con H_2O , los 4 primeros lavados se realizan intercambiando progresivamente el agua por

acetona, como se ha descrito anteriormente. Una vez realizados los lavados, se obtiene el gel orgánico con metal (Pd/Ni) con la mina incorporada.

3.2.2. Obtención del aerogel orgánico dopado con metal (Pd/Ni) (barra de grafito incorporada)

La obtención del aerogel orgánico dopado con Pd o Ni con la mina incorporada se realizó mediante el secado del gel en condiciones sc del CO₂ y basándonos en el mismo procedimiento descrito en el capítulo 2, ap. 3.1.1.2 (primero se realiza una etapa de intercambio acetona-CO₂, seguido de una etapa de secado con CO_{2(sc)}). Como ya hemos mencionado anteriormente, el hecho de tener una mina incorporada en el gel, provoca tensiones en su estructura. Después de utilizar durante las pruebas preliminares (ap. 3.1.2) las condiciones descritas para los aerogeles Orgánico-Pd(OAc)₂ (1 y 2) (capítulo 2, ap. 3.1.1.2) y viendo que en algunos casos se obtenían los aerogeles rotos o separados de la mina, decidimos mejorar el proceso de secado optimizando las condiciones.

Para soportar los geles en el interior del autoclave se utilizaron las mismas cajitas utilizadas en el capítulo 2, hechas de alambre y recubiertas de papel de filtro por la parte interior.

Para mejorar el proceso de secado, nos centramos en la etapa de intercambio ya que ésta es decisiva para la obtención de aerogeles orgánicos de buena calidad. Si el intercambio no es completo, la acetona que quede en el interior de los poros del gel se eliminará por evaporación, produciendo el colapso de los poros. Los mejores resultados se consiguieron incrementando el tiempo de intercambio utilizando CO₂ sc.

Las **condiciones óptimas** son:

Intercambio acetona-CO₂: durante toda esta etapa se mantiene la bomba encendida para la entrada de CO₂ nuevo al sistema.

t CO_{2(líq)} = 2 h (T_{autoclave}= t. amb., P = 100 bar): Se realiza el intercambio acetona-CO_{2(líq)} donde se elimina la mayor parte de la acetona.

t CO_{2(sc)} = 1 h (T_{autoclave} = 45 °C, P = 100 bar): Utilizamos CO_{2(sc)} para intercambiar la acetona que queda dentro de los poros del gel, ya que el CO_{2(sc)} tiene mayor difusividad que el CO_{2(líq)}, y además, el proceso se realiza con la bomba encendida para tener CO₂ nuevo de manera constante libre de acetona. La mayor difusividad del CO_{2(sc)} es debida a que los fluidos supercríticos presentan propiedades intermedias entre un líquido y un gas, con propiedades de transporte, como es la difusividad, próximas a los gases.

Secado:

t CO_{2(sc)} = 1 h (T_{autoclave} = 45 °C, P = 120 bar): En esta etapa se apaga la bomba y el sistema se cierra, es decir se cierran las válvulas de entrada y salida del autoclave, lo que produce un aumento de la presión hasta 120 bar aproximadamente. Es necesario realizar esta etapa con el sistema cerrado, es decir sin la entrada de CO₂ nuevo, para asegurar que todo el CO₂ que hay en el autoclave es supercrítico. En teoría, el CO₂ líquido que proviene de la bomba, al entrar al autoclave se transforma en sc debido a la temperatura y presión existentes (45 °C), por tanto, con la fase de intercambio con CO_{2(sc)} sería suficiente para evitar la interfase líquido-gas, ya que el CO₂ ya está en fase sc. En la práctica se ha observado que los resultados mejoran significativamente realizando esta etapa de secado con el sistema cerrado, es decir sin que entre CO₂ nuevo. Este hecho podría ser debido a que en el momento de despresurizar (al final del proceso, se baja la presión lentamente y el CO₂ sc se va transformando en gas) si todo el CO₂ nuevo aún no se ha transformado completamente a CO₂ sc puede que aparezca la interfase líquido-gas, dando lugar al colapso de los poros.

Al igual que se realizó para la aplicación como catalizadores (*capítulo 2*), se intentó obtener un **xerogel de Pd**, en este caso con una mina incorporada, mediante el secado del gel por evaporación del disolvente, (la obtención del gel con la mina se realizó mediante el proceso optimizado descrito en el *ap. 3.2.1*), para así poder comprobar si la reacción de Heck electrocatalítica era posible con un xerogel (igual que fue comprobado en la reacción de Heck catalítica, *capítulo 2, ap. 3.1.3.1*). La obtención del xerogel como electrocatalizador no fue posible porque el xerogel se rompió, una vez todo el disolvente se hubo evaporado, y por tanto, se separó de la

mina. Como hemos mencionado anteriormente, el hecho de tener una mina en el interior de la estructura provoca tensiones y según este resultado, parece que la estructura del xerogel no es capaz de soportarlas, dando lugar a la rotura de su estructura monolítica.

3.2.3. Obtención del aerogel de carbono nanocompuesto con metal (Pd/Ni) como electrocatalizador

En este caso ya podemos hablar de la obtención del aerogel de carbono nanocompuesto con metal como *electrocatalizador*, porque la matriz de carbono sí es conductora de la electricidad. En los casos anteriores del gel y aerogel orgánico, no era correcto llamarlos *electrocatalizadores* ya que, al no tener una matriz conductora, no podían actuar como electrodos.

La obtención del aerogel de carbono con Pd o Ni como electrocatalizador, se realiza mediante la pirólisis bajo atmosfera de N_2 , utilizando el mismo procedimiento descrito en el capítulo 2, ap. 3.1.1.3. Se observó que se obtenían mejores resultados si se orientaba el aerogel con la mina en la dirección del flujo de N_2 (**Figura 8**) que si se disponía en contra.

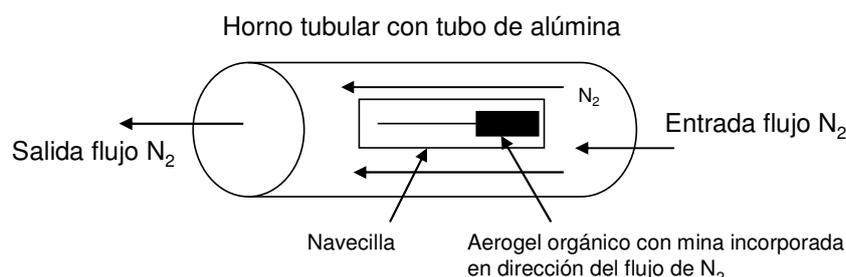


Figura 8. Aerogel orgánico con mina dentro del horno tubular, orientado en la dirección del flujo de N_2 .

Para realizar la pirólisis se utilizaron hornos tubulares con tubos de alúmina. El proceso utilizado consiste en hacer pasar un flujo de N_2 durante 1.5 h a t. amb. para eliminar todo el O_2 existente. A continuación se empieza a calentar hasta $1050\text{ }^\circ\text{C}$ a

una velocidad de 200 °C/h utilizando dos rampas de temperatura: 25 °C $200\text{ °C/h} \rightarrow 250\text{ °C}$ (2 h) $200\text{ °C/h} \rightarrow 1050\text{ °C}$ (3 h) y finalmente se disminuye la temperatura hasta t. amb. De esta manera se obtienen los aerogeles de carbono con Pd o Ni como electrocatalizadores. En la **Figura 9** se muestran imágenes del gel y aerogel orgánico y aerogel de carbono, compuestos con Pd o Ni y con la mina incorporada en las tres fases del material.

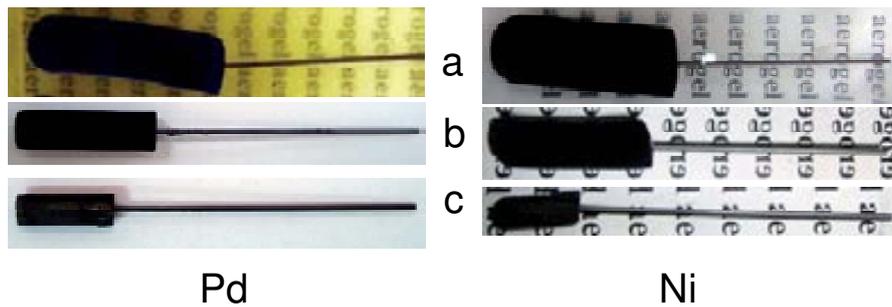


Figura 9. (a) Geles orgánicos, (b) aerogeles orgánicos y (c) aerogeles de carbono, compuestos con Pd o Ni y con la mina incorporada.

La **Figura 10** muestra un esquema resumen del proceso de obtención de los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como electrocatalizadores.

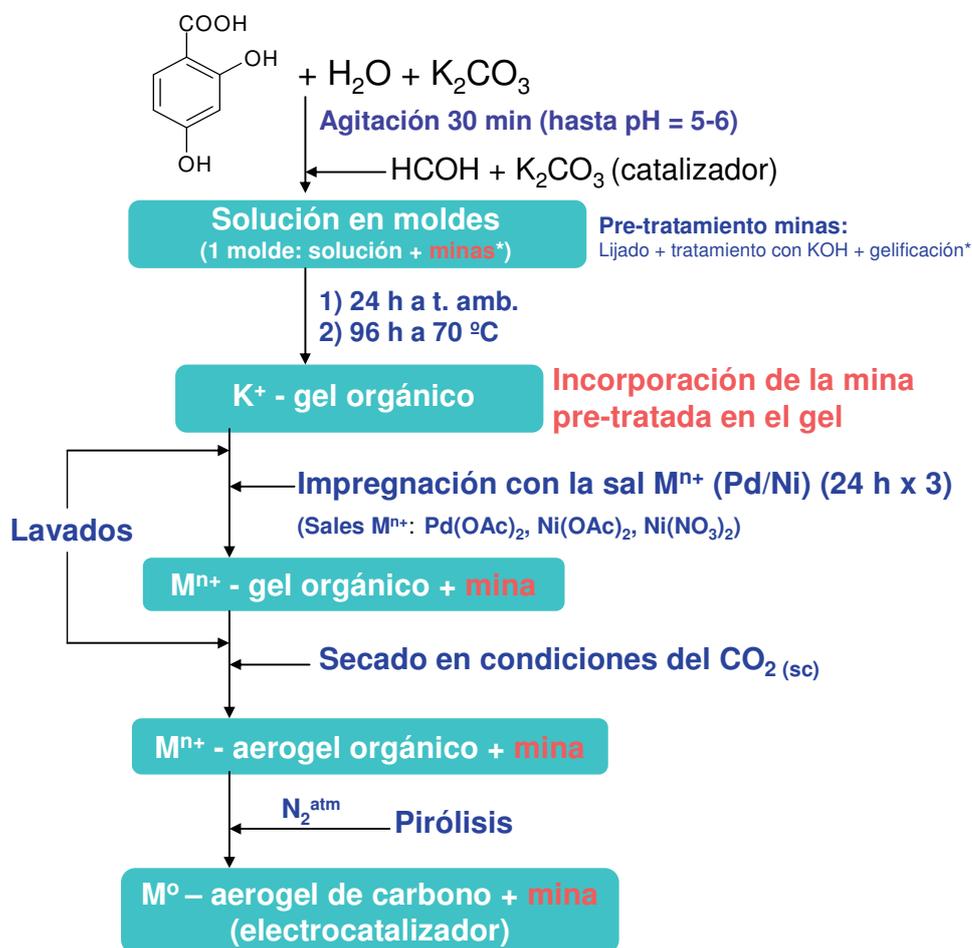


Figura 10. Síntesis completa para la obtención de los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como electrocatalizadores.

A lo largo de las numerosas síntesis realizadas se ha ido observando, en general, que los aerogeles con Ni son mucho más resistentes que los de Pd. La única diferencia entre ambos en términos de síntesis es que las impregnaciones con Pd son en acetona y por tanto los geles están sumergidos en este disolvente durante mucho más tiempo que los de Ni. Experimentalmente se ha visto que la acetona cambia la estructura del gel dando lugar a un gel más oscuro y mucho más duro. Por tanto, el hecho de estar más tiempo en acetona podría provocar más tensiones en el gel, dando lugar a

fracturas en el material. A pesar de todo, gracias a las optimizaciones realizadas, finalmente se consiguieron aerogeles de carbono con Pd como electrocatalizadores con buen aspecto y con la mina unida al material.

3.3. Caracterización de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel como electrocatalizadores

3.3.1. Caracterización con las técnicas habituales

Las “técnicas habituales” utilizadas para la caracterización de los aerogeles corresponden a: medidas de densidad, medidas de área superficial (medidas de adsorción-desorción de N₂), difracción de Rayos X en polvo (PXRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED), análisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX) y análisis elemental.

Como se ha indicado en el capítulo anterior, se sintetizaron diferentes lotes de material nanocompuesto con Pd/Ni para la aplicación como catalizadores (*capítulo 2*) o como electrocatalizadores. A lo largo de esta tesis doctoral se sintetizaron un total de 14 lotes de aerogeles de carbono con Pd para la aplicación de catalizadores, electrocatalizadores o ambas aplicaciones y 2 lotes de Ni para ambas aplicaciones y un lote como xerogel. El hecho de que sean sintetizados para *ambas aplicaciones* significa que en cada lote se puede sintetizar material como electrocatalizador o como catalizador al mismo tiempo, incorporando o no la mina en la matriz del gel orgánico respectivamente y es por eso que algunos lotes se repiten en los *capítulos 2 y 3*.

Los **lotes** de Pd y Ni que se utilizaron en los ensayos electrocatalíticos en reacciones de Mizoroki-Heck (*ap. 3.4*) fueron los siguientes:

Pd: Carbono-Pd(OAc)₂ (**12**, **13**, **14**)

Ni: Carbono-Ni(NO₃)₂ (**1**) y Carbono-Ni(OAc)₂ (**1**)

En la **Tabla 2** se indican los resultados de caracterización, a modo de resumen, de los lotes de Pd y Ni que fueron utilizados en los ensayos electrocatalíticos.

Tabla 2. Resultados de caracterización de los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como electrocatalizadores.

AEROGEL	DENSIDAD ± 0.10 (g cm ⁻³)	ÁREA	VOLUMEN	FASE EN PXRD	TAMAÑO	METAL (% en peso)
		SUPERFICIAL BET ± 30 (m ² g ⁻¹)	DE POROS ± 0.10 (cm ³ g ⁻¹)		MEDIO PARTÍCULA (nm)	
Carbono-Pd(OAc) ₂ (12)	0.74	323	0.34	fcc-Pd(0)	14 ± 7	34.9 ± 0.7
Carbono-Pd(OAc) ₂ (13)	0.63	420	0.93	fcc-Pd(0)	21 ± 10	46 ± 1
Carbono-Pd(OAc) ₂ (14)	0.58	459	1.26	fcc-Pd(0)	17 ± 7	36 ± 2
Carbono-Ni(NO ₃) ₂ (1)	0.40	673	1.52	fcc-Ni(0), fcc-NiO	51 ± 26	12.5 ± 0.4
Carbono-Ni(OAc) ₂ (1)	0.37	607	1.49	fcc-Ni(0), fcc-NiO	33 ± 19	22 ± 1

Todos estos lotes, excepto los aerogeles Carbono-Pd(OAc)₂ (12) que se sintetizaron sólo para la aplicación como electrocatalizadores ya han sido descritos y discutidos sus resultados de caracterización en el *capítulo 2, ap. 3.1.2*, por tanto, en este apartado sólo se realizará la descripción detallada de los resultados de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)**.

Caracterización aerogeles Carbono-Pd(OAc)₂ (12)

3.3.1.1. Densidad, área superficial y volumen de poros

Comparando los resultados de densidad, área superficial y volumen de poros del lote nº 12 con el resto de lotes de Pd, podemos observar que el valor de densidad es ligeramente superior y en cambio los valores de área superficial y volumen de poros son inferiores. Los tres lotes se realizaron siguiendo el mismo procedimiento, por tanto, estas diferencias podrían ser principalmente debidas a pequeñas variaciones ocurridas durante el proceso de secado entre los diferentes lotes, causadas por el

error experimental. El proceso de secado del gel es la principal fuente de variaciones entre los lotes debido a que una gran parte del procedimiento se realiza de manera manual.

Un valor de densidad más elevado significa que hay más porcentaje de poros que están colapsados. A más cantidad de poros colapsados, menor es el volumen de poros existentes en el material, lo que da lugar a una menor área superficial.

3.3.1.2. Difracción de Rayos X en polvo

Se obtuvieron los mismos resultados en los tres lotes de Pd. En el lote n° 12, según los resultados de difracción de Rayos X en polvo (PXRD), el Pd presenta una estructura cristalina que coincide con el patrón de Pd(0), el cual es una estructura cúbica centrada en las caras (**fcc**, *face centered cubic*), donde los planos cristalográficos correspondientes son los que están asignados a cada pico del difractograma (**Figura 11**). Estos resultados confirman la presencia de Pd metálico en el interior del material y no se observa la presencia de óxido de Pd.

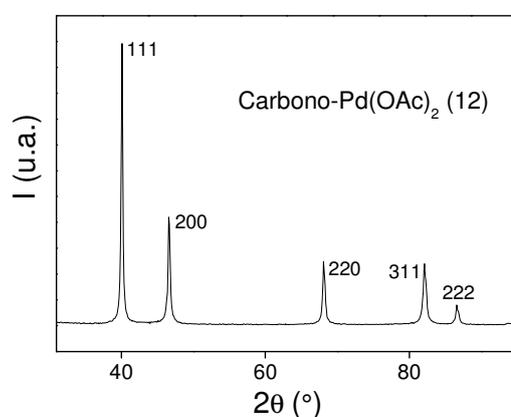


Figura 11. Difractograma de PXRD correspondiente a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)**.

3.3.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones (ED) y análisis por energía dispersiva de Rayos X (EDX)

Las imágenes obtenidas por microscopía TEM del lote n° 12 muestran la presencia de una gran cantidad de nanopartículas, las cuales se observan bastante esféricas, bien definidas y con diámetros variados. Las nanopartículas parece que están muy

dispersas en el material, lo que favorece la homogeneidad del mismo, y poseen un tamaño medio de 14 ± 7 nm, determinado mediante esta técnica (**Figura 12a** y **Figura 12b**).

La imagen de difracción de electrones obtenida corresponde a la de un material cristalino en la cual se observa la difracción de varios planos cristalográficos del Pd(0) fcc. El plano (222) es el único que no se observa con total claridad debido a que es el menos intenso (**Figura 12c**). Las distancias interplanares experimentales están indicadas en la **Tabla 3**, las cuales coinciden con el patrón de Pd(0) fcc, confirmando así la presencia de nanopartículas metálicas de Pd en el interior del material.

Los análisis por EDX (**Figura 12d**) confirman la presencia de Pd en la muestra y de que no existe contaminación de otro metal. Se observa potasio, el cual está presente en la matriz del gel antes de la impregnación con la sal de Pd, y en este caso, proviene de la no completa sustitución de K por Pd. La presencia de Cu proviene de la rejilla soporte.

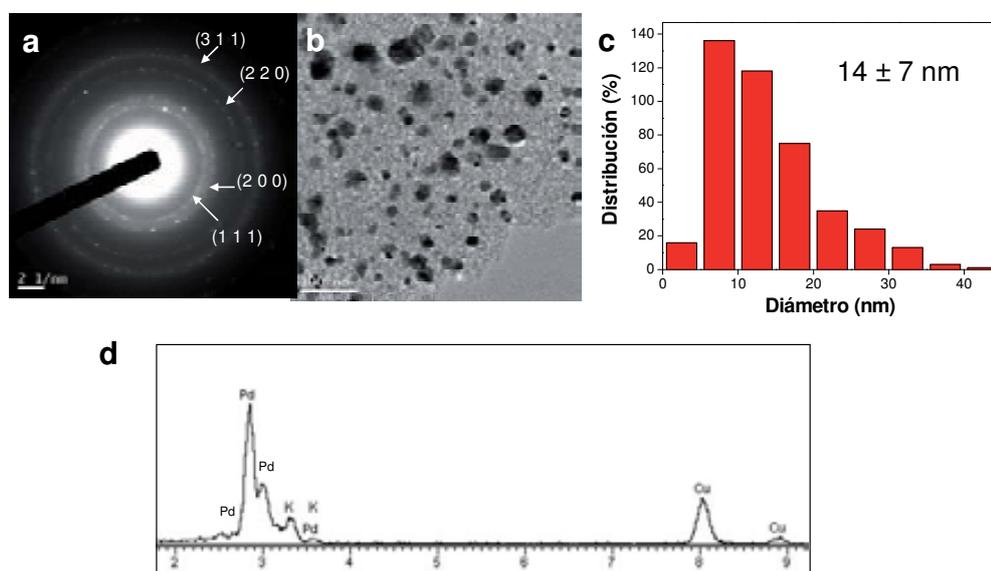


Figura 12. a) Imagen de difracción de electrones; b) imagen de TEM; c) distribución del tamaño de partícula ($\phi_{\text{medio}} = 14 \pm 7$ nm) y d) resultados de EDX correspondientes a los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂** (12).

Tabla 3. Comparación de las distancias interplanares experimentales obtenidas por difracción de electrones de los aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** (**Figura 12a**) con las del patrón Pd(0) fcc y su correspondencia con el plano cristalográfico.

$d_{\text{experimental}} \text{ (nm)}$	$d_{\text{patrón Pd(0) fcc}} \text{ (nm)}$	Plano cristalográfico (hkl)
0.219	0.225	(1 1 1)
0.190	0.195	(2 0 0)
0.134	0.138	(2 2 0)
0.114	0.117	(3 1 1)

3.3.1.4. Análisis elemental

Los resultados de análisis elemental se obtuvieron mediante la técnica de plasma de inducción acoplado (ICP). Para el lote nº 12, el % de Pd obtenido fue del 34.9%. Comparando este valor con los obtenidos para los otros dos lotes, vemos que dicho valor es muy similar al lote nº 14, siendo el lote nº 13 el de mayor porcentaje en Pd. Como se ha mencionado en el *capítulo 2*, el hecho de que el % de Pd que se incorpora en la matriz no sea siempre el mismo para todos los lotes se debe al proceso de incorporación del Pd en la matriz del material (impregnación con la sal metálica mediante el intercambio iónico del ión metálico con el K⁺, el cual no se puede determinar si se realiza en su totalidad), sin embargo, este procedimiento resulta bastante efectivo ya que el % Pd obtenido siempre es elevado.

3.3.2. Caracterización mediante voltamperometrías

Además de las técnicas habituales de caracterización de los aerogeles, en el caso de la aplicación como electrocatalizadores, también se ha utilizado la voltamperometría para la caracterización del material como electrodo. Cabe mencionar que en las voltamperometrías realizadas utilizando materiales de carbono como electrodos de trabajo se espera una contribución capacitiva importante que se muestra en la forma

de la onda obtenida.³³ Las voltamperometrías que se describen en los *ap.* 3.4.1.2.1 y 3.4.2 (ver más adelante) también se realizaron como se explica a continuación.

Todas las voltamperometrías se realizaron en una celda de vidrio de un solo compartimento, con una tapa de teflón con agujeros para los tres electrodos (electrodo de trabajo, contra-electrodo y electrodo de referencia). Se utilizaron un cilindro y un hilo de platino fueron utilizados como contra-electrodo y electrodo de pseudo-referencia, respectivamente (descripción detallada de la celda, electrodos y validación del electrodo de pseudo-referencia en el *ap.* 3.4.1). El electrodo de trabajo se especificará en cada caso. Para desplazar el oxígeno existente en las disoluciones, antes de cada voltamperometría se burbujeó argón en la disolución durante 10 min. El electrolito utilizado en todos los casos fue el tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) (0.1 M) y el disolvente el CH₃CN. La elección de una sal cuaternaria como electrolito se basa en su buena solubilidad en disolventes orgánicos, y concretamente el TBABF₄ presenta una alta solubilidad en CH₃CN y es estable en un amplio intervalo de potenciales positivos y negativos. Se escogió CH₃CN como disolvente porque era el disolvente de elección para las reacciones de Heck electrocatalíticas (*ap.* 3.4) y además presenta una alta estabilidad en procesos de oxidación.

En todas las voltamperometrías realizadas se utilizó el convenio de polaridad del *sistema europeo*, el cual determina que la corriente es definida como negativa ($I < 0$) cuando se aplican potenciales de reducción ($E < 0$) y como positiva ($I > 0$) cuando se aplican potenciales de oxidación ($E > 0$).

Lo primero que se determinó antes de caracterizar el aerogel de carbono como electrodo fue la ventana de trabajo de la disolución a utilizar (0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN), es decir, el intervalo de potenciales donde el electrolito y el disolvente son estables frente a su oxidación o reducción.

³³ (a) Artículo de revisión sobre materiales de carbono como condensadores: Zhai, Y.; Dou, Y.; Zhao, D.; Fulvio, P. F.; Mayes, R. T.; Dai, S. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4828. (b) Utilización de la voltamperometría cíclica para la caracterización de electrodos de aerogel de carbono como supercondensadores: Li, J.; Wang, X.; Huang, Q.; Gamboa, S.; Sebastian, P. J. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 784.

3.3.2.1. Ventana de trabajo del electrolito y disolvente utilizados

La determinación de la ventana de trabajo de la disolución 0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN fue realizada utilizando la MLB como electrodo de trabajo y en este caso se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica, aunque sólo se ha representado el barrido de ida (de 0 a ±4 V) para proporcionar mayor claridad a los resultados.

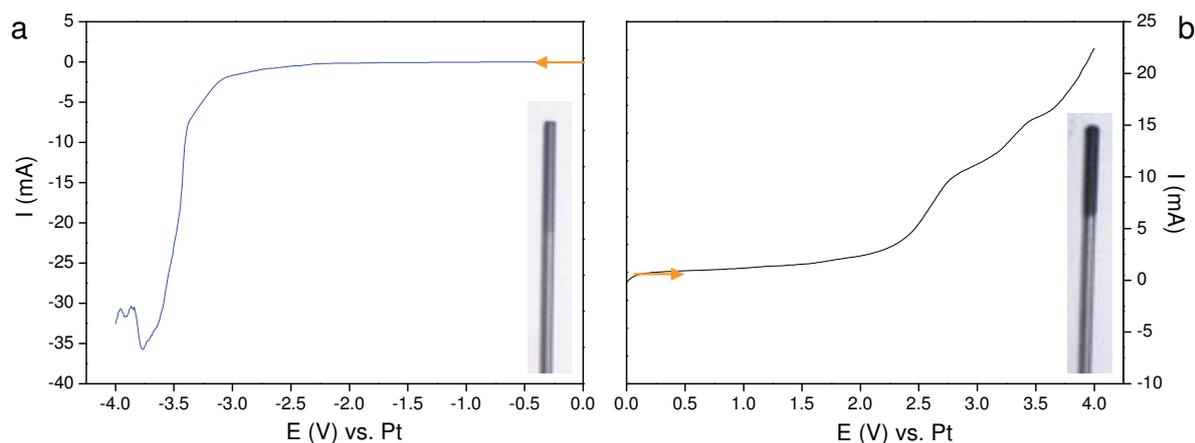


Figura 13. Barridos de 0 a ±4 V de los voltamperogramas cíclicos de la disolución 0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN utilizando MLB como electrodo de trabajo; **a)** potenciales de reducción y **b)** potenciales de oxidación. En **a** y **b** se muestran imágenes de la MLB después de cada voltamperograma. La MLB se observa más afectada en el caso **b**, es decir, después de la aplicación de los potenciales de oxidación. Las medidas se realizaron a una velocidad de 20 mV s⁻¹.

En la **Figura 13** observamos el comportamiento del sistema utilizado (disolución 0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN, utilizando la MLB como electrodo de trabajo) cuando se aplican potenciales de reducción (**a**) y potenciales de oxidación (**b**). Según los resultados, podemos decir que aplicando potenciales de reducción la intensidad empieza a disminuir a partir de -2.4 V vs. Pt y aplicando potenciales de oxidación la intensidad empieza a aumentar de manera importante a partir de +2.3 V vs. Pt. Por tanto podemos decir que el intervalo de potenciales correspondiente a la **ventana de trabajo** de la disolución 0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN utilizando la MLB como electrodo de trabajo es:

-2.4 a +2.3 V vs. Pt

El primer intento de determinar la ventana de trabajo se realizó utilizando un aerogel de carbono sin metal como electrodo de trabajo con MLB como contacto eléctrico y lo que observamos fue que el aerogel se desprendía de la MLB antes de acabar la medida, tanto aplicando potenciales de reducción como de oxidación y además el color de la disolución pasó de transparente a amarillo al final del proceso. Según estos resultados, decidimos realizar las voltamperometrías sólo con la MLB como electrodo de trabajo y ver si también ésta resultaba afectada. Ambas voltamperometrías se pudieron realizar completas (hasta ± 4 V, **Figura 13**) pero observamos como la MLB también quedaba afectada al final de ambos procesos (tanto hacia potenciales de reducción como de oxidación). En la **Figura 13** se muestran las MLB al final de cada voltamperometría, donde se puede observar como la parte sumergida en la disolución (parte superior) presenta diferente color a la parte no sumergida. Aplicando potenciales de oxidación al final del proceso se observó la presencia de polvo negro en el fondo de la celda, el cual procedía de la pulverización parcial de la MLB a potenciales de oxidación elevados (**Figura 13b**). Por otro lado, aplicando potenciales de reducción la MLB también quedó afectada aunque en menor grado (**Figura 13a**), ya que no se observó polvo negro al final del proceso y es por eso que el color del grafito es más claro que el del caso (**b**). A diferencia de cómo sucedió con los aerogeles, en ninguno de los dos casos con la MLB la disolución cambió de color. Según las observaciones descritas, podemos decir que el hecho de que los aerogeles de carbono se desprendieran de la MLB podría ser a causa de que la MLB se viera afectada por la aplicación de potenciales elevados y no porque el aerogel se viera afectado, pero por otro lado, en el caso de los aerogeles se observó un cambio del color de la disolución (de transparente a amarillo) que no se observó con la MLB, por tanto, parece ser que tanto el grafito como los aerogeles de carbono son atacados cuando se someten a potenciales elevados tanto de oxidación como de reducción o que el disolvente o agua contenida da lugar a gases (ej.: O_2 o H_2) que desprenden partículas del entorno.

3.3.2.2. Gráficas de densidad de corriente (Carbono-Pd(OAc)₂ (13) vs. MLB)

Una vez determinamos la ventana de trabajo de la disolución a utilizar (0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN), se realizaron medidas voltamperométricas con diferentes electrodos de trabajo, en este caso utilizando la técnica de voltamperometría cíclica, y se compararon los valores de densidad de corriente obtenidos con cada uno de ellos.

La **densidad de corriente** eléctrica se define como una magnitud vectorial la cual tiene unidades de corriente eléctrica por unidad de superficie. La corriente y la densidad de corriente se relacionan matemáticamente como:

$$I = \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$$

Donde:

I es la corriente eléctrica en amperios (A)

j es la densidad de corriente en A m⁻²

S es la superficie de estudio en m²

Cuando la densidad de corriente es uniforme en una región del espacio, como es en el caso de los materiales conductores de la corriente eléctrica, la relación se simplifica. Si suponemos que el interior de un tramo de material conductor la sección es constante, el vector **j** será independiente de la posición por lo que la sección, la densidad de corriente y la intensidad guardarán la relación:

$$I = \|\mathbf{j}\|S_0$$

Aplicando estas aproximaciones a los electrodos de trabajo utilizados, los valores de densidad de corriente se obtuvieron dividiendo los valores de intensidad obtenidos de las medidas voltamperométricas entre el **área geométrica** del electrodo de trabajo en cuestión (ya que el área real es desconocida).

Los valores de densidad de corriente se obtuvieron utilizando como electrodos de trabajo el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** con MLB como contacto eléctrico y una MLB sin aerogel. En la **Figura 14** se muestran los resultados obtenidos.

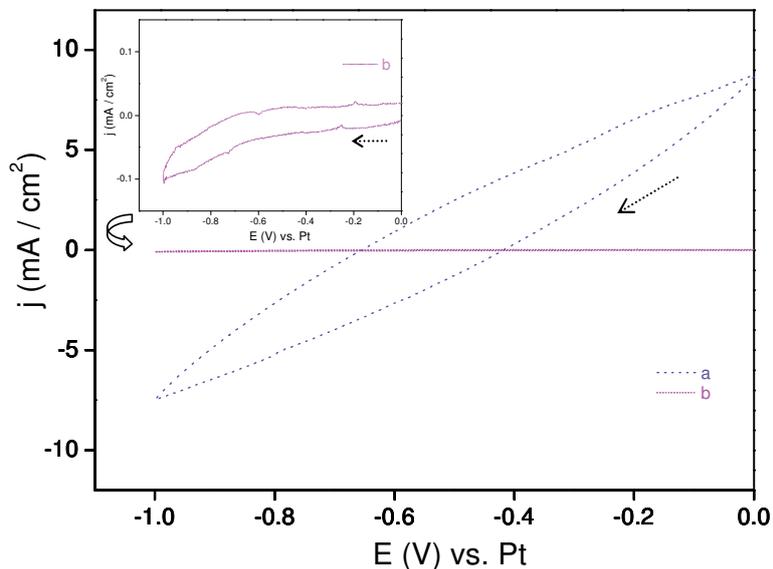


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de los valores de densidad de corriente frente al potencial aplicado utilizando como electrodos de trabajo el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** con MLB (violeta) y una MLB sin aerogel (rosa). Las medidas se realizaron a una velocidad de 20 mV s⁻¹.

Comparando los voltamperogramas mostrados en la **Figura 14** podemos destacar que para una misma área geométrica la **intensidad del aerogel es de dos órdenes de magnitud superior** (valores cercanos a -10 mA/cm²) a la de la MLB (valores de -0.1 mA/cm²). Esto podría ser probablemente debido a la elevada área superficial que posee el aerogel (420 m² g⁻¹, *ap.* 3.3.1).

3.3.2.3. Voltamperometrías cíclicas del aerogel de carbono con metal (Pd/Ni)

Se realizaron medidas voltamperométricas también con la técnica de voltamperometría cíclica utilizando aerogeles de carbono con Pd (**Figura 15**) y con Ni (**Figura 16**) como electrodos de trabajo, concretamente aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** y **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** respectivamente.

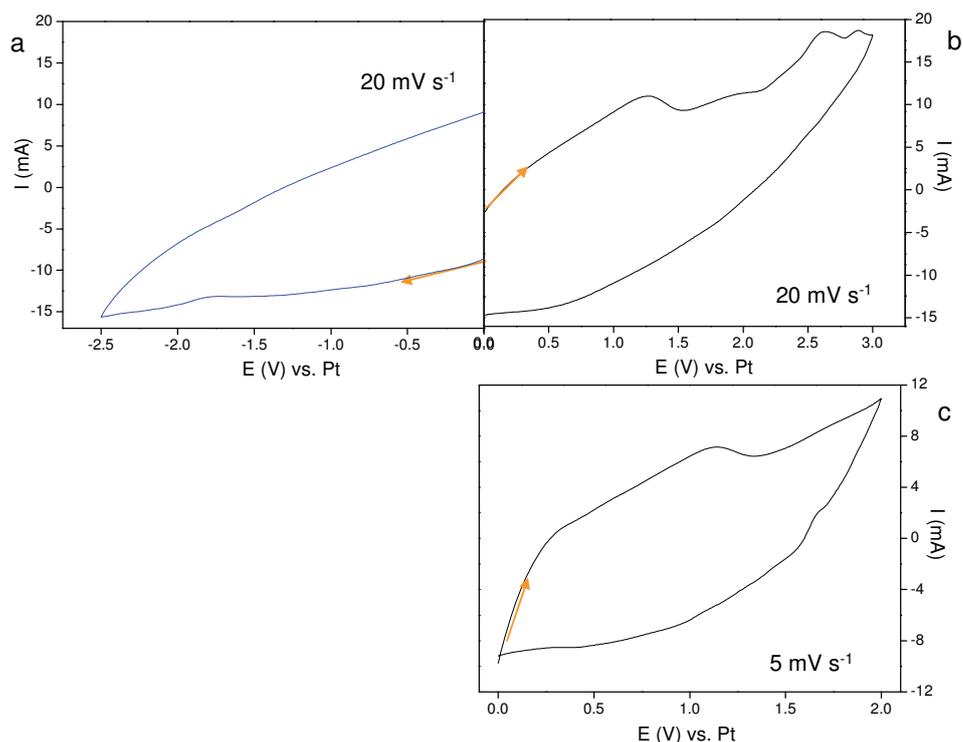


Figura 15. Voltamperogramas cíclicos del aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** como electrodo de trabajo, con MLB como contacto eléctrico: **a)** potenciales de reducción y **b)** potenciales de oxidación, ambos realizados a una velocidad de 20 mV s⁻¹ y **c)** potenciales de oxidación a una velocidad de 5 mV s⁻¹.

En la **Figura 15**, utilizando el aerogel de Pd como electrodo de trabajo podemos observar que hacia potenciales de reducción (**a**), a partir de -1.8 V vs. Pt, se observa un aumento un poco más pronunciado de la corriente, que podría corresponder a una posible reducción química ya no relacionada con la parte capacitiva. También podría ser causado por fenómenos de intercalación de cationes en el carbono, en este caso el único catión presente en el medio es el procedente del electrolito, el TBA⁺. Cuando se realiza el barrido de vuelta (de -2.5 a 0 V vs. Pt) no se observa la reacción de reoxidación. En el caso de los aerogeles, esto puede ser causado por su elevada

porosidad lo que da lugar a una elevada área superficial, que puede requerir un tiempo de difusión de los reactivos a través de los poros que, que a ciertas velocidades no sea completa, haciendo en este caso que la reacción de reoxidación no sea observada. Este hecho se solucionaría disminuyendo la velocidad de barrido. En el caso **b** (potenciales de oxidación) se observa como a partir de +1.2 V vs. Pt se da una disminución de la corriente y a continuación se observan varios picos (+1.8, +2.0 V, +2.6 y +2.9 V vs. Pt) que corresponderían a posibles oxidaciones tales como la oxidación del H₂O, siempre presente en el acetonitrilo, la del Pd(0) o la del carbono (picos de +2.6 V y +2.9 V vs. Pt, los cuales se observan como un solo pico en la **Figura 13b ap. 3.3.2.1**). Por el contrario, en el barrido de vuelta (de +3 a 0 V vs. Pt) no se observan las reacciones de reducción correspondientes. En el caso **c**, se aplican potenciales de oxidación pero a una velocidad más lenta (5 mV s⁻¹) y hasta 2 V vs. Pt. En este caso, en el barrido de ida (de 0 a +2 V vs. Pt) también se observa una disminución de la corriente a partir de +1.2 V vs. Pt correspondiente a una posible oxidación, igual que en el caso **b** y, además en el barrido de vuelta (de +2 a 0 V vs. Pt) se observa la insinuación de un pico (+1.6 V vs. Pt) que parece corresponder a la reacción de reducción de la especie oxidada en el barrido de ida. El hecho de que se observe esta insinuación de pico coincide con la utilización de una menor velocidad, lo cual estaría de acuerdo con lo mencionado anteriormente para el caso de los aerogeles.

Según estos resultados, el intervalo de potenciales en que no se ha observado actividad redox utilizando el **aerogel de Pd** como electrodo de trabajo va desde:

-1.8 a +1.2 V vs. Pt

A continuación se muestran los voltamperogramas cíclicos hacia potenciales de reducción y de oxidación utilizando el aerogel de Ni como electrodo de trabajo (Figura 16).

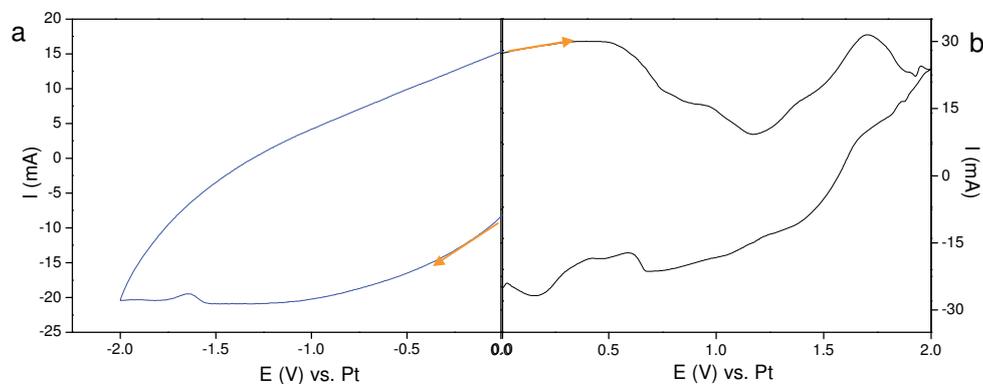


Figura 16. Voltamperogramas cíclicos del aerogel **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** como electrodo de trabajo, con MLB como contacto eléctrico: **a)** potenciales de reducción y **b)** potenciales de oxidación. Las medidas se realizaron a una velocidad de 20 mV s⁻¹.

Utilizando el aerogel de Ni como electrodo de trabajo (**Figura 16**), si vamos hacia potenciales de reducción (**a**), observamos que a partir de -1.55 V vs. Pt se muestra una pequeña variación de la corriente con el valor mínimo a -1.66 V vs. Pt correspondiente a una posible reducción química ya no relacionada con la parte capacitiva o a fenómenos de intercalación de cationes en el carbono. En este caso tampoco se observan las reacciones de reoxidación en el barrido de vuelta (de -2 a 0 V vs. Pt). En el caso **b** (potenciales de oxidación) se observa como a partir de 0.0 V vs. Pt la corriente ya empieza a valores muy elevados lo que podría significar que desde el inicio del voltamperograma el Ni(0) esté empezando a oxidarse.

Según estos resultados, el intervalo de potenciales en que no se ha observado actividad redox utilizando el **aerogel de Ni** como electrodo de trabajo va desde:

-1.55 a 0.0 V vs. Pt

A continuación se indican a modo de resumen los resultados obtenidos por caracterización mediante voltamperometrías:

Intervalo de potenciales de la ventana de trabajo de la **disolución 0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN** utilizando la **MLB** como electrodo de trabajo: **-2.4 a +2.3 V vs. Pt**

Intervalo de potenciales en que no se ha observado actividad redox utilizando el **aerogel de Pd** como electrodo de trabajo: **-1.8 a +1.2 V vs. Pt**

Intervalo de potenciales en que no se ha observado actividad redox utilizando el **aerogel de Ni** como electrodo de trabajo: **-1.55 a 0.0 V vs. Pt**

3.4. Ensayo de los aerogeles de carbono nanocompuestos con paladio o níquel en reacciones de Mizoroki-Heck como electrocatalizadores

A lo largo de este capítulo se describe el uso de los aerogeles de carbono con Pd/Ni como electrocatalizadores de las reacciones de Mizoroki-Heck bajo la aplicación de un campo eléctrico, concretamente la aplicación de potencial constante.

3.4.1. Diseño del sistema electrocatalítico

Para la aplicación de los aerogeles de carbono con Pd/Ni como electrocatalizadores, fue necesario diseñar un sistema adecuado a nuestro electrocatalizador y a las condiciones de la reacción. A continuación se describe de forma detallada el sistema electrocatalítico utilizado.

3.4.1.1. Celda

El recipiente utilizado para realizar las voltamperometrías y las reacciones electrocatalíticas fue una celda de vidrio de un solo compartimento, con el fondo redondo y con una tapa de teflón (**Figura 17a**). Se escogió el teflón (nombre comercial del polímero PTFE (politetrafluoroetileno)) debido a que es un material prácticamente inerte, antiadherente y que soporta temperaturas de hasta 300 °C. En la tapa de teflón se realizaron varios agujeros para la colocación de los electrodos, el refrigerante y para añadir o retirar solución (ensayos electrocatalíticos) o burbujear argón (voltamperometrías) (**Figura 17b**).

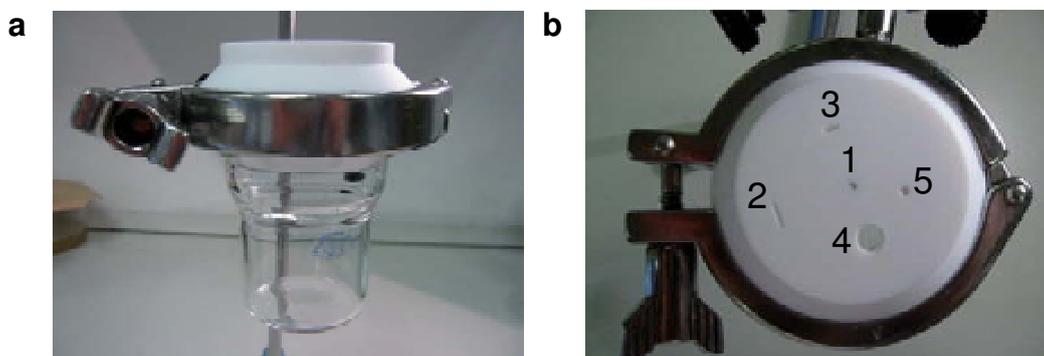


Figura 17. a) Celda de vidrio con fondo redondo y tapa de teflón utilizados en las voltamperometrías y en los ensayos electrocatalíticos; b) Tapa de teflón dónde cada agujero corresponde a: 1) electrodo de trabajo; 2) contra-electrodo; 3) electrodo de pseudo-referencia; 4) refrigerante y 5) para añadir o retirar solución (ensayos electrocatalíticos) o burbujear argón (voltamperometrías).

Por las dimensiones y colocación de los tres electrodos fue necesario escoger una celda de 100 ml de capacidad aunque el volumen total a utilizar inicialmente en las reacciones electrocatalíticas fuera de 25 ml.³⁴ Por otro lado, con la celda de 100 ml aparecía el problema de que la altura era demasiado grande ($h = 10$ cm, desde la parte superior de la tapa de teflón hasta el fondo del cuerpo de vidrio) con lo que los

³⁴ Inicialmente la idea era utilizar un volumen total de solución de 25 ml (20 ml disolvente + 5 ml reactivos), igual que el utilizado en las primeras reacciones catalíticas (*capítulo 2, ap. 3.1.3.1*), pero una vez construido todo el sistema electrocatalítico y probado experimentalmente, se vio que para mantener el aerogel sumergido, teniendo en cuenta la evaporación del disolvente durante la reacción, era mejor utilizar un volumen total de 30 ml (25 ml disolvente + 5 ml reactivos).

aerogeles de carbono con MLB como contacto eléctrico (MLB $L = 6$ cm) no llegaban a sumergirse en una solución de 25 ml. En el caso de las voltamperometrías, el volumen total de la solución electrolítica fue de 75 ml para poder tener el aerogel sumergido. Por otro lado, en el caso de las reacciones electrocatalíticas, la idea era utilizar las mismas cantidades o similares a las que se habían utilizado en las reacciones catalíticas. Para solucionar este problema, decidimos colocar una pieza de teflón en el fondo de la celda para subir el nivel de la solución. Esta pieza de teflón se construyó ajustada al máximo al diámetro interno de la celda, pudiéndose retirar y volver a colocar al final y principio de cada reacción. La **Figura 18a** muestra hasta que altura de la celda aumenta el nivel de 30 ml de CH_3CN al utilizar la pieza de teflón, donde se puede observar como el aerogel con MLB como contacto eléctrico queda sumergido. Todas las reacciones electrocatalíticas que se describan a continuación, utilizando como electrocatalizador un **aerogel con MLB** como contacto eléctrico, fueron realizadas utilizando la celda original con la pieza de teflón. En las reacciones en que se utilizan **aerogeles con BGP** ($L = 10$ cm) como contacto eléctrico, no fue necesario el uso de la pieza de teflón, ya que este tipo de barras de grafito presentan longitudes mayores a la MLB ($L = 6$ cm) y por tanto el aerogel sí llegaba a sumergirse en la solución sin tener que aumentar el nivel (**Figura 18b**). Como ejemplo, en la **Figura 18c** se muestran dos aerogeles de carbono con Pd utilizando MLB o BGP como contacto eléctrico, donde se puede observar la diferente longitud de las barras de grafito.

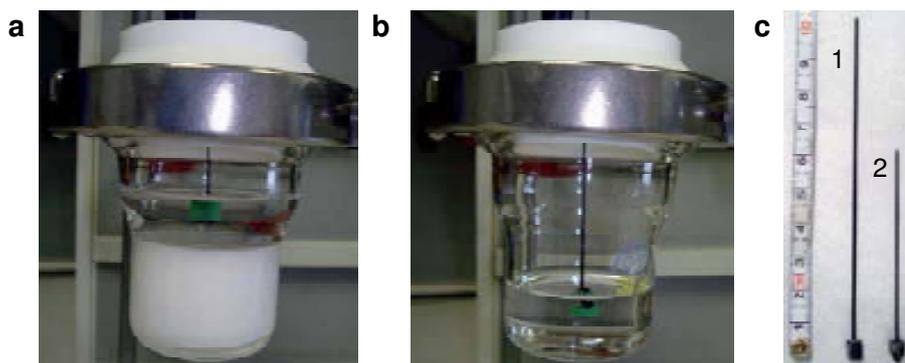


Figura 18. a) Celda con pieza de teflón y aerogel de carbono con Pd utilizando MLB como contacto eléctrico en una solución de 30 ml de CH_3CN ; b) Celda sin pieza de teflón y aerogel de carbono con Pd utilizando BGP como contacto eléctrico en una solución de 30 ml de CH_3CN . Se puede observar como los dos aerogeles (con MLB y BGP) están envueltos con una pieza de plástico de color verde; en el apartado siguiente se realiza la explicación. c) Aerogeles de carbono con Pd utilizando BGP (1) o MLB (2) como contacto eléctrico.

3.4.1.2. Electroodos

El sistema de tres electrodos se basó en la utilización del aerogel de carbono nanocompuesto con Pd/Ni como **electrodo de trabajo** (utilizando como contacto eléctrico las MLB o las BGP), un cilindro de platino sin base inferior ni superior y con una superficie de 9 cm^2 como **contra-electrodo** (o también llamado *electrodo auxiliar*) y un hilo de platino de 0.6 mm de diámetro como **electrodo de pseudo-referencia**. En la **Figura 19a** podemos observar la colocación de los tres electrodos en el interior de la celda.

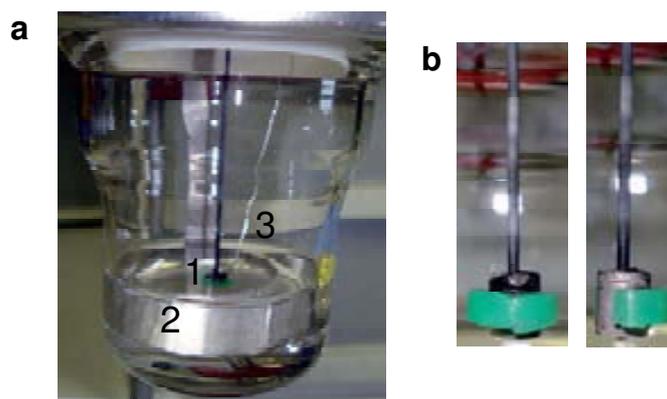


Figura 19. a) Disposición de los tres electrodos en el interior de la celda: 1) aerogel de carbono nanocompuesto con Pd/Ni como **electrodo de trabajo**; 2) cilindro de platino como **contra-electrodo** y 3) hilo de platino como **electrodo de pseudo-referencia**. b) Aerogel de carbono con Pd envuelto parcialmente con una pieza de plástico de color verde (de frente y de un lateral).

En la **Figura 18** y **Figura 19** se observa como el aerogel de carbono está envuelto parcialmente con una pieza de plástico de color verde. Esta pieza de plástico sirve para proteger al aerogel de la rotura o desprendimiento de la mina. En las primeras reacciones electrocatalíticas no se utilizaba esta protección y en algunos casos se observó como el aerogel se rompía o se separaba de la mina antes de que la reacción finalizara y por tanto los resultados no eran válidos. Así pues, para evitar su rotura y asegurar la validez de los resultados, se decidió colocar una pieza semicircular alrededor del aerogel, la cual le proporcionaba protección.

La utilización de un hilo de platino como electrodo de pseudo-referencia fue principalmente debido a la mejor adaptación de este electrodo a las dimensiones y geometría del sistema ya que: 1) el diámetro del electrodo tenía que ser pequeño para que pudiera colocarse en el interior del diámetro del contra-electrodo y a la menor distancia del electrodo de trabajo pero sin estar en contacto con él, y 2) de una longitud de 8-10 cm ya que la celda tenía una altura de 10 cm.

3.4.1.2.1. Validación del hilo de Pt como pseudo-referencia

El hecho de utilizar el Pt como electrodo de pseudo-referencia y no utilizar un *electrodo de referencia* (electrodo cuyo potencial aislado con referencia al electrodo estándar o normal de hidrógeno es conocido con gran precisión³⁵) hizo necesaria su validación para así conocer la diferencia de potencial de este electrodo respecto a un electrodo de referencia real. La validación del Pt como pseudo-referencia se realizó mediante voltamperometrías cíclicas, se utilizó ferroceno como estándar interno y sus resultados fueron comparados con los resultados obtenidos con un electrodo de referencia de Ag/Ag⁺ comercial. El electrodo de referencia comercial que se escogió se componía de un hilo de Ag con los electrolitos 0.01 M AgNO₃ y 0.1 M perclorato de tetrabutilamonio en CH₃CN,³⁶ el cual nos pareció el más adecuado dado que nosotros íbamos a trabajar en CH₃CN y con TBABF₄ como electrolito. Los potenciales de oxidación y reducción del par ferroceno (Fe(C₅H₅)₂)/ ferrocenio ([Fe(C₅H₅)₂]⁺), respecto al Pt como electrodo de pseudo-referencia y respecto al Ag/Ag⁺ como electrodo de referencia sólo se diferenciaron en 0.08V (**Figura 20**), siendo el potencial del Pt como pseudo-referencia prácticamente equivalente al electrodo de referencia Ag/Ag⁺.

³⁵ Babor, J. A.; Ibarz, J. *Química General Moderna* (Marín, **1973**).

³⁶ Este electrodo de referencia fue el electrodo comercial más pequeño que se encontró ($\phi = 1$ cm, L = 5 cm, con CH₃CN como disolvente y sal cuaternaria como uno de los electrolitos); su diámetro era adecuado para las condiciones requeridas por nuestro sistema pero su longitud era insuficiente (longitud mínima necesaria de 8-10 cm). Una longitud mayor del electrodo implicaba un diámetro mayor. Es por estos motivos principalmente, que se decidió utilizar el hilo de Pt como pseudo-referencia.

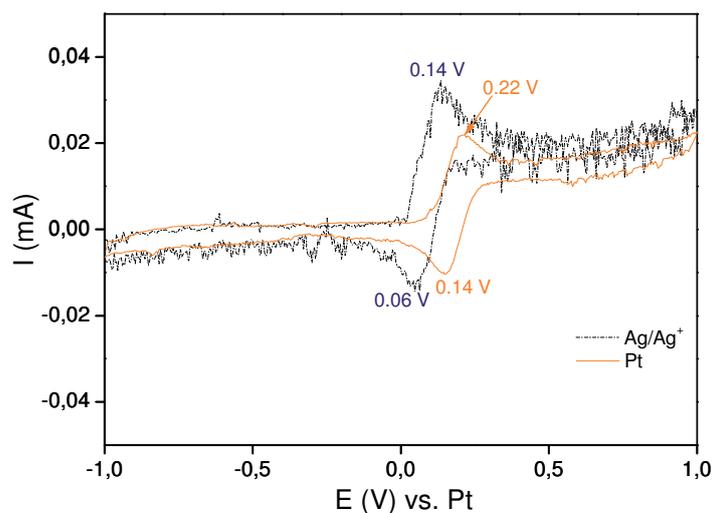


Figura 20. Voltamperogramas cíclicos realizados respecto al hilo de Pt como electrodo de pseudo-referencia (naranja) y respecto al electrodo de referencia comercial Ag/Ag⁺ (negro) (hilo de Ag con los electrolitos 0.01 M AgNO₃ y 0.1 M perclorato de tetrabutilamonio en CH₃CN), utilizando el ferroceno como estándar interno. El electrodo de trabajo utilizado fue una MLB y la velocidad de barrido fue de 10 mV s⁻¹ en ambos casos.

Tanto en el caso de las voltamperometrías (*ap. 3.3.2 y 3.4.2 ver a continuación*) como en el de las reacciones de Heck electrocatalíticas el electrodo de trabajo será un ánodo o un cátodo dependiendo de si el potencial es positivo o negativo respectivamente. Consecuentemente, el contra-electrodo será un ánodo o un cátodo cuando el potencial impuesto al electrodo de trabajo sea negativo o positivo respectivamente. El uso de un electrodo de referencia o pseudo-referencia como es nuestro caso es necesario para controlar el potencial del electrodo de trabajo y por tanto, esto implica que el potencial aplicado se refiera a la diferencia de potencial existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Por otro lado, la corriente medida se refiere a la corriente de la celda, es decir, la diferencia existente entre el electrodo de trabajo y el contra-electrodo.

3.4.2. Voltamperometrías cíclicas de los productos de partida a utilizar en la reacción de Heck

Se realizaron voltamperometrías cíclicas de los compuestos orgánicos que pensábamos utilizar en las reacciones de Heck (**Figura 21**), para comprobar la existencia de reacciones redox en los intervalos de potenciales escogidos para realizar la electrocatálisis, según los resultados obtenidos en el *ap. 3.3.2.3* (para el caso del Pd: de +1 a -1 V vs. Pt y para el caso del Ni: de +0.5 a -1 V vs. Pt, ver *ap. 3.4.3*). Con el Ni se escogió también el potencial +0.5 V vs. Pt para probar si la reacción de Heck funcionaba aplicando potenciales positivos a pesar de que los resultados de las voltamperometrías mostraron que a 0.0 V vs. Pt el Ni(0) parece empezar a oxidarse).

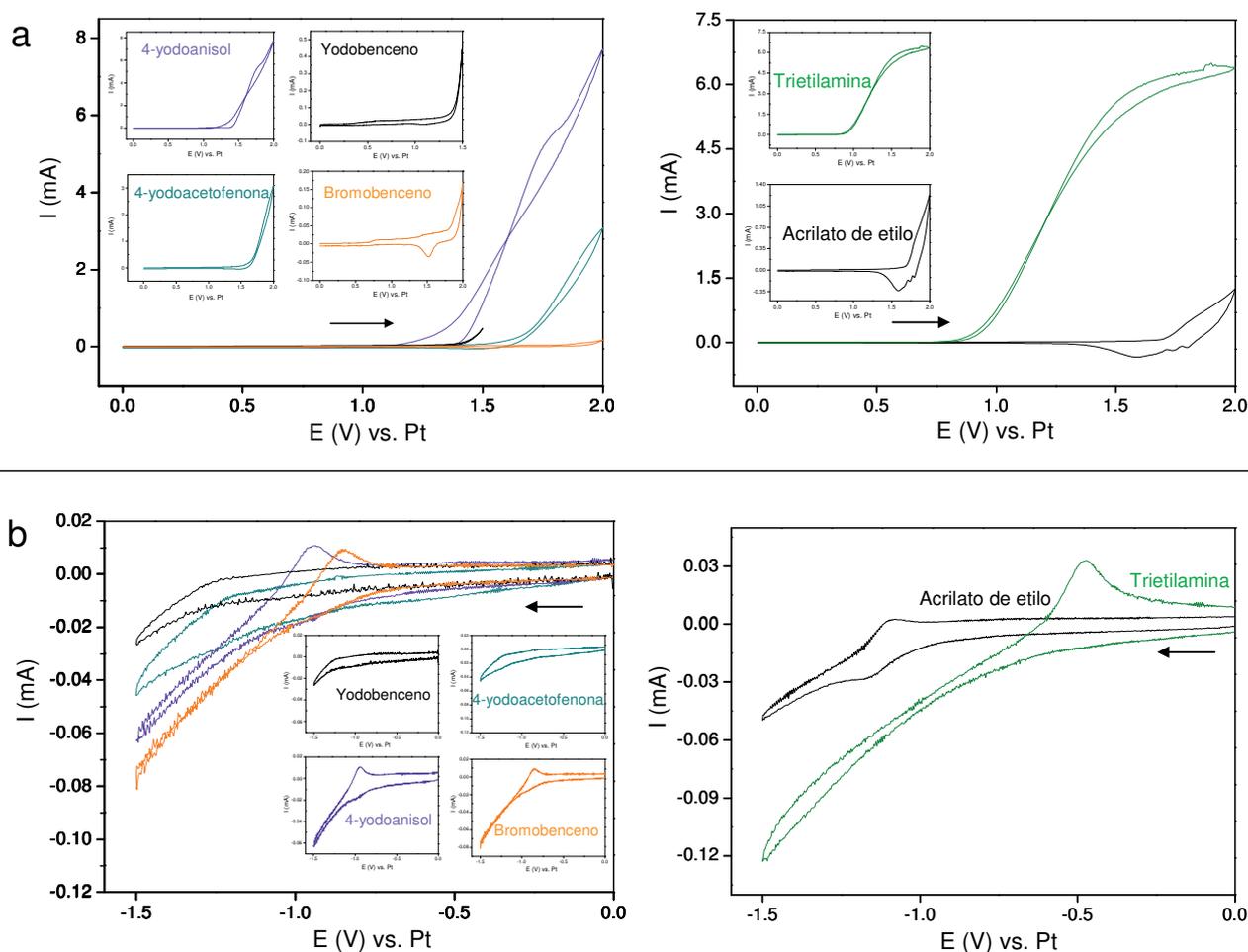


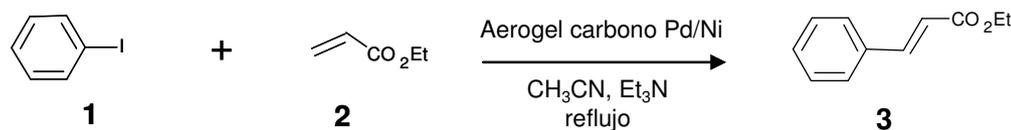
Figura 21. Voltamperogramas cíclicos de los compuestos orgánicos a utilizar en la reacción de Heck aplicando: a) potenciales de oxidación y b) potenciales de reducción. Como electrodo de trabajo se utilizó una MLB y la velocidad de barrido fue de 20 mV s^{-1} para todas las medidas.

Como se puede observar en la **Figura 21**, aplicando **potenciales de oxidación (a)**, ninguno de los compuestos orgánicos, excepto la trietilamina, presenta oxidación en el intervalo de 0 a +1 V vs. Pt. La oxidación observada en el caso de la trietilamina empieza a +0.85 V vs. Pt. Por otro lado, aplicando **potenciales de reducción (b)**, los compuestos que presentan reacciones de reducción dentro del intervalo de 0 a -1 V vs. Pt son la trietilamina, el 4-yodoanisol y el bromobenceno. En los tres casos la reducción se empieza a observar de manera pronunciada a potenciales inferiores a -0.5 V vs. Pt.

Respecto a la actividad redox de la trietilamina observada en el intervalo de +1 a -1 V vs. Pt, ésta no parece influenciar en los resultados de las reacciones electrocatalíticas (*ver a continuación*), a pesar de que la voltamperometría implica la existencia de una reacción secundaria al alcanzar +0.85 V vs. Pt y a partir de -0.5 V vs. Pt. Por otro lado, respecto a las reacciones utilizando el 4-yodoanisol y al bromobenceno, sólo se llevaron a cabo aplicando + 0.5 V vs. Pt.

3.4.3. Ensayos electrocatalíticos en reacciones de Mizoroki-Heck

Los ensayos electrocatalíticos en reacciones de Mizoroki-Heck con aerogel de carbono con paladio o níquel como electrocatalizadores se iniciaron utilizando como **reacción en estudio** la reacción entre el yodobenceno y el acrilato de etilo utilizando acetonitrilo como disolvente y Et₃N como base para la obtención del *trans*-cinamato de etilo como producto final (**Esquema 2**).



Esquema 2. Reacción en estudio utilizando el aerogel de carbono nanocompuesto con Pd o con Ni como electrocatalizador.

Como hemos mencionado al inicio de este apartado (3.4.), los ensayos electrocatalíticos fueron llevados a cabo bajo la aplicación de un potencial constante monitorizando la corriente respecto al tiempo, es decir, mediante medidas cronoamperométricas. Todos los ensayos fueron realizados en presencia de aire, a reflujo del disolvente (90 °C) y bajo agitación magnética. El seguimiento de la reacción fue realizado por CG y se determinó la conversión del producto final **3** respecto el reactivo limitante (yodobenceno) por ^1H -RMN. Cuando la reacción había finalizado o se había comprobado que ya no evolucionaba más, se decantaba el crudo de reacción y el aerogel se lavaba varias veces con acetonitrilo. A continuación el aerogel se sumergía y se guardaba en acetonitrilo nuevo. De esta forma se recuperaba el electrocatalizador, pudiendo ser reutilizado en la siguiente reacción.

En la **Figura 22** se muestra el **montaje** completo que se utilizó en todos los ensayos electrocatalíticos que se describirán en este capítulo.

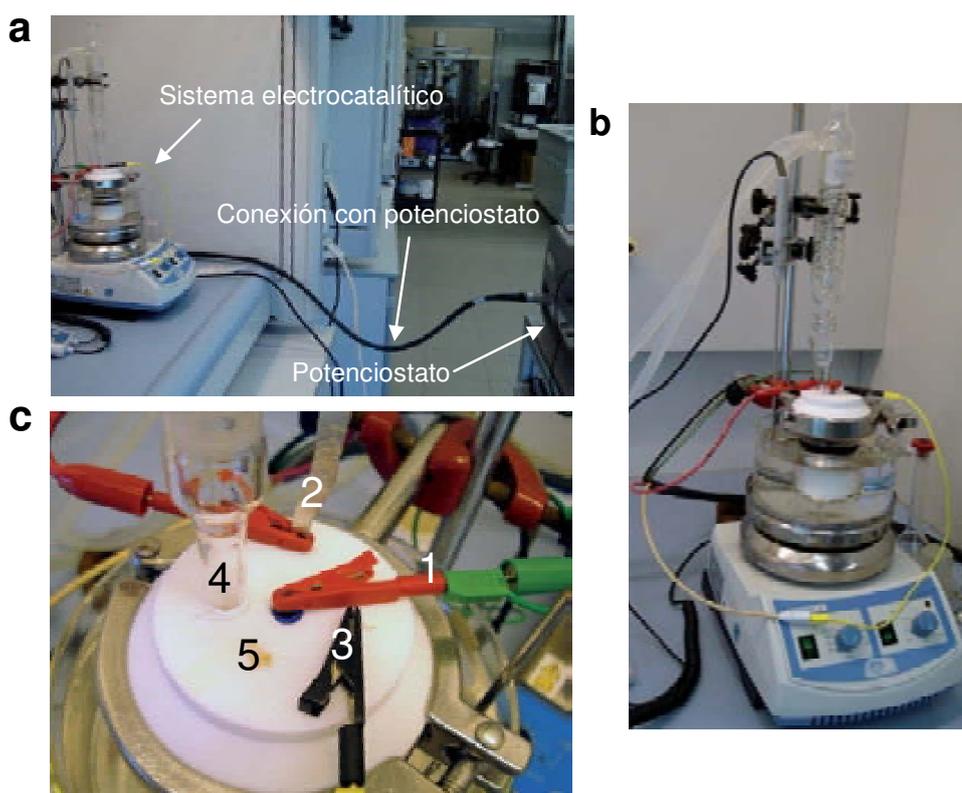


Figura 22. Montaje del sistema electrocatalítico utilizado. **a)** Conexión del sistema electrocatalítico con el potenciostato; **b)** sistema electrocatalítico; **c)** 1) aerogel de carbono nanocompuesto con Pd/Ni (electrodo de trabajo); 2) cilindro de platino (contra-electrodo); 3) hilo de platino (electrodo de pseudo-referencia); 4) refrigerante y 5) agujero para añadir o retirar solución.

El porcentaje molar de Pd/Ni respecto al reactivo limitante no fue constante en todos los experimentos (varía de 4 a 8% molar) ya que dependía del monolito de aerogel utilizado como electrocatalizador. En este caso los aerogeles no se pueden romper en trozos para conseguir un porcentaje molar exacto y constante, ya que el aerogel está unido a una barra de grafito y por tanto, el porcentaje molar de Pd/Ni dependerá del peso del monolito y de su contenido de metal en peso. Los experimentos en los que se tenían que comparar resultados fueron realizados con monolitos que proporcionaban el mismo porcentaje molar de metal o el más similar posible.

Los potenciales probados con el Pd se encuentran dentro de la zona donde no se observó actividad redox, según los resultados voltamperométricos descritos en el *ap.* 3.3.2.3. Con el Ni se escogió también el potencial +0.5 V para probar si la reacción de Heck funcionaba aplicando potenciales positivos a pesar de que los resultados de las voltamperometrías mostraron que a 0.0 V empieza a oxidarse.

Los aerogeles de carbono nanocompuestos con **Ni (Carbono-Ni(NO₃)₂ (1) y Carbono-Ni(OAc)₂ (1))** fueron probados como electrocatalizadores de la reacción de estudio (**Esquema 2**) utilizando 0.1 M TBABF₄ en acetonitrilo como electrolito. Con los tres potenciales utilizados (+0.5, -0.5 y -1 V (vs. Pt)), los aerogeles con Ni se mostraron inertes como electrocatalizadores de esta reacción. Uno de los objetivos de este capítulo era mediante la aplicación de un campo eléctrico conseguir activar el níquel como electrocatalizador de esta reacción, ya que como catalizador se mostró inerte (*capítulo 2, ap. 3.1.3.1*) pero finalmente mediante esta nueva técnica tampoco se consiguió.

A partir de ahora, todos los experimentos que se describirán a continuación, serán referentes al uso de los **aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd(0)** como electrocatalizadores de la reacción de estudio (**Esquema 2**) a menos que se indique lo contrario. Los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd(0) serán nombrados en general como **Pd(0)-CA**.

3.4.3.1. Serie de potenciales

Los potenciales probados utilizando los aerogeles de carbono con Pd fueron +1, +0.5, -0.5 y -1 V (vs. Pt), realizando también reacciones con 0.0 V y con los electrodos desconectados como experimentos de referencia. En las reacciones a 0.0 V se utilizó el mismo o similar porcentaje molar de Pd ya que se había comprobado que en las reacciones catalizadas por aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd el aumento del % molar de Pd podía acelerar una reacción (**Tabla 4**).

Tabla 4. Comparación de resultados catalíticos, utilizando diferente % molar de Pd.

Ensayo	Carbono-Pd(OAc) ₂ (14) (% molar)	Tiempo (horas)	Conversión del <i>trans</i> -cinamato de etilo (%) (por ¹ H-RMN)
1	2	4/24	0/100
2	7	4/24	39/100

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en un balón de tres bocas y con agitación mecánica.

En la **Tabla 4** se puede observar como a las 4 h la conversión en producto final es mayor utilizando un 7% molar (39%) que un 2% molar de Pd (0%). Por tanto, según estos resultados, si se utilizaba el mismo % molar de Pd se podía confirmar que la variación de la velocidad de la reacción era realmente provocada por la aplicación de potencial y no por la variación en el % molar de metal. Si además se utilizaban aerogeles del mismo lote, la fiabilidad de los resultados era aún mayor.

Los ensayos electrocatalíticos realizados a diferentes potenciales se resumen en la **Tabla 5**. Se llevaron a cabo sin la utilización de electrolito en el medio de reacción (ver *ap.* 3.4.3.2). En todos los ensayos se utilizaron aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)**, cada uno de ellos con un 7% molar de Pd. Si comparamos el experimento catalítico clásico realizado con un 7% molar de Pd indicado en la **Tabla 4 (ensayo 2)**, con los experimentos electrocatalíticos con 0.0 V o con los electrodos desconectados (**Tabla 5, ensayos 3 y 4** respectivamente, 7% molar de Pd), podemos observar que el ensayo catalítico resulta un poco más lento que los ensayos electrocatalíticos. Estas

diferencias pueden ser debidas al uso de diferentes recipientes y diferente tipo de agitación.

Tabla 5. Ensayos **electrocatalíticos** sin electrolito aplicando **diferentes potenciales**.

Ensayo	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Conversión del <i>trans</i> -cinamato de etilo (%) (por ¹ H-RMN)
1	+1	3/5.5	89/94
2	+0.5	3/5.5	94/100 (95) ^a
3	0.0	3/5.5/21	56/86/87
4	Electrodos desconectados	3/5.5/24	66/77/89
5	-0.5	3/5.5/21	45/74/80
6	-1	3/5.5/21	46/53/62

Como electrocatalizadores se utilizaron aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con MLB como contacto eléctrico y con un **7% molar de Pd**. ^aRendimiento del *trans*-cinamato de etilo aislado.

Según los resultados obtenidos aplicando diferentes potenciales positivos, negativos y 0.0 V (vs. Pt) (**Tabla 5**) y utilizando los Pd(0)-CAs como electrocatalizadores, podemos observar como en **3 h** los ensayos realizados con **potenciales positivos** (ensayos 1 y 2) proporcionan **conversiones mayores** y los ensayos realizados con **potenciales negativos** (ensayos 5 y 6) proporcionan **conversiones inferiores**, ambos respecto las conversiones obtenidas aplicando 0.0 V y con los electrodos desconectados (ensayos 3 y 4 respectivamente).

Así pues, la velocidad de la reacción es mayor cuando se aplica un potencial positivo y menor cuando es negativo respecto a la situación de no aplicación de potencial (0.0 V y electrodos desconectados), la cual sería equivalente a las reacciones catalíticas descritas en el *capítulo 2, ap. 3.1.3.1* o las descritas en la **Tabla 4**. Por tanto, la reacción es activada cuando se aplica un potencial positivo e inhibida cuando éste es negativo. Como ya se mencionó en el apartado de *Introducción (ap. 1)* de este capítulo, Vayenas y colaboradores mostraron que la velocidad de varias reacciones

químicas heterogéneas puede ser alterada modificando el potencial entre el (metal) catalizador y el electrodo de referencia.³⁷ Este efecto parece estar ligado a un cambio en el *nivel de Fermi* del catalizador (nivel de energía más alto ocupado en una sustancia a temperatura de cero absoluto (0 K)), que se ve afectado por la modificación del campo eléctrico en la superficie del catalizador.³⁸ De acuerdo con lo descrito en la bibliografía creemos que la variación de la velocidad de la reacción según el potencial aplicado es debida a un cambio en el nivel de Fermi del Pd(0), el cual se ve afectado al aplicar un potencial sobre el electrocatalizador, induciendo una activación del Pd(0) cuando el potencial aplicado es positivo (es decir cuando el Pd(0)-CA actúa como ánodo) y una desactivación del metal cuando el potencial es negativo (cuando el Pd(0)-CA actúa como cátodo) frente a la adición oxidante del yodobenceno sobre el Pd(0) (primer paso del mecanismo de la reacción de Heck), dando lugar a la inserción oxidativa del Pd(0) en el enlace C-I.

En la **Figura 23** están representadas las conversiones del *trans*-cinamato de etilo en función del potencial aplicado en tres diferentes tiempos de muestreo (3, 5.5 y 21 h) durante la evolución de la reacción. Los datos experimentales corresponden a los ensayos 1, 2, 3, 5 y 6, indicados en la **Tabla 5**.

³⁷ Vayenas, C. G.; Bebelis, S.; Pliangos, C.; Brosda, S.; Tsiplakides, D. *Electrochemical Activation of Catalysis* (Kluwer Academic, **2002**).

³⁸ Hamann, C. H.; Hamnett, A.; Vielstich, W. *Industrial Electrochemical Processes. Future Possibilities for Electrocatalysis in Electrochemistry* (Wiley-VCH, **1998**).

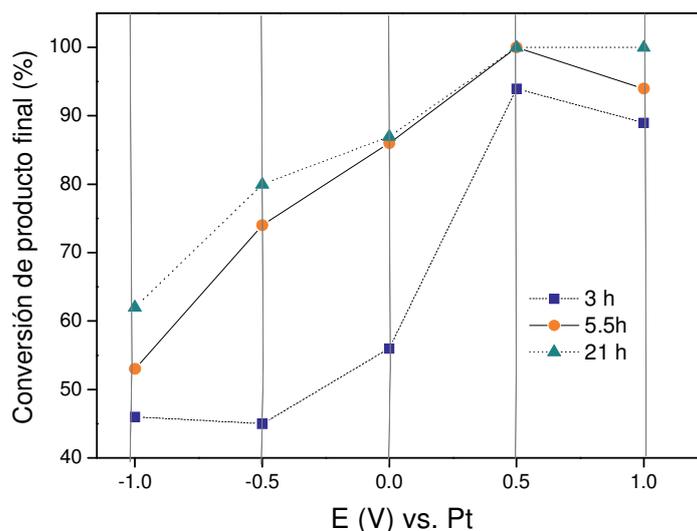


Figura 23. Conversión del *trans*-cinamato de etilo (producto final) en función del potencial aplicado.

Como se puede observar en la **Figura 23**, para un mismo tiempo de muestreo, por ejemplo 3 h, se obtienen las mayores conversiones aplicando potenciales positivos y concretamente el potencial +0.5 V proporciona una conversión más alta que el +1 V. A potenciales negativos (-0.5 y -1 V) y después de 3 h, las conversiones son muy pequeñas y similares. En cambio, en los dos siguientes muestreos (5.5 y 21 h) se detecta como la velocidad de la reacción aplicando el potencial de -0.5 V es superior a la detectada con -1 V. Esto se sigue observando a las 21 h. Según estos resultados, podemos concluir que la velocidad de la reacción varía en función del potencial aplicado, siendo el potencial a +0.5 V el que provoca una mayor activación del proceso.

Así pues podemos modular la velocidad de la reacción variando el potencial aplicado. El aumento de la velocidad de la reacción bajo la aplicación de un campo eléctrico había sido anteriormente observado por Tian y Moeller,³⁹ pero en su caso se aplicaba corriente constante durante la reacción de Heck en vez de un potencial. Por otro lado no se estudiaron las posibles diferencias en la velocidad de la reacción utilizando una corriente positiva o negativa.³⁹

³⁹ Tian, J.; Moeller, K. D. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5381.

En todos los ensayos se obtuvo un 100% del estereoisómero *trans* del producto final, siendo el más favorable por razones de estabilidad termodinámica. No se identificaron subproductos como el benceno o el bifenilo, excepto en algunos ensayos con potencial negativo (con y sin electrolito) donde se observó la presencia de bifenilo con un máximo de conversión del 4% respecto al reactivo limitante (¹H-NMR).

3.4.3.2. Uso del electrolito

Inicialmente se pensó que para asegurar una corriente mínima con la que el proceso electrocatalítico se pudiera llevar a cabo era necesario añadir un electrolito al medio de reacción. El electrolito escogido fue una solución 0.1 M de TBABF₄, el mismo que se utilizó en las medidas voltamperométricas. Posteriormente, se decidió probar la reacción en ausencia de electrolito y sorprendentemente, ésta se pudo monitorizar mediante medidas cronoamperométricas, observando un comportamiento electrocatalítico muy similar a la reacción con electrolito. En la **Tabla 6** se muestran a modo de comparación ensayos realizados con y sin electrolito, utilizando aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** como electrocatalizadores. Según los resultados, se puede observar como los ensayos con electrolito resultaron sólo un poco más rápidos que los ensayos sin electrolito.

Tabla 6. Comparación de resultados de ensayos electrocatalíticos realizados **con y sin electrolito**.

Ensayo	Carbono-Pd(OAc) ₂ (12) (% molar)	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Conversión del <i>trans</i> -cinamato de etilo (%) (por ¹ H-RMN)
1 (electrolito)	7	+0.5	3	100
2	7	+0.5	3/4/5.5	94/99/100
3 (electrolito)	8	-1	4/20	66/74
4	7	-1	4/21	48/62

El electrolito utilizado fue una solución 0.1 M de TBABF₄. Como electrocatalizadores se utilizaron aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con MLB como contacto eléctrico.

Un electrolito se utiliza para aumentar la conductividad de la solución y así disminuir la resistencia. En nuestro caso, la disminución de la conductividad en los ensayos con ausencia de electrolito, no parece perjudicar significativamente al proceso electrocatalítico según los resultados obtenidos (**Tabla 6**). El hecho de poder realizar los ensayos electrocatalíticos sin electrolito, es muy importante en términos de una mayor simplificación del proceso de purificación del producto final.

3.4.3.3. Deposición del Pd y reutilización del Pd(0)-CA

Al llevar a cabo la reacción bajo la aplicación de potenciales positivos ($E > 0$) observamos, como se ha comentado, un aumento en la velocidad de la reacción de Heck. Por otro lado, cuando la conversión en producto final era cercana al 100% también se observó la deposición y precipitación de Pd(0) en el contra-electrodo de Pt (**Pt(C)**) y en la celda (paredes, pieza de teflón, solución y agitador magnético). Al aplicar 0.0 V ($E = 0$) se observó poca deposición de paladio. Por lo contrario, llevando a cabo la reacción bajo la aplicación de potenciales negativos ($E < 0$) no se observó presencia de paladio depositado. Mediante la técnica EDX se confirmó que el sólido depositado en el Pt(C) y en la celda durante ensayos electrocatalíticos con $E > 0$ era Pd y con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo ver el aspecto de dicho Pd depositado. (**Figura 24** y **Figura 25**).

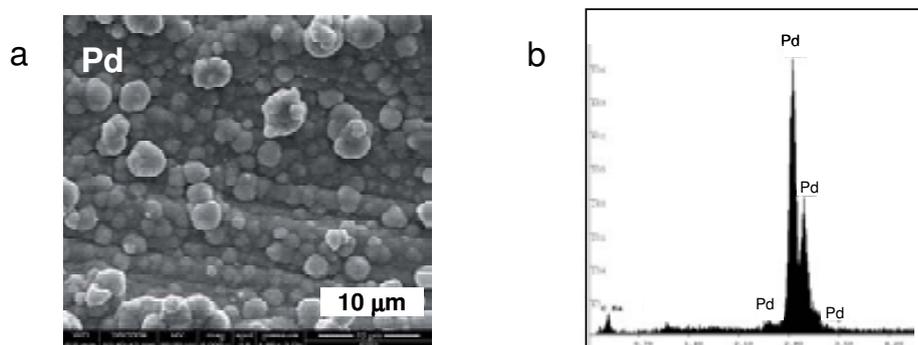


Figura 24. Pd depositado en el Pt(C) al final de un ensayo electrocatalítico aplicando $E > 0$. a) Imagen de SEM y b) resultados EDX.

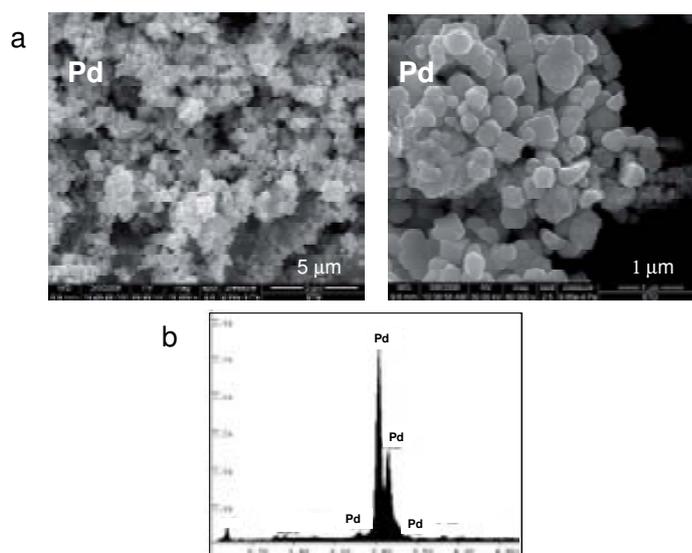


Figura 25. Pd depositado en la celda al final de un ensayo electrocatalítico aplicando $E > 0$. **a)** Imagen de SEM y **b)** resultados EDX.

En los primeros ensayos de reutilización del Pd(0)-CA (ver **Tabla 7**) se observó que si se llevaba a cabo la reacción de Heck en estudio aplicando $E > 0$ y posteriormente y de forma consecutiva la misma reacción pero bajo $E < 0$ el Pd se extraía del Pt(C) y de la celda (paredes, pieza de teflón, solución y agitador magnético) durante el transcurso de la reacción, recuperándose de nuevo en el aerogel de carbono (electrodo de trabajo). El proceso de extracción del Pd de la superficie del Pt(C) se observó en diferentes momentos del ensayo electrocatalítico mediante las técnicas de SEM y EDX (**Figura 26**).

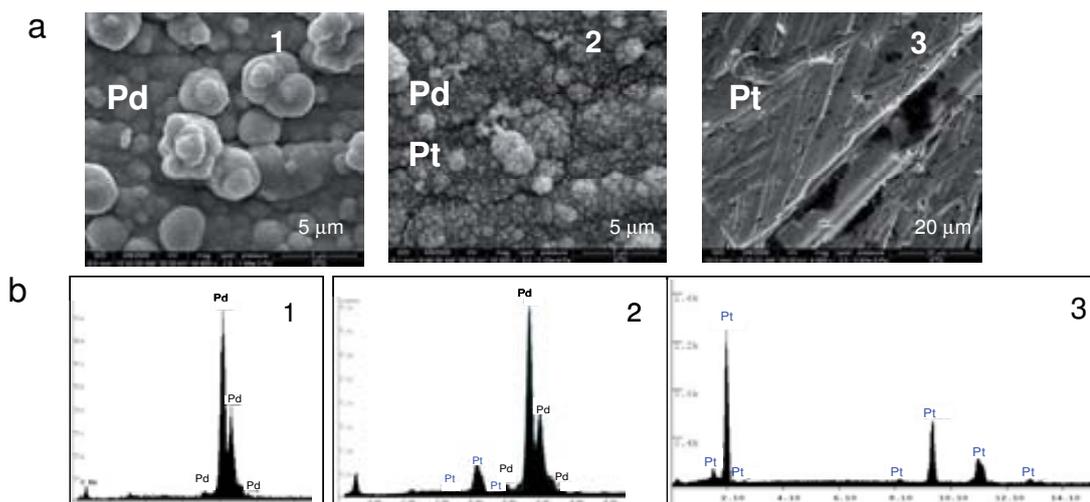


Figura 26. Extracción del Pd depositado en el Pt(C) bajo la aplicación de $E < 0$, durante el transcurso de una reacción de Heck. **a)** Imágenes de SEM y **b)** resultados EDX del Pt(C) en tres periodos de tiempo: **1)** antes de la aplicación del $E < 0$; **2)** después de aplicar $E < 0$ durante un periodo de tiempo y **3)** al final de la reacción.

En la **Figura 26**, las imágenes **a1** y **b1** corresponden al Pt(C) antes de iniciar el ensayo con $E < 0$. En este momento el Pt(C) presenta deposición de Pd producida en el anterior ensayo con $E > 0$. La imagen de SEM presenta Pd depositado, confirmado mediante EDX. Por otro lado, el Pt del contra-electrodo no se detecta, lo que significa que el grosor de la capa de Pd es considerable. Las imágenes **a2** y **b2** corresponden al momento en el que el $E < 0$ ha sido aplicado durante un periodo de tiempo en el transcurso de la reacción. La imagen de SEM muestra ahora las partículas de Pd más rugosas posiblemente debido a que el Pd se está extrayendo de la superficie del Pt(C). Según los resultados de EDX, en este caso se detecta Pd y Pt. La detección de Pt confirma la extracción del Pd y por tanto la disminución del grosor de la capa de Pd depositado en la superficie del Pt(C). Las imágenes **a3** y **b3** del Pt(C) corresponden al final de la reacción. En la imagen de SEM no se observan partículas de Pd y en los resultados de EDX sólo se detecta Pt, lo que confirma que todo el Pd ha sido extraído del Pt(C).

La reacción a $E < 0$ realizada de manera consecutiva al ensayo con $E > 0$, además de producirse la extracción del Pd depositado, también se registró una velocidad de reacción mucho mayor a la obtenida en los ensayos con $E < 0$ pero iniciando la reacción con el Pt(C) y la celda limpios de Pd. En tres horas la conversión es del 100%, cuando antes bajo el mismo potencial aplicado (-0.5 V) la conversión era del 45% (**Tabla 7** ensayo 2 y **Tabla 5** ensayo 5 respectivamente). Según estos resultados parece que además del Pd(0) procedente del electrocatalizador (Pd(0)-CA), el Pd(0) depositado tanto en el Pt(C) como en la celda son también precursores de especies de Pd catalíticamente activas de la reacción de Heck.⁴⁰ En el apartado 3.4.3.1 se afirmó que la reacción de Heck es inhibida cuando se aplica un $E < 0$ y todo el paladio está en el Pd(0)-CA (cátodo). Sin embargo, si existe Pd depositado en el Pt(C) y se aplica $E < 0$ (entonces el Pt(C) será el ánodo) el paladio es electrocatalíticamente activado induciendo un aumento de la velocidad de la reacción y su recuperación en el Pd(0)-CA.

Siguiendo este procedimiento de llevar a cabo ensayos consecutivos con potencial positivo y negativo, el Pd(0)-CA pudo ser **reutilizado** sin observar pérdida de actividad. En la **Tabla 7** se indican los ciclos realizados siguiendo este procedimiento, el cual fue probado con y sin electrolito, para comprobar si se observaba diferente comportamiento. Según los resultados obtenidos, la única diferencia es la ligera disminución de la velocidad al no utilizar electrolito, la cual ya fue observada en el *apartado 3.4.3.2* comparando ensayos realizados con el mismo potencial.

⁴⁰ Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1281.

Tabla 7. Primeros ensayos de reutilización del Pd(0)-CA. Conversiones obtenidas realizando **ensayos consecutivos con potencial positivo** (deposición de Pd en el Pt(C) y en la celda) y **potencial negativo** (el Pd es extraído del Pt(C) y de la celda y se vuelve a recuperar en el Pd(0)-CA). El procedimiento fue realizado con y sin electrolito.

Ensayo	Electrolito	Carbono-Pd(OAc) ₂ (12) (ciclos)	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Conversión del <i>trans</i> -cinamato de etilo (%) (por ¹ H-RMN)
1	Sí	1 ^o	+0.5	3	100
2	Sí	2 ^o	-0.5	3	100
3	Sí	3 ^o	+0.5	3	100
4	Sí	4 ^o	-1	3	100
5	No	1 ^o	+0.5	3/4/5.5	94/99/100
6	No	2 ^o	-1	3/4	99/100 (91) ^b

El electrolito es una solución de 0.1 M de TBABF₄ en acetonitrilo. Como electrocatalizadores se utilizaron aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con MLB como contacto eléctrico y con un **7% molar de Pd**. ^bRendimiento del *trans*-cinamato de etilo aislado.

El mismo Pd(0)-CA reutilizado 4 ciclos (**Tabla 7**, ensayos 1-4) se ensayó 5 ciclos más (**Tabla 8**), obteniendo buenos resultados hasta el 6^o ciclo, donde se empezó a observar una pequeña disminución de la actividad (a las 3h, en el 1^o ciclo la conversión de producto final es de 100% y en el 6^o ciclo es de 77%). En los ciclos 8 y 9 la conversión es mucho menor a la del 7^o ciclo porque se aplica potencial negativo sin tener Pd depositado al inicio de la reacción (todo el Pd se encuentra en el Pd(0)-CA (cátodo)). El Pd está pues desactivado y los resultados son comparables con los ensayos 5 y 6 de la **Tabla 5**. En este caso las conversiones son más bajas a las tres horas porque el Pd(0)-CA ha sido reutilizado 9 ciclos.

Tabla 8. Resultados de la **reutilización del Pd(0)-CA** durante 9 ciclos.

Ensayo	Electrolito	Carbono-Pd(OAc) ₂ (12) (ciclos)	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Conversión del <i>trans</i> -cinamato de etilo (%) (por ¹ H-RMN)
1	Sí	1 ^o	+0.5	3	100
2	Sí	2 ^o	-0.5	3	100
3	Sí	3 ^o	+0.5	3	100
4	Sí	4 ^o	-1	3	100
5	Sí	5 ^o	+1	3/5.5	92/96
6	Sí	6 ^o	+0.5	3/5.5/22	77/89/89
7	No	7 ^o	+0.5	3/5.5/22	73/86/86
8	No	8 ^o	-0.5	3/5.5/22	12/51/57
9	No	9 ^o	-1	3/5.5/22	23/55/69

El electrolito es una solución de 0.1 M de TBABF₄ en acetonitrilo. Como electrocatalizador se utilizó un aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con MLB como contacto eléctrico y con un **7% molar de Pd**. **Ensayos 1-4:** El Pd depositado en el Pt(C) y en la celda durante los ensayos con potencial positivo, se vuelve a recuperar en el Pd(0)-CA durante los ensayos con potencial negativo consecutivos; **ensayos 5-7:** El Pd se recupera en el Pd(0)-CA realizando un método de recuperación del Pd después de cada ensayo (*ver ap. 3.4.3.4*); **ensayos 8 y 9:** no se observa deposición de Pd.

La recuperación del Pd entre los ciclos 5, 6 y 7 (se aplican potenciales positivos, por tanto se produce deposición de Pd en el Pt(C) y en la celda), se realizó mediante uno de los métodos de recuperación del Pd desarrollados durante esta tesis doctoral, en el cual se recupera el Pd depositado en el Pt(C) pero se pierde parte del Pd depositado en la celda (método 1, este método se describe en detalle en el siguiente apartado). Por tanto, la disminución en la actividad del electrocatalizador observada a partir del 6^o ciclo podría ser debida a la pérdida de Pd y no a la pérdida de actividad electrocatalítica del Pd(0)-CA. Por falta de tiempo, finalmente no se pudo realizar un reciclaje de 9 ciclos del Pd(0)-CA utilizando un método con el que se recuperara todo el Pd depositado para así comprobar dicha posible afirmación.

3.4.3.4. Métodos de recuperación del Pd depositado

Durante la realización de esta tesis doctoral se investigó sobre un proceso en el que el Pd perdido por deposición en el Pt(C) y en la celda se pudiera recuperar de nuevo en el Pd(0)-CA. La idea principal del método de recuperación de Pd se basó en la **aplicación de un potencial negativo** el cual, según los resultados anteriores, permitía el retorno del Pd depositado al Pd(0)-CA.

Se desarrollaron dos métodos:

- a) **Método 1 (con electrolito):** cuando la reacción había terminado, el crudo se decantaba y en la celda se mantenían el Pd(0)-CA, el Pt(C), el pseudo-referencia de Pt, la pieza de teflón y el agitador magnético utilizados en el ensayo. A continuación se añadían a la celda 30 ml de electrolito (solución 0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN) y se aplicaba un potencial de -1 V vs. Pt, a reflujo del disolvente (90 °C) y bajo agitación magnética.
- b) **Método 2 (sin electrolito):** cuando la reacción había terminado, sin decantar el crudo y manteniendo el Pd(0)-CA, el Pt(C), el pseudo-referencia de Pt, la pieza de teflón y el agitador magnético utilizados en el ensayo, se aplicaba directamente un potencial de -1 V vs. Pt, a reflujo del disolvente (90 °C) y bajo agitación magnética.

En ambos métodos de recuperación, el potencial negativo se aplicaba hasta que ya no se observaba Pd depositado ni en el Pt(C) y ni en la celda (entre 4 y 22 h), el tiempo necesario para recuperar el Pd dependía de la cantidad de Pd depositado y no del método utilizado, ya que no se observó diferencia en la velocidad de recuperación del Pd al utilizar un método u otro. Por otro lado, en ninguno de los dos métodos se generaron subproductos y con ambos el Pd(0)-CA pudo ser reutilizado. La reutilización del Pd(0)-CA con el método 1 está indicada en la **Tabla 8** (ensayos 5-7) y la del método 2 se indica en la **Tabla 9**.

En la **Tabla 8** el Pd(0)-CA se recicla 9 veces obteniendo buenos resultados hasta el 6º ciclo donde se empezó a observar una pequeña disminución de la actividad. Como se ha mencionado anteriormente, la recuperación del Pd con el método 1 se aplicó de

los ciclos 5 al 7. La utilización de este método implica la sustitución del crudo de la reacción por una solución electrolítica. Cuando la reacción ha terminado, el crudo contiene especies de “Pd(0)” en solución debido a *leaching*. El hecho de sustituir el crudo por una solución electrolítica hace que estas especies de “Pd(0)” en solución no se puedan recuperar de nuevo en el Pd(0)-CA, lo que provoca una pérdida de Pd respecto al contenido inicial en el aerogel, pudiendo provocar la disminución de la actividad del catalizador. Por otro lado, el método 2 de recuperación del Pd (optimización del método 1), se desarrolla sin la necesidad de tener que separar el crudo de la reacción y por tanto, se evita la pérdida de las especies de “Pd(0)” en solución. Este método fue aplicado numerosas veces después de cada ensayo, se comprobó su efectividad respecto a la recuperación del Pd depositado y se realizó el reciclaje de Pd(0)-CA (**Tabla 9**), aplicando el método después de cada ciclo, sin observarse pérdida de actividad del electrocatalizador.

Tabla 9. Resultados del Pd(0)-CA reutilizado utilizando el **método 2** de recuperación del Pd depositado después de cada ciclo.

Entrada	Carbono-Pd(OAc) ₂ (14) (ciclos)	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Conversión del <i>trans</i> -cinamato de etilo (%) (por ¹ H-RMN)
1	1 ^o	+0.5	3/5.5	85/94
2	Método 2 (recuperación Pd)	-1	13	100 (1 ^o ciclo fue completado)
3	2 ^o	+0.5	3/5.5	87/96
4	Método 2 (recuperación Pd)	-1	14	100 (2 ^o ciclo fue completado)

Como electrocatalizador se utilizó un aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** con MLB como contacto eléctrico y con un **5% molar de Pd**. El método 2 fue realizado después de cada ciclo el cual permitió, además de recuperar el Pd en el Pd(0)-CA, alcanzar el 100% de conversión del producto final sin la generación de subproductos.

Tal y como se resume en la **Tabla 9** después de la realización de un ensayo electrocatalítico con potencial +0.5 V se aplicó el método 2 de recuperación del Pd y al finalizar el proceso se realizó el análisis del crudo para determinar el ***leaching* de Pd**.

El resultado fue de un **0.20%** en peso del total del Pd que contiene el Pd(0)-CA utilizado. Si comparamos este valor con el que se obtuvo en los ensayos catalíticos de la misma reacción de Heck (*capítulo 2, ap. 3.1.3.1*) donde el valor de *leaching* de Pd de un ensayo catalítico con un Pd(0)-CA fue del 3% en peso del total del Pd contenido en el aerogel, vemos que aunque inicialmente la deposición de Pd con $E > 0$ sea notable, la utilización del método de recuperación de Pd implica una disminución en la pérdida de Pd.

Durante la recuperación del Pd depositado se observó con ambos métodos que el Pd que se extraía primero era el depositado en el Pt(C) y a medida que se extraía dicho Pd, aumentaba el Pd depositado en la celda. Una vez que todo el Pd del Pt(C) había sido retirado, entonces se empezaba a observar como se extraía el Pd depositado en la celda. El hecho de que se retirara primero el Pd del Pt(C) antes que el de la celda podría ser porque el primero estaba activado ya que se encontraba en el ánodo (Pt(C)) y el de la celda no. El aumento del Pd depositado en la celda mientras se retiraba el Pd del Pt(C) seguramente era debido a la precipitación de posibles especies solubles resultantes de la agregación del Pd(0) extraído del Pt(C), durante el transporte desde el Pt(C) hacia el Pd(0)-CA.

La deposición del Pd en el Pt(C) se observó con potencial positivo (Pt(C) es el cátodo) pero nunca se observó deposición cuando el Pt(C) actuaba de ánodo, es decir aplicando potencial negativo.⁴¹ Por otro lado, el proceso de recuperación del Pd depositado para reincorporarlo de nuevo en el Pd(0)-CA sólo funcionó con potencial negativo, es decir cuando el Pd(0)-CA actuaba de cátodo. Por tanto, según los resultados experimentales podemos afirmar que **cuando se aplica potencial (positivo o negativo), el Pd siempre es transportado hacia el cátodo. La deposición o el transporte del Pd hacia el ánodo no se observó en ningún caso.**

Respecto a la utilización del método 2 para la recuperación del Pd depositado (método realizado sin electrolito y sin decantar el crudo) las únicas especies iónicas que hay presentes en solución son las de la sal $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{I}^-$ que se obtiene al final del ciclo catalítico de la reacción de Heck. Según este dato, nuestra hipótesis sobre el

⁴¹ Aplicando 0.0 V se observó deposición en el Pt(C) pero se cree que también se producía redeposición en el Pd(0)-CA indistintamente ya que no se aplicaba potencial.

mecanismo de transporte del Pd se basa en la posible formación de nanopartículas estabilizadas por la $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{I}^-$. Esta hipótesis también sería válida para el método 1 (método realizado con electrolito (TBABF_4) y decantando el crudo) donde el par iónico $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ procedente del electrolito podría actuar de estabilizante de nanopartículas de Pd. **Las nanopartículas de Pd estabilizadas por $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{I}^-$ o $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ tendrían que ser especies catiónicas, teniendo en cuenta que el paladio siempre es transportado hacia el cátodo, según se ha descrito anteriormente.** Astruc, D., en un artículo de revisión,⁴² describió que las nanopartículas de Pd son estabilizadas mediante una primera capa de aniones, rodeada por una capa de cationes voluminosos y por tanto la superficie de la nanopartícula soporta cierta carga positiva. La Et_3NH^+ no es un catión tan voluminoso como el Bu_4N^+ pero, según los resultados experimentales sobre la posibilidad de recuperar el Pd sin utilizar electrolito (método 2), parece que la Et_3NH^+ tiene un tamaño suficiente como para estabilizar y transportar las nanopartículas de paladio procedentes del Pd depositado en el Pt(C) y en la celda hacia el cátodo.

3.4.3.5. Medidas de TEM, ED y PXRD del Pd(0)-CA reciclado utilizando diferentes métodos de recuperación del Pd

Se realizaron medidas de TEM, de difracción de electrones (ED) y de PXRD de dos Pd(0)-CAs reciclados, en los que durante su reutilización se utilizaron los métodos 1 y 2 para la recuperación del Pd. Las medidas de TEM y ED de la **Figura 27** y de PXRD de la **Figura 29** corresponden al aerogel del lote **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** reutilizado 9 ciclos (**Tabla 8**) donde el método 1 de recuperación del Pd se aplicó después de los ciclos 5-7. Las medidas de TEM y ED de la **Figura 28** y de PXRD de la **Figura 30** corresponden al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** reutilizado 2 ciclos (**Tabla 9**) donde el método 2 de recuperación del Pd se aplicó después de cada ciclo.

⁴² Astruc, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1884.

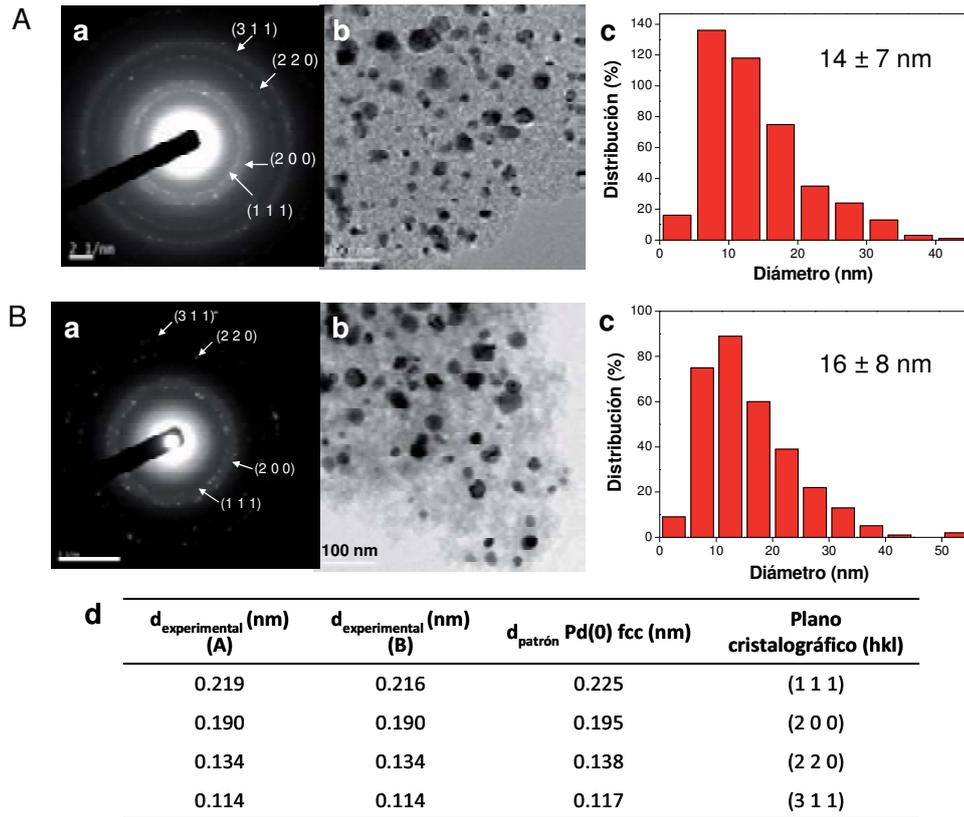


Figura 27. a) Difracción de electrones (ED); b) imagen de TEM; c) distribución del tamaño de partícula; y d) distancias interplanares experimentales obtenidas por ED; correspondientes al aerogel Carbono-Pd(OAc)₂ (12) nuevo (A) y después de 9 ciclos (B) recuperando el Pd con el método 1.

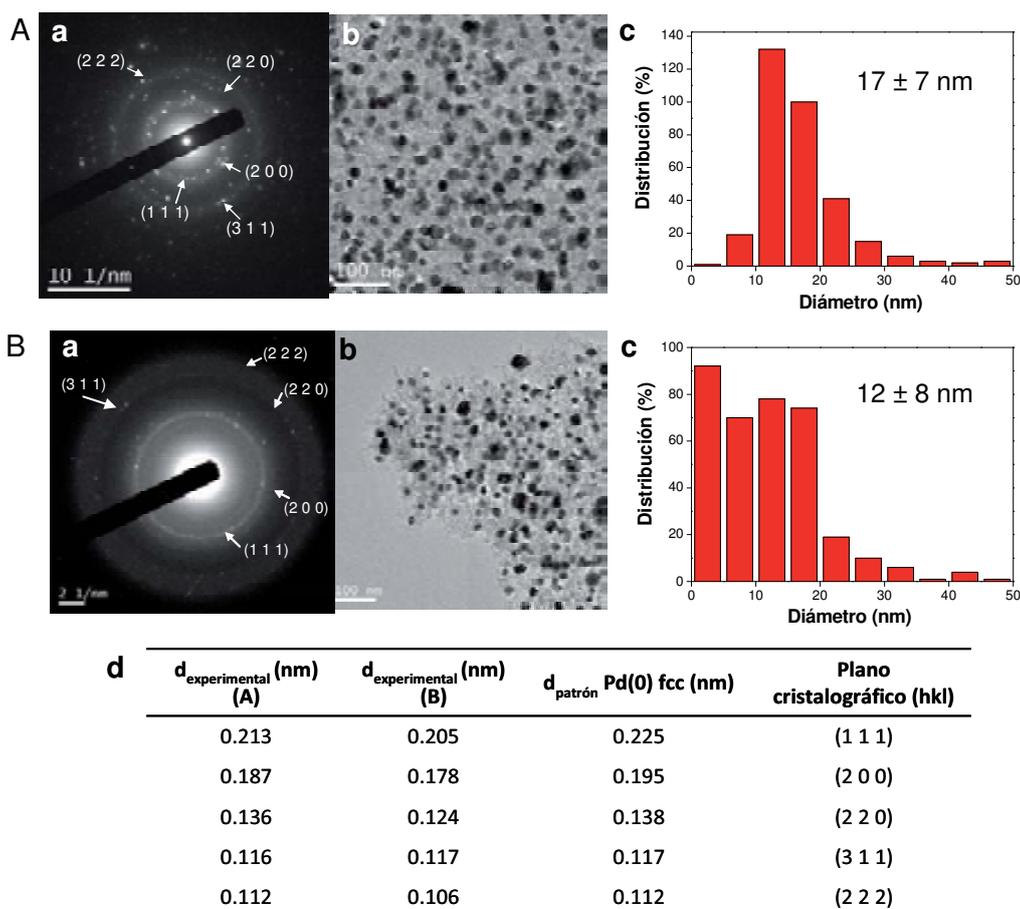


Figura 28. a) Difracción de electrones (ED); b) imagen de TEM; c) distribución del tamaño de partícula; y d) distancias interplanares experimentales obtenidas por ED; correspondientes al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14) nuevo (A)** y **después de 2 ciclos (B)** recuperando el Pd con el **método 2**.

Respecto a las medidas de **TEM**, en la **Figura 27** y **Figura 28** se puede observar como con los dos métodos de recuperación del Pd, el Pd se recupera en forma de nanopartículas. En el caso del reciclaje con el **método 1**, el tamaño medio de las nanopartículas antes (14 ± 7 nm) y después del reciclaje (16 ± 8 nm) es muy similar, siendo ligeramente superior este último. Por otro lado, respecto al reciclaje utilizando el **método 2**, el tamaño medio de las nanopartículas antes (17 ± 7 nm) y después del reciclaje (12 ± 8 nm) es un poco más diferente que en el caso anterior, siendo superior el tamaño medio de las partículas antes del reciclaje. Comparando las gráficas de distribución, se puede observar como el método 2 parece inducir una disminución del tamaño medio de la nanopartícula de Pd.

Las distancias interplanares experimentales obtenidas por ED (Figura 27 y Figura 28) coinciden bastante bien con el patrón de Pd(0) fcc, confirmando así la presencia de nanopartículas metálicas de Pd en el interior del material. Las distancias obtenidas para el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14) reciclado** están un poco desplazadas respecto el patrón, aunque como se verá a continuación, el difractograma de PXRD corresponde perfectamente a una estructura Pd(0) fcc.

Respecto a los resultados de **PXRD** obtenidos, en la **Figura 29** y **Figura 30** se puede observar como el Pd se mantiene en forma de Pd(0) fcc después del reciclaje con ambos métodos de recuperación del Pd.

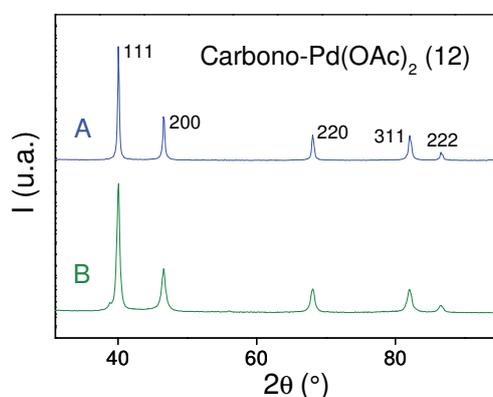


Figura 29. Difractogramas de PXRD correspondientes al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (12) nuevo (A)** y **después de 9 ciclos (B)**, recuperando el Pd con el **método 1**.

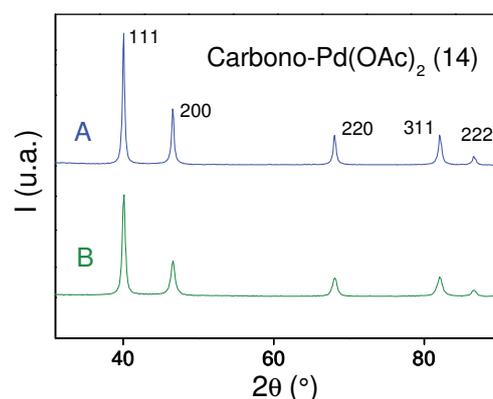


Figura 30. Difractogramas de PXRD correspondientes al aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14) nuevo (A)** y **después de 2 ciclos (B)**, recuperando el Pd con el **método 2**.

Según los resultados obtenidos, podemos afirmar que la reacción de Heck electrocatalítica, el reciclaje del electrocatalizador y los métodos de recuperación del Pd preservan las características iniciales del Pd soportado en el aerogel de carbono, con la excepción de la disminución del tamaño de partícula de las nanopartículas de Pd, observada utilizando el método 2.

3.4.3.6. Electrocatalizadores de Pd(0)-CA con barra de grafito puro (BGP) como contacto eléctrico

Se probaron Pd(0)-CAs con BGP como electrocatalizadores de la reacción en estudio (**Esquema 2**) con el fin de comprobar si su utilización mejoraba de manera considerable los resultados obtenidos utilizando las minas de lápiz comerciales de tipo B (MLB) como contactos eléctricos. Los ensayos fueron realizados sin electrolito y aplicando potenciales de +0.5 V y 0.0 V (vs. Pt), este último como referencia, utilizando un monolito del mismo lote y con el mismo porcentaje molar. En la **Tabla 10** se indican los resultados obtenidos utilizando BGP como contactos eléctricos y también se indican los ensayos 2 y 3 de la **Tabla 5** en los que se utilizó MLB como contacto eléctrico para la mejor comparación de resultados.

Tabla 10. Ensayos realizados con Pd(0)-CAs con **BGP** y con **MLB** como contactos eléctricos, sin utilizar electrolito.

Ensayo	Carbono-Pd(OAc) ₂ (Lote; % molar)	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Conversión del <i>trans</i> -cinamato de etilo (%) (por ¹ H-RMN)
1 (BGP)	Pd (14); 4	+ 0.5	3/5.5	97/100
2(BGP)	Pd (14); 4	0.0	3/5.5/24	27/79/100
3 (MLB)	Pd (12); 7	+ 0.5	3/5.5	94/100
4 (MLB)	Pd (12); 7	0.0	3/5.5/21	56/86/87

Lote Pd (nº) = Lote Carbono-Pd(OAc)₂ (nº).

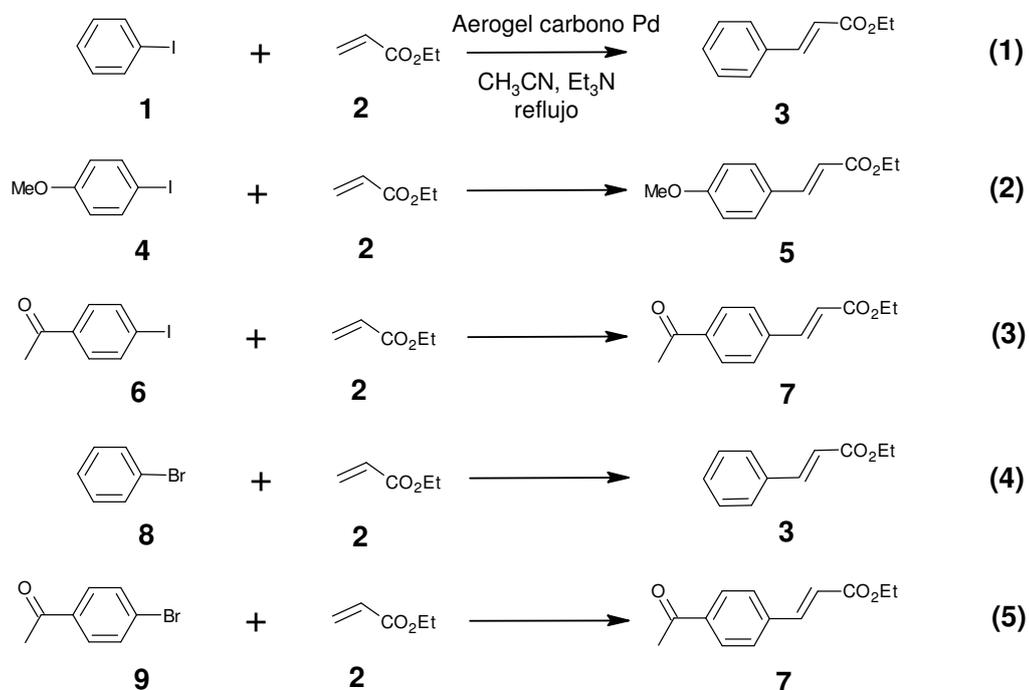
Comparando los resultados obtenidos utilizando BGP o MLB como contacto eléctrico al aplicar +0.5 V (**Tabla 10**, ensayos 1 y 3 respectivamente), se observa

como en 3 h el Pd(0)-CA con BGP resulta un poco más activo (97%), incluso utilizando un % molar de Pd inferior. Por otro lado, comparando los resultados obtenidos con cada contacto eléctrico aplicando 0.0 V (**Tabla 10**, ensayos 2 y 4), se observa como las conversiones de los tres muestreos realizados son inferiores utilizando la BGP. En este caso, la menor actividad observada con la BGP se podría atribuir al menor % molar de Pd que contiene el aerogel con la BGP (como se ha visto anteriormente, la diferencia en el % molar de Pd influye en la velocidad de las reacciones catalíticas, es decir sin potencial, **Tabla 4**). Según los resultados obtenidos con BGP, estos se ven mejorados cuando se aplica potencial, aunque los resultados son muy similares. De esta manera, podemos confirmar que las MLB son contactos eléctricos suficientemente válidos para esta aplicación, siendo este hecho muy importante desde un punto de vista económico, de acuerdo con la diferencia de precios existente entre ambos (como ya se mencionó al principio de este capítulo, los precios de cada contacto son: BGP 30 €/unidad y MLB 0.08 €/unidad).

3.4.3.7. Ensayos electrocatalíticos con diferentes haluros de arilo

Todos los ensayos electrocatalíticos descritos hasta ahora han sido realizados utilizando el yodobenceno como haluro de arilo. En el *capítulo 2, ap. 3.1.3.1* se describieron ensayos catalíticos utilizando haluros de arilo diferentes del yodobenceno, como el 4-yodoanisol, la 4-yodoacetofenona y el bromobenceno, este último caso sin la obtención de producto final. En este apartado se describen los ensayos electrocatalíticos realizados con los mismos haluros de arilo probados en las reacciones catalíticas y la 4-bromoacetofenona. Los experimentos se realizaron bajo la aplicación de un potencial constante, monitorizando la corriente respecto el tiempo. Todos los ensayos se realizaron en presencia de aire, a reflujo del disolvente (90 °C) y bajo agitación magnética. El seguimiento de la reacción se realizó por CG y la determinación de la conversión del producto final respecto el reactivo limitante (haluro de arilo) presente en el medio de reacción se realizó por ¹H-RMN. Los potenciales utilizados fueron +0.5 V y 0.0 V (vs. Pt). El ensayo con 0.0 V se realizaba como referencia si la reacción con +0.5 V funcionaba, utilizando un monolito del

mismo lote y con el mismo porcentaje molar. Las reacciones que se estudiaron se indican en el **Esquema 3**. Los resultados de los ensayos realizados con diferentes haluros de arilo están indicados en la **Tabla 11**.



Esquema 3. Reacciones realizadas con diferentes haluros de arilo.

Tabla 11. Ensayos electrocatalíticos con diferentes haluros de arilo.

Ensayo	Haluro de arilo	Electrolito	Carbono-Pd(OAc) ₂ (Lote; % molar)	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Producto final	Conversión de producto final (%) (por ¹ H-RMN)
1	4	No	Pd (14); 5	+0.5	3/5.5	5	94/100 (98) ^b
2	4	No	Pd (14); 5	0.0	3/5.5/23/41	5	0/23/74/85
3	6	No	Pd (13); 8	+0.5	1.5/3	7	0/100 (96) ^b
4	6	No	Pd (13); 8	0.0	3/5.5	7	80/100
5	8	Sí	Pd (13); 4	+0.5	21	3	0
6	9	Sí	Pd (13); 5	+0.5	42	7	0

Lote Pd (nº) = Lote Carbono-Pd(OAc)₂ (nº). Electrolito: 0.1 M de TBABF₄ en acetonitrilo. Como electrocatalizadores se utilizaron aerogeles con MLB como contacto eléctrico en todos los casos. ^bRendimiento del producto final aislado.

Con los bromuros de arilo (ensayos 5 y 6, **Tabla 11**) se decidió utilizar electrolito para aumentar la conductividad de la solución ya que, al ser haluros más desactivados que los yoduros de arilo frente a la adición oxidativa con el Pd⁴³ (primer paso del mecanismo de la reacción de Heck), la reacción sería más lenta y los valores de intensidad serían tan bajos que darían error en el potenciostato. Como se puede observar en la **Tabla 11**, no se obtuvo producto final con ninguno de los dos bromuros de arilo utilizados (ensayos 5 y 6). La activación del Pd que se produce al aplicar un potencial positivo (+0.5 V) (como se ha descrito anteriormente en el *ap. 3.4.3.2*), no fue suficiente como para poderse realizar la adición oxidativa del bromuro de arilo sobre el Pd(0).

Según los resultados obtenidos de los ensayos realizados con el 4-yodoanisol (**4**) y con la 4-yodoacetofenona (**6**) (ensayos 1-4, **Tabla 11**) aplicando +0.5 V y 0.0 V, podemos observar como la velocidad de la reacción aumenta en ambos casos al aplicar +0.5 V, coincidiendo dichos resultados con los obtenidos utilizando el yodobenceno.

En la **Tabla 12** se indican ensayos electrocatalíticos realizados con los tres yoduros de arilo descritos (compuestos 1, 4 y 6, **Esquema 3**), aplicando +0.5 V y 0.0 V (vs. Pt) y utilizando un % molar similar de Pd para poder compararlos entre sí. En estos casos, no se ha considerado que las diferencias en los resultados sean debidas a la utilización de dos lotes diferentes (12 y 13), pero cabe mencionar que sí podría influenciar, ya que los resultados de caracterización (área superficial, tamaño de partícula, %Pd, etc.) son diferentes.

⁴³ Whitcombe, N. J.; Hii, K. K.; Gibson, S. E. *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 7449.

Tabla 12. Comparación de resultados de los ensayos electrocatalíticos utilizando los yoduros de arilo: yodobenceno (**1**), 4-yodoanisol (**4**) y 4-yodoacetofenona (**6**).

Ensayo	Haluro de arilo	Carbono-Pd(OAc) ₂ (Lote; % molar)	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Producto final	Conversión de producto final (%) (por ¹ H-RMN)
1	1	Pd (12); 7	+0.5	3/5.5	3	94/100 (95) ^a
2	1	Pd (12); 7	0.0	3/5.5/21	3	56/86/87
3	4	Pd (13); 8	+0.5	3/5.5	5	97/98
4	4	Pd (13); 8	0.0	3/5.5/21/44	5	39/58/87/96
5	6	Pd (13); 8	+0.5	1.5/3	7	0/100 (96) ^b
6	6	Pd (13); 8	0.0	3/5.5	7	80/100

Lote Pd (nº) = Lote Carbono-Pd(OAc)₂ (nº). Como electrocatalizadores se utilizaron aerogeles con MLB como contacto eléctrico en todos los casos. ^aRendimiento del producto final aislado.

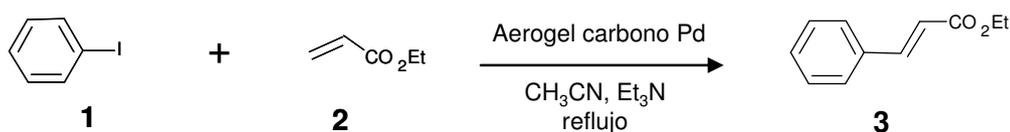
Según los resultados indicados en la **Tabla 12**, podemos afirmar que tanto aplicando +0.5 V como 0.0 V, el yoduro de arilo que proporciona conversiones mayores para un mismo tiempo de muestreo es la 4-yodoacetofenona (**6**). Estos resultados eran los esperados y coinciden con los resultados que se obtuvieron catalíticamente (*capítulo 2, ap. 3.1.3.1*), debido a que la 4-yodoacetofenona es el yoduro de arilo más pobre en electrones de los tres utilizados y por tanto el más activado frente a la adición oxidativa del Pd. Con la 4-yodoacetofenona, debido a que es el yoduro más activado, se decidió realizar un muestreo a la 1.5 h aplicando +0.5 V, para comprobar si la reacción había acabado antes de las 3 h (ensayo 5). El hecho que la conversión del 4-yodoanisol (**4**) a las 3 h aplicando +0.5 V (ensayo 3) sea ligeramente superior a la del yodobenceno (**1**) (ensayo 1), siendo el 4-yodoanisol, en teoría, el más desactivado (yoduro de arilo rico en electrones) podría ser debido a la pequeña diferencia en el % molar de Pd. Respecto a los resultados con la aplicación de 0.0 V, las velocidades de las reacciones también coinciden con los resultados esperados, la 4-yodoacetofenona es el más activado (yoduro de arilo pobre en electrones) y el 4-yodoanisol el más desactivado (yoduro de arilo rico en electrones) debido a que contiene un grupo metoxi, el cual es electro-donador de electrones).

3.4.3.8. Medidas Cronoamperométricas (*I* vs. *t*)

Como ya se ha mencionado anteriormente, los ensayos electrocatalíticos se llevaron a cabo bajo la aplicación de un potencial constante, monitorizando la corriente respecto el tiempo, es decir, mediante medidas cronoamperométricas. En este apartado, primeramente se discutirá sobre qué información nos proporcionaron las gráficas correspondientes a las medidas cronoamperométricas, esto se realizará mediante ensayos con la reacción de estudio (**Esquema 4**), a continuación se describirán diferentes medidas realizadas con dicha reacción y finalmente se describirán medidas cronoamperométricas realizadas con otros haluros de arilo (**Esquema 5**).

En todas las vs. Pt s cronoamperometrías realizadas se utilizó el convenio de polaridad del *sistema europeo*, el cual determina que: la corriente es definida como negativa ($I < 0$) cuando se aplican potenciales de reducción ($E < 0$) y como positiva ($I > 0$) cuando se aplican potenciales de oxidación ($E > 0$).

3.4.3.8.1. Información extraída de las medidas cronoamperométricas utilizando la reacción en estudio



Esquema 4. Reacción en estudio utilizando el aerogel de carbono nanocompuesto con Pd como electrocatalizador.

Para explicar la información que nos proporcionaron las gráficas correspondientes a las medidas cronoamperométricas, se tomará como ejemplo la **Figura 31** en la que se representa de manera clara la idea que queremos exponer. Se representan dos ensayos de la reacción en estudio (aplicando +0.5 y 0.0 V (vs. Pt)), sin electrolito y utilizando como electrocatalizadores aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** con BGP (barra de grafito puro) como contacto eléctrico. Los resultados de dichos ensayos corresponden a los ensayos 1 y 2 que fueron indicados en la **Tabla 10** (*ap.* 3.4.3.6).

Posteriormente también se indicarán varios ejemplos de medidas cronoamperométricas realizadas utilizando MLB como contacto eléctrico.

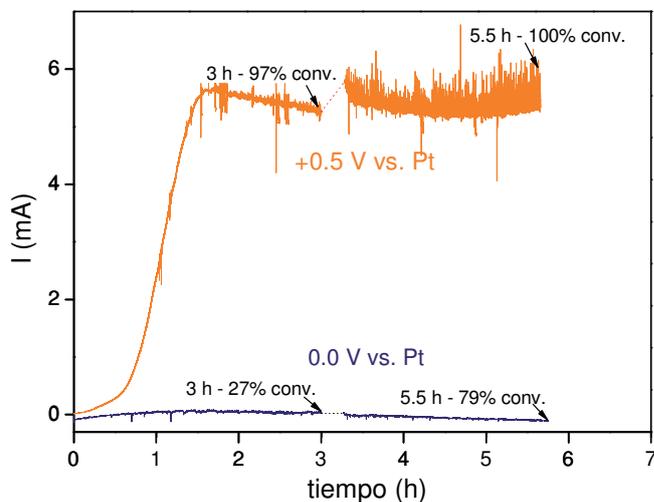


Figura 31. Medidas cronoamperométricas de la reacción del Esquema 4 aplicando **+0.5 V** y **0.0 V** (vs. Pt), sin electrolito y utilizando como electrocatalizadores aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** con **BGP** como **contacto eléctrico** y con un 4% molar de Pd. La línea de puntos después de cada muestreo corresponde al tiempo de muestreo durante el cual no se aplicaba potencial. (Conv. = conversión del producto final)

Según se puede observar en la **Figura 31**, existe una gran diferencia entre las medidas de corriente obtenidas al aplicar potencial (gráfica **+0.5 V vs. Pt**) y al no aplicarlo (gráfica **0.0 V vs. Pt**). Cuando no se aplica potencial (gráfica **0.0 V vs. Pt**), la corriente puede tener valores positivos o negativos ya que no se aplica potencial de reducción ($E < 0$) ni de oxidación ($E > 0$) y además estos valores son muy pequeños. Esto significa que las pequeñas variaciones de corriente que se puedan observar, no se puede asegurar que procedan sólo de las medidas del medio de reacción, sino que también podrían proceder de posibles variaciones externas. Por otro lado, cuando se aplica potencial (gráfica **+0.5 V vs. Pt**), las medidas cronoamperométricas muestran que, al conectar el potencial, es decir al principio de la reacción, los valores de la corriente eléctrica son muy bajos ($20 \mu\text{A}$ cuando se conecta el potencial), y estos empiezan a aumentar, coincidiendo con el inicio de la reacción, hasta llegar a un valor máximo de corriente. A partir de este punto máximo, la corriente empieza a disminuir

hasta estabilizarse, al mismo tiempo en que la reacción está acabando. Cuando la reacción no funciona, no se observa dicho comportamiento (*ver más adelante como ejemplo la Figura 39*). Por tanto, según estos resultados y observaciones podemos decir que cuando se aplica potencial la **corriente eléctrica parece actuar como una medida indirecta de la evolución de la reacción**. Las especies iónicas responsables del aumento de la corriente, tienen que ser generadas durante la reacción de Heck ya que al principio de la reacción los valores de corriente son muy bajos. Estas especies iónicas corresponden principalmente a la $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{I}^-$ que se obtiene al final del ciclo catalítico de la reacción de Heck, pero también podrían corresponder a posibles intermedios iónicos formados durante dicho ciclo. El hecho que se observe una disminución de la corriente después del máximo **podría ser una evidencia de que el mecanismo de la reacción de Heck se basa en intermedios de reacción iónicos**, como ya ha sido publicado anteriormente.^{44,45,46} Esta disminución de la corriente podría corresponder a una disminución de la concentración de los intermedios iónicos a causa de que la reacción está acabando, y por tanto la $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{I}^-$ permanecerá con una concentración casi constante, lo que da lugar a la estabilización de la corriente (en el *ap. 3.4.3.10* se realiza una propuesta del mecanismo de la reacción de Heck basada en dichos intermedios iónicos).

En la gráfica +0.5 V (**Figura 31**) se puede apreciar de una manera clara como la tendencia del periodo “5.5 h” es la de estabilización de la corriente. Como se ha indicado anteriormente, el hecho de que las medidas de la corriente de este periodo sean al inicio un poco más elevadas que las medidas del final del periodo “3 h”, cuando éstas tendrían que ser consecutivas, probablemente sea consecuencia de la polarización del electrodo Pd(0)-CA, la cual hace que en algunos casos los valores de la corriente sean superiores. Se dice que se ha producido la *polarización* del electrodo cuando el paso de corriente a través de la interfase electrodo-disolución desplaza al electrodo de su condición de equilibrio,⁴⁷ dando lugar a que la concentración iónica de dicha interfase se haga muy distinta de la existente en el resto de la disolución.⁴⁸

⁴⁴ Jutand, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2300.

⁴⁵ Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009.

⁴⁶ Knowles, J. P.; Whiting, A. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 31.

⁴⁷ Costa, J. M. *Fundamentos de Electrónica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones*. Alhambra, **1980**.

⁴⁸ Babor, J. A.; Ibarz, J. *Química General Moderna* (Marín, **1973**).

La polarización hace referencia a la diferencia entre el potencial del electrodo a una corriente determinada y el potencial del mismo en condiciones del equilibrio. El potencial del electrodo y la polarización son función de la *densidad de corriente* (j) (esto es, corriente por unidad de área de la superficie del electrodo), de modo que, en ausencia de corriente toman los valores de potencial de equilibrio y cero respectivamente.⁴⁷ Al aplicar un potencial externo y producirse paso de corriente, el potencial se desplaza de su condición de equilibrio, dando lugar a la polarización del electrodo. En nuestro caso, cuando se utiliza electrolito (**Figura 32a**, a continuación), el efecto de la polarización del electrodo se observa de manera acusada al inicio de la aplicación de potencial. Sin electrolito, el comportamiento es distinto (**Figura 32b**), el efecto de la polarización al inicio del ensayo se observa muy poco o ni se observa. En cambio al inicio del 2º periodo de aplicación de potencial, es decir, al conectar de nuevo el potencial después de un tiempo de desconexión (tiempo de muestreo) el efecto es claro. Durante este tiempo de muestreo no hay paso de corriente y por tanto el potencial del electrodo será igual al potencial de equilibrio y la polarización es cero. Al aplicar de nuevo potencial se produce la polarización del electrodo. El hecho de que al inicio del ensayo, con electrolito se observe un efecto de la polarización mayor que sin electrolito, pero en cambio sin electrolito el efecto se observe a mitad del ensayo probablemente esté relacionado con la presencia o no de especies iónicas en la solución, las cuales podrían inducir una mayor o menor polarización del electrodo respectivamente. Cuando se utiliza electrolito, hay presencia de especies iónicas desde el inicio del ensayo (especies iónicas procedentes del electrolito (TBABF₄): Bu₄N⁺ BF₄⁻) pero en cambio, cuando no se utiliza electrolito no hay presencia de especies iónicas hasta que la reacción no empieza a evolucionar (estas especies iónicas serán la Et₃NH⁺ I⁻ y los posibles intermedios iónicos mencionados anteriormente). En nuestros ensayos, la polarización del electrodo se manifiesta con un primer aumento de la corriente seguido de una posterior disminución, donde, en algunos casos no fue suficiente como para que las medidas de corriente de cada periodo fueran consecutivas, dando lugar a todo un periodo con medidas más elevadas de lo que les correspondería.

Para una mayor claridad de los resultados, el efecto de la polarización del electrodo en las medidas cronoamperométricas se ha suprimido de todas las gráficas I vs. t. Sin embargo y a modo de ejemplo se muestran dos gráficas que incluyen el efecto de la polarización, uno con electrolito (**Figura 32a**) y otro sin electrolito (**Figura 32b**) la cual corresponde a la gráfica +0.5 V de la **Figura 31** mostrada anteriormente:

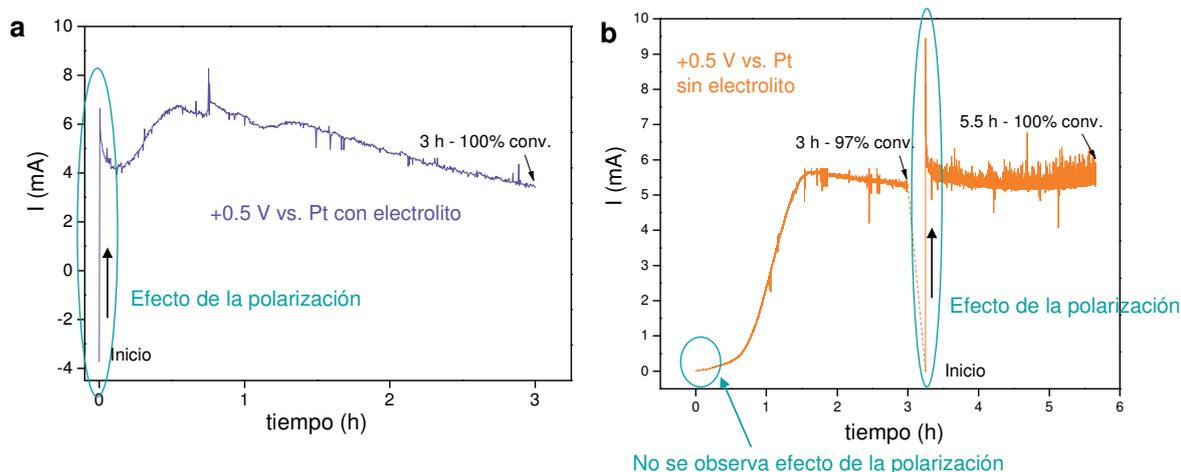


Figura 32. Medidas cronoamperométricas de la reacción en estudio aplicando +0.5 V (vs. Pt), **sin suprimir el efecto de la polarización**. (Conv. = conversión del producto final). **a)** Ensayo realizado **con electrolito** y utilizando como electrocatalizador un aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con MLB como contacto eléctrico y con un 7% molar de Pd (indicado en la **Tabla 7**, ensayo 1, *ap.* 3.4.3.3); **b)** ensayo realizado **sin electrolito** y utilizando como electrocatalizador un aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** con BGP como contacto eléctrico y con un 4% molar de Pd (indicado en la **Tabla 10**, ensayo 1, *ap.* 3.4.3.6). La línea de puntos después del primer muestreo (a las 3 h) corresponde al tiempo de muestreo, durante el cual no se aplicaba potencial.

Tal y como se ha indicado anteriormente, en la **Figura 33** se muestran tres ejemplos utilizando **MLB** como **contacto eléctrico** aplicando +0.5 V vs. Pt:

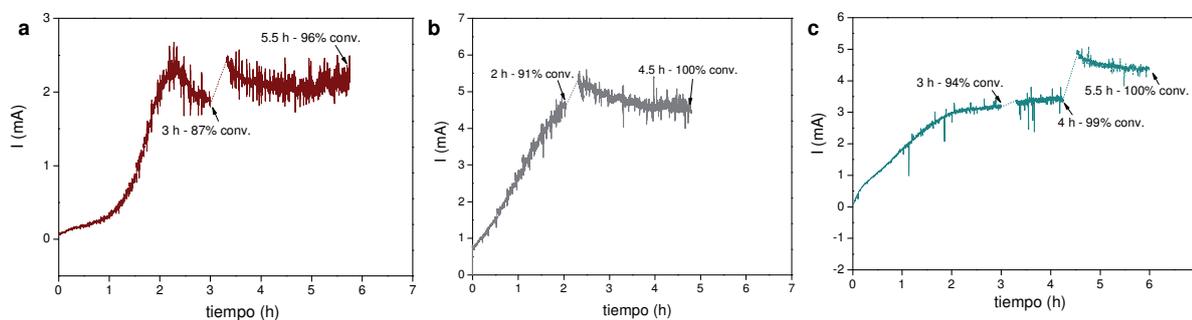


Figura 33. Medidas cronoamperométricas de la reacción en estudio utilizando **MLB** como **contacto eléctrico**, aplicando +0.5 V (vs. Pt) y sin electrolito. La línea de puntos después de cada muestreo corresponde al tiempo de muestreo, durante el cual no se aplicaba potencial. (Conv. = conversión del producto final). **a)** Gráfica correspondiente al ensayo indicado en la **Tabla 9**, entrada 3 (*ap. 3.4.3.4*), donde se utilizó como electrocatalizador un aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** con un 5% molar de Pd; **b)** gráfica correspondiente a un ensayo en que se utilizó como electrocatalizador un aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** con un 5% molar de Pd. Las conversiones obtenidas son las que se indican en la gráfica, obteniendo un rendimiento del 96% de *trans*-cinamato de etilo y **c)** gráfica correspondiente al ensayo indicado en la **Tabla 5** y **Tabla 6**, ensayo 2 (*ap. 3.4.3.1 y 3.4.3.2 respectivamente*), donde se utilizó como electrocatalizador un aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con un 7% molar de Pd.

Como se puede observar en la **Figura 33**, en los ejemplos **(a)** y **(b)**, la corriente aumenta hasta llegar a un valor máximo, donde, a partir de este punto la corriente empieza a disminuir hasta estabilizarse. En este periodo las conversiones son ya muy elevadas. Ambos ejemplos siguen la misma tendencia que se observó en la **Figura 31**. Cabe recordar que las medidas de corriente después del muestreo tendrían que ser consecutivas a las últimas medidas antes del mismo pero en algunos casos el efecto de la polarización provoca un cierto desfase. La disminución de la corriente después del valor máximo, tal y como se ha mencionado anteriormente, podría ser una evidencia de que el mecanismo de la reacción de Heck se basa en intermedios de reacción iónicos. Respecto al ejemplo **(c)**, en este caso se observa como la corriente va aumentando hasta que se observa una ligera disminución de la corriente a conversiones altas. Según se ha discutido anteriormente, una disminución de la

corriente correspondería a la disminución en la concentración de los intermedios iónicos. El hecho de que en este último caso no se observe disminución de la corriente después del máximo puede ser debido a que la transformación de los intermedios iónicos hacia producto final es muy rápida, lo que conllevaría a que la concentración de dichos intermedios fuera tan baja que no diera tiempo a acumularse y por tanto dichos intermedios no serían prácticamente detectados en las medidas cronoamperométricas.

3.4.3.8.2. Diferentes tipos de medidas cronoamperométricas utilizando la reacción en estudio

A continuación se describirán diferentes medidas cronoamperométricas utilizando la reacción en estudio. En todos los casos se utilizó **MLB** como **contacto eléctrico**.

Uso del electrolito

Para observar las diferencias que existen al utilizar o no electrolito durante los ensayos electrocatalíticos, en la **Figura 34** se muestra un ensayo con electrolito y un ensayo sin electrolito, aplicando +0.5 V vs. Pt.

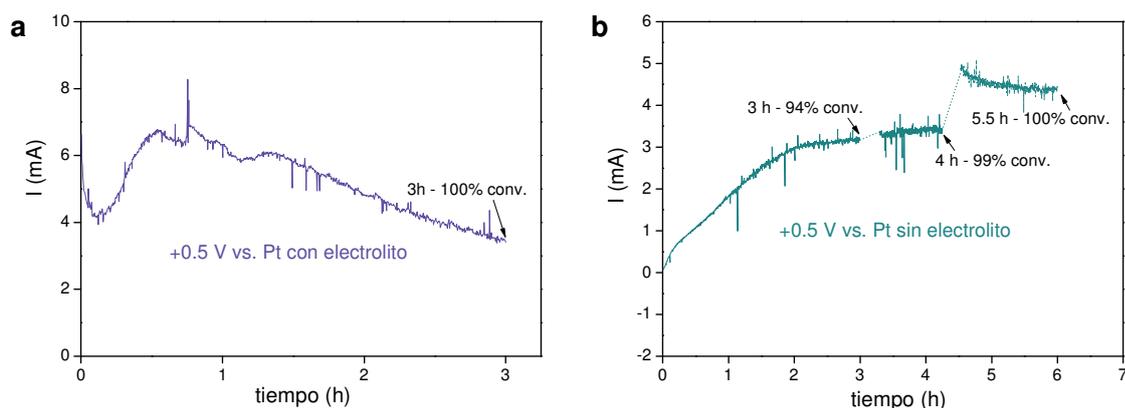


Figura 34. Medidas cronoamperométricas de la reacción en estudio con y sin electrolito. Los ensayos fueron realizados aplicando **+0.5 V** (vs. Pt). (Conv. = conversión del producto final). En ambos ensayos se utilizaron como electrocatalizadores aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con un 7% molar de Pd. **a)** Ensayo realizado **con electrolito** (indicado en la **Tabla 7**, ensayo 1, *ap.* 3.4.3.3) y **b)** ensayo realizado **sin electrolito** (indicado en la **Tabla 5** y **Tabla 6**, ensayo 2, *ap.* 3.4.3.1 y 3.4.3.2 *respectivamente*). La línea de puntos después de cada muestreo corresponde al tiempo de muestreo, durante el cual no se aplicaba potencial.

La **Figura 34a** con electrolito sigue la misma tendencia que se observó en la **Figura 31** (aumento de la corriente hasta un valor máximo y posterior disminución hasta la estabilización) y por tanto, no se observa diferencia en la tendencia de la gráfica por el hecho de utilizar electrolito. Cabe mencionar que la disminución de la corriente que se observa al inicio de la gráfica de +0.5 V vs. Pt con electrolito (**Figura 34a**) no se ha considerado parte del comportamiento que corresponde a la evolución de la reacción, ya que es consecuencia del efecto de la polarización del electrodo, como se ha mostrado anteriormente en la **Figura 32a**. La **Figura 34b** ya ha sido mostrada (**Figura 33c**) y comentada en el apartado anterior. La principal diferencia de utilizar electrolito se observa en la obtención de valores de corriente superiores cuando el potencial es conectado (del orden de mA), a diferencia de cuando no se utiliza electrolito, donde los valores iniciales de corriente son prácticamente cero (del orden de μA).

Serie de potenciales

A continuación, en la **Figura 35**, se muestran las medidas cronoamperométricas correspondientes a la serie de potenciales realizada sin electrolito, indicada en la **Tabla 5** (ap. 3.4.3.1).

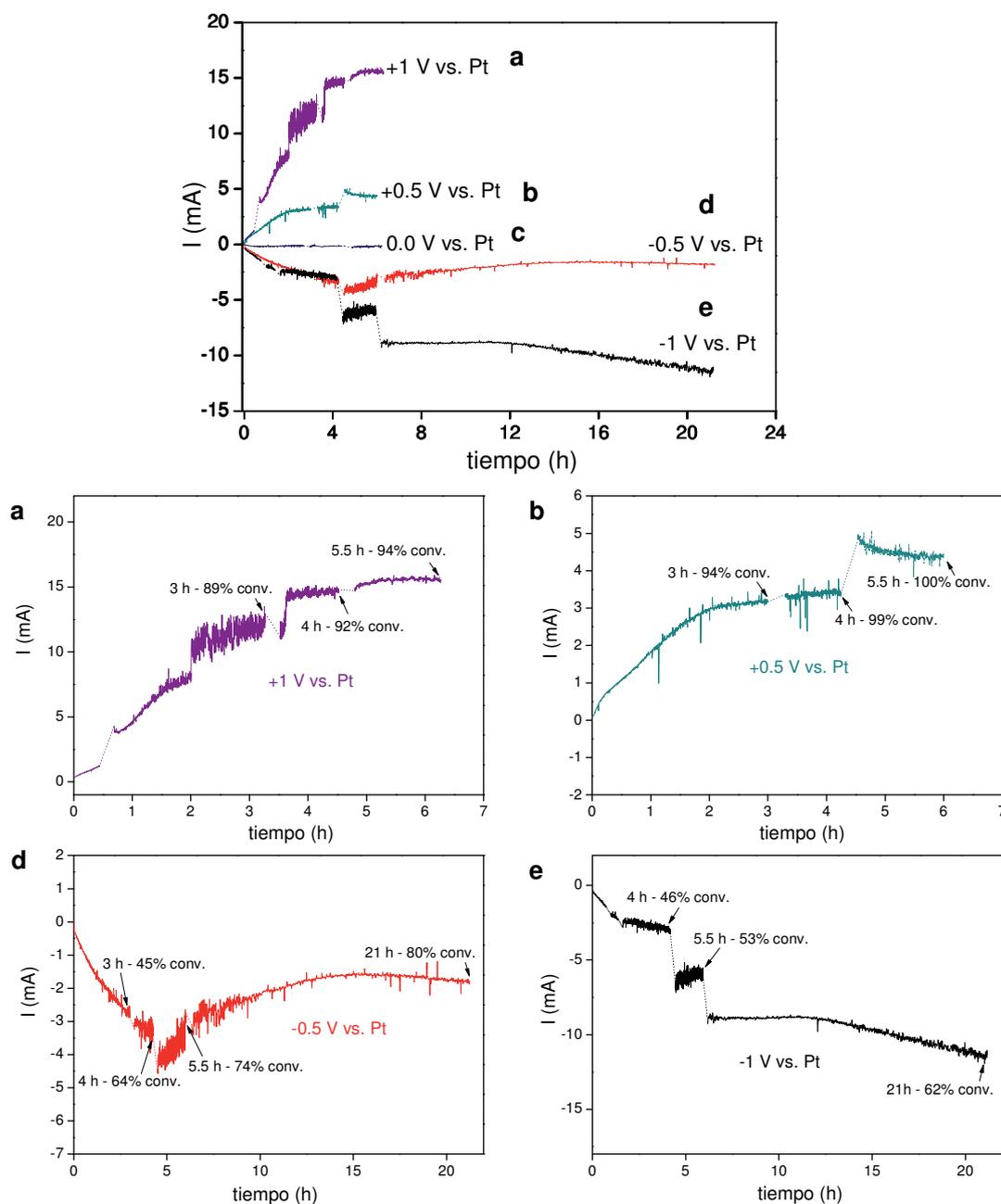


Figura 35. Medidas cronoamperométricas de la reacción en estudio correspondientes a la serie de potenciales (indicada en la **Tabla 5**, ensayos 1, 2, 3, 5 y 6, ap. 3.4.3.1) sin electrolito. La línea de puntos después de cada muestreo corresponde al tiempo de muestreo, durante el cual no se aplicaba potencial. (Conv. = conversión del producto final). En todos los ensayos se utilizaron como electrocatalizadores aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con un 7% molar de Pd.

En la **Figura 35** se han representado los resultados obtenidos con todos los potenciales probados. A diferencia de los ensayos aplicando potencial, en la gráfica de **0.0 V vs. Pt** (gráfica **c**) no se ha hecho un aumento de la misma porque, tal y como se ha mencionado anteriormente, las medidas de corriente a 0.0 V poseen valores tan pequeños que no se observa una variación significativa de la corriente respecto al tiempo. La gráfica de **+0.5 V vs. Pt** (gráfica **b**) ya ha sido mostrada (**Figura 33c**) y comentada en el apartado anterior. Respecto a la gráfica de **+1 V vs. Pt** (gráfica **a**), en ésta se observa un comportamiento muy similar al de la gráfica **b** donde la corriente aumenta hasta la etapa de estabilización sin observarse, en este caso de una manera clara la disminución de la corriente. Este hecho probablemente es debido a que la transformación de los intermedios iónicos hacia producto final es muy rápida, lo que conlleva a que la concentración de dichos intermedios sea muy baja y por tanto no son prácticamente detectados en las medidas cronoamperométricas. Respecto a los ensayos con potencial negativo, podemos observar como la gráfica de **-0.5 V vs. Pt** (gráfica **d**) primero se observa un aumento de la corriente, en este caso hacia valores negativos, coincidiendo con el inicio de la reacción, hasta llegar a un valor máximo de corriente negativa y, a partir de este punto la corriente empieza a disminuir hasta estabilizarse, ocurriendo al mismo tiempo en que la reacción está acabando. Por otro lado, la gráfica de **-1 V vs. Pt** (gráfica **e**) parece que sólo presenta la etapa de aumento de la corriente ya que, aunque al inicio del último periodo la corriente se estabiliza, al final empieza a aumentar de nuevo hacia valores negativos. El hecho de que no se observe disminución de la corriente o estabilización de la misma seguramente es debido a que la reacción aún no ha acabado (conversión = 62 %), ya que si observamos la gráfica de -0.5 V vs. Pt (gráfica **d**) a las 4 h, donde la conversión es del 64%, podemos observar como la corriente también se encuentra en la etapa de aumento.

Deposición del Pd. Ensayos con $E > 0$ y $E < 0$ consecutivos

A continuación (**Figura 36**) se muestran las medidas cronoamperométricas correspondientes a un ensayo aplicando $+0.5$ V vs. Pt ($E > 0$) (en el ensayo se observa deposición del Pd en el Pt(C) y en la celda) y a otro ensayo aplicando -0.5 V vs. Pt ($E < 0$) (en el ensayo se produce la recuperación del Pd en el Pd(0)-CA), realizados de manera consecutiva, es decir sin realizar ningún método de recuperación del Pd depositado durante el ensayo con $E > 0$, y por tanto el 2º ensayo con $E < 0$ se inicia con Pd depositado en el Pt(C) y en la celda. En este 2º ensayo con $E < 0$ además se registró la misma velocidad de la reacción que la del ensayo precedente con $E > 0$, y esto es debido a que el Pd depositado en el Pt(C), el cual actúa de ánodo al aplicar $E < 0$, está activado (descrito en *ap.* 3.4.3.3). Estos ensayos corresponden a los indicados en la **Tabla 7** y **Tabla 8**, ensayos 1 y 2 (*ap.* 3.4.3.3), los cuales también corresponden a un primer y segundo ciclo de reciclaje del Pd(0)-CA. Los dos ensayos fueron realizados con electrolito.

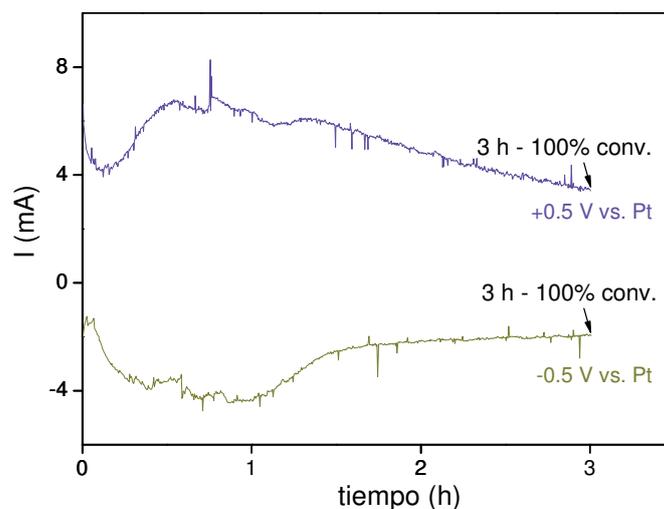


Figura 36. Medidas cronoamperométricas de la reacción de estudio correspondientes a dos ensayos con $E > 0$ y $E < 0$ consecutivos, con electrolito (indicados en la **Tabla 7** y **Tabla 8**, ensayos 1 y 2, *ap.* 3.4.3.3). (Conv. = conversión del producto final). En los dos ensayos se utilizaron como electrocatalizadores aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (12)** con un 7% molar de Pd.

La gráfica de $+0.5$ V vs. Pt de la **Figura 36**, como ya ha sido comentada anteriormente en el *ap.* *Uso del electrolito*, sigue la misma tendencia que se observó en la **Figura 31** (aumento de la corriente hasta un valor máximo y posterior

disminución hasta la estabilización). En la **Figura 36** también se puede observar como la gráfica de **-0.5 V** vs. Pt presenta el mismo comportamiento que su precedente, la gráfica de **+0.5 V** vs. Pt. Los resultados respecto el porcentaje de conversión de producto final también son los mismos para ambos ensayos (conversión del 100% en 3 h). El hecho de que en los dos ensayos se obtenga el mismo resultado de conversión de producto final para un tiempo determinado, tanto al aplicar potencial positivo como negativo, y se obtenga el mismo comportamiento en las gráficas *I* vs. *t* es una evidencia más de que la corriente eléctrica parece actuar como una medida indirecta de la evolución de la reacción, y confirma una vez más que, cuando el Pd está en el ánodo, tanto los ensayos con potencial positivo como con negativo logran la activación del Pd frente a la adición oxidante del yoduro de arilo sobre el Pd(0).

Métodos de recuperación del Pd depositado

En el *ap. 3.4.3.4* se presentaron dos métodos de recuperación del Pd perdido por deposición en el Pt(C) y en la celda, durante los cuales el Pd se recuperaba de nuevo en el Pd(0)-CA. Estos dos métodos eran: a) el **método 1** (con electrolito), en el cual se sustituía el crudo de la reacción por electrolito y se aplicaba **-1 V** vs. Pt y b) el **método 2** (sin electrolito), en el cual se aplicaba directamente **-1 V** vs. Pt al crudo de la reacción. Para observar si existen diferencias entre utilizar un método o el otro en lo que se refiere a las medidas cronoamperométricas, en la **Figura 37** se muestran las gráficas *I* vs. *t* realizadas utilizando el método 1 y el método 2.

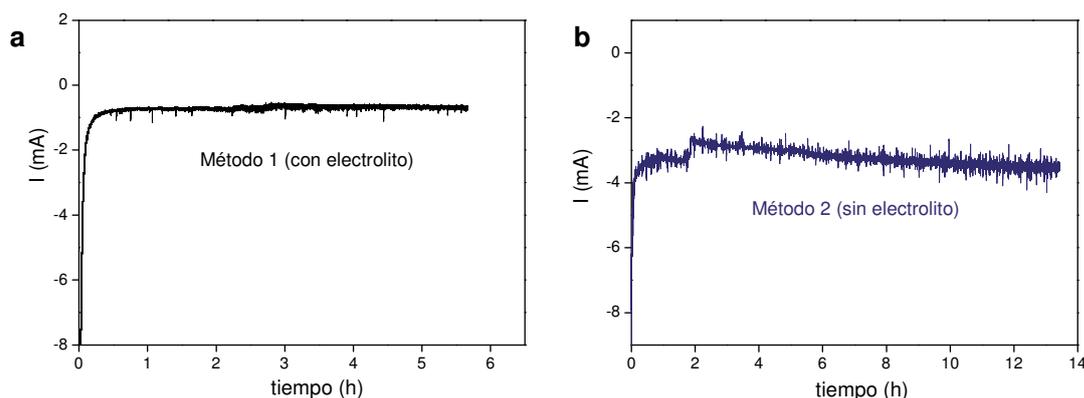
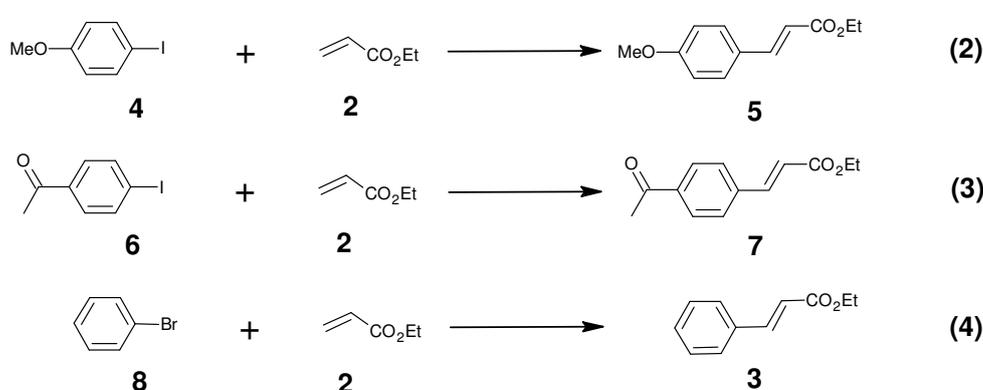


Figura 37. Medidas cronoamperométricas de los métodos de recuperación del Pd depositado. a) Método 1 (con electrolito) y **b)** método 2 (sin electrolito).

Como se muestra en la **Figura 37**, tanto con el método 1 como con el método 2, se observa un comportamiento de la corriente en función del tiempo bastante constante, el cual es muy diferente al observado en la **Figura 31** (aumento de la corriente hasta un valor máximo y posterior disminución hasta la estabilización). El comportamiento que se observa utilizando los métodos de recuperación del Pd depositado (**Figura 37 (a)** y **(b)**) es el de la disminución de la corriente al inicio del experimento y una posterior estabilización de la misma, con una ligera tendencia hacia el aumento. La disminución inicial de la corriente probablemente es consecuencia del efecto de la polarización del electrodo (observado y comentado anteriormente en la **Figura 32a**), el cual se observó de manera acusada con ambos métodos, y probablemente fue inducido por la presencia de especies iónicas en solución al inicio del experimento. Con el método 1 teníamos las especies iónicas que provenían del electrolito y con el método 2 las que estaban presentes en el crudo de reacción al finalizar la misma (en nuestro caso, la $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{I}^-$, la cual se obtiene como producto de la reacción). El comportamiento que se observó en la **Figura 31** correspondía al de un ensayo electrocatalítico durante el cual la reacción evolucionaba hasta una conversión del 100% de producto final. En el caso de la **Figura 37**, los experimentos desarrollados con ambos métodos no corresponden a ensayos electrocatalíticos sino sólo al transporte del Pd desde el lugar de la deposición hasta el Pd(0)-CA. El hecho de que se observe un comportamiento similar en todos los ensayos electrocatalíticos descritos hasta ahora y en cambio se observe un comportamiento diferente y

prácticamente sin variaciones cuando sólo se está realizando el transporte del Pd (método 1 y 2 de recuperación del Pd), es decir, que no se desarrolla una reacción electrocatalítica, es una evidencia de que el comportamiento observado en las gráficas I vs. t de los ensayos electrocatalíticos se corresponde a la medida de la evolución de la reacción mediante las especies iónicas presentes en solución (Et_3NH^+ I⁻ y posibles intermedios iónicos).

3.4.3.8.3. Medidas cronoamperométricas utilizando diferentes haluros de arilo



Esquema 5. Reacciones utilizadas en las medidas cronoamperométricas con diferentes haluros de arilo.

A continuación se muestran las medidas cronoamperométricas correspondientes a ensayos electrocatalíticos de las reacciones que se indican en el **Esquema 5**, realizados con haluros de arilo diferentes del *yodobenceno* (utilizado en la reacción en estudio, **Esquema 4**), como el 4-yodoanisol (**4**), la 4-yodoacetofenona (**6**) y el bromobenceno (**8**), este último caso sin la obtención de producto final. En la **Figura 38** se indican las gráficas I vs. t de las reacciones **2** y **3**, y en la **Figura 39** se indica la gráfica I vs. t de la reacción **4** (**Esquema 5**).

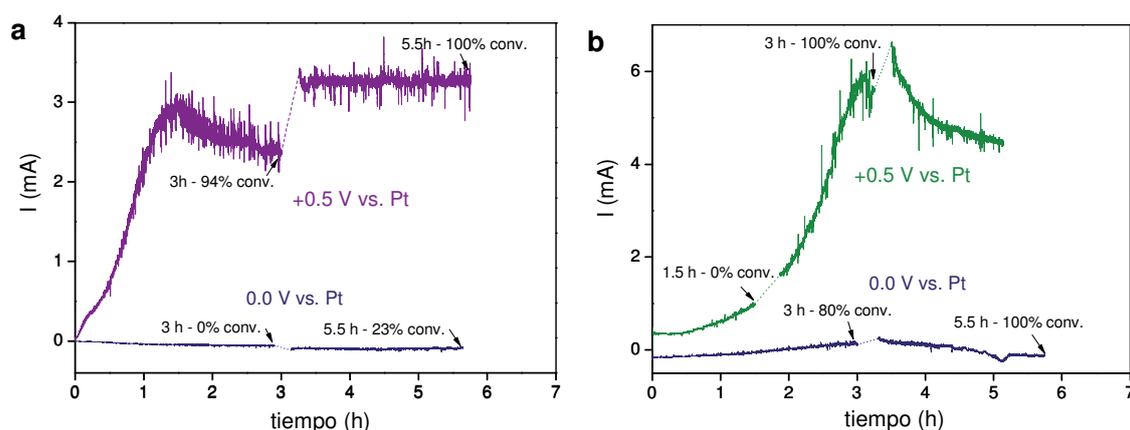


Figura 38. Medidas cronoamperométricas de las reacciones 2 (4-yodoanisol) y 3 (4-yodoacetofenona) (Esquema 5), aplicando +0.5 V y 0.0 V (vs. Pt) y sin electrolito. La línea de puntos después de cada muestreo corresponde al tiempo de muestreo, durante el cual no se aplicaba potencial. (Conv. = conversión del producto final). Las gráficas corresponden a los ensayos indicados en la **Tabla 11, ensayos del 1 al 4 (*ap.* 3.4.3.7). a) Reacción 2 (4-yodoanisol), ensayos 1 y 2, se utilizaron como electrocatalizadores aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (14)** con un 5% molar de Pd; b) reacción 3 (4-yodoacetofenona), ensayos 3 y 4, se utilizaron como electrocatalizadores aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** con un 8% molar de Pd.**

Las gráficas I vs. t representadas en la **Figura 38** muestran que con el 4-yodoanisol (a) y la 4-yodoacetofenona (b) las gráficas de +0.5 V y 0.0 V (vs. Pt) presentan un comportamiento muy similar al que se observó en la **Figura 31**. Respecto a la gráfica **0.0 V vs. Pt**, los valores de corriente son también muy pequeños y por tanto las pequeñas variaciones de corriente que se puedan observar no se puede asegurar que procedan sólo de las medidas del medio de reacción, como ya se ha observado y comentado anteriormente. En cuanto a la gráfica **+0.5 V vs. Pt**, se observa como, cuando se conecta el potencial, es decir al principio de la reacción, los valores de corriente son bajos, y estos empiezan a aumentar hasta llegar a un máximo, en paralelo con el inicio y desarrollo de la reacción. A continuación la corriente empieza a disminuir hacia su estabilización, ocurriendo al mismo tiempo en que la reacción está acabando. Por tanto, utilizando estos dos yoduros de arilo, cuando se aplica potencial, la corriente también parece presentarse como una medida indirecta de la evolución de la reacción. En el caso de la **Figura 38a** (con el 4-yodoanisol), en la gráfica +0.5 V vs. Pt, el periodo “3 h” presenta el aumento, valor máximo y

disminución de la corriente y el periodo “5.5 h” corresponde a la estabilización de la misma. El hecho de que las medidas de corriente de este último periodo sean superiores a las medidas del final del periodo “3 h”, cuando estos tendrían que ser consecutivos, probablemente es consecuencia de una elevada polarización del electrodo, como ya se ha comentado anteriormente.

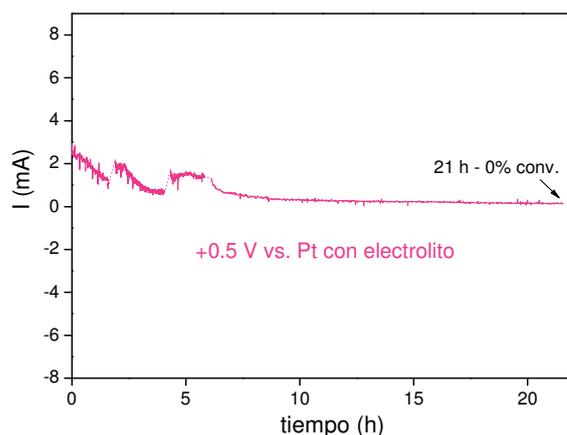


Figura 39. Medidas cronoamperométricas de la reacción 4 (bromobenceno) (Esquema 5) aplicando +0.5 V (vs. Pt) y con electrolito. La línea de puntos después de cada muestreo corresponde al tiempo de muestreo, durante el cual no se aplicaba potencial. (Conv. = conversión del producto final). La gráfica corresponde al ensayo indicado en la **Tabla 11**, ensayo 5 (ap. 3.4.3.7). Como electrocatalizador se utilizó un aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** con un 4% molar de Pd.

Por otro lado, la gráfica I vs. t de la **Figura 39** muestra un comportamiento muy diferente al observado en la **Figura 31** (aumento de la corriente hasta un valor máximo y posterior disminución hasta la estabilización) y es más similar al observado en la **Figura 37 (a y b)**. La disminución de la corriente al inicio del ensayo probablemente fue consecuencia del efecto de la polarización del electrodo (observado y comentado anteriormente en la **Figura 32a**), el cual probablemente fue inducido por la presencia de especies iónicas al inicio del experimento procedentes del electrolito.

Como se ha comentado anteriormente, el comportamiento que se observó en la **Figura 31** correspondía al de un ensayo electrocatalítico durante el cual la reacción evolucionaba hasta una conversión del 100% de producto final. En el caso de la **Figura 37**, las gráficas I vs. t realizadas utilizando los métodos de recuperación del Pd

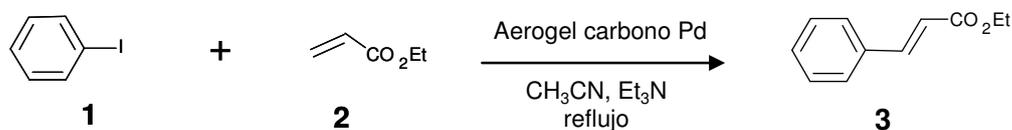
correspondían al transporte del Pd desde el lugar de la deposición hasta el Pd(0)-CA y no a una reacción electrocatalítica. En el caso de la **Figura 39**, la gráfica I vs. t corresponde a un ensayo electrocatalítico en el cual no se obtiene producto final, es decir que la reacción no evoluciona. El hecho de que en la **Figura 39** no se de reacción electrocatalítica y se observe un comportamiento más similar al observado en la **Figura 37**, donde tampoco se da reacción (método de recuperación del Pd), que al de la **Figura 31**, confirma una vez más que el comportamiento observado en las gráficas I vs. t de los ensayos electrocatalíticos se corresponde a la medida de la evolución de la reacción mediante las especies iónicas presentes en solución (Et_3NH^+ I^- y posibles intermedios iónicos).

3.4.3.9. Ensayos electrocatalíticos con corriente alterna

Como se ha mencionado anteriormente, en los ensayos electrocatalíticos aplicando potencial positivo ($E > 0$) se observaba deposición de Pd(0) en el Pt(C) y en la celda cuando la conversión era cercana al 100% de producto final. Con la aplicación de 0.0 V se observaba poca deposición de Pd y en ningún caso se observaba deposición aplicando potenciales negativos ($E < 0$).

Para evitar el problema de la deposición del Pd y la posterior aplicación del proceso de recuperación del mismo (métodos 1 y 2), y a la vez mantener la elevada velocidad conseguida aplicando potenciales positivos, decidimos investigar la reacción de Heck electrocatalítica utilizando corriente alterna. Este proceso se llevó a cabo alternando potencial positivo y negativo en periodos regulares de tiempo durante el transcurso de la reacción, monitorizando la corriente alterna respecto el tiempo; así el potencial positivo activaría la reacción y el negativo evitaría la deposición del Pd en el Pt(C) y en la celda, favoreciéndose el retorno del Pd hacia el Pd(0)-CA.

Los experimentos con corriente alterna fueron realizados estudiando la reacción de Heck (**Esquema 4**) descrita anteriormente.



Esquema 4. Reacción en estudio utilizando el aerogel de carbono nanocompuesto con Pd como electrocatalizador.

Todos los ensayos fueron realizados en presencia de aire, a reflujo del disolvente (90 °C) y bajo agitación magnética. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por CG y la determinación de la conversión del producto final respecto el reactivo limitante (yodobenceno) presente en el medio de reacción se realizó por ¹H-RMN, como en todos los casos anteriores. Los resultados obtenidos utilizando corriente alterna se indican en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Ensayos electrocatalíticos con **corriente alterna** y sin electrolito.

Ensayo	E (V) vs. Pt	Tiempo (horas)	Conversión del <i>trans</i> -cinamato de etilo (%) (por ¹ H-RMN)
1	+0.5 (60 s) / -0.5 (60 s)	3	99
2	+0.5 (15 s) / -0.5 (15 s)	3/5.5/21	73/89/90
3	+0.5 (30 s) / -0.5 (30 s)	3/5.5/21	64/76/91
4	+0.5 (60 s) / -0.5 (120 s)	3/5.5	35/72
5	+0.5 (5 s) / -0.5 (10 s)	3/5.5	19/45

Como electrocatalizadores se utilizaron aerogeles **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** con MLB como contacto eléctrico y con un **5% molar de Pd**.

A continuación se realiza una discusión para cada ensayo, según los resultados indicados en la **Tabla 13** y las observaciones experimentales que se realizaron:

Ensayo 1. +0.5 (60 s) / -0.5 (60 s): En este ensayo se registró una elevada velocidad de la reacción, prácticamente la misma que se registra en los ensayos donde sólo se aplica $E > 0$. Al final del ensayo el Pt(C) estaba limpio pero se observó deposición de Pd en la celda (paredes, pieza de teflón, solución y agitador magnético).

Ensayo 2. +0.5 (15 s) / -0.5 (15 s): A las 5.5 h (conversión del 89%) se observó deposición de Pd en la celda y en cambio el Pt(C) permanecía limpio. A las 21 h, la conversión (90%) no había variado significativamente respecto al anterior muestreo, pero sorprendentemente, no había deposición de Pd en la celda ni tampoco en el Pt(C); esto significa que todo el Pd depositado en la celda observado a las 5.5 h, había sido recuperado en el Pd(0)-CA durante las últimas 15.5 h del ensayo. Si tenemos en cuenta que cuando la concentración de yodobenceno es baja, la velocidad de la reacción disminuye y, como se ha comentado anteriormente, el $E > 0$ activa al paladio y el $E < 0$ induce su proceso de recuperación, podemos decir que, debido a que a las 5.5 h la concentración de yodobenceno es baja (a las 5.5 h la conversión de producto final es de 89% y por tanto tendremos un 11% de yodobenceno), en las siguientes y últimas 15.5 h del ensayo, el proceso de recuperación del Pd predominó más que la adición oxidativa del yodobenceno sobre el Pd(0).

Ensayo 3. +0.5 (30 s) / -0.5 (30 s): No se observó deposición ni en el Pt(C) ni en la celda durante o al final del ensayo. La velocidad de la reacción fue superior a la registrada en los ensayos con $E < 0$ pero inferior a la velocidad registrada en los ensayos con $E > 0$. Según los resultados obtenidos en este ensayo, la velocidad de la reacción tendría que ser mejorada, pero en cambio, se obtuvieron muy buenos resultados en relación a la deposición de Pd.

Ensayo 4. +0.5 (60 s) / -0.5 (120 s): En este ensayo, la velocidad de la reacción registrada fue inferior a la de los ensayos anteriores, seguramente porque el tiempo de reacción aplicando $E < 0$ fue aumentado (como se ha comentado anteriormente, el potencial negativo desactiva el Pd cuando todo está depositado en el Pd(0)-CA, como es en este caso). Al final de la reacción, el Pt(C) estaba limpio y se observó deposición

en la celda, aunque la cantidad de Pd depositado era inferior al observado en los ensayos 1 y 2, probablemente debido al aumento del periodo de tiempo aplicando $E < 0$.

Ensayo 5. +0.5 (5 s) / -0.5 (10 s): En este caso, la velocidad de la reacción registrada disminuye aún más respecto a los ensayos anteriores y no se observa deposición ni en el Pt(C) ni en la celda durante o al final del ensayo. Aunque en este ensayo la proporción de los periodos de tiempo con potencial negativo y positivo fueron mantenidos respecto a los del ensayo 4 (el periodo de tiempo con $E < 0$ sigue siendo el doble que con $E > 0$), en este caso se obtuvo una velocidad de la reacción inferior a la del ensayo 4 y esto podría ser debido a que en global se ha disminuido el periodo de tiempo con $E > 0$, el cual es el que activa la reacción.

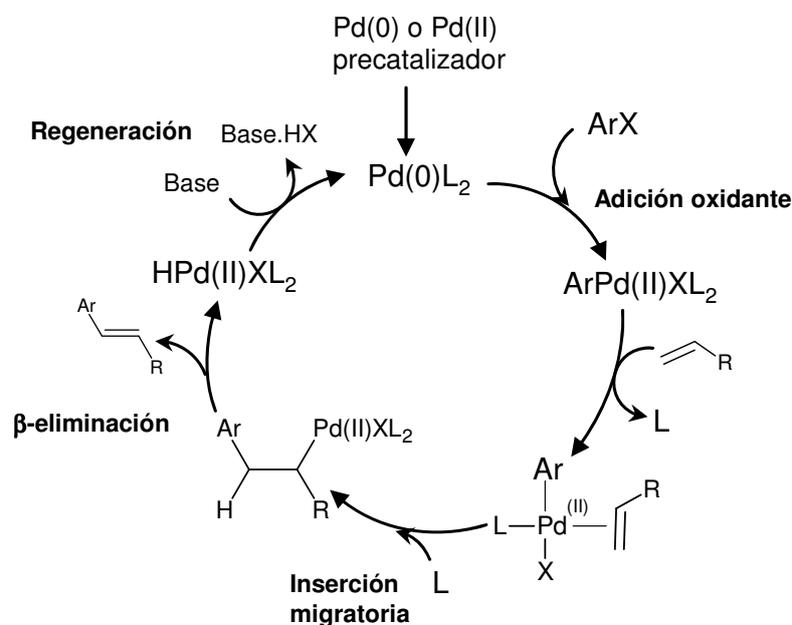
Según se comentó en el *ap. 3.4.3.4*, cuando se aplica potencial (positivo o negativo), el Pd siempre es transportado hacia el cátodo y por tanto, la deposición o el transporte del Pd hacia el ánodo no se observó en ningún caso. En todos los ensayos realizados con corriente alterna encontramos como **resultado común** la **no deposición de Pd en el Pt(C)**. Esto seguramente se debe a que en todos los casos se realiza el mismo procedimiento: 1) primero se aplica $E > 0$, siendo el Pd transportado hacia el Pt(C) (cátodo) y 2) a continuación se aplica $E < 0$, el Pd vuelve hacia el Pd(0)-CA, ya que ahora éste es el cátodo. El hecho de ir alternando potencial positivo y negativo evita que el Pd llegue a depositarse en el Pt(C). Durante el transporte del Pd hacia el Pt(C) (con $E > 0$) y el retorno hacia el Pd(0)-CA (con $E < 0$), parte de este Pd precipita en la celda, correspondiendo a la deposición de Pd observada en la celda durante o al final de los ensayos.

Aunque los resultados presentados utilizando corriente alterna son preliminares, estos nos han servido para obtener más información sobre el mecanismo de la reacción de Heck electrocatalítica, ayudándonos a confirmar teorías descritas anteriormente. El proceso con corriente alterna debe de ser estudiado más en profundidad para encontrar un punto óptimo entre una rápida velocidad de la

reacción y no obtener deposición de Pd al final del ensayo. Una posible opción para encontrar este punto óptimo podría ser alternando potencial positivo y negativo en periodos **variables** de tiempo, durante el transcurso de la reacción. A modo de ejemplo, esto podría ser: 1) durante el primer periodo de la reacción: tiempo (potencial positivo) > tiempo (potencial negativo), es decir, predominaría el potencial positivo, lo que daría lugar a una elevada velocidad de la reacción y en consecuencia, a la deposición de Pd. 2) Durante el siguiente periodo de la reacción, la situación se invertiría: tiempo (potencial positivo) < tiempo (potencial negativo), es decir, predominaría el potencial negativo y por tanto, el Pd depositado se convertiría en especies catalíticamente activas, manteniendo así la elevada velocidad de la reacción, a la vez que recuperaríamos el Pd en el Pd(0)-CA.

3.4.3.10. Mecanismos propuestos para la reacción de Heck electrocatalítica

Hasta el día de hoy, el mecanismo más aceptado para la reacción de Heck entre un derivado arílico y una olefina monosustituída es el ciclo catalítico en fase homogénea mostrado en el **Esquema 6**.



Esquema 6. Mecanismo de la reacción de Heck en fase homogénea entre un derivado arílico y una olefina monosustituída.

En el apartado de *Introducción del capítulo 2 (ap. 1.3.1)* se describieron los diferentes pasos que se observan en el mecanismo mostrado en el **Esquema 6** y también se comentó que a pesar de que dicho mecanismo es el que está más aceptado, éste aún es discutido por algunos autores, los cuales determinan que el mecanismo de la reacción de Heck depende de los siguientes factores: los precursores del complejo de Pd(0) activo, los ligandos, la base, la temperatura y el disolvente, utilizados en la reacción. Así, han surgido diversas propuestas de mecanismos alternativos de la reacción de Heck, como la de Shaw,⁴⁹ que propuso un ciclo catalítico basado en especies de Pd(II) y Pd(IV). Otras propuestas son la de Amatore, Jutand y colaboradores⁵⁰ y de Vries⁵¹ que propusieron versiones aniónicas del ciclo catalítico conocido, con la formación de especies aniónicas de Pd(0) al inicio del ciclo catalítico y de intermedios de reacción aniónicos. Recientemente, Amatore, Jutand y colaboradores han propuesto otro mecanismo iónico vía intermedios catiónicos, el cual dependiendo del sustrato, puede ser puramente iónico o puede ser que el mecanismo iónico y el mecanismo neutro compitan en paralelo⁵² (ver las diferentes propuestas de mecanismos en el apartado de *Introducción del capítulo 2 (ap. 1.3.1)*).

Según se discutió en el *ap. 3.4.3.8* correspondiente a las *medidas cronoamperométricas*, éstas parecieron confirmar la presencia de **intermedios de reacción iónicos** en el ciclo de la reacción de Heck. En apartados anteriores también observamos que, cuando se aplica potencial (positivo o negativo), el Pd siempre es transportado hacia el cátodo, desde cualquier lugar donde se haya depositado y, sin embargo, la deposición del Pd en el ánodo no se observó en ningún momento durante los ensayos electrocatalíticos. El hecho de que haya evidencias de la presencia de intermedios de reacción iónicos y que el Pd siempre sea transportado hacia el cátodo

⁴⁹ Shaw, B. L. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 77.

⁵⁰ (a) Amatore, C.; Carré, E.; Jutand, A.; M'Barki, M. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 1818. (b) Amatore, C.; Carré, E.; Jutand, A.; M'Barki, M. A.; Meyer, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 5605. (c) Amatore, C.; Jutand, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254. (d) Amatore, C.; Jutand, A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314.

⁵¹ de Vries, J. G. *Dalton Trans.* **2006**, 421.

⁵² (a) Amatore, C.; Godin, B.; Jutand, A. Lemaitre, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2002. (b) Amatore, C.; Godin, B.; Jutand, A. Lemaitre, F. *Organometallics* **2007**, *26*, 1757.

implica que, durante el ciclo catalítico de la reacción de Heck y en nuestras condiciones se tienen que generar **complejos catiónicos**.

Basándonos en la formación de complejos catiónicos como intermedios de reacción, en todos los demás resultados obtenidos descritos a lo largo del capítulo y en los resultados que se han publicado previamente,⁵³ proponemos un mecanismo alternativo para las reacciones de Heck electrocatalíticas 1-3 (**Esquema 3**).

A continuación se indicarán los mecanismos propuestos para la reacción de Heck electrocatalítica (**HR**) cuando se aplica: 1) $E > 0$ (**Figura 40**), 2) $E < 0$ ($E1 < 0$) (**Figura 41**), 3) $E < 0$ cuando existe Pd depositado en el Pt(C) (reacción negativa activada, $E2 < 0$) (**Figura 42**) y 4) $E = 0$ (**Figura 43**); pero antes cabe mencionar algunas aclaraciones.

Los **cuatro mecanismos** presentan las características comunes siguientes (*ver Figura 40, Figura 41, Figura 42 y Figura 43*):

- 1) La HR puede ocurrir tanto en la superficie de las nanopartículas de Pd(0) solubles en el medio de reacción (**a**) como en la superficie de las nanopartículas de Pd(0) soportadas en el Pd(0)-CA (**b**).⁵⁴
- 2) Durante la HR, ciertas cantidades de Pd son disueltas en forma de complejos de Pd(II) solubles en el medio de reacción ($\text{ArPd(II)(CH}_3\text{CN)(Et}_3\text{N)I}$ (**1**)), producidas por la adición oxidativa del yoduro de arilo (ArI) sobre el Pd(0) (**c**).^{54, 55}
- 3) El CH_3CN (disolvente) y la Et_3N se proponen como ligandos de los complejos solubles de Pd(II).⁵⁶

Además, en todas las figuras correspondientes a los mecanismos propuestos:

- 1) Se ha utilizado una imagen de TEM para representar el Pd(0)-CA como electrocatalizador, pudiéndose así observar las nanopartículas de Pd(0) en el interior de la matriz del aerogel de carbono (fondo gris de la foto) de una manera real.
- 2) El "**Pd(0)-CA (W)**" hace referencia al electrodo de trabajo (working, W), "**Pt(C)**" al contra-electrodo (C), el cual es representado, para una mejor comprensión, como si

⁵³ (a) Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1281. (b) Amatore, C.; Godin, B.; Jutand, A. Lemaitre, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2002. (c) Jutand, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2300. (d) Zhao, F.; Shirai, M.; Ikushima, Y.; Arai, M. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *180*, 211. (e) Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1131.

⁵⁴ 53 (a)

⁵⁵ 53 (e)

⁵⁶ 53 (d)

tuviera forma de lámina rectangular pero, como se indicó en el *ap. 3.4.1.2*, éste en realidad tiene forma cilíndrica, donde el Pd(0)-CA y el electrodo de referencia quedan colocados en su interior. “**Ref (Pt)**” corresponde al electrodo de referencia y “**Np Pd(0)**” significa “nanopartículas de Pd(0)”.

Para los **casos en que se aplica potencial**: 1) $E > 0$ (**Figura 40**), 2) $E < 0$ ($E_1 < 0$) (**Figura 41**) y 3) $E < 0$ cuando existe Pd depositado en el Pt(C) (reacción negativa activada, $E_2 < 0$) (**Figura 42**), siempre observamos que el Pd es transportado hacia el cátodo, lo que implica que durante el ciclo de HR se tienen que generar complejos catiónicos, como ya se ha comentado anteriormente. Por tanto, según estos resultados para los **tres mecanismos en que se aplica potencial** se propone lo siguiente (*ver Figura 40, Figura 41 y Figura 42*):

- 1) El equilibrio de la disociación del yoduro da lugar a la formación del complejo catiónico $[\text{ArPd(II)(CH}_3\text{CN)}_2(\text{Et}_3\text{N})]^+$ (**2**).⁵⁷
- 2) El transporte del Pd hacia el cátodo se produce cuando la concentración del yoduro de arilo es baja, mediante el complejo catiónico $[\text{HPd(II)(CH}_3\text{CN)}_2(\text{Et}_3\text{N})]^+$ (**4**), es por eso que, aplicando $E > 0$, la deposición en el Pt(C) se observa cuando la conversión es cercana al 100% de producto final.
- 3) Una vez el complejo catiónico (**4**) llega al cátodo, el Pd(II) es reducido a Pd(0) mediante la Et_3N , produciéndose la deposición del Pd(0) en el cátodo (el cátodo será el Pt(C) cuando se aplica $E > 0$ y el Pd(0)-CA cuando se aplica $E < 0$).

A continuación se muestran los mecanismos propuestos en las siguientes figuras:

Figura 40. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck electrocatalítica (HR) aplicando $E > 0$.

Figura 41. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck electrocatalítica (HR) aplicando $E < 0$ ($E_1 < 0$).

Figura 42. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck electrocatalítica (HR) aplicando $E < 0$ cuando existe Pd depositado en el Pt(C) (reacción negativa activada) ($E_2 < 0$).

Figura 43. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck electrocatalítica (HR) aplicando $E = 0$.

⁵⁷ (a) Amatore, C.; Godin, B.; Jutand, A. Lemaitre, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2002. (b) Amatore, C.; Godin, B.; Jutand, A. Lemaitre, F. *Organometallics* **2007**, *26*, 1757. (c) Jutand, A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2300.

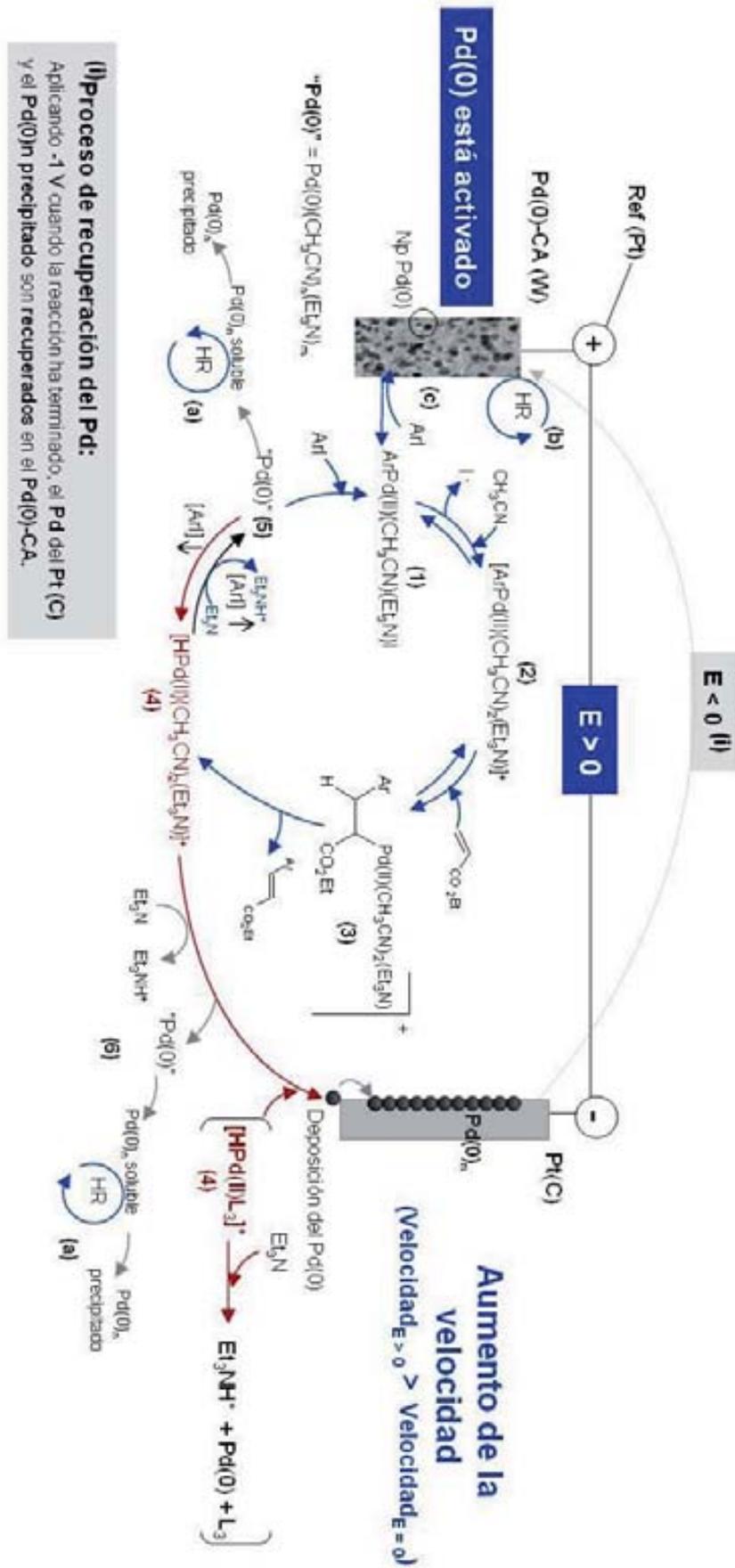


Figura 40. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck electrocatalítica (HR) aplicando $E > 0$.

En la **Figura 40**, además de todo lo mencionado anteriormente, también se observa deposición de Pd en la celda (“Pd(0)_n precipitado”) cuando la conversión es cercana al 100% de producto final, o lo que es lo mismo, cuando la concentración de yoduro de arilo es baja. La deposición de Pd en la celda puede ser debido: 1) a la reducción del Pd(II) mediante la Et₃N durante su transporte hacia el cátodo (**6**), y 2) a la agregación y posterior precipitación de las especies de “Pd(0)” (**5**) del ciclo catalítico. Como se indica en la **Figura 40**, el Pd depositado en el Pt(C) y en la celda puede ser recuperado en el Pd(0)-CA aplicando -1 V cuando la reacción haya terminado (método 2 de recuperación del Pd depositado).

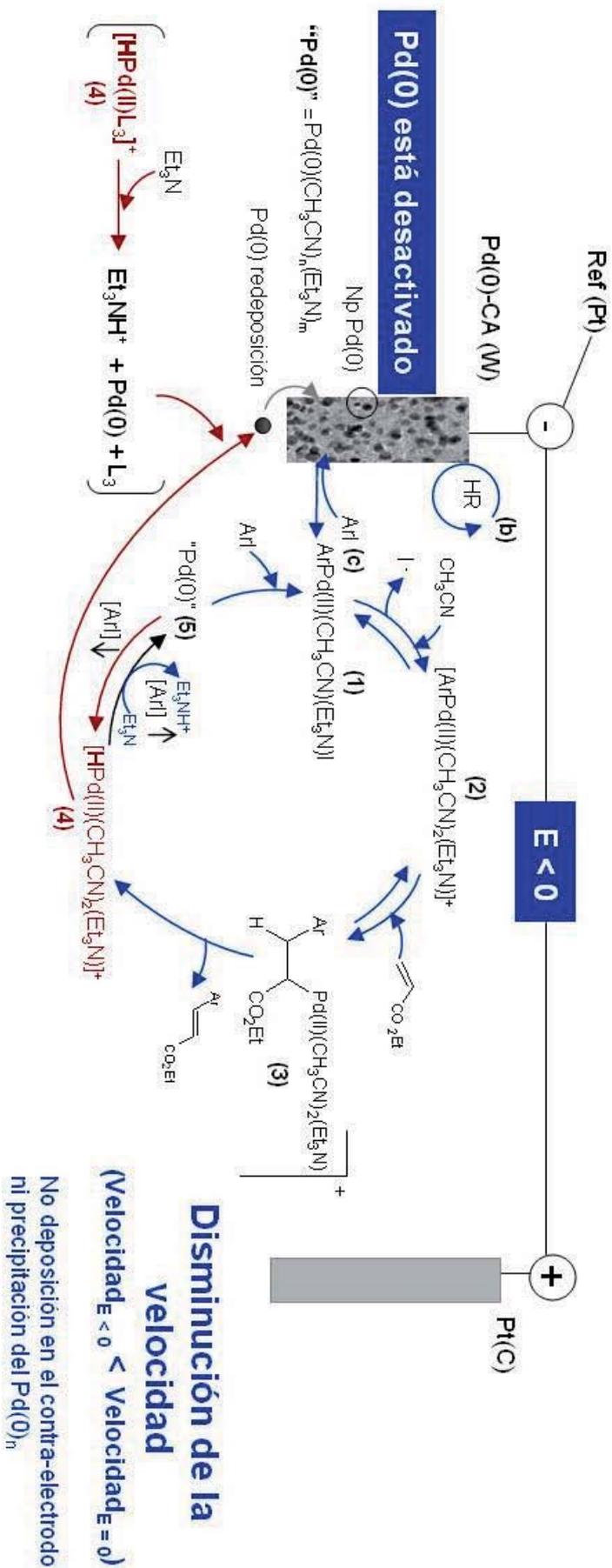


Figura 41. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck electrocatalítica (HR) aplicando $E < 0$ ($E_1 < 0$).

Cuando se aplica $E < 0$ (**Figura 41**), las velocidades de reacción son inferiores a cuando no se aplica potencial ($E = 0$) debido a que el Pd del Pd(0)-CA está desactivado frente a la adición oxidativa del ArI sobre el Pd(0), como ya ha sido comentado anteriormente. En ningún caso se ha observado deposición de Pd ni en el Pt(C) ni en la celda al aplicar $E < 0$. Según las observaciones de todos los experimentos realizados aplicando potencial (positivo o negativo), el hecho de que **no** se observe **deposición en el Pt(C)** al aplicar $E < 0$ es porque el Pd siempre se transporta del ánodo hacia el cátodo, y en este caso el cátodo es el Pd(0)-CA. El hecho de que **no** se observe **deposición en la celda** podría ser debido a dos posibilidades: 1) la desactivación del Pd soportado en el Pd(0)-CA podría dar lugar a una menor cantidad de Pd en el medio de reacción, evitando la agregación y posterior precipitación en la celda del “Pd(0)” (**5**) del ciclo catalítico; y 2) el hecho de que el origen y destino del Pd sea el mismo (el Pd(0)-CA), es decir, que al inicio de la reacción todo el Pd está en el Pd(0)-CA y, al aplicar $E < 0$, el Pd(0)-CA actúa de cátodo, siendo por tanto también el destino del Pd transportado por el complejo catiónico (**4**) cuando la concentración de ArI es baja; este hecho podría causar que el ciclo catalítico fuera desarrollado muy cerca del cátodo, reduciendo entonces la distancia recorrida por el complejo catiónico (**4**) que transporta el Pd hacia el cátodo y, por tanto, minimizando la posibilidad de que la Et_3N lo reduzca y precipite en la celda.

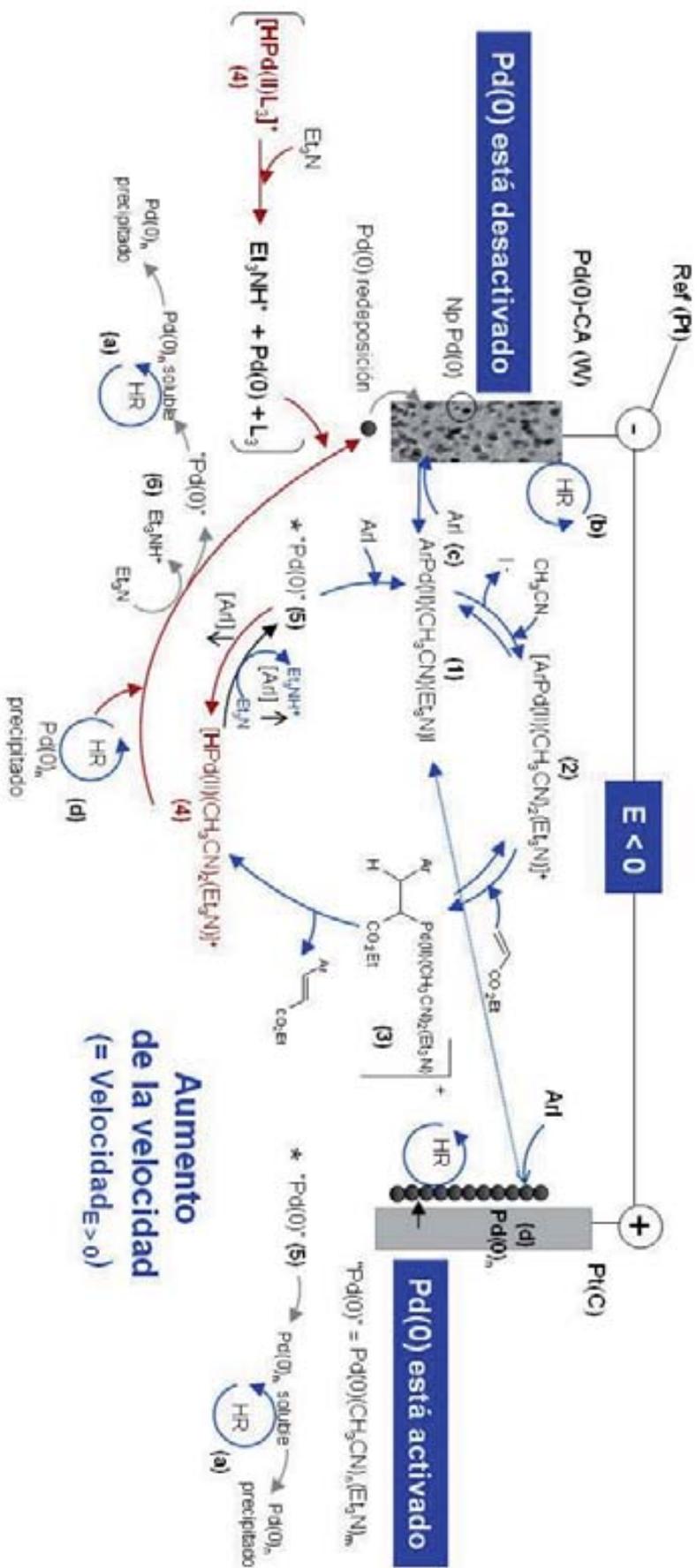


Figura 42. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck electrocatalítica (HR) aplicando $E < 0$ cuando existe Pd depositado en el Pt(C) (reacción negativa activada) ($E2 < 0$).

En el caso representado en la **Figura 42**, al existir Pd depositado (**d**) en el Pt(C) y en la celda antes de conectar el potencial, la velocidad de la reacción que se registra es elevada, concretamente la misma velocidad de los ensayos con $E > 0$, como ya se comentó anteriormente. Este hecho ocurre porque, cuando se aplica $E < 0$, aunque el Pd del Pd(0)-CA está desactivado (como el caso $E < 0$, **Figura 41**), también existe Pd depositado en el Pt(C) (ánodo), el cual está activado. Cabe recordar que cuando existe Pd en el electrodo que actúa de ánodo, éste Pd estará activado frente a la adición oxidante del ArI sobre el Pd(0), induciendo una mayor velocidad de la reacción respecto a los ensayos en que no se aplica potencial ($E = 0$). El Pd depositado en el Pt(C) y en la celda será extraído durante el curso de la reacción, actuará como especies catalíticamente activas de la reacción de Heck, y finalmente se recuperará en el Pd(0)-CA (cátodo). En algunos casos, el ArI era consumido antes de que todo el Pd depositado pudiera ser recuperado en el Pd(0)-CA, observándose deposición de Pd en la celda ("Pd(0)_n precipitado") al final del experimento. La deposición de Pd en la celda puede ser debida a la reducción del Pd(II) a Pd(0) mediante la Et₃N, durante su transporte al cátodo (**6**), y a la agregación y posterior precipitación en la celda del "Pd(0)" (**5**) del ciclo catalítico. En los casos en que no se pudo recuperar todo el Pd depositado durante el ensayo electrocatalítico, éste pudo ser recuperado en el Pd(0)-CA mediante los métodos de recuperación del Pd descritos en el *ap. 3.4.3.4* (métodos 1 y 2).

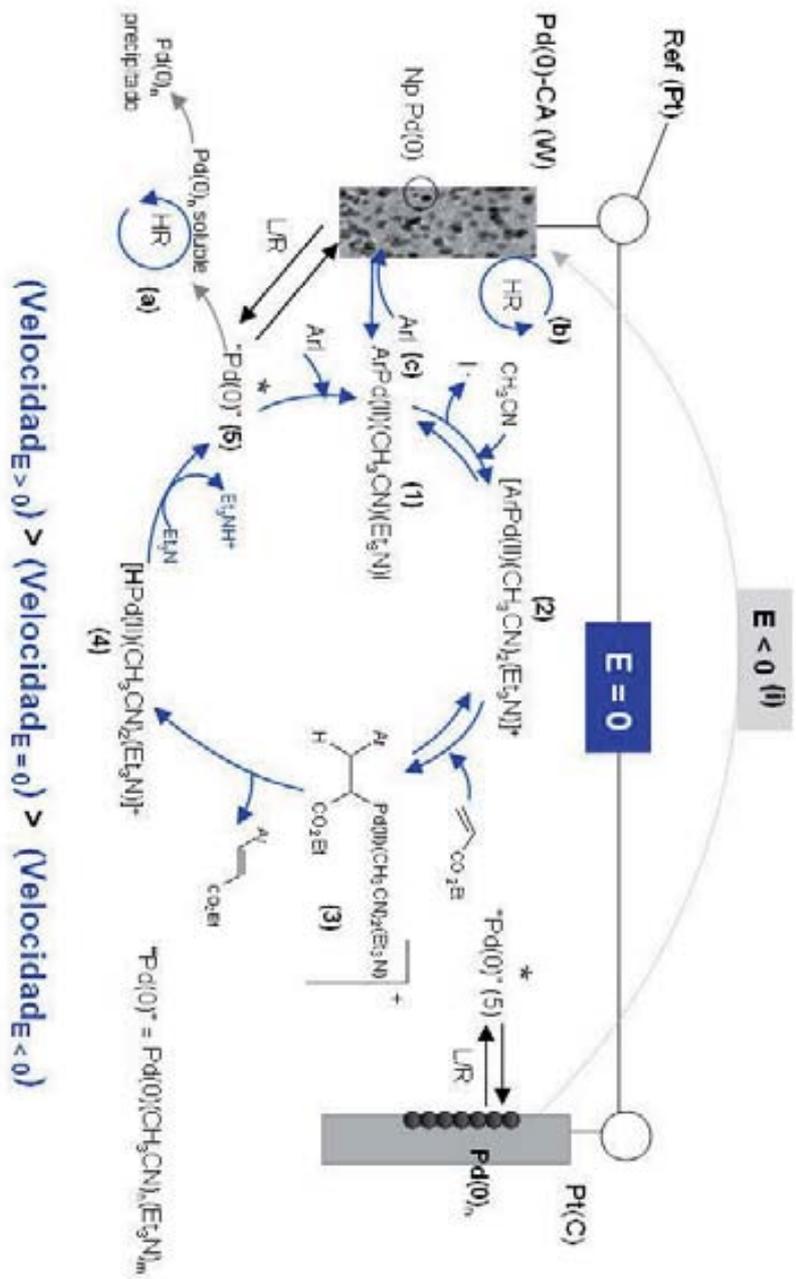


Figura 43. Mecanismo propuesto para la reacción de Heck electrocatalítica (HR) aplicando $E = 0$.

En la **Figura 43**, debido a que no se aplica potencial ($E = 0$), el Pd puede ser depositado tanto en el Pt(C) como en el Pd(0)-CA. En este caso, hemos considerado que la deposición del Pd en los electrodos (Pt(C) y Pd(0)-CA) es debida al equilibrio *leaching*/re deposición (L/R) del “Pd(0)” (5) del ciclo catalítico, descrito anteriormente para reacciones de Heck catalíticas,⁵⁸ y no debido al transporte del Pd mediante el complejo catiónico (4) cuando la concentración de ArI es baja, como se ha propuesto para los casos en que se aplica potencial. En algunos casos con $E = 0$, también se observó deposición en la celda (“Pd(0)_n precipitado”), y ésta pudo ser debida a la agregación y posterior precipitación del “Pd(0)” (5) del ciclo catalítico. Como se indica en la **Figura 43**, el posible Pd depositado en el Pt(C) y en la celda podía ser nuevamente recuperado en el Pd(0)-CA, aplicando -1 V cuando la reacción había terminado (método 2 de recuperación del Pd depositado).

Por último, cabe mencionar la posible coexistencia de los cuatro mecanismos que se han propuesto en la **Figura 40**, **Figura 41**, **Figura 42** y **Figura 43** para cada caso, con el mecanismo que se describió en el *ap.* 3.4.3.4 para la recuperación del Pd depositado, donde la disolución y posterior agregación del Pd(0) depositado en el Pt(C) y en la celda cuando se aplicaba -1 V, podría dar lugar a la formación de nanopartículas estabilizadas por la $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{I}^-$, las cuales tenían que ser especies catiónicas teniendo en cuenta que el paladio siempre es transportado hacia el cátodo. Si este mecanismo coexistiera con los propuestos para la reacción de Heck, en los casos en que se aplica potencial, el “Pd(0)” generado en el ciclo catalítico (5), además de ser transportado hacia el cátodo por el complejo catiónico (4) (**Figura 40-Figura 42**), también podría ser transportado por la $\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{I}^-$, y para el caso de $E = 0$, además del equilibrio “*leaching*”/re deposición (L/R) del “Pd(0)” (5) (**Figura 43**), éste también podría ser transportado tanto al Pd(0)-CA como al Pt(C) ya que no se aplica potencial.

⁵⁸ Zhao, F. ; Murakami, K. ; Shirai, M. ; Arai, M. *J. Catal.* **2000**, 194, 479.

Los resultados presentados a lo largo de este capítulo han dado lugar a la redacción de una publicación:

Electrocatalytic Tuning and Enhancement of the Heck reaction using Pd(0) nanocomposite carbon aerogels.

Laura Martín, Adelina Vallribera y Elies Molins.

La publicación está *en preparación* y se enviará a la revista *Nature Chemistry*.

4. CONCLUSIONES

1. Se ha desarrollado y optimizado la síntesis de aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas metálicas de Pd o Ni como electrocatalizadores, utilizando dos tipos de barras de grafito (barras de grafito puro (**BGP**) y minas comerciales de lápiz B (**MLB**) como contactos eléctricos. La optimización de la síntesis se realizó con el objetivo de obtener aerogeles de carbono con Pd o Ni con la barra de grafito incorporada de buena calidad. Los puntos más destacados de este proceso de optimización son, entre otras cosas: la realización de un pre-tratamiento de las barras de grafito antes de incorporarlas en la matriz del gel, la utilización de moldes adecuados para la gelificación, la incorporación de la barra después del proceso de gelificación o la optimización del proceso de secado de los geles en condiciones supercríticas del CO₂.
2. Se ha realizado la caracterización de los aerogeles de carbono compuestos con nanopartículas metálicas de Pd o Ni como electrocatalizadores mediante las técnicas habituales ya descritas en el *capítulo 2*: medidas de densidad, área superficial, PXRD, TEM, ED, EDX y análisis elemental, y también mediante técnicas voltamperométricas, determinando el intervalo de potenciales en que no se observa actividad redox, utilizando el **aerogel de Pd o Ni** como electrodo de trabajo.
3. Se ha realizado el diseño del sistema electrocatalítico para la aplicación del material como electrocatalizador de reacciones de Mizoroki-Heck, donde se ha diseñado la celda, la disposición de los electrodos y el sistema de electrodos a utilizar (electrodo de trabajo, contra-electrodo y pseudo-referencia). Se ha realizado la validación del electrodo de pseudo-referencia.

4. Se han realizado voltamperometrías cíclicas de los compuestos orgánicos utilizados en las reacciones de Mizoroki-Heck para comprobar si ocurrían reacciones redox en los intervalos de potenciales escogidos para realizar la electrocatálisis.
5. Se han ensayado los aerogeles de carbono con Pd/Ni como electrocatalizadores de las reacciones de Mizoroki-Heck bajo la aplicación de un campo eléctrico, concretamente la aplicación de potencial constante.
6. Los aerogeles de carbono nanocompuestos con Ni(0) han sido probados como electrocatalizadores de la reacción de Heck del yodobenceno con el acrilato de etilo, aplicando diferentes potenciales (+0.5, -0.5 y -1 V (vs. Pt)), y en todos los casos se han mostrado inertes. Uno de los objetivos de este capítulo era, mediante la aplicación de un campo eléctrico, conseguir activar el níquel como electrocatalizador de esta reacción, ya que como catalizador se mostró inerte (*capítulo 2*); finalmente, mediante esta nueva técnica, tampoco se ha conseguido.
7. Los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd(0) (**Pd(0)-CA**) han sido probados como electrocatalizadores de la reacción de Heck del **yodobenceno** con el **acrilato de etilo** aplicando diferentes potenciales: +1, +0.5, -0.5 y -1 V (vs. Pt). Se han realizado reacciones con 0.0 V y con los electrodos desconectados, como experimentos de referencia.



- 7.1. Se ha probado la reacción electrocatalítica en ausencia de electrolito, pudiéndose monitorizar mediante medidas cronoamperométricas y observándose un comportamiento electrocatalítico muy similar a la

reacción con electrolito. Este hecho es muy importante en términos de una mayor simplificación del proceso de purificación del producto final.

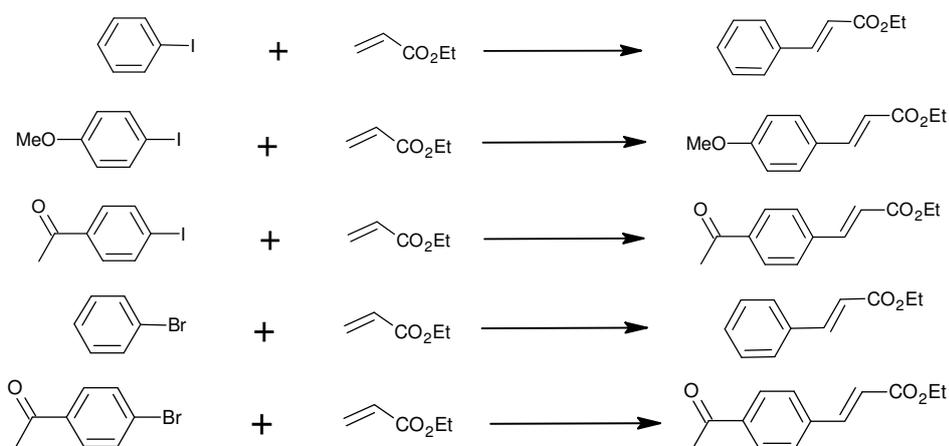
- 7.2. Según el potencial aplicado, se ha observado que la velocidad de la reacción es mayor cuando se aplica un potencial positivo y es menor cuando es negativo, respecto a la situación de no aplicación de potencial (0.0 V y electrodos desconectados), la cual sería equivalente a las reacciones catalíticas descritas en el *capítulo 2*. Parece ser que la reacción es activada cuando se aplica un potencial positivo e inhibida cuando éste es negativo. Nuestra hipótesis se basa en que la variación de la velocidad de la reacción según el potencial aplicado es debida a un cambio en el nivel de Fermi del Pd(0), el cual es afectado al aplicar un potencial sobre el electrocatalizador, induciendo una activación del Pd(0) cuando el potencial aplicado es positivo (es decir cuando el Pd(0)-CA actúa como ánodo) y una desactivación del metal cuando el potencial es negativo (cuando el Pd(0)-CA actúa como cátodo), frente a la adición oxidante del yodobenceno sobre el Pd(0). El diferente comportamiento de la reacción según el potencial aplicado permite una modulación de la reacción de Heck, mejorando la velocidad de la reacción bajo la aplicación de un potencial positivo.
- 7.3. Con la aplicación de potenciales positivos ($E > 0$) se ha observado deposición de Pd(0) en el contra-electrodo de Pt (**Pt(C)**) y en la celda. Con la aplicación de 0.0 V ($E = 0$) se ha observado poca deposición de Pd y en ningún caso se ha observado deposición de Pd aplicando potenciales negativos ($E < 0$). Se han realizado ensayos con $E < 0$ de manera consecutiva a ensayos con $E > 0$ en los cuales se produjo deposición del Pd en el Pt(C) y en la celda, y se ha observado la extracción del Pd depositado y recuperación en el Pd(0)-CA y, además, se ha registrado la misma velocidad de reacción que la del ensayo precedente con $E > 0$, es decir, una velocidad mucho mayor que la registrada en los ensayos con $E < 0$ sin deposición de Pd en el Pt(C) y la celda al inicio del ensayo. Esto es debido a

que si existe Pd depositado en el Pt(C) y se aplica $E < 0$ (entonces el Pt(C) será el ánodo), el paladio será electrocatalíticamente activado, y por tanto será precursor de especies de Pd catalíticamente activas de la reacción de Heck, induciendo un aumento de la velocidad de la reacción y su recuperación en el Pd(0)-CA. Siguiendo el procedimiento de ensayos consecutivos con potencial positivo y negativo, el Pd(0)-CA ha podido ser reutilizado sin observar pérdida de actividad y se ha continuado su reutilización, probando diferentes potenciales, hasta 9 ciclos, obteniendo buenos resultados hasta el 6º ciclo, donde se empezó a observar una pequeña disminución de la actividad.

- 7.4. Se han desarrollado dos métodos (método 1 y 2) de recuperación del Pd perdido por deposición en el Pt(C) y en la celda, recuperándolo de nuevo en el Pd(0)-CA. Con el método 2 se han obtenido mejores resultados que con el método 1, ya que se desarrolla sin decantar el crudo de la reacción y por tanto, se evita la pérdida de las especies de "Pd(0)" presentes en solución. El análisis de *leaching* después de aplicar el método 2 ha sido de un **0.20%** en peso, del total del Pd que contiene el Pd(0)-CA, mejorando los resultados obtenidos anteriormente con ensayos catalíticos (*capítulo 2*). El Pd(0)-CA ha sido reutilizado 2 ciclos sin pérdida de actividad, aplicando el método 2 después de cada ciclo.
- 7.5. Según los resultados obtenidos en las medidas de TEM, difracción de electrones, tamaño de partícula y PXRD de los Pd(0)-CA antes y después del reciclaje, podemos afirmar que la reacción de Heck electrocatalítica, el reciclaje del electrocatalizador y los métodos de recuperación del Pd preservan las características iniciales del Pd soportado en el aerogel de carbono, con la excepción de la disminución del tamaño de partícula de las nanopartículas de Pd, observada utilizando el método 2 de recuperación del Pd.

7.6. Se han realizado ensayos electrocatalíticos comparando el uso de las BGP y las MLB como contactos eléctricos y podemos confirmar que las MLB son suficientemente válidas para esta aplicación, siendo este hecho muy importante desde un punto de vista económico.

8. Los **Pd(0)-CA** han sido probados como electrocatalizadores de reacciones de Heck de **diferentes haluros de arilo** con el acrilato de etilo, aplicando +0.5 y 0.0 V (vs. Pt).



8.1. En los ensayos electrocatalíticos con el bromobenceno y la 4-bromoacetofenona, el Pd(0)-CA resultó inerte.

8.2. En los ensayos electrocatalíticos con los yoduros de arilo diferentes del yodobenceno: 4-yodoanisol y 4-yodoacetofenona, aplicando +0.5 V y 0.0 V y utilizando los Pd(0)-CAs como electrocatalizadores, se ha observado como la velocidad de la reacción aumenta en ambos casos al aplicar +0.5 V, coincidiendo dichos resultados con los obtenidos utilizando el yodobenceno.

9. Las medidas cronoamperométricas (I vs. t) parecen revelar a la corriente eléctrica como una medida indirecta de la evolución de la reacción y parecen

confirmar la presencia de intermedios de reacción iónicos en el ciclo catalítico de la reacción de Heck.

10. Para intentar solucionar el problema de la deposición del Pd y posterior aplicación del proceso de recuperación del mismo y a la vez mantener la elevada velocidad conseguida aplicando potenciales positivos, se ha investigado la utilización de corriente alterna realizando diferentes ensayos, alternando potencial positivo y negativo en periodos regulares de tiempo durante el transcurso de la reacción. Este proceso debe de ser estudiado más en profundidad para encontrar un punto óptimo entre una rápida velocidad de la reacción y no obtener deposición de Pd al final del ensayo. Una posible opción para encontrar este punto óptimo podría ser alternando potencial positivo y negativo en periodos **variables** de tiempo, durante el transcurso de la reacción.
11. En todos los ensayos electrocatalíticos realizados hemos observado que, cuando se aplica potencial (positivo o negativo), el Pd siempre es transportado hacia el cátodo. La deposición o el transporte del Pd hacia el ánodo no se ha observado en ningún caso.
12. El hecho de que haya evidencias de la presencia de intermedios de reacción iónicos y que el Pd siempre sea transportado hacia el cátodo implica que, durante el ciclo catalítico de la reacción de Heck se tienen que generar **complejos catiónicos**.
13. Finalmente, basándonos en la formación de complejos catiónicos como intermedios de reacción, en todos los demás resultados obtenidos descritos a lo largo del capítulo y en los resultados que están publicados, se ha propuesto un mecanismo alternativo al mecanismo “estándar”, para las reacciones de Heck electrocatalíticas con yoduros de arilo descritas en este capítulo, utilizando los Pd(0)-CA como electrocatalizadores y para los casos en que se

aplica $E > 0$, $E < 0$, $E < 0$ con Pd depositado en el Pt(C) y en la celda al inicio del ensayo (reacción negativa activada), y $E = 0$.

5. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

5.1. Técnicas experimentales y consideraciones generales

Medidas de densidad

La densidad de los aerogeles de carbono se calcula midiendo las dimensiones y la masa de cada muestra monolítica de aerogel. Si el aerogel posee una barra de grafito incorporada (electrocatalizador), la masa del aerogel se calcula restando la masa de la barra de grafito *pirolizada*, de la masa total de la muestra (aerogel + barra de grafito). Las masas de los dos tipos de barra de grafito que se utilizan (*ver ap. 5.1.3*) son las de las muestras *pirolizadas*, ya que en la obtención de los aerogeles de carbono como electrocatalizadores, tanto el aerogel como la barra de grafito incorporada son sometidos al proceso de pirolización, produciéndose pérdida de masa en ambos materiales:

Masa mina de lápiz tipo B (MLB) después de pirolizar = 0.0508 g

Masa barra de grafito puro (BGP) después de pirolizar = 0.1504 g

Medidas de área superficial

Las medidas de área superficial y volumen de poros se han determinado mediante los métodos BET (Brunauer-Emmett-Teller) y BJH (Barreto-Joyner-Halenda), utilizando un analizador de área superficial ASAP-2000 (Micrometrics Instruments Corp.). Antes de cada medida, los aerogeles de carbono en forma de monolito de aproximadamente 0.03 g, se calientan hasta 130 °C, bajo atmósfera de vacío (10^{-5} Torr), durante al menos 22 h, para eliminar todas las especies absorbidas.

Difracción de Rayos X en polvo (PXRD)

La difracción de Rayos X en polvo se ha realizado en el *Laboratorio de Cristalografía y Rayos X del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)*, con un difractómetro de Rayos X en polvo Siemens D5000 utilizando una radiación incidente

de CuK_{α} . Las condiciones de análisis utilizadas fueron: rango $2\theta = 4 - 100^{\circ}$; paso = 0.1° y tiempo por paso = 15 s.

Los valores teóricos de d_{hkl} de los diferentes metales utilizados se han obtenido de la base de datos *Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS)* del *International Center for Diffraction Data (ICDD)*, utilizando el programa *PDF-4 + 2009 RDB*.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión y la difracción de electrones (ED) se han realizado en el *Servei de Microscòpia* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* con un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010 operando a 200 KV. El microscopio está equipado con un sistema químico de análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), el cual se utilizó para confirmar la presencia del metal que había sido nanocompuesto en el aerogel y también determinar si contenía impurezas de otros metales. Las muestras se pulverizaban, dispersaban en etanol y se colocaban bajo sonicación durante unos minutos. A continuación se depositaba una gota de esta suspensión sobre una rejilla de microscopía de cobre recubierta de un film de carbono de 4-6 nm, y se dejaba evaporar lentamente.

Para medir el diámetro de las nanopartículas metálicas se ha utilizado el programa *ImageJ* para Windows. Los datos obtenidos se expresan en forma de histograma utilizando el programa *OriginPro 8.1* para Windows.

Análisis elemental

Los análisis elementales de Pd y Ni se realizaron en el *Servei d'Anàlisi Química* de la *Universitat Autònoma de Barcelona* con la técnica de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), en un aparato Perkin-Elmer modelo Optima 4300 DV.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se ha realizado con un microscopio Quanta FEI 200 FEG-ESEM en el *Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)*. El microscopio está equipado con un sistema químico de análisis de Energía Dispersiva

de Rayos X (EDX), el cual se utilizó para confirmar que el sólido depositado en el Pt(C) y en la celda era Pd.

Voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías

Las medidas voltamperométricas cíclicas y una parte de las medidas cronoamperométricas se realizaron en MATGAS utilizando un potenciostato monocanal Princeton Applied Research PARSTAT 2273, controlado por el programa Powersuite 2.40. Posteriormente, las medidas cronoamperométricas se han realizado utilizando un potenciostato multicanal Princeton Applied Research VMP3, controlado por el programa EC-Lab V9.54.

Cromatografía de Gases (CG)

Los análisis por cromatografía de gases primeramente se realizaron en un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 Serie II Plus acoplado a un integrador Hewlett-Packard 3396 Serie II, con una columna TRB-5 (15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Posteriormente se ha utilizado un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7890A, equipado con una columna Agilent HP-5 (15 m x 0.25 mm x 0.25 μ m).

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear se han registrado en el *Servei de Ressonància Magnètica Nuclear* de la *Universitat Autònoma de Barcelona*, con un espectrómetro Bruker AC250 (250 MHz para ^1H -RMN y 62.5 MHz para ^{13}C -RMN).

Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo se han realizado en modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) mediante un espectrofotómetro Perkin Elmer HART, con un accesorio ZeSe *flat plate* de 60°.

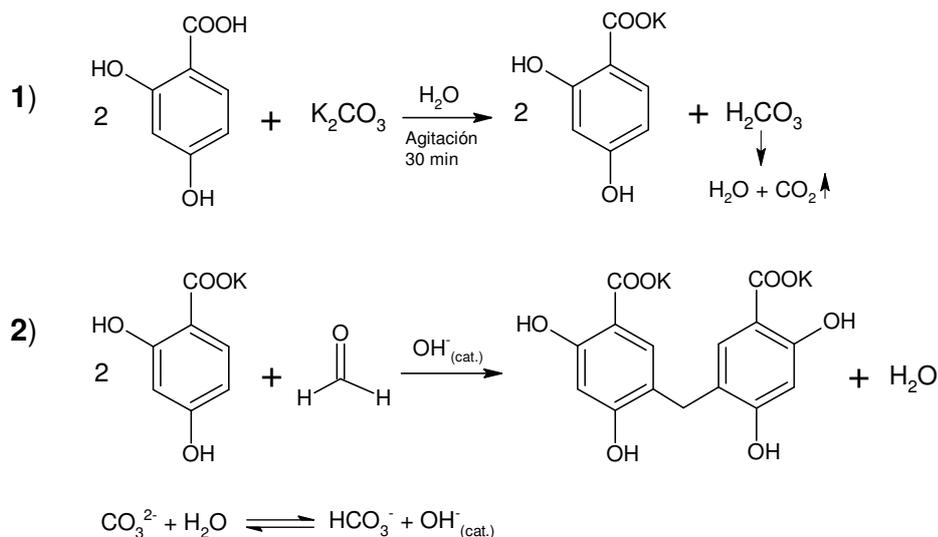
Otros

Todos los disolventes y reactivos comerciales se han utilizado directamente sin más purificación.

5.2. Síntesis y caracterización (con técnicas habituales) de los aerogeles de carbono con paladio o níquel como electrocatalizadores

5.2.1. Síntesis de aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como electrocatalizadores

En un vaso de precipitados provisto de agitación magnética y en presencia de aire, se adicionan 100 ml de agua destilada y 2.9 g (18.8 mmol) de ácido 2,4-dihidroxibenzoico. Se observa como no se disuelve. A continuación se adicionan 1.3 g (9.4 mmol) de K_2CO_3 . Se mantiene la agitación durante 30 min. Inicialmente se forma una espuma a causa del desprendimiento de CO_2 y después, poco a poco el ácido se va disolviendo gracias a que se va neutralizando (**Esquema 7**, reacción (1)), formándose una solución de color marrón claro. Pasados los 30 min, el ácido ya está del todo neutralizado, teniendo un pH entre 5-6. Se adiciona formaldehído al 37% (3.0 g, 37 mmol), seguido del catalizador K_2CO_3 (26 mg, 0.19 mmol). La solución se deposita en tubos de vidrio con fondo plano, $\phi = 16$ mm y con tapón de rosca, los cuales permiten un cierre hermético. En uno de los tubos se introducen las barras de grafito que se utilizarán como contactos eléctricos (ver *ap. 5.1.3 Contactos eléctricos*). Los tubos con solución gelificante se mantienen 24 h a temperatura ambiente y 96 h a 70 °C. Pasado este tiempo, se obtienen geles orgánicos de color granate. Las reacciones de condensación que han tenido lugar para la formación de los geles orgánicos se basan en la reacción (2) del **Esquema 7**.



Esquema 7. 1) Reacción de formación del 2,4-dihidroxibenzoato de potasio (neutralización del ácido 2,4-dihidroxibenzoico; 2) reacción de condensación entre el 2,4-dihidroxibenzoato de potasio y el formaldehído.

Los geles formados y las barras de grafito se extraen de los tubos de vidrio y se sumergen en H_2O , donde cada gel será pinchado con la parte pre-tratada de la barra de grafito (ver *ap. 5.2.3 Contactos eléctricos*) y por la parte inferior respecto a su disposición en el tubo. A continuación, los geles con el grafito incorporado son lavados (4 lavados, 2 lavados/día) con H_2O (caso sal de Ni, lavados 100% H_2O) o con acetona (caso sal de Pd, lavados (H_2O :acetona): 1º lavado 75:25, 2º lavado 50:50, 3º lavado 25:75 y 4º lavado 0:100), en función del disolvente que se utilice en la impregnación metálica posterior. Una vez finalizados los lavados, los geles se impregnan con una solución de 0.1 M $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en acetona para introducir el Pd y con soluciones 0.1M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ en H_2O para introducir el Ni, durante 24 h, repitiendo el proceso 3 veces y utilizando solución nueva cada vez. Los geles impregnados son lavados con acetona (un total de 11 lavados), pero en el caso del Ni, al haber hecho las impregnaciones con H_2O , los 4 primeros lavados se realizan intercambiando progresivamente el agua por acetona (lavados (H_2O :acetona): 1º lavado 75:25, 2º lavado 50:50, 3º lavado 25:75 y 4º lavado 0:100). A continuación, los geles impregnados son secados en condiciones supercríticas del CO_2 , realizando un previo intercambio de acetona por CO_2 (primero con CO_2 líquido durante 2 h, a t. amb. y P = 100 bar, y segundo con CO_2 supercrítico durante 1 h, a T = 45 °C y P = 100 bar) y

un posterior secado con CO₂ supercrítico durante 1 h, a T = 45 °C y P = 120 bar con todo el sistema cerrado (bomba para la entrada de CO₂ al sistema se apaga y válvulas de entrada y salida del autoclave cerradas), obteniendo aerogeles orgánicos de color negro. Finalmente, los aerogeles orgánicos son pirolizados a 1050 °C bajo atmósfera de N₂, utilizando hornos tubulares con tubos de alúmina. Primero se hace pasar un flujo de N₂ durante 1.5 h a t. amb. para eliminar todo el O₂ existente y a continuación se utilizan dos rampas de temperatura para alcanzar los 1050 °C: 25 °C ^{200 °C/h} → 250 °C (2 h) ^{200 °C/h} → 1050 °C (3 h). Así, se obtienen aerogeles de carbono de color negro con metal (Pd/Ni) y con la barra de grafito incorporada, para poder ser utilizados como electrocatalizadores.

5.2.2. Síntesis de aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como catalizadores

Los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni como catalizadores, descritos en este capítulo, se sintetizaron siguiendo el mismo procedimiento que se describe en el apartado anterior (5.2.1), pero sin la incorporación de la barra de grafito en la estructura del gel.

5.2.3. Contactos eléctricos

Se utilizan dos tipos de barras de grafito como contactos eléctricos: a) **minas de lápiz** comerciales **tipo B (MLB)**, Staedtler, $\phi = 0.9$ mm, L = 6 cm y composición: 71 % grafito, 23 % arcilla, 5 % cera y 1 % impurezas; y b) **barras de grafito puro (BGP)** Carbon Lorraine, Ellor + 30, $\phi = 1$ mm, L = 10 cm y composición: 99.9 % grafito y 0.1 % impurezas. Previo a la incorporación de las barras de grafito en la matriz del gel se realiza un proceso de pre-tratamiento de las mismas: 1) **lijado** de la parte inferior de las barras de grafito (parte que se introducirá en el gel); 2) **tratamiento con KOH**, las barras de grafito son sumergidas en una solución acuosa 1 M KOH durante 24 h (pH

solución= 14). A las 24h, se realizan 2 lavados con H₂O (pH_{final} = 6) y a continuación se dejan secar al aire. 3) “**gelificación**”, las barras de grafito son colocadas en uno de los moldes con solución gelificante con el objetivo de que alrededor de ellas la solución gelifique.

5.2.4. Caracterización de los aerogeles de carbono nanocompuestos con Pd o Ni utilizados como electrocatalizadores

Carbono-Pd(OAc)₂ (12):

Densidad: $0.74 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $323 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.37 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.06 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $51 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de $14 \pm 7 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $34.9 \pm 0.7 \%$ Pd en peso.

Carbono-Pd(OAc)₂ (13):

Densidad: $0.63 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $420 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $0.93 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.07 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $96 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de $21 \pm 10 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $46 \pm 1 \%$ Pd en peso.

Carbono-Pd(OAc)₂ (14):

Densidad: $0.58 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $459 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.26 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.06 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $7 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de $17 \pm 7 \text{ nm}$. **ED:** fcc-Pd(0). **Análisis elemental:** $36 \pm 2 \%$ Pd en peso.

Carbono-Ni(NO₃)₂ (1):

Densidad: $0.40 \pm 0.10 \text{ g cm}^{-3}$. **Área superficial (BET):** $673 \pm 30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de poros:** $1.52 \pm 0.10 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **Volumen de microporos:** $0.12 \pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. **ϕ medio de poros:** $68 \pm 1 \text{ \AA}$. **Fase en PXRD:** fcc-Ni(0), fcc-NiO. **TEM:** nanopartículas metálicas de

51 ± 26 nm. **ED:** fcc-Ni(0), fcc-NiO y grafito. **Análisis elemental:** 12.5 ± 0.4 % Ni en peso.

Carbono-Ni(OAc)₂ (1):

Densidad: 0.37 ± 0.10 g cm⁻³. **Área superficial (BET):** 607 ± 30 m² g⁻¹. **Volumen de poros:** 1.49 ± 0.10 cm³ g⁻¹. **Volumen de microporos:** 0.08 ± 0.01 cm³ g⁻¹. **ϕ medio de poros:** 101 ± 1 Å. **Fase en PXRD:** fcc-Ni(0), fcc-NiO. **TEM:** nanopartículas metálicas de 33 ± 19 nm. **ED:** fcc-Ni(0). **Análisis elemental:** 22 ± 1 % Ni en peso.

5.2.5. Caracterización de los aerogeles Carbono-Pd(OAc)₂ (12) y Carbono-Pd(OAc)₂ (14) después de ser reutilizados como electrocatalizadores durante 9 y 2 ciclos respectivamente en la reacción de Mizoroki-Heck (Tabla 8 *ap.* 3.4.3.3 y Tabla 9 *ap.* 3.4.3.4 respectivamente)

Carbono-Pd(OAc)₂ (12):

Fase en PXRD: fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de 16 ± 8 nm. **ED:** fcc-Pd(0).

Carbono-Pd(OAc)₂ (14):

Fase en PXRD: fcc-Pd(0). **TEM:** nanopartículas metálicas de 12 ± 8 nm. **ED:** fcc-Pd(0).

5.3. Medidas voltamperométricas

Todas las voltamperometrías se realizan en una celda de vidrio de un solo compartimento, con una tapa de teflón la cual posee unos agujeros para la disposición de los electrodos y utilizando un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo, contra-electrodo y electrodo de referencia). Un cilindro (9 cm²) y un hilo de platino (0.6 mm de diámetro) se utilizan como contra-electrodo y electrodo de pseudo-referencia respectivamente, y el electrodo de trabajo se especifica en cada caso. Para desplazar el oxígeno existente en las disoluciones, antes de cada voltamperometría se

burbujea argón por la solución, durante 10 min. El electrolito utilizado en todos los casos es el tetrabutilamonio tetrafluoroborado (TBABF₄) (0.1 M) y el disolvente el acetonitrilo.

5.3.1. Ventana de trabajo del electrolito y disolvente utilizados

Para la determinación de la ventana de trabajo del electrolito y disolvente utilizados se realizan voltamperometrías cíclicas. Se utiliza una solución de 75 ml 0.1 M de TBABF₄ (2.47 g, 7.5 mmols) en CH₃CN, como electrodo de trabajo se utiliza una MLB y la velocidad de barrido es de 20 mV s⁻¹ para todas las medidas.

La **ventana de trabajo** de la disolución 0.1 M de TBABF₄ en CH₃CN, utilizando la MLB como electrodo de trabajo es: **-2.4 a +2.3 V vs. Pt.**

5.3.2. Densidad de corriente

Para la realización de estas medidas se utiliza una solución de 75 ml 0.1 M de TBABF₄ (2.47 g, 7.5 mmols) en CH₃CN. Como electrodos de trabajos se utilizaron el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** con MLB como contacto eléctrico y una MLB sin aerogel. La velocidad de barrido es de 20 mV s⁻¹ para todas las medidas.

5.3.3. Voltamperometrías cíclicas del aerogel de carbono con metal (Pd/Ni)

Para la realización de estas medidas se utiliza una solución de 75 ml 0.1 M de TBABF₄ (2.47 g, 7.5 mmols) en CH₃CN y la velocidad de barrido es de 20 mV s⁻¹.

El voltamperograma del aerogel de carbono con Pd se realiza utilizando como electrodo de trabajo el aerogel **Carbono-Pd(OAc)₂ (13)** con MLB como contacto eléctrico. El intervalo de potenciales sin actividad redox, utilizando el **aerogel de Pd** como electrodo de trabajo es: **-1.8 a +1.2 V vs. Pt.**

El voltamperograma del aerogel de carbono con Ni se realiza utilizando como electrodo de trabajo el **Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)** con MLB como contacto eléctrico. El intervalo de potenciales sin actividad redox, utilizando el **aerogel de Ni** como electrodo de trabajo es: **-1.55 a 0.0 V vs. Pt.**

5.3.4. Validación del Pt como electrodo de pseudo-referencia

Para validar el Pt como electrodo de pseudo-referencia y determinar su potencial respecto a un electrodo de referencia se realizan dos voltamperometrías cíclicas, una utilizando el Pt como electrodo de pseudo-referencia y la otra utilizando el electrodo comercial como electrodo de referencia. En cada medida se utilizan 15 mg de ferroceno como estándar interno que se añaden a la solución electrolítica de 75 ml 0.1 M de TBABF₄ (2.47 g, 7.5 mmols) en CH₃CN. Como electrodo de trabajo se utiliza una MLB y la velocidad de barrido es de 10 mV s⁻¹ en las dos voltamperometrías cíclicas. El electrodo de referencia comercial es proporcionado por BAS Inc. (ref.: 012172 RE-7S *Non aqueous reference electrode*) y compuesto por un hilo de Ag con los electrolitos 0.01 M AgNO₃ y 0.1 M perclorato de tetrabutilamonio, en CH₃CN.

Los potenciales de oxidación y reducción del par ferroceno (Fe(C₅H₅)₂)/ ferrocenio ([Fe(C₅H₅)₂]⁺), respecto el Pt como electrodo de pseudo-referencia y respecto al Ag/Ag⁺ como electrodo de referencia se diferencian en **0.08V**.

5.3.5. Voltamperometrías cíclicas de los compuestos orgánicos utilizados en la reacción de Heck

Todas las medidas se realizan utilizando 75 ml de la solución 0.1 M TBABF₄ (2.47 g, 7.5 mmols) en CH₃CN. Las cantidades de los compuestos orgánicos añadidas a la solución electrolítica son:

Yodobenceno: 0.7 ml (6 mmol)

Bromobenceno: 0.63 ml (6 mmol)

4-yodoanisol: 1.40 g (6 mmol)

4-yodoacetofenona: 0.49 g (2 mmol)

Acrilato de etilo: 2 ml (12 mmol)

Et₃N: 1.7 ml (12 mmol)

En el caso de la 4-yodoacetofenona, se utiliza menos cantidad que del resto de haluros de arilo porque a t. amb. es muy poco soluble en CH₃CN.

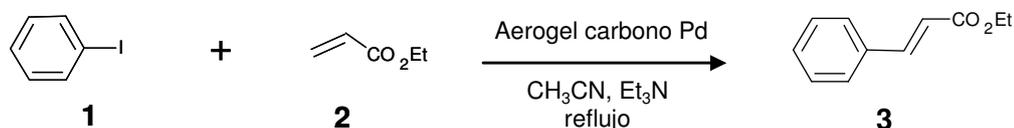
Como electrodo de trabajo se utiliza una MLB y la velocidad de barrido es de 20 mVs⁻¹ para todas las medidas.

En el intervalo de 0 a +1 V, la Et₃N presenta oxidación a partir de +0.85 V vs. Pt y en el intervalo de 0 a -1 V vs. Pt, la Et₃N, el 4-yodoanisol y el bromobenceno presentan reacciones de reducción a potenciales inferiores a -0.5 V (vs. Pt).

5.4. Ensayos catalíticos y electrocatalíticos

En todos los ensayos, los aerogeles de carbono con metal (Pd/Ni) se sumergen en acetonitrilo 24 horas antes de la catálisis o electrocatálisis y, posterior a su uso, se sumergen de nuevo y se guardan en acetonitrilo nuevo.

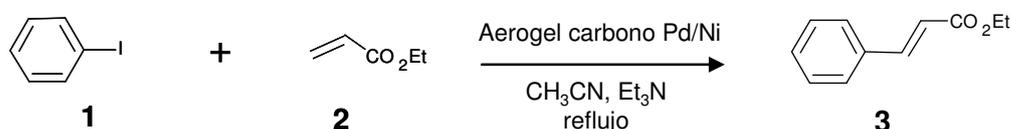
5.4.1. Ensayos catalíticos con aerogeles de carbono con Pd. Obtención del *trans*-cinamato de etilo



En un balón de tres bocas, de 100 ml y provisto de agitación mecánica, el yodobenceno (**1**) (0.7 ml, 6 mmol), el acrilato de etilo (**2**) (2 ml, 18 mmol) y la trietilamina (1.7 ml, 12 mmol) se disuelven en 25 ml de acetonitrilo. A continuación, se añade el Pd(0)-CA como catalizador (se utilizan dos porcentajes de Pd diferentes: 2% y 7% molar Pd respecto el reactivo limitante, el yodobenceno (**1**)), habiéndose

cortado previamente en trozos pequeños (para aumentar su área superficial), y la reacción se lleva a cabo a reflujo del disolvente (90 °C), bajo agitación mecánica y en presencia de aire. El seguimiento de la reacción se realiza por CG y la determinación de la conversión del producto final (**3**) respecto el reactivo limitante presente en el medio de reacción, se realiza por ¹H-RMN. Cuando la reacción ha finalizado o se comprueba que ya no evoluciona más, se decanta el crudo de reacción y el aerogel se lava con acetonitrilo varias veces, evitando que se seque y asegurándonos que eliminamos los restos de crudo que puedan existir. Una vez el aerogel está limpio, éste se sumerge y se guarda en acetonitrilo nuevo. En 4 y 24 h, con un 2% molar de Pd como catalizador se obtienen conversiones del 0 y 100% de producto final respectivamente y utilizando un 7% molar de Pd, se obtienen conversiones del 39 y 100% respectivamente.

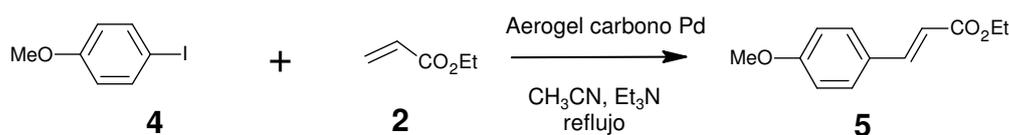
5.4.2. Ensayos electrocatalíticos con aerogeles de carbono con Pd o Ni. Obtención del *trans*-cinamato de etilo



Todos los ensayos electrocatalíticos se realizan en una celda de vidrio, de un solo compartimento y con una tapa de teflón provista de diferentes agujeros para la colocación de los electrodos, el refrigerante y para añadir o retirar solución. Se utiliza un sistema de tres electrodos donde el aerogel de carbono nanocompuesto con Pd/Ni es el **electrodo de trabajo** (utilizando como contacto eléctrico las MLB o las BGP), un cilindro de platino, sin base inferior ni superior y con una superficie de 9 cm², como **contra-electrodo** y un hilo de platino de 0.6 mm de diámetro como electrodo de pseudo-referencia. Los ensayos electrocatalíticos se llevan a cabo a reflujo del disolvente (90 °C), bajo agitación magnética, en presencia de aire, aplicando potencial constante o, alternando potencial positivo y negativo en periodos regulares de tiempo (ensayos con corriente alterna, *ap.* 3.4.3.9), y monitorizando la corriente respecto el

tiempo. El yodobenceno (**1**) (0.7 ml, 6 mmol), el acrilato de etilo (**2**) (2 ml, 18 mmol) y la trietilamina (1.7 ml, 12 mmol) se disuelven en 25 ml de acetonitrilo. En algunos casos se utiliza una solución de 25 ml 0.1 M de tetrabutilamonio tetrafluoroborado (TBABF₄, 0.82 g, 2.5 mmol) en acetonitrilo como electrolito. El seguimiento de la reacción se realiza por CG y la determinación de la conversión del producto final (**3**) respecto el reactivo limitante (yodobenceno (**1**)) presente en el medio de reacción, se realiza por ¹H-RMN. Cuando la reacción ha finalizado o se ha comprobado que ya no evoluciona más, se decanta el crudo de reacción y el aerogel se lava con acetonitrilo varias veces, evitando que se seque y asegurándonos que eliminamos los restos de crudo que puedan existir. Una vez el aerogel está limpio, éste se sumerge y se guarda en acetonitrilo nuevo. En los casos en que se aísla el producto final (**3**), el crudo y los lavados del electrocatalizador se reúnen, se evapora el disolvente y el residuo resultante se disuelve en diclorometano. La solución se lava primero con una solución acuosa de NaHCO₃ y después con una solución acuosa saturada de NaCl. Se juntan todos los extractos orgánicos, se secan con Na₂SO₄ anhidro y se evaporan, para así obtener 1.01 g de un aceite que corresponde al producto final **4** (Rdt. 95%). **Fm:** C₁₁H₁₂O₂. **Mm:** 176 g mol⁻¹. **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 7.69 (d, J = 16 Hz, 1H), 7.56-7.49 (m, 2H), 7.41-7.35 (m, 3H), 6.44 (d, J = 16 Hz, 1H), 4.27 (c, J = 7.17 Hz, 2H), 1.34 (t, J = 7.13 Hz, 3H); **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 167.0, 144.6, 134.5, 129.9, 128.9, 127.8, 118.3, 60.5, 14.4; **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 2982 (C-H), 1708 (C=O), 1637 (C=C), 1309, 1164 (C-O del éster), 1036, 978, 766, 684.⁵⁹

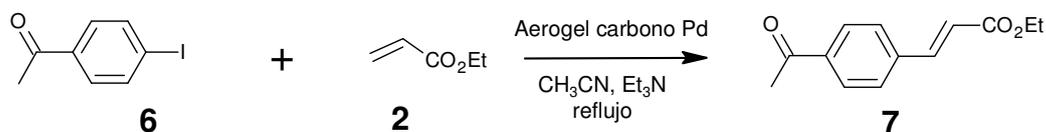
5.4.3. Ensayos electrocatalíticos con aerogel de carbono con Pd. Obtención del *trans*-4-metoxicinamato de etilo



⁵⁹ Aggarwal, V. K.; Fulton, J. R.; Sheldon, C. G.; de Vicente, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6034.

Se sigue el mismo procedimiento que en el *ap.* 5.4.2, pero en estos casos se utiliza el 4-yodoanisol (**4**) (1.4 g, 6 mmol) en vez del yodobenceno como yoduro de arilo, y en ningún ensayo se utiliza electrolito. Se obtienen 1.22 g de un aceite que corresponde al producto final **5** (Rdt. 98%). **Fm:** C₁₂H₁₄O₃. **Mm:** 206 g mol⁻¹. **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 7.64 (d, J = 16 Hz, 1H), 7.47 (d, J = 8.75 Hz, 2H), 6.90 (d, 8.75 Hz, 2H), 6.30 (d, J = 15.75, 1H), 4.25 (c, J = 7.17 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.33 (t, J = 7.13 Hz, 3H); **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz) δ (ppm):** 167.4, 161.5, 144.4, 129.8, 127.3, 115.9, 114.4, 60.4, 55.5, 14.5; **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 2979 (C-H), 2840 (C-H del metoxi), 1705 (C=O), 1634 (C=C), 1603 (arC-C), 1511, 1248 (C-O-C st as del metoxi), 1158 (C-O del éster), 1028 (C-O-C st sim del metoxi), 982, 827.⁶⁰

5.4.4. Ensayos electrocatalíticos con aerogels de carbono con Pd. Obtención del *trans*-4-acetilcinamato de etilo



Se sigue el mismo procedimiento que en el *ap.* 5.4.2, pero en estos casos se utiliza la 4-yodoacetofenona (**6**) (1.5 g, 6 mmol) en vez del yodobenceno como yoduro de arilo, y en ningún ensayo se utiliza electrolito. Se obtienen 1.26 g de un aceite que corresponde al producto final **7** (Rdt. 96%). **Fm:** C₁₃H₁₄O₃. **Mm:** 218 g mol⁻¹. **¹H-RMN (CDCl₃, 250 MHz) δ (ppm):** 7.97 (d, J = 8.50 Hz, 2H), 7.69 (d, J = 16 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.25 Hz, 2H), 6.52 (d, J = 16 Hz, 1H), 4.28 (c, J = 7.17 Hz, 2H), 2.61 (s, 3H), 1.34 (t, J = 7.13 Hz, 3H); **¹³C-RMN (CDCl₃, 62.5 MHz,) δ (ppm):** 197.3, 166.5, 143.1, 138.9, 138.0, 128.9, 128.2, 120.9, 60.8, 26.7, 14.4; **IR (ATR) ν (cm⁻¹):** 2978 (C-H), 1712 (C=O del éster), 1683 (C=O de la cetona), 1637 (C=C), 1604 (arC-C), 1311, 1262, 1173 (C-O del éster), 1034, 981, 827, 680.⁶⁰

⁶⁰ Aggarwal, V. K.; Fulton, J. R.; Sheldon, C. G.; de Vicente, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6034.

5.4.5. Métodos de recuperación del Pd depositado

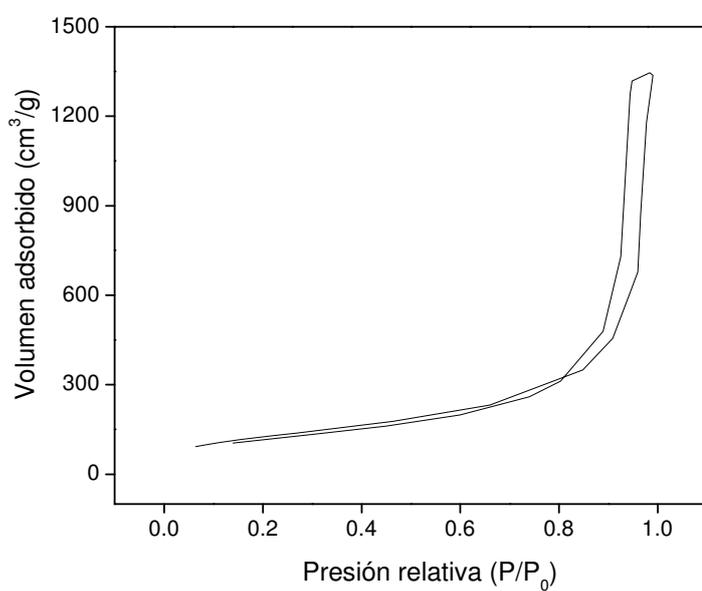
Método 1 (con electrolito): cuando la reacción ha terminado, el crudo se decanta y en la celda se mantiene el Pd(0)-CA, el Pt(C), el pseudo-referencia de Pt, la pieza de teflón y el agitador magnético utilizados en el ensayo. A continuación se añaden a la celda 30 ml de electrolito TBABF₄ 0.1 M en CH₃CN (1.64 g de TBABF₄ se disuelven en CH₃CN y a continuación se disponen en un matraz aforado de 50 ml donde se enrasa con el mismo disolvente) y se aplica un potencial de -1 V vs. Pt, a reflujo del disolvente (90 °C) y bajo agitación magnética.

Método 2 (sin electrolito): cuando la reacción ha terminado, sin decantar el crudo y manteniendo el Pd(0)-CA, el Pt(C), el pseudo-referencia de Pt, la pieza de teflón y el agitador magnético utilizados en el ensayo, se aplica directamente un potencial de -1 V vs. Pt, a reflujo del disolvente (90 °C) y bajo agitación magnética.

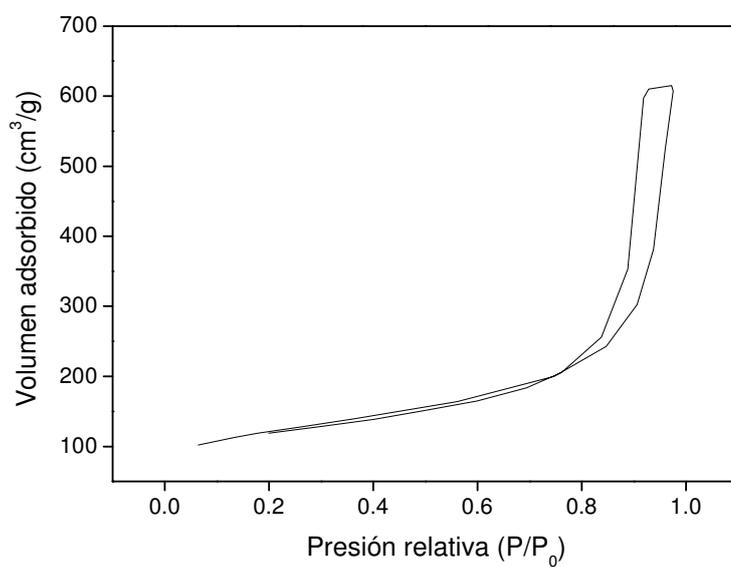
ANEXO

GRÁFICAS BET

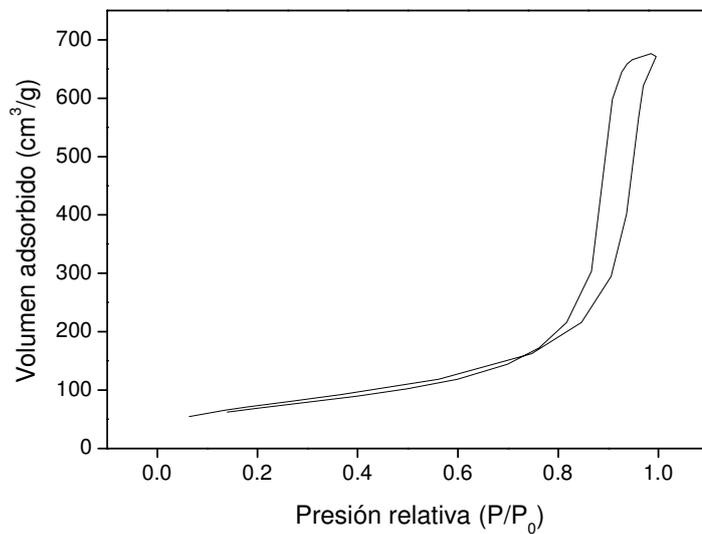
Aerogel Orgánico-Pd(OAc)₂ (1)



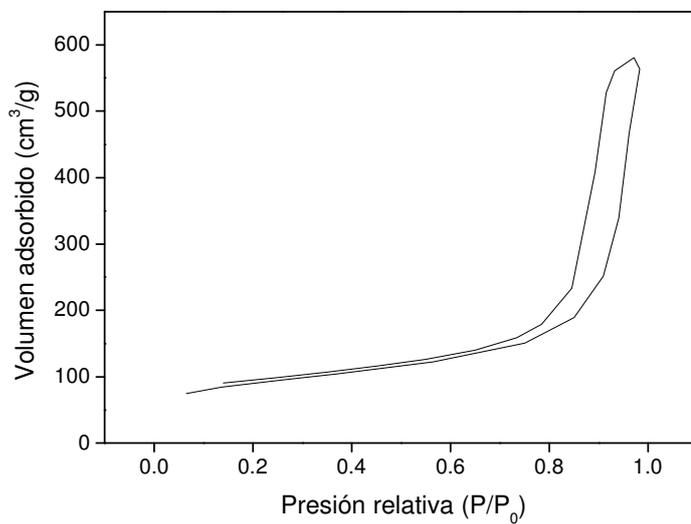
Aerogel Carbono-Pd(OAc)₂ (1)



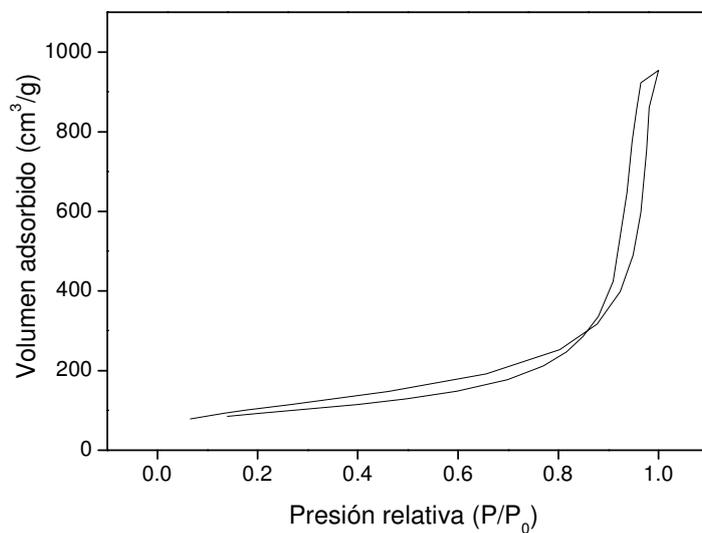
Aerogel Orgánico-(s. n.) (1)



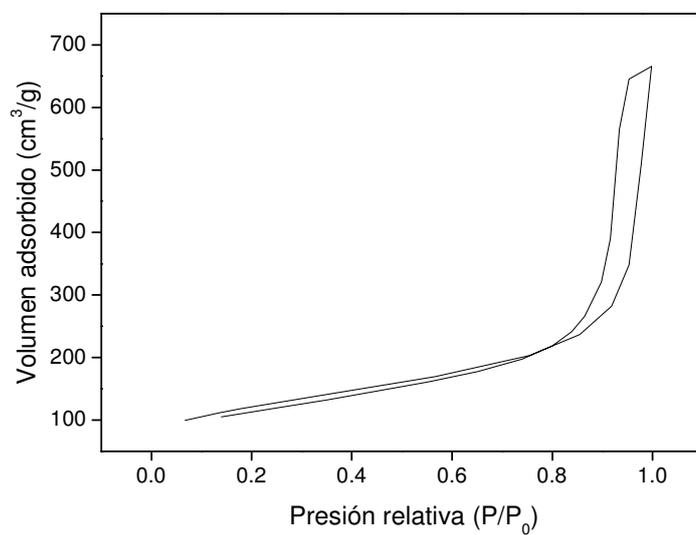
Aerogel Carbono-(s. n.) (1)



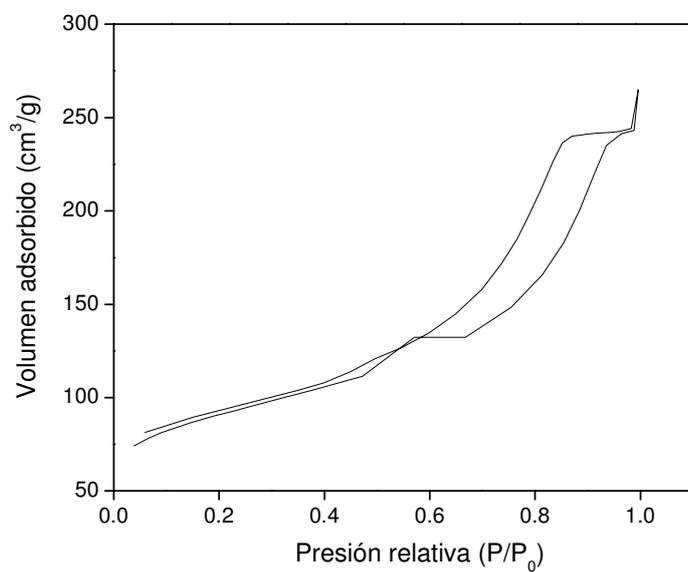
Aerogel Orgánico-Pd(OAc)₂ (2)



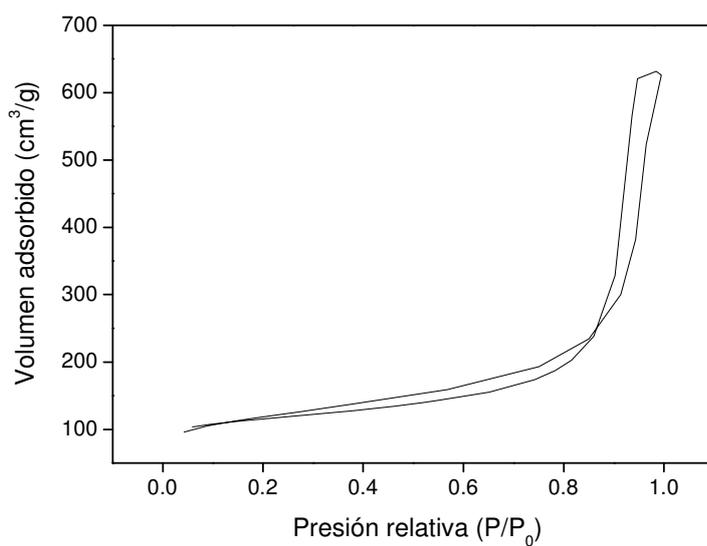
Aerogel Carbono-Pd(OAc)₂ (2)



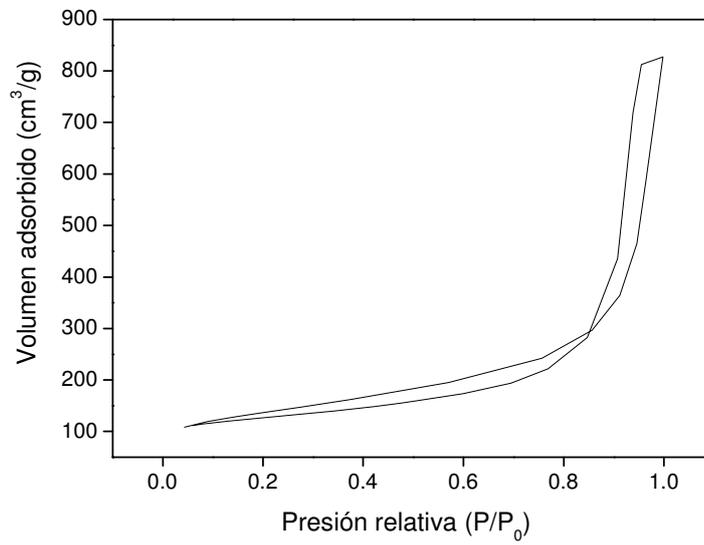
Aerogel Carbono-Pd(OAc)₂ (12)



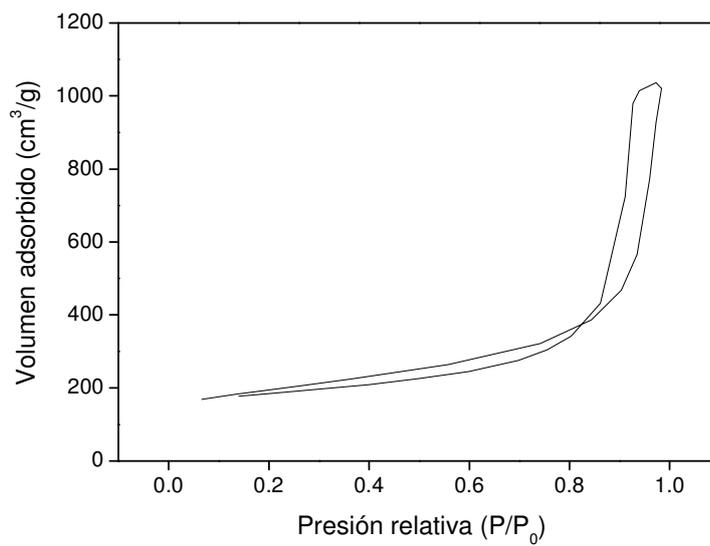
Aerogel Carbono-Pd(OAc)₂ (13)



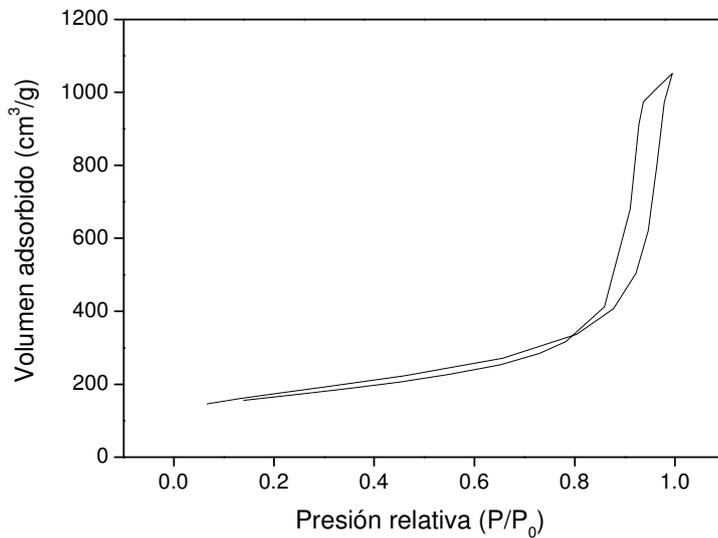
Aerogel Carbono-Pd(OAc)₂ (14)



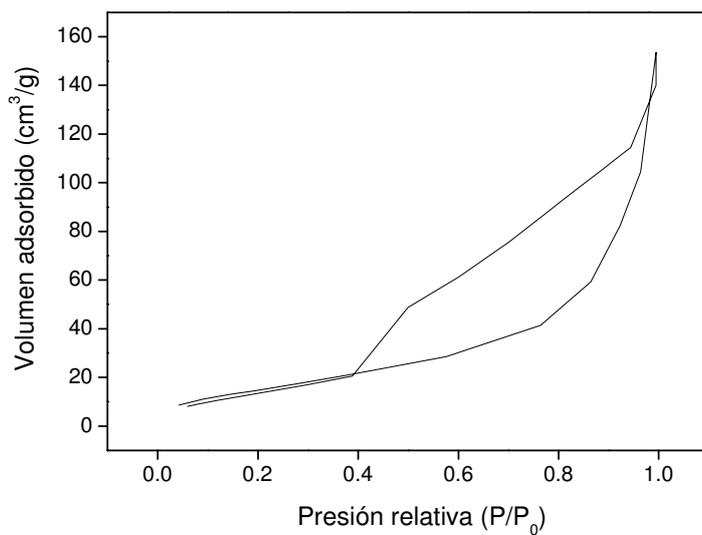
Aerogel Carbono-Ni(NO₃)₂ (1)



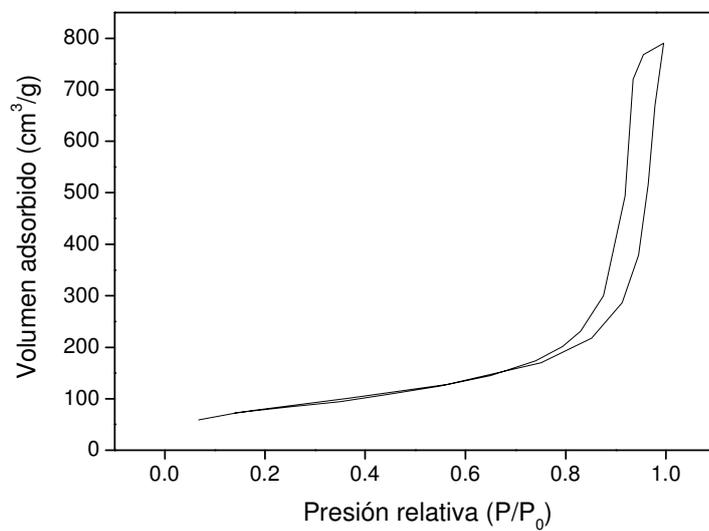
Aerogel Carbono-Ni(OAc)₂ (1)



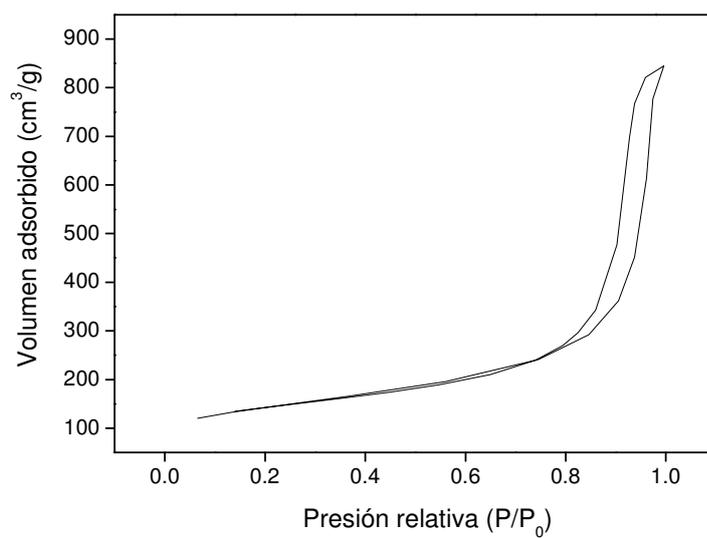
Xerogel-Carbono-Ni(OAc)₂ (3)



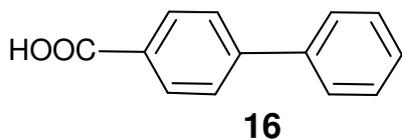
Aerogel Orgánico-Eu(OTf)₃ (1)



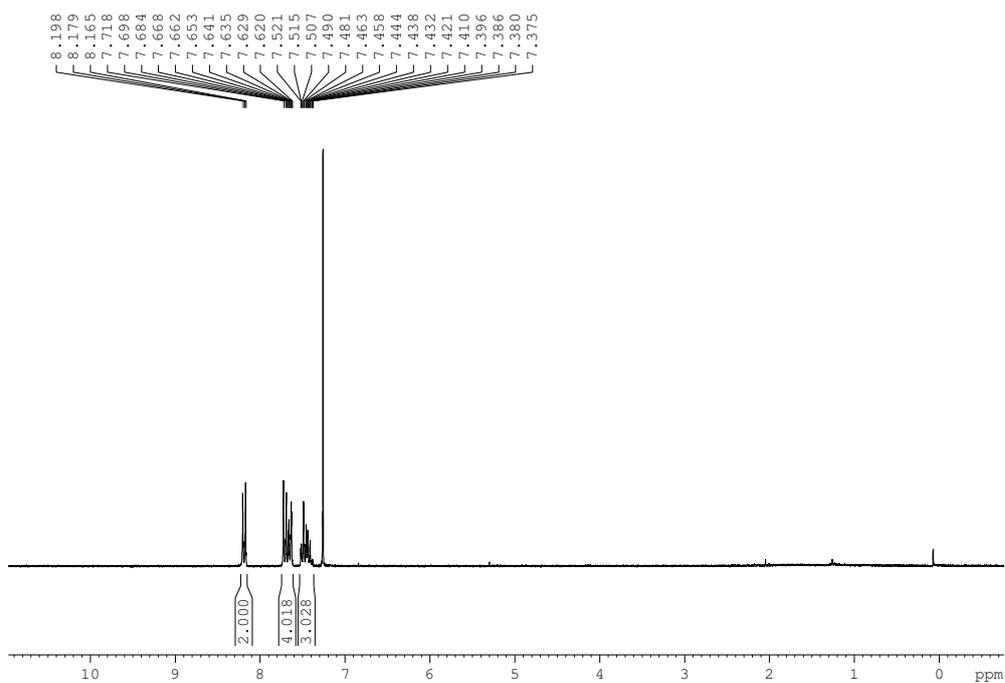
Aerogel Carbono-Eu(OTf)₃ (1)



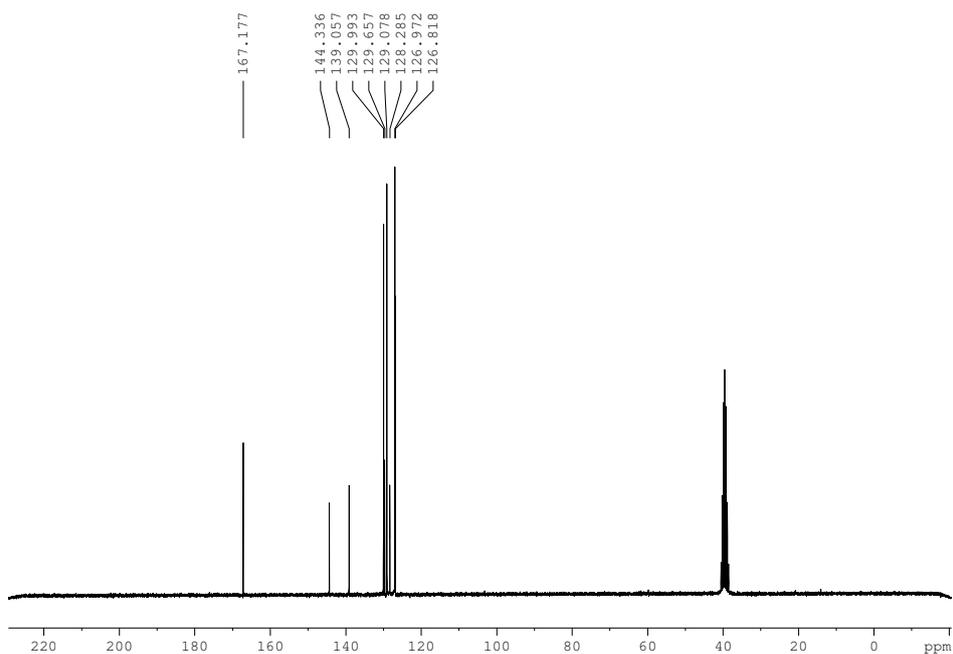
Ácido bifeníl-4-carboxílico



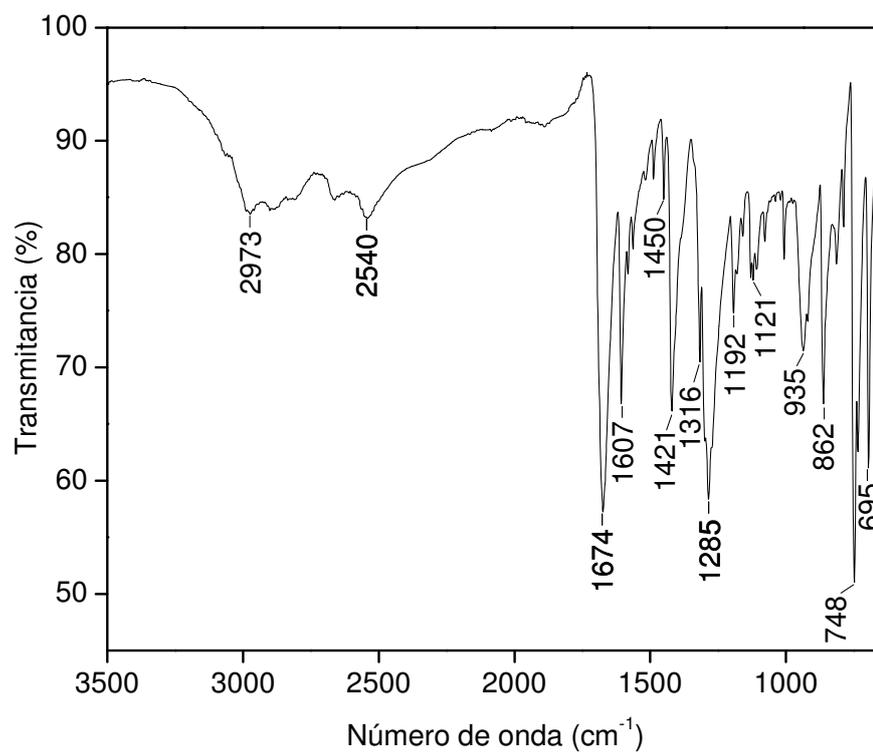
$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)



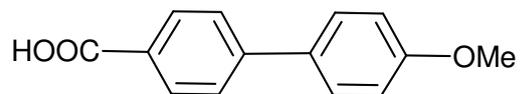
$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO-d_6 , 62.5 MHz)



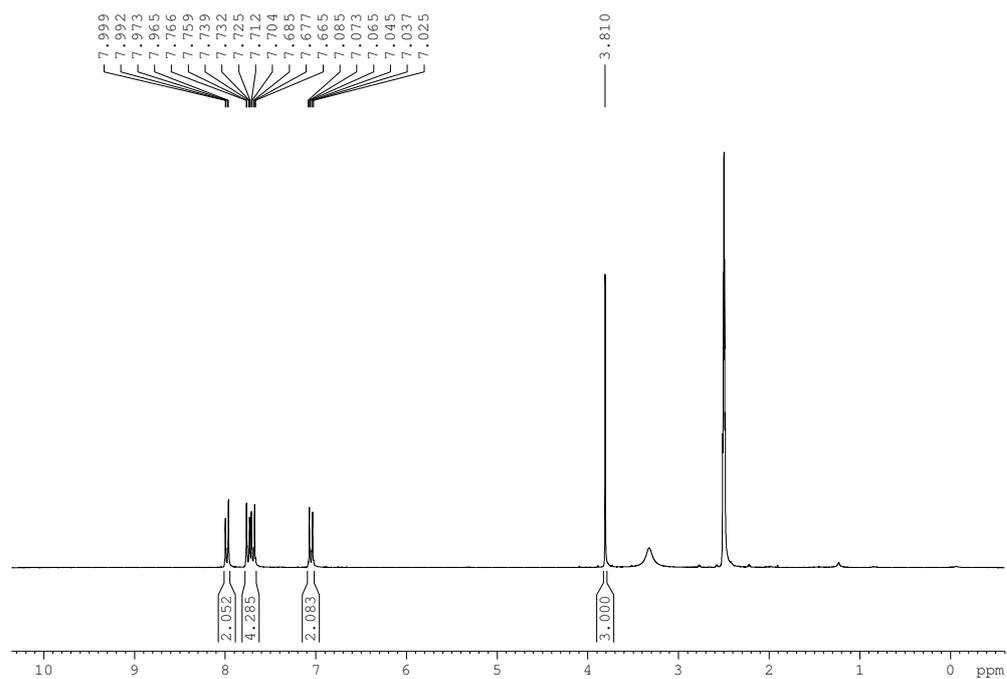
IR (ATR)



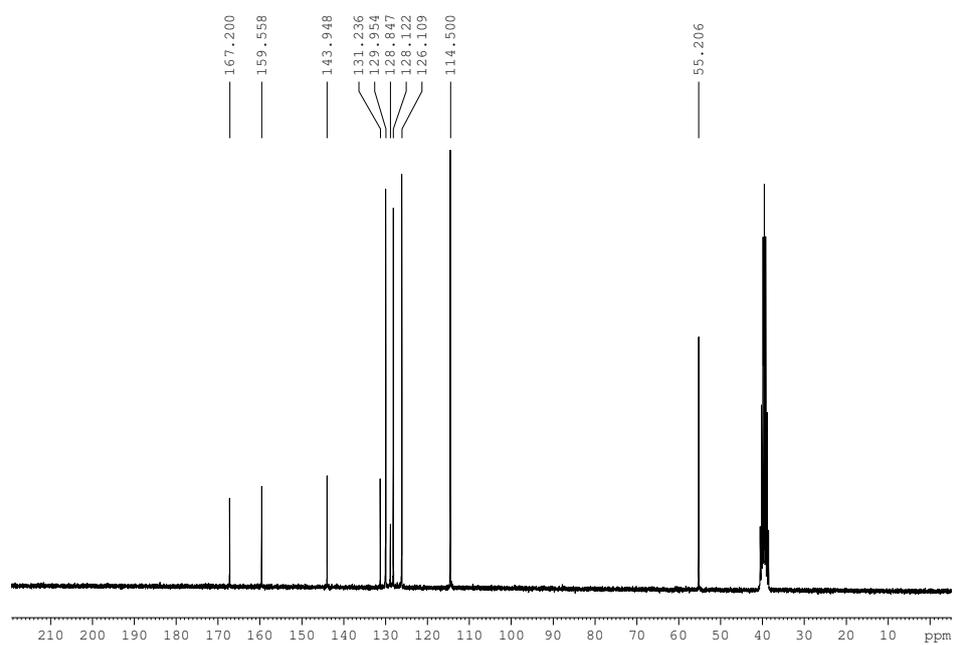
Ácido 4-metoxibifenil-4-carboxílico

**18**

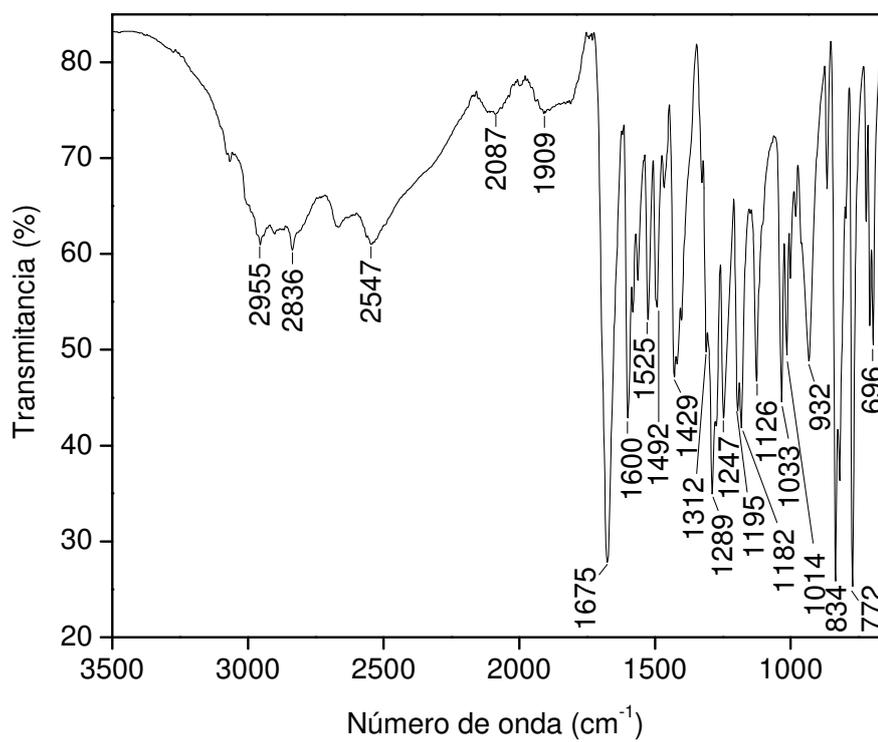
$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz)



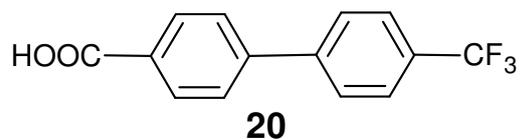
$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 , 62.5 MHz)



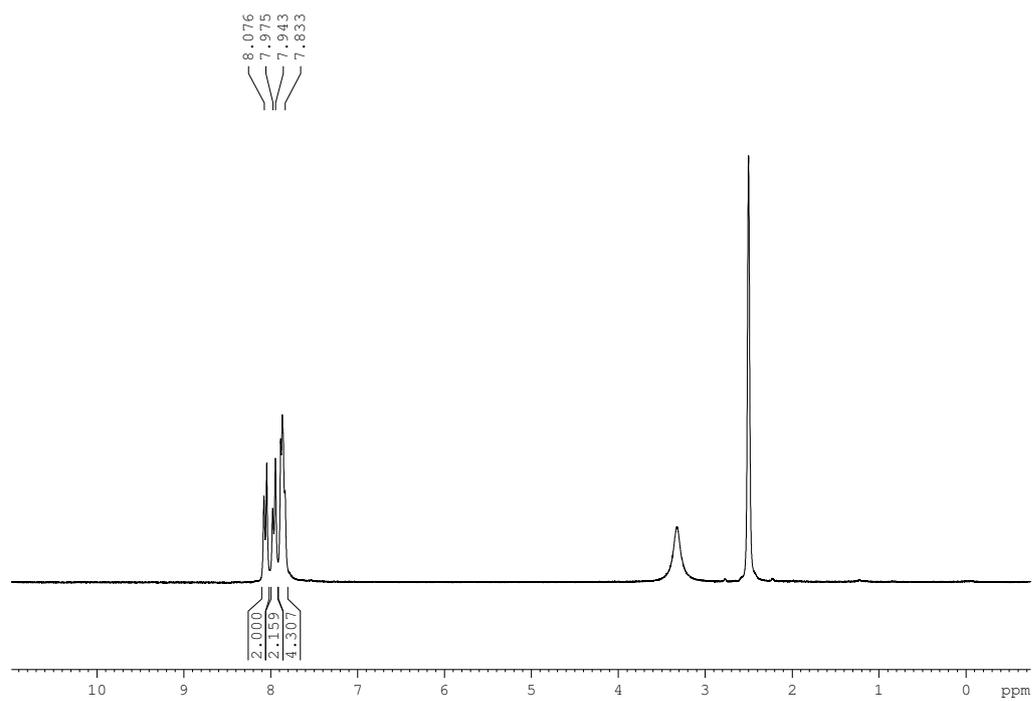
IR (ATR)



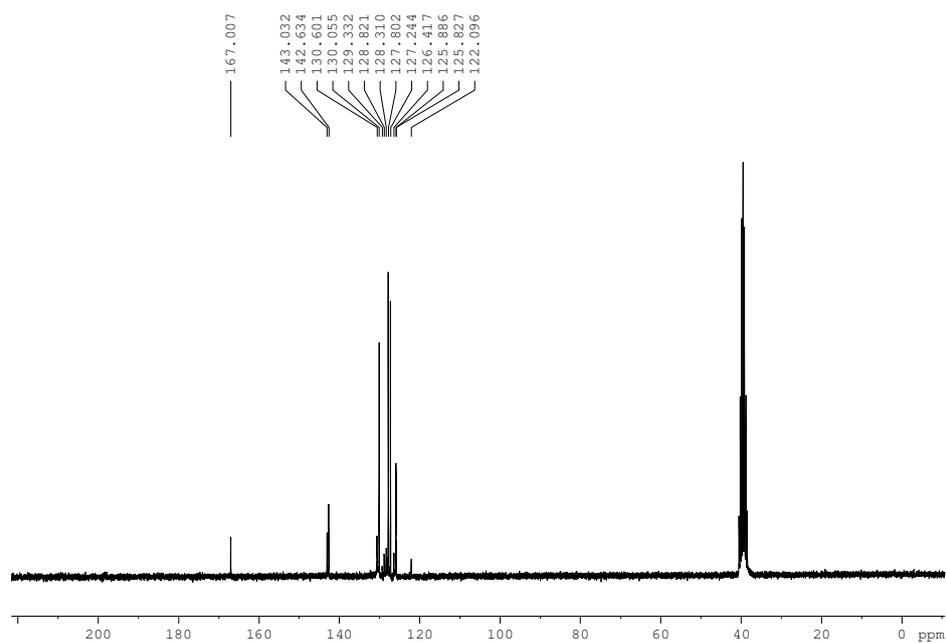
Ácido 4-trifluorometilbifenil-4-carboxílico



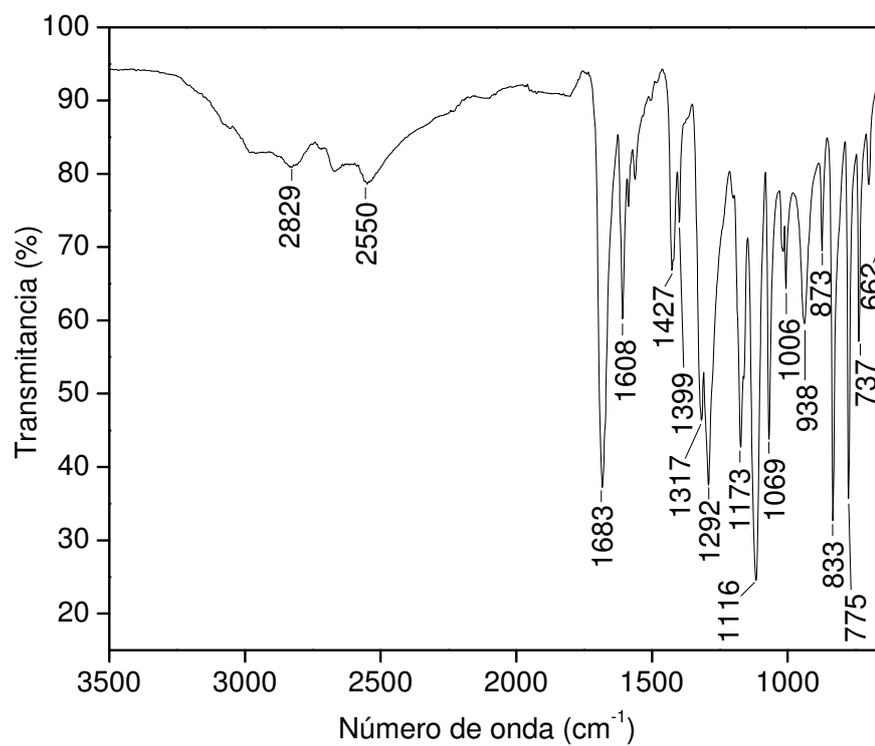
$^1\text{H-RMN}$ (DMSO- d_6 , 250 MHz)

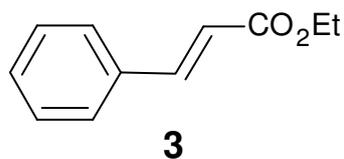
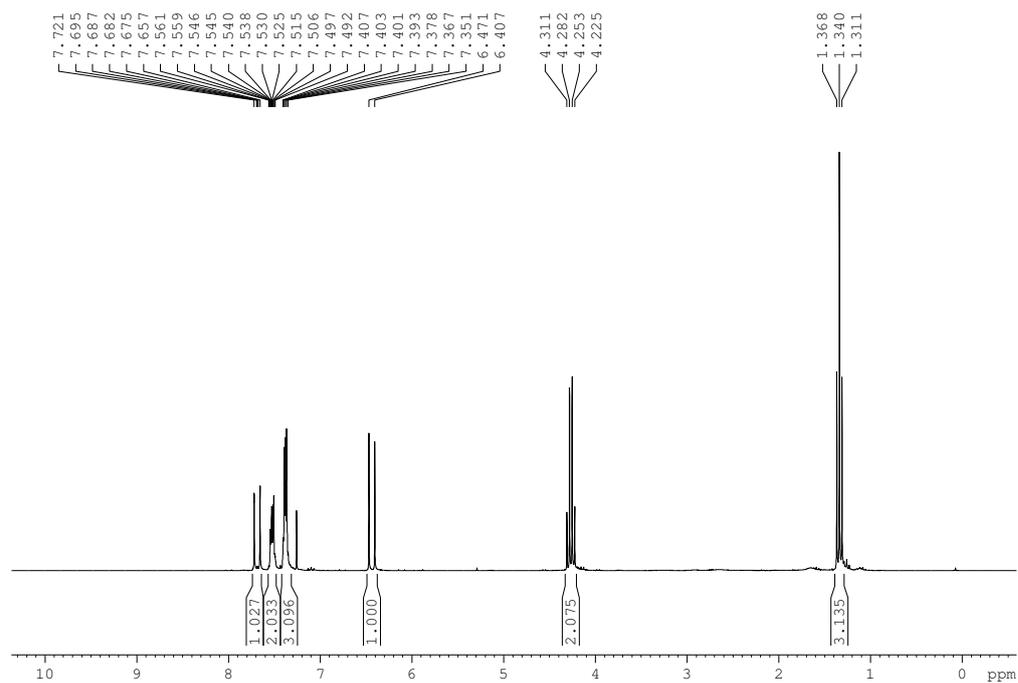
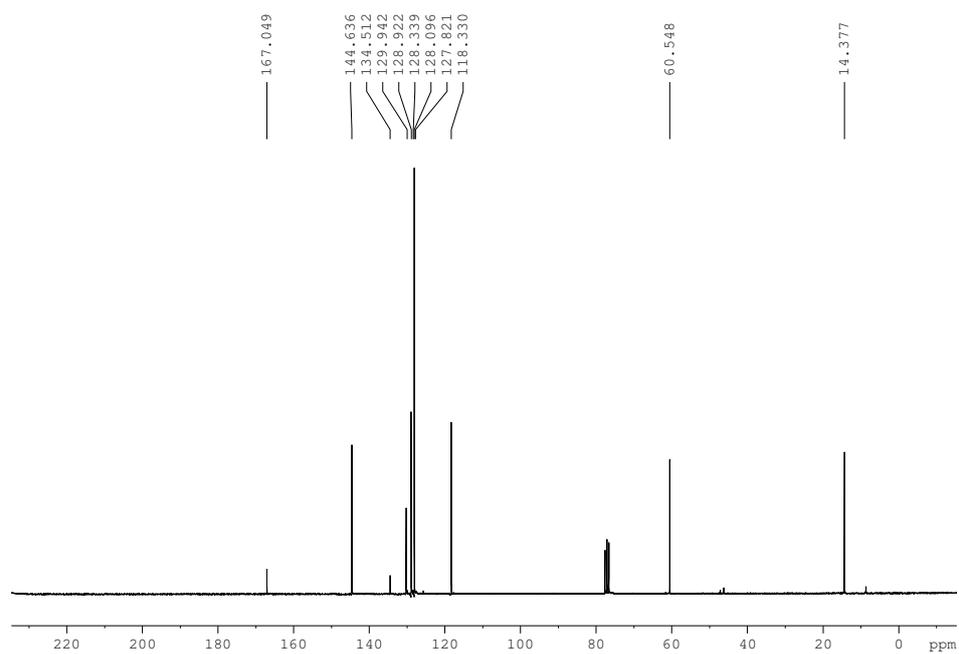


$^{13}\text{C-RMN}$ (DMSO- d_6 , 62.5 MHz)

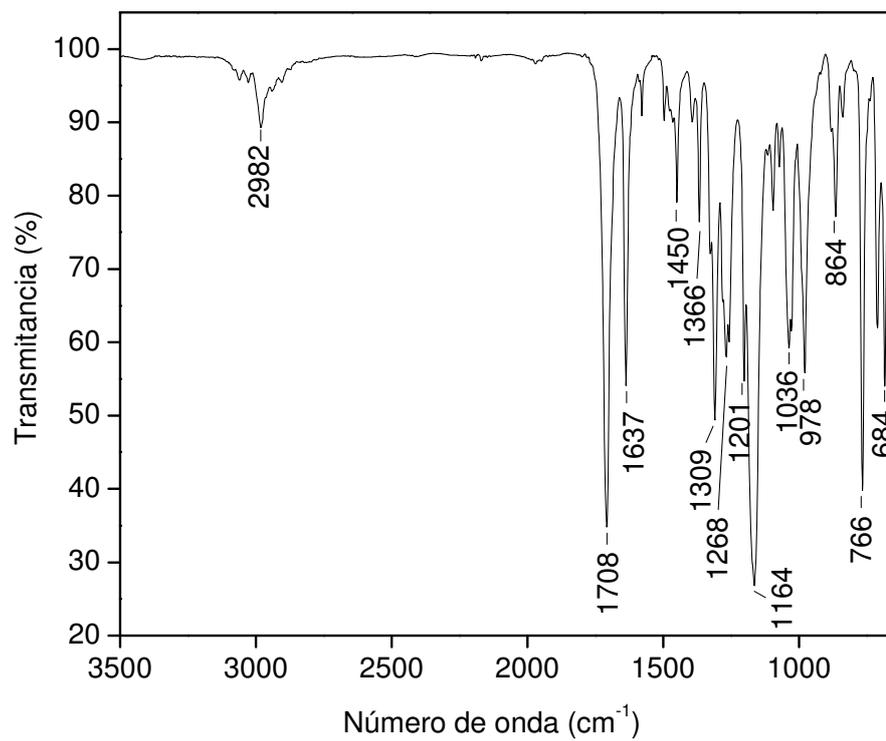


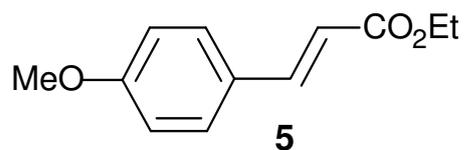
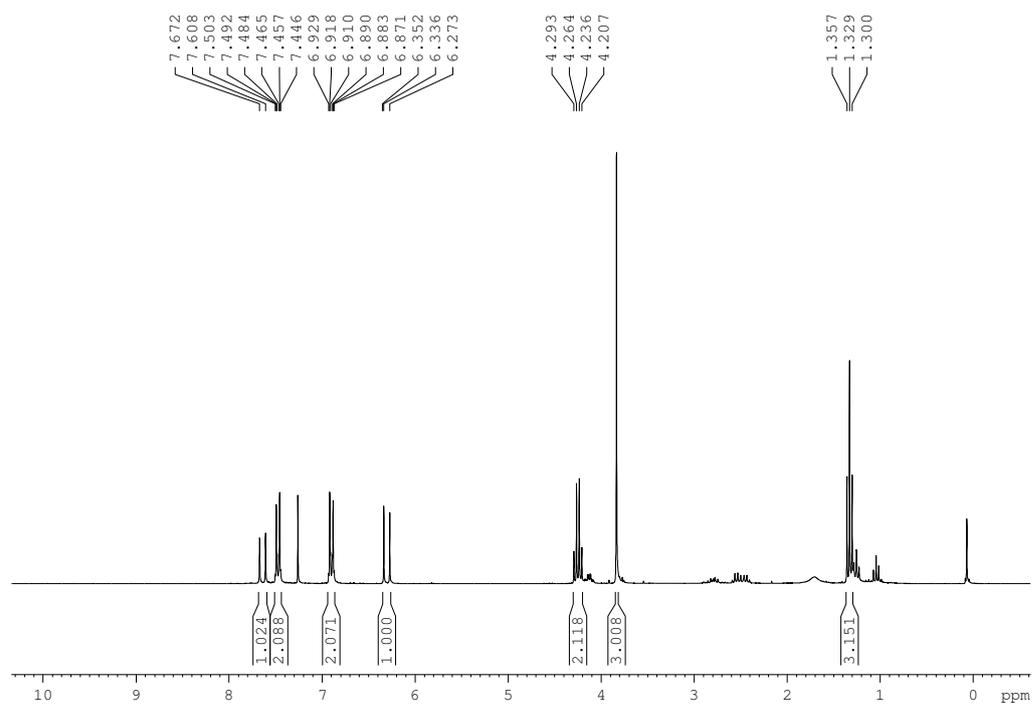
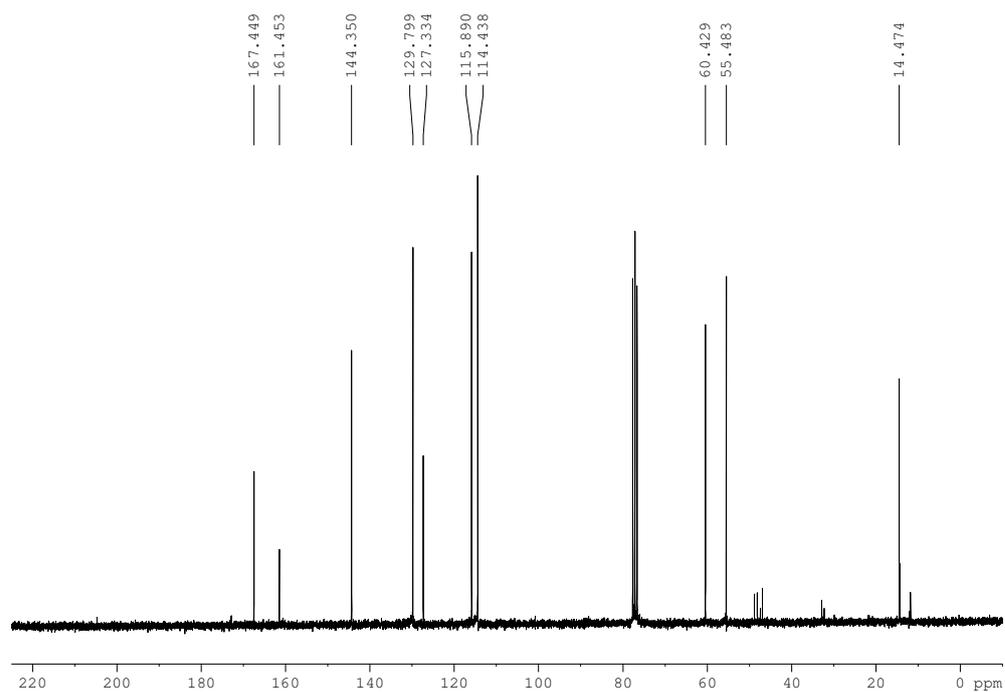
IR (ATR)



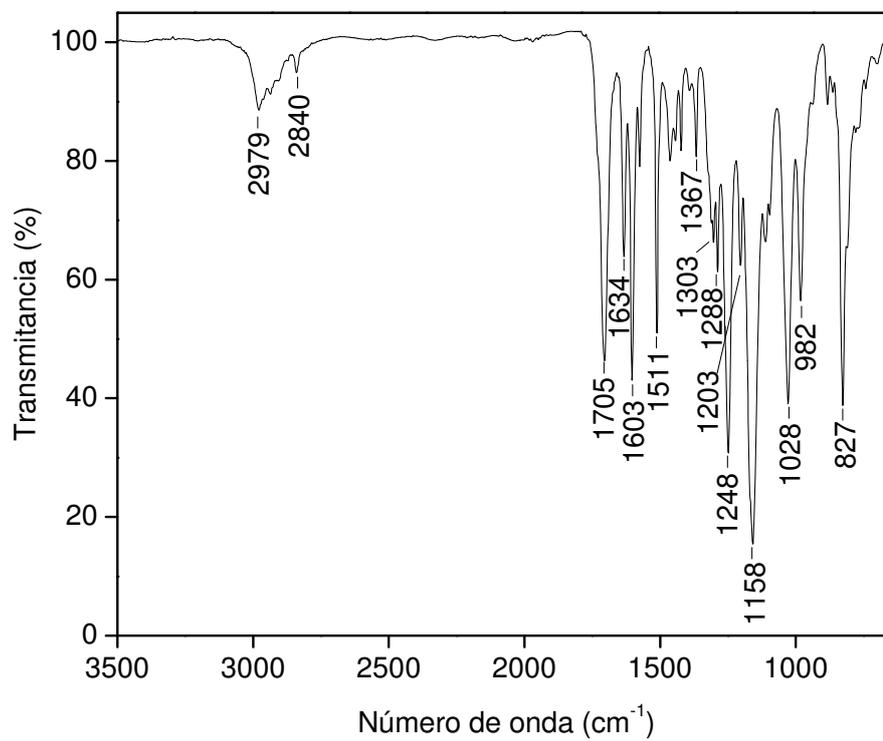
trans-cinamato de etilo **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)** **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz)**

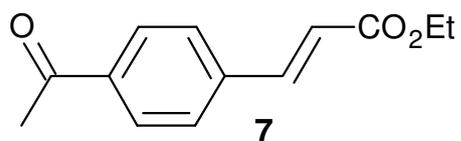
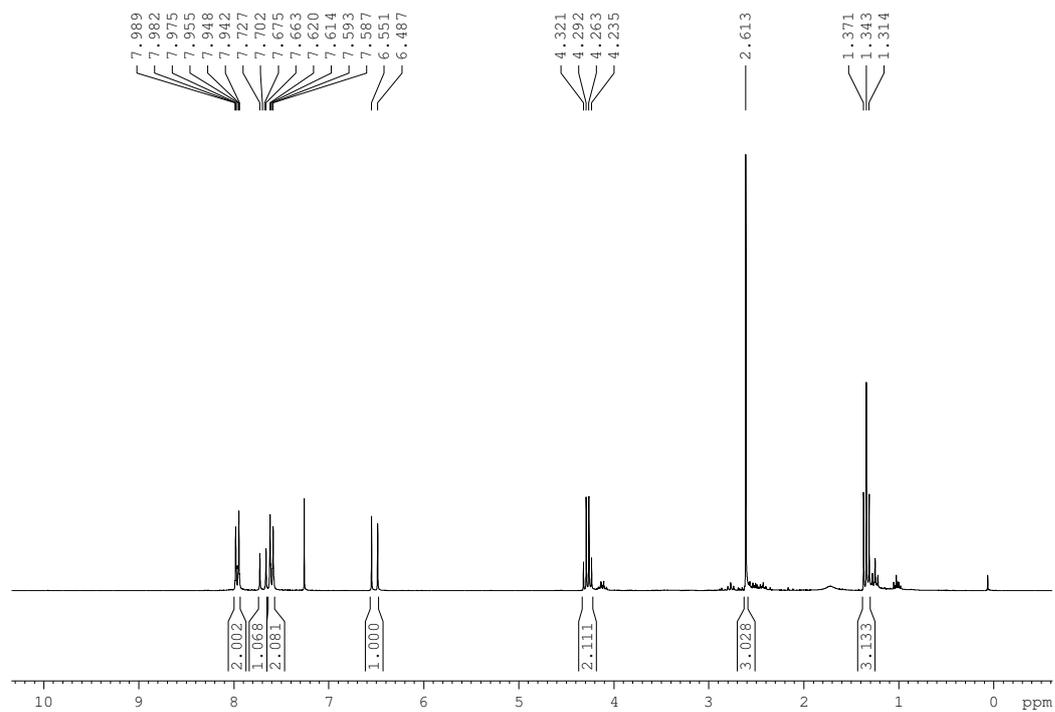
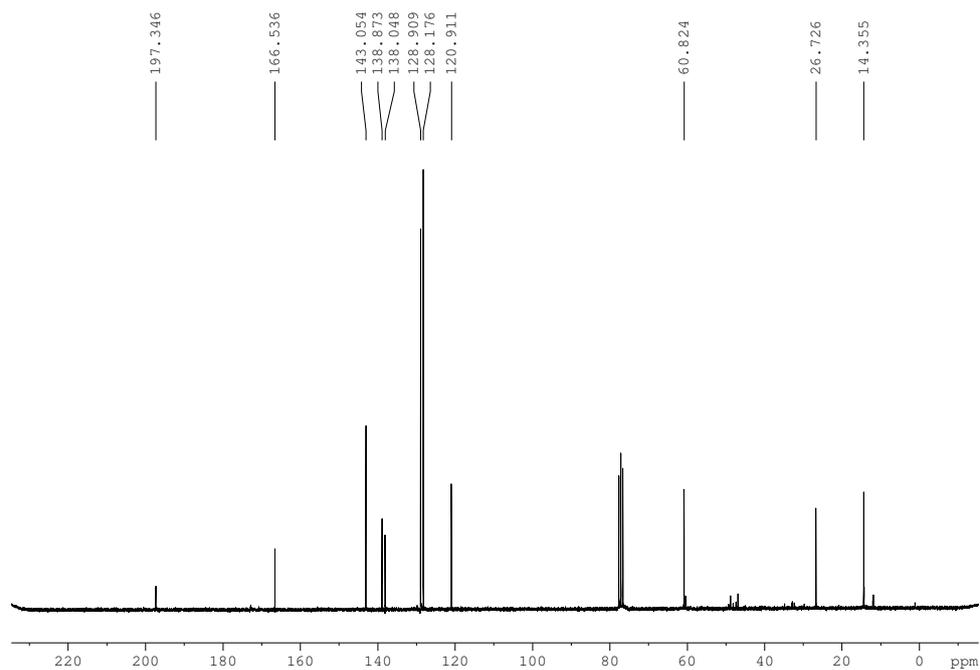
IR (ATR)



***trans*-4-metoxicinamato de etilo** **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)** **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz)**

IR (ATR)



***trans*-4-acetilcinamato de etilo** **$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 250 MHz)** **$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 62.5 MHz)**

IR (ATR)

