



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA



MATERIALES MAGNÉTICOS COMO SOPORTES Y CATALIZADORES EN PROCESOS DE QUÍMICA FINA

TESIS DOCTORAL

MANUEL OJEDA RODRÍGUEZ

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

2014

TITULO: *Materiales magnéticos como soportes y catalizadores en procesos de Química Fina*

AUTOR: *Manuel Ojeda Rodríguez*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2014
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

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



TÍTULO DE LA TESIS: MATERIALES MAGNÉTICOS COMO SOPORTES Y CATALIZADORES EN PROCESOS DE QUÍMICA FINA.

DOCTORANDO/A: Manuel Ojeda Rodríguez

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

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

En esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo, en primer lugar, la síntesis de materiales mesoporosos funcionalizados con nanopartículas metálicas a partir de precursores renovables obtenidos de la biomasa, siguiendo una metodología que evita el uso de agentes directores de la estructura, utilizando disolventes benignos, tales como agua o etanol. Los materiales sintetizados han sido caracterizados mediante distintas técnicas, mostrando propiedades estructurales y texturales idóneas para su posterior funcionalización y, aplicación tanto en catálisis heterogénea como en remediación ambiental, entre otras.

Por otro lado, se han sintetizado nanopartículas de óxido de hierro en fase maghemita, sobre silicatos mesoporosos con estructura del tipo SBA-15 utilizando un novedoso procedimiento de molienda mecanoquímica que evita el uso de disolventes. Estos materiales han sido denominados "*nanocomposites*", presentando propiedades magnéticas estables incluso tras tratamientos térmicos a altas temperaturas, con la posibilidad de ser funcionalizados con una gran variedad de nanopartículas metálicas (Au, Ru, Rh, Pd, Pt, etc.). Los *nanocomposites* funcionalizados han sido estudiados mediante diferentes técnicas de caracterización y aplicados en la reacción de Suzuki de acoplamiento cruzado, utilizando como reactivos diferentes halogenuros de arilo. La reacción se ha llevado a cabo a temperatura ambiente e inducida mediante irradiación con microondas, en medio acuoso, obteniéndose excelentes resultados de conversión y selectividad, especialmente para el reactivo *p*-bromobenzaldehído. Asimismo, gracias al magnetismo que presentan estos *nanocomposites*, su recuperación se hace de forma eficiente y rápida mediante la aplicación de un campo magnético (imán), siendo reutilizados en sucesivas reacciones catalíticas sin pérdida de actividad tras varios usos.


Como fruto de estas investigaciones, y demostrando la calidad de las mismas, D. Manuel Ojeda Rodríguez ha participado como primer autor en 3 publicaciones en revistas incluidas en el primer cuartil (Q1) del "*Journal Citation Reports*".

- 1. Autores:** Manuel Ojeda, Vitaly Budarin, Peter S. Shuttleworth, James H. Clark, Antonio Pineda, Alina M. Balu, Antonio A. Romero, Rafael Luque.
Título: Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches.
Revista: Materials.
Indicios de Calidad (Año 2012):
Categoría: Materials science, multidisciplinary. Índice de impacto: 2,247
Posición dentro de la categoría: 55 de 241; primer cuartil (Q1)
Volumen: 6; Página inicial: 1891; Año: 2013.
- 2. Autores:** Manuel Ojeda, Alina M. Balu, Vidal Barrón, Antonio Pineda, Ángel García, Antonio A. Romero, Rafael Luque.
Título: Solventless Mechanochemical Synthesis of Magnetic Functionalized Catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites.
Revista: Journal of Materials Chemistry A.
Indicios de Calidad (Año 2012):
Categoría: Materials science, multidisciplinary. Índice de impacto: 6,108.
Posición dentro de la categoría: 20 de 241; primer cuartil (Q1).
Volumen: 2; Página inicial: 387; Año: 2014.
- 3. Autores:** Manuel Ojeda, Antonio Pineda, Antonio A. Romero, Vidal Barrón, Rafael Luque.
Título: Facile Mechanochemical Synthesis of Maghemite/Silica Nanocomposites: Advanced Materials for Aqueous Room Temperature Catalysis.
Revista: ChemSusChem.
Indicios de Calidad (Año 2012):
Categoría: Chemistry, multidisciplinary. Índice de impacto: 7,475.
Posición dentro de la categoría: 17 de 152; primer cuartil (Q1).
Artículo aceptado: Número DOI: 10.1002/cssc.201400055; Año: 2014.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, 10 de Abril de 2014

Firma de los directores


Fdo.: Rafael Luque Álvarez de Sotomayor


Fdo.: Antonio Ángel Romero Reyes

En la presente Memoria, las investigaciones realizadas han sido subvencionadas con cargo al proyecto del Ministerio de Ciencia e Innovación y CTQ-2011-28954-C02-02, así como con cargo a los proyectos de excelencia P07-FQM-02695, P09-FQM-4781 y P10-FQM-6711, de la Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa de la Junta de Andalucía, todos ellos cofinanciados con los fondos FEDER. Asimismo, agradecer al Instituto de Postgrado-IdEP de la Universidad de Córdoba la concesión de la beca de movilidad de estudiantes en programas de doctorado con Mención hacia la Excelencia para la obtención del título de doctor con mención internacional.

Agradecimientos

Cuando, en medio de la vorágine de prisas y nervios que supone la finalización de una Tesis Doctoral, uno encuentra un momento para sosegarse y echar la vista atrás, se sorprende de la cantidad de personas que, de una forma u otra, han puesto su granito de arena para que una empresa como ésta haya llegado a buen término. Sé que es imposible resumir en unas pocas líneas la gratitud que siento hacia todas y cada una de ellas, aunque no por ello voy a dejar de intentarlo. Vayan por delante mis disculpas a todos los que deberían estar aquí citados.

En primer lugar, gracias a los directores de la Tesis Doctoral: al Dr. Rafael Luque Álvarez de Sotomayor, por “asomarse” ese día por la ventana de mi clase de Bioquímica para ofrecerme formar parte de su grupo de investigación, llevándome de la mano en mis primeros pasos en el mundo de la investigación y animándome a dar lo mejor de mí; al Dr. Antonio Ángel Romero Reyes, por sus buenos consejos, tener siempre una palabra amable y poner la tranquilidad necesaria en los momentos tensos.

A todos los miembros del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, tanto profesores, personal técnico y administrativo, en especial al Prof. José María Marinas Rubio, por enseñarme un poco de lo que sabe, que es muchísimo, recordándome que una Tesis es para toda la vida; a mis compañeros y compañeras Alina, Alfonso, Carmen, Pineda, Checa, Fran, Lucrecia, Vicente,... que han hecho un poco más llevaderas las interminables horas de trabajo en el laboratorio, y siempre han tenido un momento para echarme una mano cuando los necesitaba. Este agradecimiento también lo hago extensivo a las personas que forman parte del equipo de administración

electrónica de la Universidad de Córdoba (e-administración@uco.es) por haberme atendido siempre, incluso más allá de sus obligaciones.

Por último, y los más importantes, a mis padres, con su apoyo y cariño incondicional, son los responsables de que haya conseguido llegar hasta donde me encuentro, sin ellos no hubiera logrado ni un ápice de lo que tengo. A mis hermanas Rocío y Ana, que las quiero con locura, la mayor parte de este trabajo se lo debo a ellas. A Julia, a la que espero, algún día mostrarle lo maravillosa que puede ser la ciencia, que en su primer añito recién cumplido ya muestra grandes cualidades de curiosidad y cabezonería, cualidades idóneas para lograr lo que se proponga.

ÍNDICE GENERAL

I.	Introducción	1
	I.1. Consideraciones generales	9
	I.2. Materiales porosos nanoestructurados	13
	I.3. Modificación de los materiales mesoporosos	35
	I.4. Aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos	49
	I.5. Referencias	59
II.	Hipótesis y objetivos	73
III.	Resultados y discusión	83
	III.1. Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches	87
	III.2. Solventless Mechanochemical Synthesis of Magnetic Functionalized Catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites	107
	III.3. Facile Mechanochemical Synthesis of Maghemite/Silica Nanocomposites: Advanced Materials for Aqueous Room Temperature Catalysis	131
IV.	Conclusiones	161
V.	Resumen	165
VI.	Indicios de Calidad	175
VII.	Aportaciones científicas	181
Anexo I:	Técnicas Experimentales	187
	AI.1. Porosimetría de Adsorción-Desorción de Nitrógeno	193
	AI.2. Técnicas de rayos X	197
	AI.3. Análisis Térmico Gravimétrico y Térmico Diferencial (ATG/ATD)	205
	AI.4. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis Elemental (SEM/EDX)	207
	AI.5. Técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM/HRTEM)	209
	AI.6. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	211
	AI.7. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) y de Reflectancia Total Atenuada (ATR)	215
	AI.8. Susceptibilidad Magnética	219

AI.9.	Actividad Catalítica Asistida por Microondas	221
AI.10.	Referencias	231
Anexo II.	Compendio de Publicaciones	233
A.II.1	Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches	235
A.II.2	Solventless Mechanochemical Synthesis of Magnetic Functionalized Catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites	253
A.II.3	Facile Mechanochemical Synthesis of Maghemite/Silica Nanocomposites: Advanced Materials for Aqueous Room Temperature Catalysis	261

I. INTRODUCCIÓN

Índice:

Preámbulo	5
I.1. Consideraciones generales	9
I.2. Materiales porosos nanoestructurados	13
I.2.1. Introducción	13
I.2.2. Materiales M41S	14
I.2.3. Sílices mesoporosas hexagonales (HMS)	17
I.2.4. Materiales SBA	20
I.2.5. Otros materiales mesoporosos	25
I.2.6. Materiales carbonosos	26
I.3. Modificación de los materiales mesoporosos	35
I.3.1. Síntesis directa en silicatos mesoporosos	35
I.3.2. Modificaciones mediante métodos post-síntesis en silicatos mesoporosos	37
I.3.3. Métodos de modificación de los materiales carbonosos mesoporosos	43
I.4. Aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos	49
I.4.1. Reacciones catalizadas por centros ácidos	49
I.4.2. Reacciones catalizadas en medio básico	51
I.4.3. Reacciones catalizadas por centros redox	55
I.4.4. Aplicaciones no catalíticas	57
I.5. Referencias	59

Preámbulo

Las cuestiones medioambientales tales como el cambio climático, la contaminación o las energías renovables ocupan hoy en día la portada de los medios informativos y están cobrando mucha importancia en nuestra vida cotidiana. A nivel científico, son numerosos los avances y las investigaciones que se están llevando a cabo en la actualidad en el campo de la Química, los cuales están permitiendo desarrollar materiales y aplicaciones que protegen el medio ambiente [1], además de conservar la calidad y estilo de vida que deseamos siguiendo los principios de la Química Sostenible [2].

El concienciamiento social y político sobre un futuro más sostenible, el uso de materiales para procesos más eficientes y benignos con el medioambiente, conjuntamente con el aumento de la demanda energética y la escasez de las reservas de petróleo para el futuro, han creado una importante necesidad de buscar tecnologías alternativas más benignas basadas, fundamentalmente, en materiales renovables, biomasa y biocombustibles.

La biomasa es, en este sentido, una fuente rica en compuestos que poseen múltiples funcionalidades. La principal ventaja de la utilización de la biomasa como

materia prima, en comparación al petróleo, está relacionada con la presencia de altos contenido en heteroátomos (O, N,...) en los compuestos presentes en la misma, lo que posibilita un sinnúmero de múltiples transformaciones a compuestos oxigenados y/o nitrogenados sin la necesidad de cambios significativos de entalpía en los sistemas, permitiendo por tanto un importante ahorro energético.

Asimismo, la biomasa posee en principio un ciclo cerrado en comparación con los combustibles fósiles, ya que la mayor parte de las emisiones generadas en su procesamiento vuelven a ser capturadas por las plantas en el proceso fotosintético (Figura I.1).

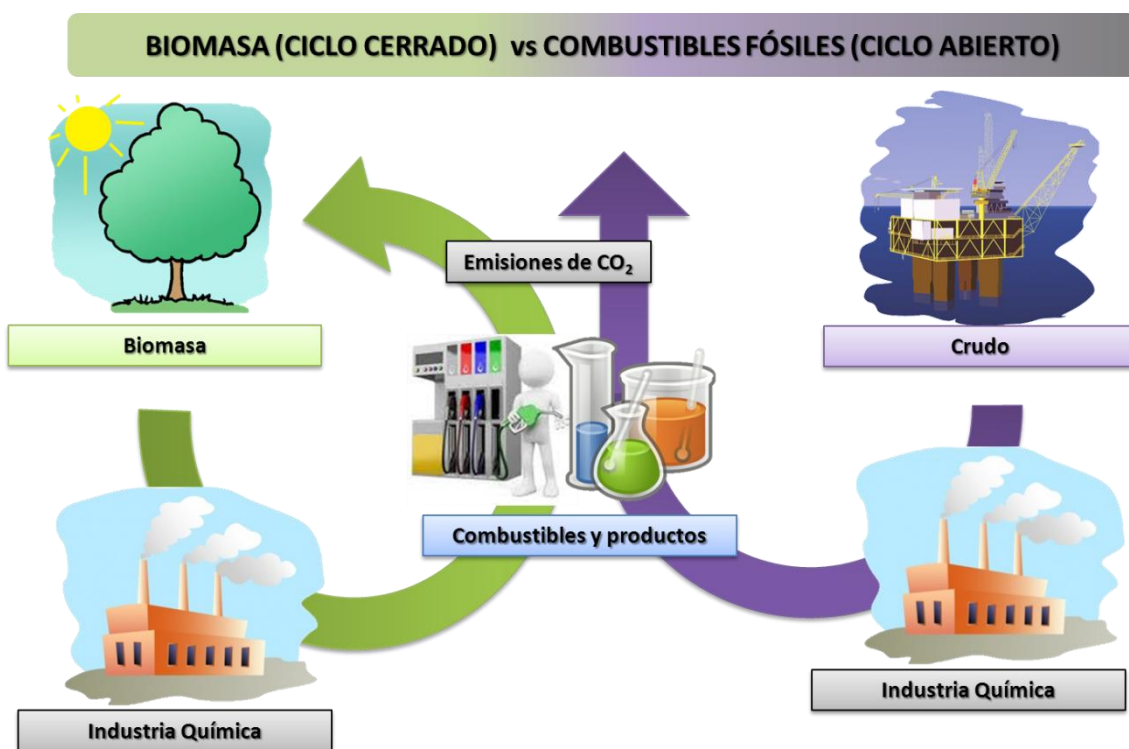


Figura I.1. Ciclo de vida de los combustibles fósiles comparado con el de la biomasa.

La producción de compuestos químicos y materiales a partir de la biomasa es otro de los desafíos de la química para el siglo XXI, con el objeto de desarrollar

procesos más eficientes y a la vez más benignos con el medio ambiente. Uno de estos desafíos es la producción de materiales para su uso en catálisis heterogénea [3].

La catálisis heterogénea, que tuvo un papel muy importante en el desarrollo económico de la Industria Química en la primera mitad del siglo XX, es un área de investigación de pujanza hoy en día, ya que permite la utilización de materiales más eficientes y procesos más selectivos en comparación con el uso de reactivos estequiométricos y catalizadores en fase homogénea que son difíciles de separar y necesitan de etapas adicionales para llevar a cabo tal separación.

Con el diseño de catalizadores heterogéneos, se buscan nuevos procesos y metodologías más eficientes y a la vez benignas con el medioambiente, así como la mejora de procesos químicos, tanto del punto de vista económico como desde el punto de vista de la actividad y selectividad de los catalizadores [4-6]. En este sentido, el empleo de nanopartículas metálicas soportadas ha atraído recientemente gran interés debido a su alta actividad y especificidad. Debido a su pequeño tamaño, estas nanopartículas presentan una gran tendencia a agregarse para estabilizarse. El empleo de materiales porosos entre los que se encuentran los materiales carbonosos, las zeolitas, los materiales mesoporosos, etc., ha supuesto una alternativa interesante para controlar la estabilización, dispersión homogénea y el tamaño de dichas nanopartículas. Entre estos, destacamos los materiales del tipo SBA-15 que presentan un elevado ordenamiento en forma de canales hexagonales monodimensionales grandes y uniformes, además de poseer paredes porosas gruesas que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables frente a otros materiales mesoporosos.

I.1. Consideraciones generales.

La Nanociencia y Nanotecnología se definen como la “síntesis, manipulación y visualización de nanomateriales, así como el estudio y la explotación de las diferencias entre el material másico y el nanomaterial, y la comprensión y utilización de las leyes interdisciplinarias que rigen la nanoescala”. Asimismo, un nanomaterial puede definirse como un material que posee una estructura en la que al menos una de sus fases tiene una o más de sus dimensiones en el rango de los nanómetros (1-100 nm) [7].

El empleo de estos nanomateriales en catálisis ha surgido como una alternativa interesante a los materiales convencionales ya que, debido a su pequeño tamaño, se incrementa el área superficial expuesta de la fase activa, aumentando así el contacto entre los reactivos y el catalizador, imitando el comportamiento de un catalizador homogéneo [8]. Una de las principales ventajas de estos nanomateriales, concretamente las nanopartículas metálicas, es la existencia de una serie de estados degenerados discretos de energía, en comparación con el estado convencional de la energía de los metales que, asimismo, aumentan conforme disminuye el tamaño de la nanopartícula (Figura I.2).

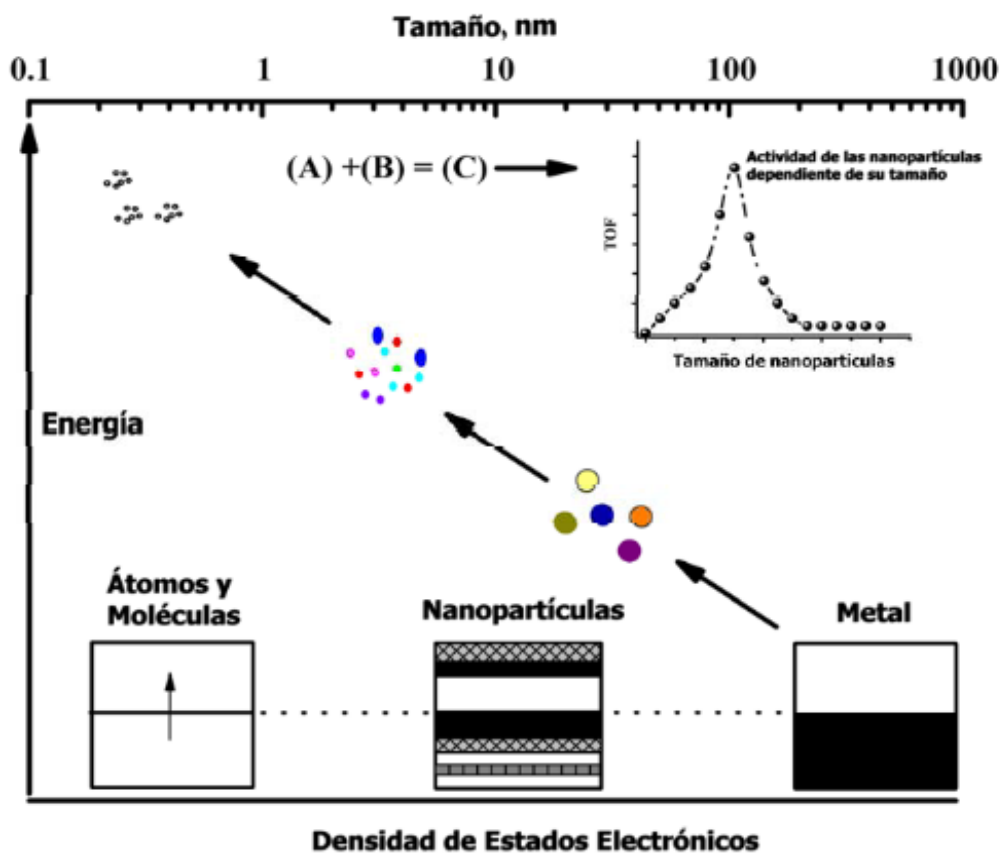


Figura I.2. Propiedades diferenciales de las nanopartículas metálicas con respecto a los metales [4].

Sin embargo, este pequeño tamaño y alta superficie les confiere una gran inestabilidad debido a sus elevadas energías superficiales, de tal forma que tienden a agregarse con objeto de estabilizarse. Se han descrito diversos métodos para estabilizar las nanopartículas, entre los que se incluyen la adición de ligandos orgánicos [6, 9] o de agentes de recubrimiento (“capping”) inorgánicos [6, 10], el uso de líquidos iónicos [11], así como coloides y polímeros solubles [6, 12, 13]. Este tipo de nanopartículas se denominan, generalmente, nanopartículas no-soportadas. Sin embargo, dichas nanopartículas tienden a agregarse y desactivarse en el medio de reacción (por ejemplo, en su aplicación catalítica). De todas las alternativas posibles, como se ha descrito anteriormente en la presente Memoria, el empleo de materiales porosos como soportes es una alternativa interesante para controlar la estabilización, la dispersión homogénea y

el tamaño de dichas nanopartículas. Este tipo de materiales se denominan nanopartículas soportadas.

El control de la escala nanométrica ha hecho que estos nanomateriales sean útiles en aplicaciones como sensores [14], biomedicina [15] y catálisis [16]. En lo que se refiere a aplicaciones catalíticas, estos nanocatalizadores se han mostrado activos en reacciones de oxidación, acomplamientos C-C, procesos de valorización de biomasa y preparación de biodiesel, entre otras aplicaciones [17].

Los “*nanocomposites*” representan una nueva clase de materiales avanzados que constituyen una parte fundamental de la Nanociencia y Nanotecnología, los cuales han experimentado avances significativos en la pasada década [18-21]. Uno de los mayores retos en la preparación de estos “*nanocomposites*” estriba en el diseño y síntesis de materiales funcionales en vistas a su aplicabilidad en catálisis, magnetismo, óptica y electrónica, así como en biomedicina debido a su diseño funcional biocompatible, de baja toxicidad y alta estabilidad [8, 22-24]. Con respecto al desarrollo de compuestos nanocatalíticos, los materiales magnéticos constituyen un avance significativo en la separación de los mismos en procesos catalíticos, debido a la posibilidad de recuperarlos del medio de reacción utilizando un imán. De esta forma, pueden ser fácilmente recuperados y reutilizados en la reacción a estudiar, minimizando las pérdidas de catalizador en procesos de filtrado, recuperación, etc. El diseño de compuestos nanocatalíticos funcionalizados con propiedades magnéticas constituye un avance importante en procesos de catálisis heterogénea.

En los trabajos de investigación que se incluyen en la presente Memoria de Tesis Doctoral se presentan procedimientos novedosos a la par que efectivos para la síntesis de nanopartículas metálicas soportadas, que destacan por su simplicidad y reproducibilidad. Los materiales así sintetizados han mostrado su utilidad en procesos de síntesis de compuestos químicos de alto valor añadido, siendo estos un buen ejemplo de la aplicabilidad de estos materiales a escala industrial.

I.2. Materiales porosos nanoestructurados.

I.2.1. Introducción.

Durante décadas los materiales microporosos, que abarcan desde la sílice amorfa y los geles inorgánicos hasta materiales cristalinos como las zeolitas, aluminofosfatos, galofosfatos, y otros materiales relacionados, se han empleado como catalizadores en una gran variedad de procesos destacando los relacionados con el refinado del petróleo y la industria petroquímica.

Entre los materiales microporosos, los miembros más conocidos son las zeolitas. Éstas son aluminosilicatos cuya estructura consiste en un ordenamiento tridimensional de tetraedros MO_4 (siendo $M = Al$ o Si), que se unen compartiendo átomos de oxígeno hasta formar una red tridimensional. Estos materiales presentan una distribución de tamaño de poro estrecha y uniforme debido a su sistema poroso definido cristalográficamente. Especialmente, las zeolitas han atraído la atención como catalizadores ácidos, pero también como catalizadores básicos y redox. La mayoría de las reacciones con selectividad conformada utilizadas en la industria hacen uso de

catalizadores zeolíticos. El tamaño del microporo es lo suficientemente grande para llevar a cabo reacciones con un gran número de moléculas pequeñas de interés tecnológico, ya que el diámetro cinético de éstas, es menor que el de los poros del catalizador. Así, pueden difundirse, adsorberse y transformarse catalíticamente en su interior. Sin embargo, presentan limitaciones severas cuando en la reacción están implicadas moléculas de reactivos y/o productos de elevado peso molecular. En particular, en reacciones en fase líquida, frecuentes en la síntesis de productos de alto valor añadido (“Fine Chemicals”), las limitaciones difusionales son muy importantes en estos sólidos microporosos [5].

El descubrimiento de materiales con tamaños de poro grande y bien definido y elevadas áreas superficiales ha abierto nuevas posibilidades. Así, estos materiales mesoporosos presentan aplicaciones en catálisis y adsorción, encontrando aplicaciones tanto en Química Fina como en Química Farmacéutica [25].

A continuación, se describirán las rutas sintéticas y las características principales de los materiales mesoporosos más importantes descritos hasta la actualidad, algunos de ellos empleados en las investigaciones que constituyen la presente Memoria de Tesis Doctoral.

I.2.2. Materiales M41S.

La primera síntesis de un material mesoporoso se describió, bajo patente, en 1969. Sin embargo, debido a su pobre caracterización, las propiedades más destacadas de estos materiales no fueron reconocidas [26, 27]. En 1992, investigadores de la corporación “Mobil Oil R&D” publicaron la síntesis de un grupo de materiales mesoporosos similares, denominados como M41S, sintetizados con surfactantes del tipo alquiltrimetilamonio, abriendo un nuevo campo de investigación en el área de los materiales porosos [28, 29].

La familia de tamices moleculares mesoporosos M41S se ha sintetizado, en términos generales, a partir de la combinación de las cantidades apropiadas de una fuente de silicio [tetraetilortosilicato (TEOS), sílice fumante o silicato sódico], un haluro de alquiltrimetilamonio como surfactante, una base [hidróxido sódico o hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH)] y agua. La síntesis de los aluminosilicatos

mesoporosos conlleva la adición de una fuente de aluminio a la mezcla de reacción. Ésta se envejece a temperaturas elevadas (≥ 100 °C) durante períodos de tiempo de 24 a 144 horas (proceso hidrotérmico), dando lugar a la formación de un material con estructura mesoporosa y constituido por una mezcla orgánica-inorgánica. Una vez filtrado, lavado y secado en aire, el sólido obtenido se calcina, en corriente de un gas (N_2 , O_2 , aire, etc.), a 500 °C, aproximadamente, para eliminar el surfactante [30].

La familia M41S está constituida por los materiales MCM-41, MCM-48 y MCM-50, con estructuras caracterizadas por sus respectivos diagramas de difracción de rayos-X [31] (Figura I.3). La fase más estable y común a bajas concentraciones de surfactante es la forma hexagonal (MCM-41). La fase cúbica (MCM-48) cuya estructura es más compleja, consta de dos sistemas de canales tridimensionales que se acomodan uno con otro conformando una simetría cúbica. Por último, elevadas concentraciones de surfactante favorecen la formación de la fase laminar (MCM-50) en la que se da un apilamiento de mesoporos que colapsan tras eliminar el surfactante por calcinación.

El mecanismo propuesto por los investigadores de “Mobil Oil R&D” implica la formación de un *crystal líquido* que actúa como agente director de la estructura, y está basado en la similitud entre los ordenamientos de surfactantes en las distintas fases alotrópicas. Las características comunes son la dependencia de la estructura mesoporosa respecto a la longitud de la cadena hidrocarbonada [32], la influencia de la variación de la concentración de surfactante, y el efecto de la adición de compuestos orgánicos para aumentar el volumen de las micelas. Para los materiales con estructura MCM-41 (con mesoporos hexagonales), los científicos de la “Mobil Oil R&D” propusieron dos mecanismos que se muestran en la Figura I.4:

- a) Los precursores del aluminosilicato ocupan el espacio entre las fases líquido-cristalinas de estructura hexagonal existentes, y se depositan sobre las micelas cilíndricas alargadas de ésta. Por tanto, los ordenamientos supramoleculares micelares del surfactante se comportan como una plantilla en la formación de la red inorgánica.
- b) La presencia de los precursores inorgánicos condiciona, de alguna forma, el ordenamiento del surfactante en una disposición hexagonal.

Los componentes inorgánicos utilizados, en medio básico, están cargados negativamente e interaccionan preferentemente con los cationes amonio del surfactante (cargados positivamente) y condensan formando un sólido de estructura continua. Así, podría considerarse la estructura mesoporosa resultante como ordenamientos hexagonales de micelas (cilíndricas alargadas) de surfactantes recubiertas por una matriz de sílice. La eliminación del surfactante genera la estructura mesoporosa MCM-41. El modelo de *crystal líquido* (Figura I.4.a) no es posible ya que las concentraciones empleadas están muy por debajo de la concentración micelar crítica, necesaria para su formación [33].

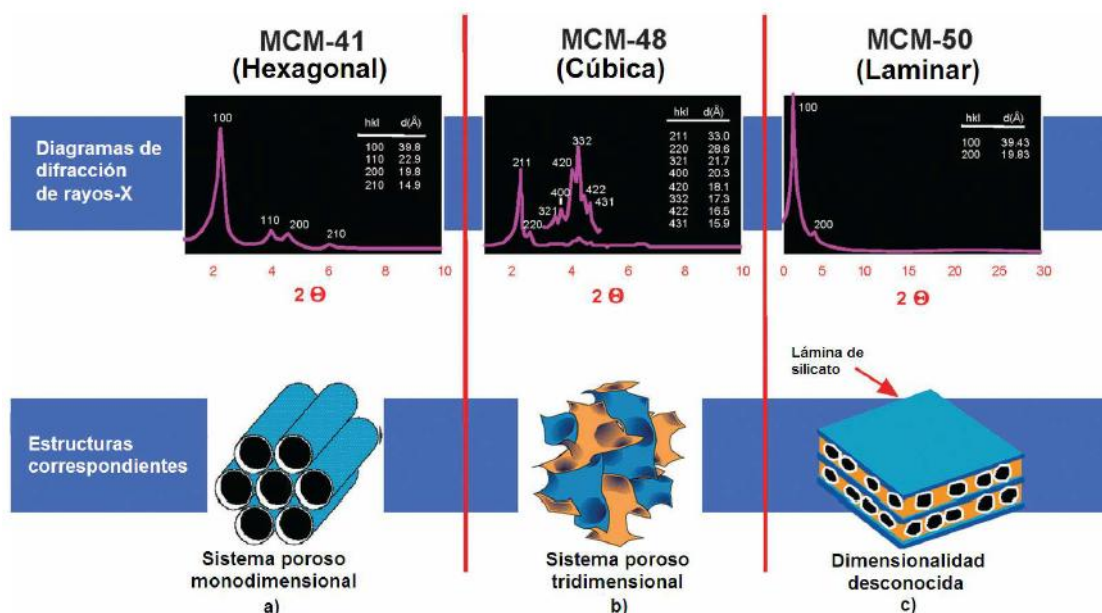


Figura I.3. Representación esquemática de las diferentes estructuras de la familia M41S: a) hexagonal 2D (MCM-41), b) cúbica (MCM-48) y c) laminar (MCM-50) [28].

No todos los detalles sobre la formación de la estructura de los materiales MCM-41 han sido elucidados. Así, se han propuesto diversos mecanismos que comparten una idea general: las especies silicato promueven la formación de la fase cristal líquido por debajo de la concentración micelar crítica [34-37].

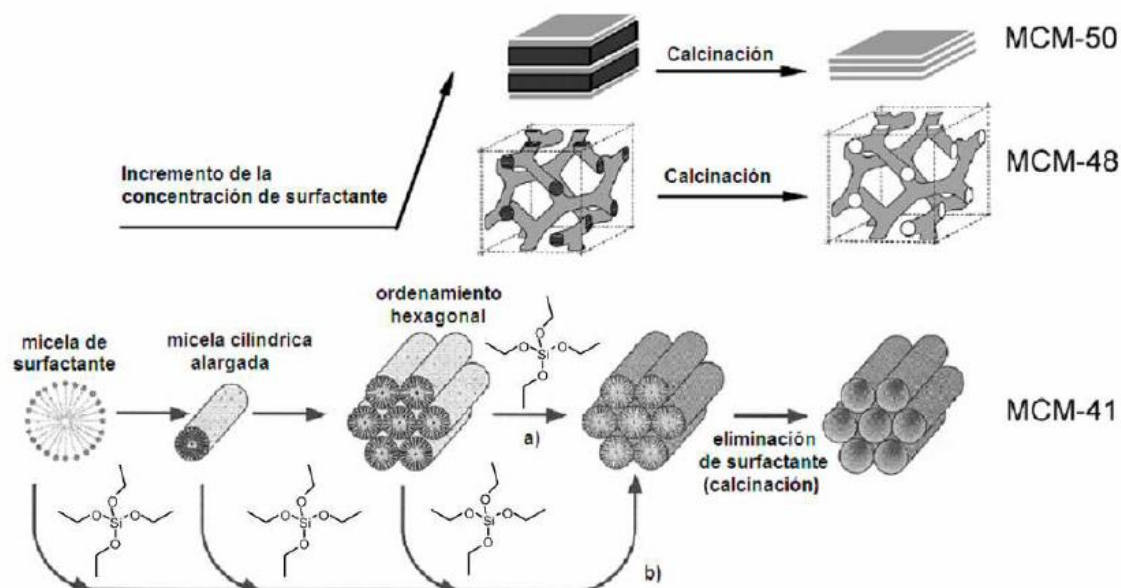


Figura I.4. Materiales mesoporosos M41S. Mecanismos de formación propuestos inicialmente (parte inferior): a) modelo del *cristal líquido*, y b) mecanismo del *cristal líquido cooperativo* [28].

Los materiales síliceos mesoporosos M41S presentan características que hacen de ellos materiales idóneos para aplicaciones en catálisis que requieren de dichas características tales como un estrecho intervalo de poro (que puede ajustarse las condiciones de síntesis entre los 15-100 Å), elevadas áreas superficiales y volúmenes de poro, así como una elevada estabilidad térmica.

I.2.3. Sílices mesoporosas hexagonales (HMS).

Tanev y Pinnavaia [38] sintetizaron materiales mesoporosos basándose en el autoensamblaje de surfactantes neutros (mecanismos del tipo S^{0-0}), como aminas primarias, para la síntesis de sílices mesoporosas hexagonales (HMS). En una síntesis típica, el gel de síntesis ($\text{SiO}_2:0,27 \text{ DDA}:9,09 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}:29,6 \text{ H}_2\text{O}$) se prepara añadiendo el tetraetilortosilicato a una disolución de dodecilamina (DDA) en etanol y agua

desionizada. El gel se deja a temperatura ambiente durante 18 h. Este proceso de síntesis permite una recuperación fácil y eficiente del agente director de la estructura mediante una simple extracción con disolvente. El tamaño de poro de los materiales HMS, preparados con dodecilamina, es ligeramente superior al de los materiales MCM-41 [38, 39].

El sistema de poros de estos materiales presenta una estructura tipo “gusano”, en lugar de los canales hexagonales altamente ordenados característicos en los materiales MCM-41 [39, 40]. No obstante, los materiales HMS presentan áreas superficiales y volúmenes de poro similares a los mostrados por los materiales M41S y una distribución de tamaño de poro uniforme. Sin embargo, su mayor grado de condensación da lugar a paredes de mesoporo más gruesas y, por consiguiente, a una mayor estabilidad térmica. Asimismo, los mesoporos de los materiales HMS son más cortos, permitiendo una difusión más rápida de los reactantes.

Además, Tanev y Pinnavaia [38] han puesto de manifiesto que los silicatos mesoporosos pueden prepararse mediante interacciones débiles (puentes de hidrógeno) entre una alquilamina (S^0) y el tetraetilortosilicato (TEOS, I^0). Para estos autores, la hidrólisis del TEOS en una disolución acuosa de dodecilamina da lugar a un precursor inorgánico neutro $[Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x]$ que, posteriormente, se une a través de puentes de hidrógeno al grupo amino del surfactante. Esto provoca la formación de micelas cilíndricas alargadas. La hidrólisis y condensación de los grupos silanoles producen un empaquetamiento hexagonal de corta distancia (Figura I.5).

Los diagramas de difracción de rayos-X de los materiales HMS (Figura I.6) muestran picos de difracción a ángulos bajos con un pequeño hombro a valores de 2θ próximos a 5° .

I.2.4. Materiales SBA.

A través de una ruta ácida se han sintetizado los materiales [41]: SBA-1, grupo cúbico (grupo espacial $Pm3n$) [43-45]; SBA-3 (grupo espacial $p6m$) [45], es la estructura análoga a la MCM-41; y SBA-15 (grupo espacial $p6mm$) [45], de estructura hexagonal plana.

Concretamente, Stucky y col. [46-48] introdujeron una nueva ruta sintética empleando copolímeros anfifílicos de dos y/o tres bloques como agentes orgánicos directores de la estructura, especialmente los copolímeros tribloque consistentes en óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno, $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$, de nombre comercial Pluronic, que poseen la habilidad de formar cristales líquidos. Entre estos materiales destaca la estructura hexagonal en dos dimensiones denominada SBA-15 [49], posee un elevado ordenamiento de grandes canales mesoporosos uniformes (de hasta 500 Å) con paredes mesoporosas (típicamente entre 30 y 90 Å) que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables respecto a los materiales M41S y HMS. Una de las ventajas de estas paredes gruesas estriba en la posibilidad de incorporar núcleos estables de cristales del óxido metálico constituyente en las mismas.

La síntesis de los silicatos con estructura del tipo SBA-15 se lleva a cabo en medio ácido ($pH \cong 1$) empleando como agente director de la estructura los copolímeros tribloque citados anteriormente (Pluronic). El tamaño de poro y el grosor de las paredes del silicato pueden ajustarse variando la temperatura de síntesis en un intervalo que oscila desde 35 hasta 140 °C durante un tiempo de 11 a 72 h. El agente director de la estructura se puede recuperar mediante extracción con disolventes o bien eliminar mediante calcinación [46].

Además, la SBA-15 presenta microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria. La presencia de dichos microporos es debida a la hidrofilia de las cadenas de grupos EO que quedan atrapadas en las paredes silíceas durante el proceso de condensación de las especies de silicio, y que tras su eliminación en el proceso de calcinación generan una microporosidad adicional. Su existencia se ha demostrado en varios trabajos, bien a partir de evidencias indirectas o directas [50, 51], e incluso se ha conseguido controlar la formación consecutiva primero de los mesoporos y posteriormente de los microporos con el posible objetivo de funcionalizarlos independientemente [52]. Como resultado de esta doble porosidad, los

canales no presentan una superficie uniforme, sino más bien una superficie de textura irregular, tal y como se muestra en la Figura I.7.

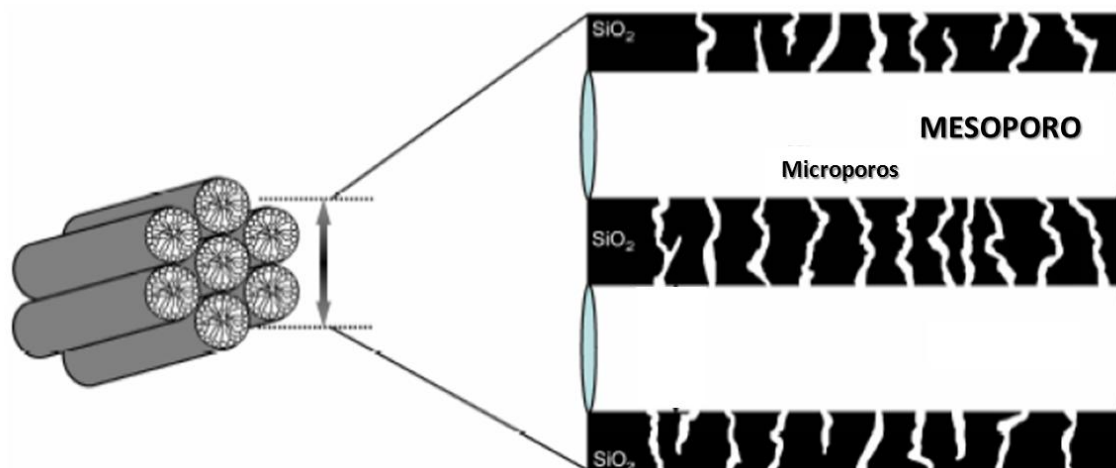


Figura I.7. Representación esquemática de los canales meso- y microporosos presentes en un silicato con estructura del tipo SBA-15 [53].

Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies de copolímero bloque y la estructura silícea formada (las cuales sí se producen cuando se emplean surfactantes iónicos), es relativamente sencillo extraer dicho surfactante con un simple proceso de lavado con etanol a reflujo. Además, es posible y relativamente fácil recuperar dicho surfactante de la mezcla, con lo que puede ser reutilizado en nuevas síntesis; o bien puede ser eliminado por diferentes procedimientos de calcinación controlada o de extracción con disolventes e incluso con fluidos supercríticos [54].

A diferencia del material MCM-41, la estructura SBA-15 se sintetiza en medio ácido en presencia de surfactantes no iónicos tipo Pluronic 123 (mecanismo de síntesis $N^0H^+X^-$). En la Figura I.8, se esquematizan las etapas en la síntesis del material SBA-15. En primer lugar, se produce la organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de las diferentes capas de

silicatos alrededor de la interfase de la micela. Seguidamente se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los rodillos, dando lugar a la formación de una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal.

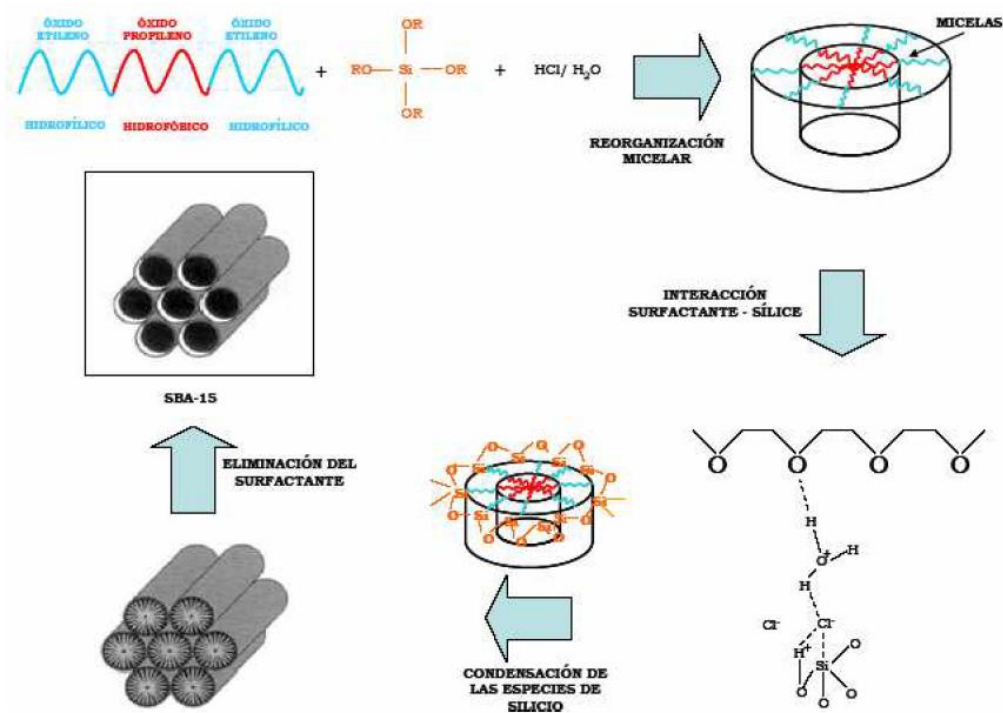


Figura I.8. Esquema del mecanismo de síntesis de un silicato mesoporoso SBA-15 [53].

Los diagramas de difracción de rayos X propios de los materiales SBA-15 muestran cuatro picos: un pico muy intenso a un valor de 2θ bajo (línea de difracción d_{100}) y tres picos, más débiles, a ángulos mayores (líneas de difracción d_{110} , d_{200} y d_{210} , Figura I.9).

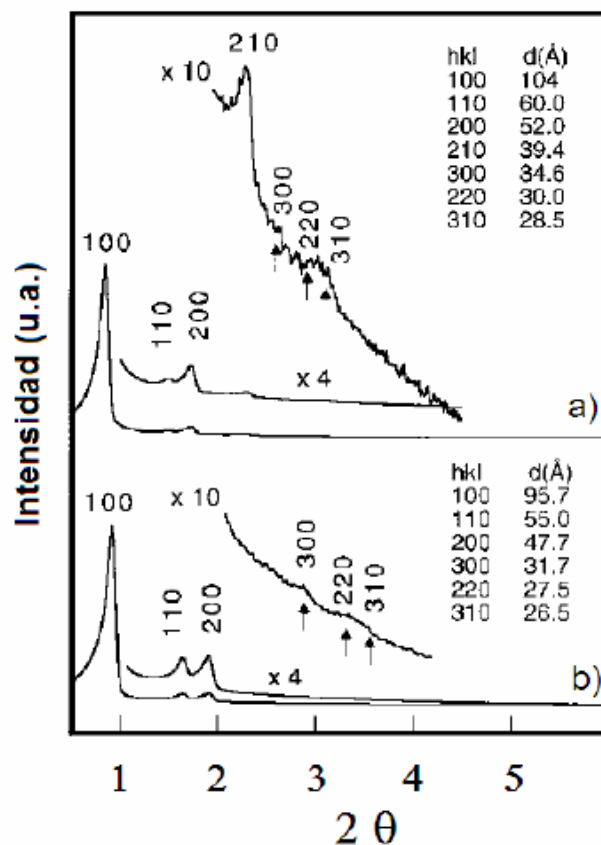


Figura I.9. Diagrama de difracción de rayos X del silicato SBA-15 antes a) y después de calcinar b) [46].

Los avances en la síntesis de los materiales mesoporosos descritos anteriormente (materiales M41S, HMS y SBA) han conducido a una rápida expansión de las rutas y procedimientos de síntesis adaptándose, en cada caso, el precursor de silicio, el pH y la temperatura de síntesis, así como sales y otros aditivos adicionados. En la Tabla I.1 se incluyen las principales familias de materiales y estrategias de síntesis de silicatos mesoporosos.

Tabla I.1. Resumen de las rutas y condiciones de síntesis de los silicatos mesoporosos (45).

Ruta de síntesis	Material	Surfactante, pH, T	Grupo espacial	Intervalo de poro (nm)	Ref.
S ⁺ I ⁻	MCM-41	CTMA ⁺ , básico, 100 °C	<i>p6mm</i>	1,5-4 hasta 10	[29, 30]
S ⁺ XI ⁺	SBA-3	CTMA ⁺ , ácido, 25 °C	<i>p6mm</i>	1,8-3,3	[47, 48]
S ⁰ I ⁰	HSM	Amina primaria neutra. Neutro	<i>p6mm</i>	-	[39]
N ⁰ I ⁰	MSU-X	No-iónico PEO, neutro, 25 °C	Tipo gusano	2-5,8	[55]
LCT	-	No-iónico PEO (alta concentración), pH = 2, 45 °C	-	3	[56]
S ⁰ I ⁰ /N ⁰ I ⁰	SBA-15	P123 (<i>Pluronic</i>), ácido, 35 °C + 60-110 °C	<i>p6mm</i>	4-12 hasta 30 (trimetilbenceno)	[45]
-	-	TritonX-1500 pH 3-10.5 (4 °C), 25-40 °C.	desordenado	pH 5-8: 1.5-2.5 pH >8: 4-5	[57]
N ⁰ I ⁰	MSU-H	(<i>Pluronic</i>), neutro, 35 °C + 60-110 °C	<i>p6mm</i>	7,6-11,9	[58, 59]
N ⁰ I ⁰	MSU-X	Tergitol, Tween, pH 2-4 (ajuste de pH)	Tipo gusano- 3D	2-5	[60]
-	-	P123, ácido-neutro, 40 °C, 100 °C.	Desordenado	9-50	[61]
-	~MCM-41	CTMA ⁺ , neutro, 25 °C	<i>p6mm</i>	<3	[62]
-	COK-12	P123 pH 5-6,5, 25 °C	<i>p6m</i>	4,5-6,5 hasta 12 tras calentar	[63]

I.2.5. Otros materiales mesoporosos.

La sustitución de la sílice por otro óxido metálico, empleando surfactantes como agentes directores de la estructura, propuesto por los investigadores de la Mobil [30], permitiría la síntesis de nuevos óxidos de metales de transición con estructura mesoporosa. Estos óxidos metálicos porosos serían de especial interés como materiales electromagnéticos, fotoelectrónicos o catalíticos, ya que su estructura podría contener átomos de metales de transición en varios estados de oxidación. El problema principal al que se han enfrentado ha sido la eliminación del agente orgánico conformante de la estructura sin colapsar la estructura porosa.

En este sentido, se han preparado alúminas mesoporosas, con estructura hexagonal, utilizando como surfactante el sulfato de dodecilo [64] u óxidos de polietileno [65]. El sulfato de dodecilo permite, asimismo, la preparación de boratos de aluminio con estructura hexagonal, cúbica o laminar [66].

En cuanto a la síntesis de óxidos de circonio mesoporosos, las metodologías utilizadas han sido muy variadas. Así, Knowles y Hudson [67] han obtenido óxido de circonio mesoporoso a partir de un óxido de circonio hidratado e intercambiado (90 °C, 90 h) con surfactantes del tipo alquiltrimetilamonio mientras que, Ulagappan y col. [68], utilizan aminas primarias en medio ácido como agentes conformantes de la estructura. En este caso, la modificación de la longitud de la cadena de la amina permite obtener la forma hexagonal o laminar. Por otra parte, la utilización conjunta del sulfato de circonio y de surfactantes de alquiltrimetilamonio (C₁₆- C₂₀) permite la preparación de óxidos de circonio mesoporosos con una estructura de poro muy regular [69]. La utilización de fosfatos o sulfatos de alquilo como surfactantes permite la obtención de óxidos de circonio con áreas superficiales elevadas (100-400 m² g⁻¹), volúmenes de poro en el intervalo de 0,54-0,58 cm³ g⁻¹ y tamaños de poro entorno a los 10-100 Å [70]. Finalmente, cuando se utiliza un surfactante bifuncional, como la cocamidopropil-betaína, el óxido de circonio pierde la estructura mesoporosa después de la calcinación [71].

Otros materiales sintetizados han sido: óxidos de titanio [72, 73], óxidos de vanadio [74], óxidos de vanadio-fósforo [75, 76], óxidos de manganeso [77], óxido de

estaño [72], sulfuro de estaño [78] y óxidos de wolframio, de plomo y de hierro [79], aunque, en estos tres casos, la estructura colapsa tras la eliminación del surfactante.

I.2.6. Materiales carbonosos.

Los materiales carbonosos porosos resultan indispensables en gran cantidad de aplicaciones científicas actualmente. Son utilizados principalmente como (Figura I.10): electrodos de batería, almacenamiento de energía, en procesos de separación cromatográfica, como catalizadores, en procesos de purificación de agua y aire, entre otros [80, 81].

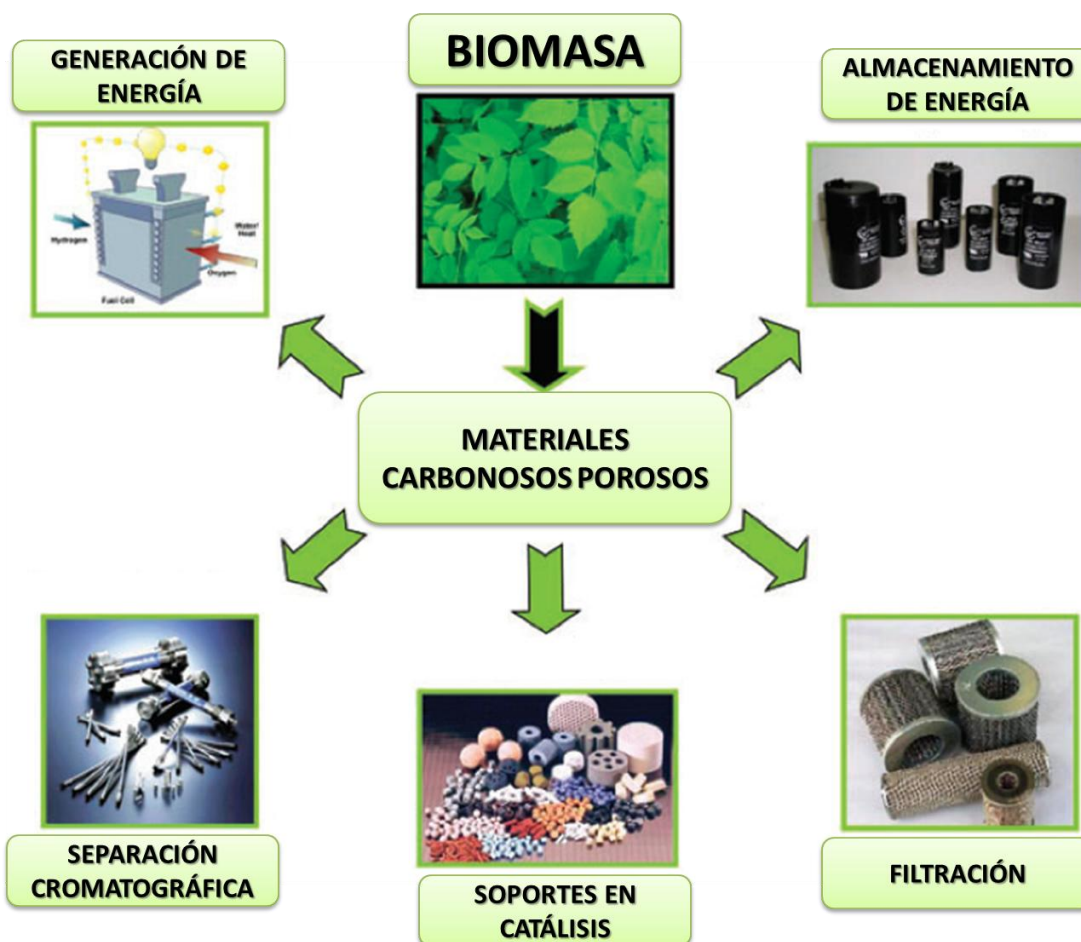


Figura I.10. Aplicaciones potenciales de los materiales carbonosos derivados de Biomasa [3].

El amplio rango de aplicaciones de los materiales carbonosos es atribuido a sus notables propiedades físico-químicas, entre las que destacan la hidrofobicidad de su superficie, una gran resistencia a la corrosión, buena estabilidad térmica, presentando estructura generalmente microporosa, altas áreas superficiales, con un gran volumen de poro, además de estabilidad mecánica, todo ello acompañado de una fácil manipulación y bajo coste de síntesis [82, 83]. Los materiales porosos carbonosos presentan una amplia distribución de tamaño de poro. En el caso de los carbones microporosos con estructura irregular, el método de síntesis más representativo de los mismos es mediante pirólisis de diferentes precursores orgánicos [84-86]. En el caso de materiales microporosos de estructura regular, son principalmente sintetizados utilizando zeolitas como plantilla [87, 88], obteniendo como resultado materiales de alta área superficial, con estructura regular similar a la zeolita utilizada. La síntesis de estos carbones queda esquematizada en la Figura I.11. Así, por ejemplo, Kyotani y col. [89, 90] sintetizaron carbones microporosos altamente ordenados.

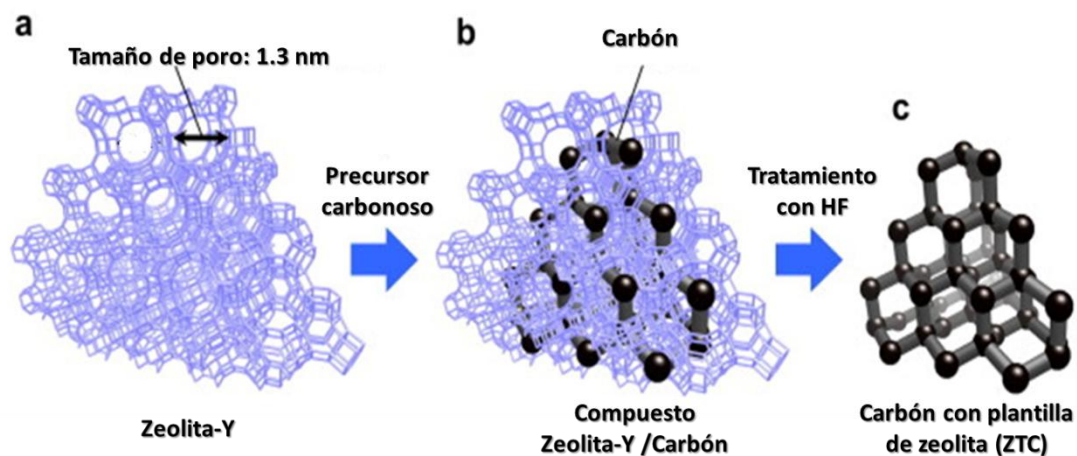


Figura I.11. Esquema de síntesis de Carbón mediante el uso de Zeolita-Y como plantilla[91].

Para la síntesis de materiales carbonosos macroporosos son necesarias diferentes plantillas, tales como cristales de sílice coloidal, microesferas poliméricas u óxido de aluminio anódico, entre otras [92, 93]. Sin embargo, para la mayoría de las aplicaciones de estos materiales, la presencia de mesoporos resulta preferible a la de microporos o macroporos.

En el caso de la obtención de materiales mesoporosos de estructura irregular se han sintetizado usando diferentes métodos, entre los que podemos destacar la activación catalítica mediante el uso de especies metálicas [94], carbonización de mezclas poliméricas [95], o bien, carbonización de aerogeles orgánicos [96]. En el caso de la síntesis de materiales carbonosos mesoestructurados ordenados pueden ser sintetizados a través de la estrategia denominada síntesis de replicación (o nanomoldeado), la cual es un método de preparación por duplicado inverso de nanoestructuras a otros materiales. Los carbones mesoestructurados (CMK-X) fueron descritos por primera vez por Ryoo y col. [97-101], utilizando sacarosa como fuente de carbono y agentes directores de la estructura tales como silicatos mesoporosos MCM-48, SBA-1 y SBA-15. Independientemente, Hyeon y col. [102-104] describieron una aproximación similar para la síntesis de carbones mesoestructurados bien ordenados denominados SNU-X.

Otra estrategia de preparación materiales carbonosos porosos descrita recientemente, es la denominada síntesis directa, la cual se lleva a cabo a través del autoensamblaje de los precursores carbonáceos junto con el copolímero bloque determinado, tal y como ha sido descrito en la bibliografía [105-107]. Entre los primeros carbones mesoestructurados térmicamente estables sintetizados mediante síntesis directa encontramos los descritos por Dai y col. [108], usando poliestireno polibloque(4-vinilpiridina) (PS-P4VP) como agente director de la estructura y monómeros de resorcinol como precursores carbonáceos. Posteriormente, Nishiyama y col. [109], describieron los materiales COU-1, que presentaban mesoestructura laminar con poros de geometría hexagonal ($p6mm$), sintetizados mediante carbonización directa de nanocompuestos orgánicos (resorcinol/formaldehído/trietil ortoacetato) y pluronic PEO-PPO-PEO como surfactante [109]. Una de las mayores aportaciones a la síntesis de carbones mesoestructurados fue realizada por Zhao y col. [110], mediante la preparación de materiales denominados FDU-15 y FDU-16 mediante el método de autoensamblaje por evaporación del disolvente (EISA, “*Evaporation Induced Self-Assembly*”), ilustrado en la Figura I.12, utilizando pluronic/F127 como surfactante y

precursores carbonosos de bajo peso molecular (fenol, resorcinol, formaldehído) en una solución generalmente de etanol [111-113]. Con este método, pueden ser preparados materiales carbonosos de diferentes estructuras, tales como hexagonal bidimensional ($p6mm$) [114-116], bicontinua tridimensional ($Im3d$) [111, 117], o cúbica centrada en el cuerpo ($Im3m$) [118], entre otras.

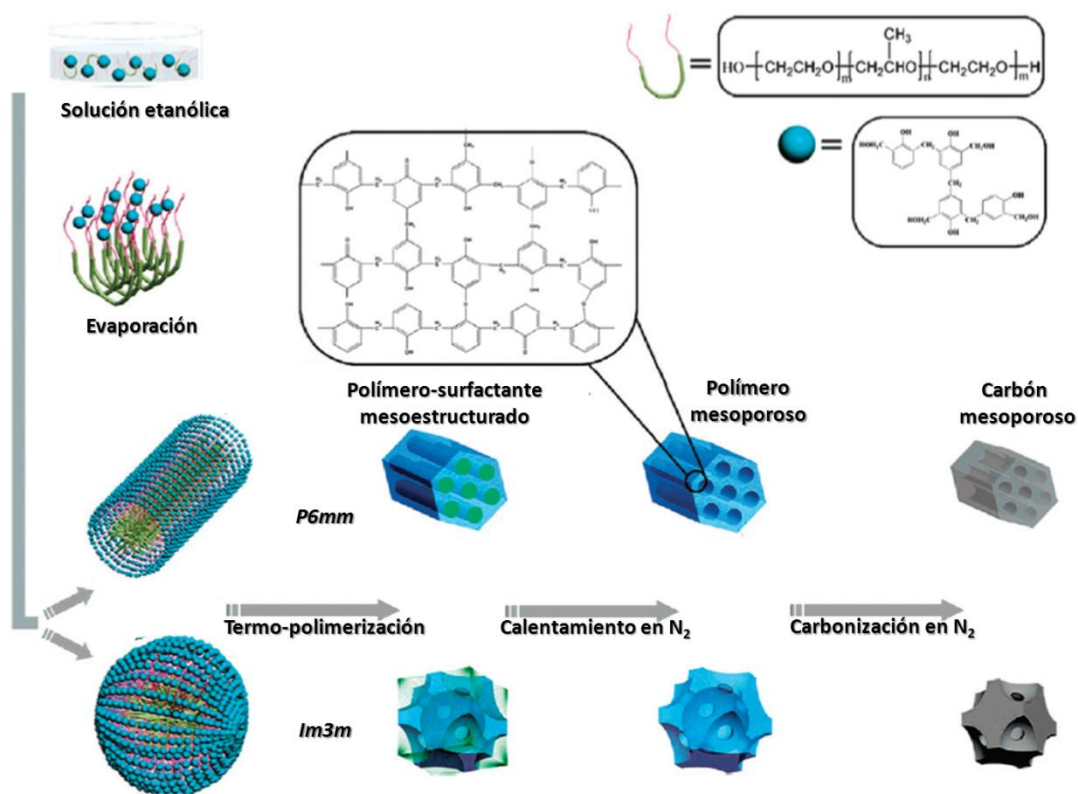


Figura I.12. Representación esquemática de síntesis de materiales carbonosos mesoestructurados mediante el método de autoensamblaje por evaporación del disolvente (EISA) [110].

Por otro lado, la formación de materiales carbonosos porosos mediante el uso de polisacáridos obtenidos a partir de la biomasa ha sido descrita por Budarin y col. [119]. Estos materiales, denominados Starbon[®], son sintetizados a partir de polisacáridos, inicialmente el almidón, el cual es sometido a una serie de procesos para la formación

de un gel poroso, seguido de secado y posterior carbonización en atmósfera controlada de nitrógeno, para finalmente obtener el material carbonoso mesoporoso. El uso de otros polisacáridos (como el ácido algínico) para la síntesis de estos materiales está siendo actualmente investigado [120]. La ausencia de agentes directores de la estructura para la síntesis de estos materiales reduce su complejidad, así como la posibilidad de prepararlos a determinadas temperaturas en el intervalo de 200-1000 °C, facilitando su posterior funcionalización [121, 122].

De entre las características principales de estos materiales, cabe destacar unas elevadas áreas superficiales ($100\text{-}200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) y volúmenes de poro, así como tamaños de poro entre 2 y 8 nm. Por otra parte, la posibilidad de llevar a cabo su síntesis sin el uso de agentes directores de la estructura, permite un control apropiado de los grupos funcionales sobre la superficie de los materiales, desde estructuras similares a las del almidón de partida (hidrófilas) con una predominancia de grupos hidroxilo, hasta materiales con anillos aromáticos policondensados (hidrófobos) similares a las del grafito. Entre esos dos extremos, el control de la temperatura de síntesis permite una variabilidad estructural superficial de grupos hidroxilo, dobles enlaces, grupos carbonilo, anillos anhidros, etc. En la figura I.13 se ilustra el proceso de obtención de los materiales Starbon[®].

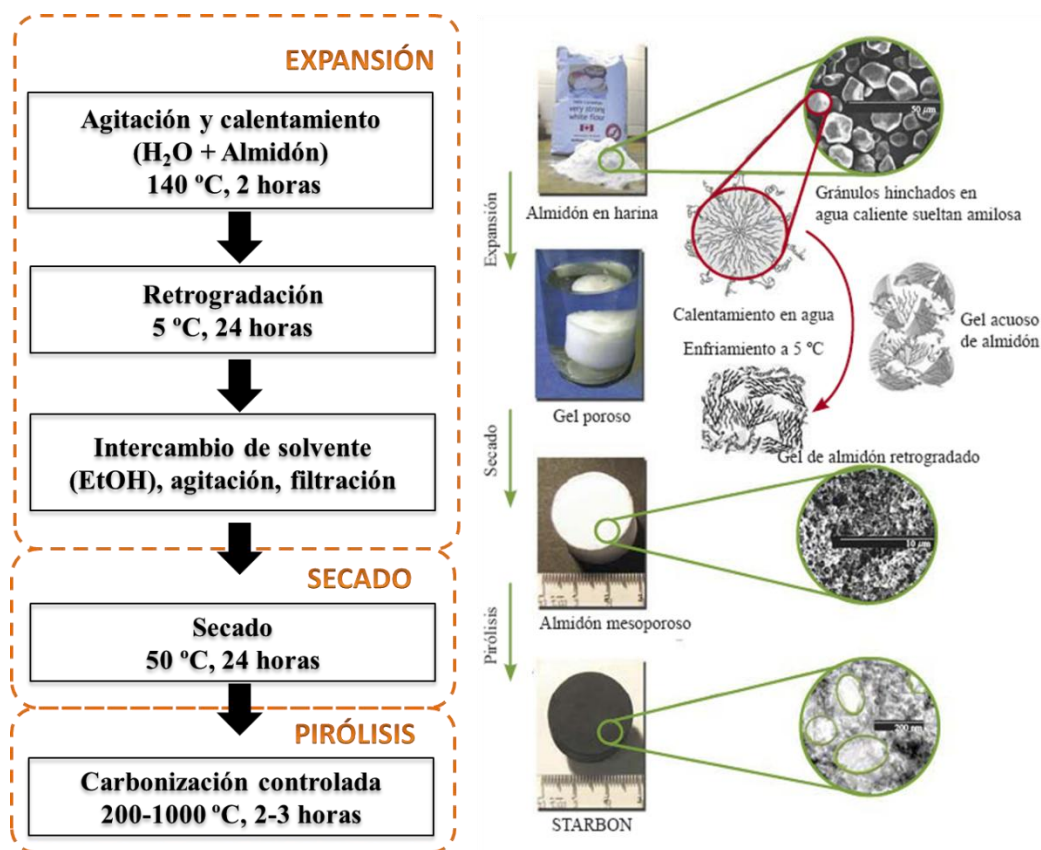


Figura I.13. Representación de las principales etapas en la producción de materiales Starbon®.

En la transición del almidón mesoporoso hasta Starbon® se ha determinado que existen tres cambios químicos principales (Figura I.14). En la primera etapa ($150\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$) la estructura del almidón de partida sufre la deshidratación y pérdida de funcionalidades CH_2OH , que se completa en la segunda etapa ($200\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$) mediante la formación de grupos carbonilo conjugados con dobles enlaces, así como numerosos anillos aromáticos. Finalmente, la tercera etapa son completamente transformados a sistemas aromáticos a temperaturas superiores de $300\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$ [119].

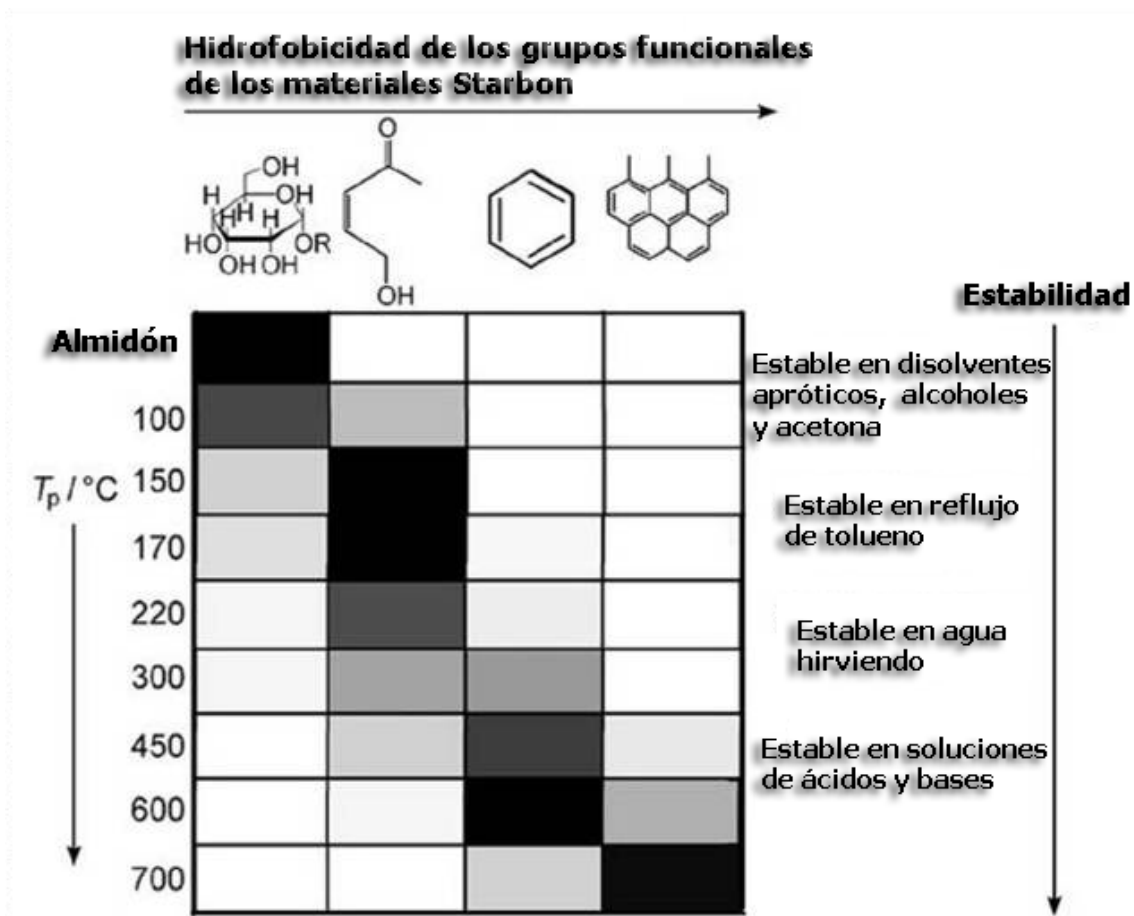


Figura I.14. Distribución de los distintos grupos funcionales para materiales Starbon® preparados a diferentes temperaturas [119].

Atendiendo a los diferentes métodos mencionados anteriormente en la presente Memoria, a modo de resumen, la Figura I.15 ilustra esquemáticamente los principales pasos a seguir para la síntesis de los materiales carbonosos mesoporosos.

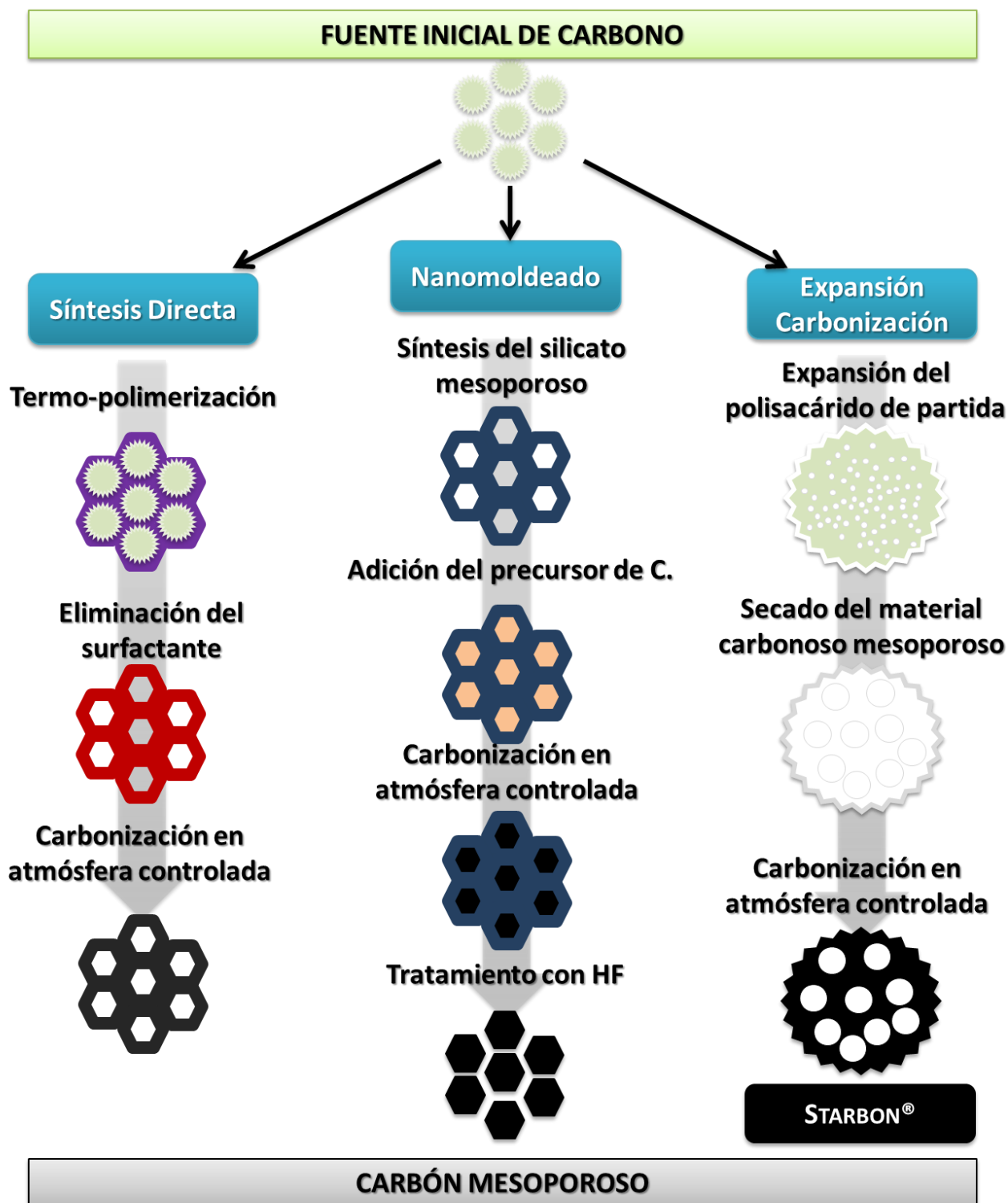


Figura I.15. Representación esquemática de los distintos métodos de preparación de materiales carbonosos.

I.3. Modificación de los materiales mesoporosos.

La mayoría de los materiales mesoporosos descritos anteriormente carecen de actividad catalítica por sí mismos. Por tanto, es necesario modificar su estructura mediante la introducción de heteroátomos y/o la incorporación de diferentes funcionalidades en su superficie para obtener materiales catalíticamente activos. La incorporación de éstos en las paredes de los materiales mesoporosos se pueden llevar a cabo siguiendo distintas metodologías, bien por **síntesis directa** (en la etapa de síntesis del sólido precursor mesofásico) o mediante procedimientos **post-síntesis**.

I.3.1. Síntesis directa en silicatos mesoporosos.

Los procedimientos empleados hasta la fecha para la incorporación mediante síntesis directa de metales y moléculas en silicatos mesoporosos descritos en bibliografía han sido muy variados [25, 123] (Figura I.16). En general, en esta metodología, las funcionalidades químicas se incorporan en las paredes del silicato, y no en su superficie, usando las interacciones deseadas durante la formación *in situ* de los materiales funcionalizados. De esta manera, se limita la lixiviación y/o la

acumulación de los grupos funcionales, al estar éstos incluidos en las paredes del material.

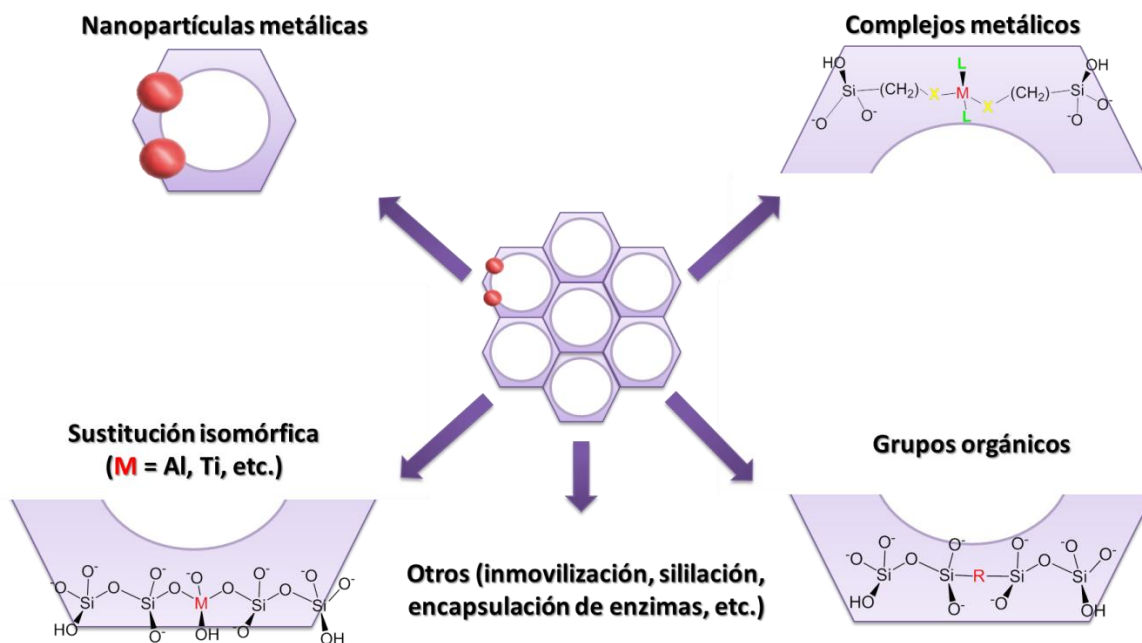


Figura I.16. Estrategias de funcionalización *in situ* de sílices mesoporesa: incorporación de nanopartículas metálicas, sustitución isomórfica del Si por diferentes metales (Al, Ti, etc.), complejos metálicos, grupos orgánicos en las paredes [58].

La incorporación por síntesis directa de metales en los materiales mesoporosos del tipo SBA-15 está dificultada por las condiciones fuertemente ácidas requeridas para su síntesis. En medio ácido, los metales están presentes sólo en forma catiónica, en lugar de la correspondiente forma oxigenada, lo que hace que el heteroátomo no pueda introducirse adecuadamente en las paredes mesoporosas a través del proceso de condensación con las especies de silicio. Sin embargo, se han descrito en literatura (Tabla I.2) la incorporación de diferentes metales mediante síntesis directa variando ligeramente las condiciones de síntesis ácida.

Tabla I.2. Diferentes metales incorporados a SBA-15 mediante síntesis directa.

Material	Comentario	Referencia
Al-SBA-15	pH = 1.5	[124, 125]
Al-Cr-SBA-15	pH = 0-3	[126]
Cr-SBA-15	Uso de NH ₄ F y método de ajuste de pH.	[127]
Ga-SBA-15	Método de ajuste de pH.	[128]
Ti-SBA-15 Zr-SBA-15	Tratamiento hidrotermal usando microondas.	[129, 130]
Fe-SBA-15	Eliminación del surfactante mediante solución etanólica conteniendo sal de Fe.	[131]
Cu-SBA-15		
Co-SBA-15 Ni-SBA-15	pH = 1.5	[132]
Mn-SBA-15		

I.3.2. Modificaciones mediante métodos post-síntesis en silicatos mesoporosos.

Por otra parte, se pueden incorporar en la superficie de los materiales silíceos diferentes funcionalidades químicas (como complejos metálicos) mediante tratamientos post-síntesis. La fijación/anclaje de los distintos grupos hidroxilo es una técnica sencilla y ha sido ampliamente investigada en los últimos años. Macquarrie y Fairfield [133, 134] pusieron de manifiesto que, gracias a la funcionalización con diferentes siloxanos (como 2-cianoetilo y 3-aminopropiltrimetoxisilano), incorporados directamente o anclados en los mesoporos y la superficie externa, se generan materiales catalíticamente activos en varios procesos, entre los que se incluyen condensaciones aldólicas y de Knoevenagel y adiciones de Michael. No obstante, la funcionalización post-síntesis de materiales mesoporosos presenta una serie de inconvenientes bien conocidos entre los que cabe destacar un pobre control sobre la distribución y localización de la funcionalidad incorporada y/o el bloqueo parcial de poros [135].

Frente a la incorporación de metales *in situ*, las nanopartículas soportadas siguiendo los procedimientos *post-síntesis* suelen interactuar débilmente con el soporte lo que puede conllevar una deficiente dispersión en los materiales, especialmente si el tamaño de los poros es similar o menor al tamaño de las nanopartículas (NP). Incluso en el caso de las NP que se encuentren homogéneamente dispersas en el soporte, según las condiciones de reacción, pueden agregarse (sinterizar) y/o lixiviar (Figura I.17).

Algunas limitaciones de las metodologías tradicionales para estabilizar nanopartículas, como la prevención de la agregación, han tratado de ser resueltas por varias técnicas alternativas mejorando así su gestión y reutilización [4, 136-141].

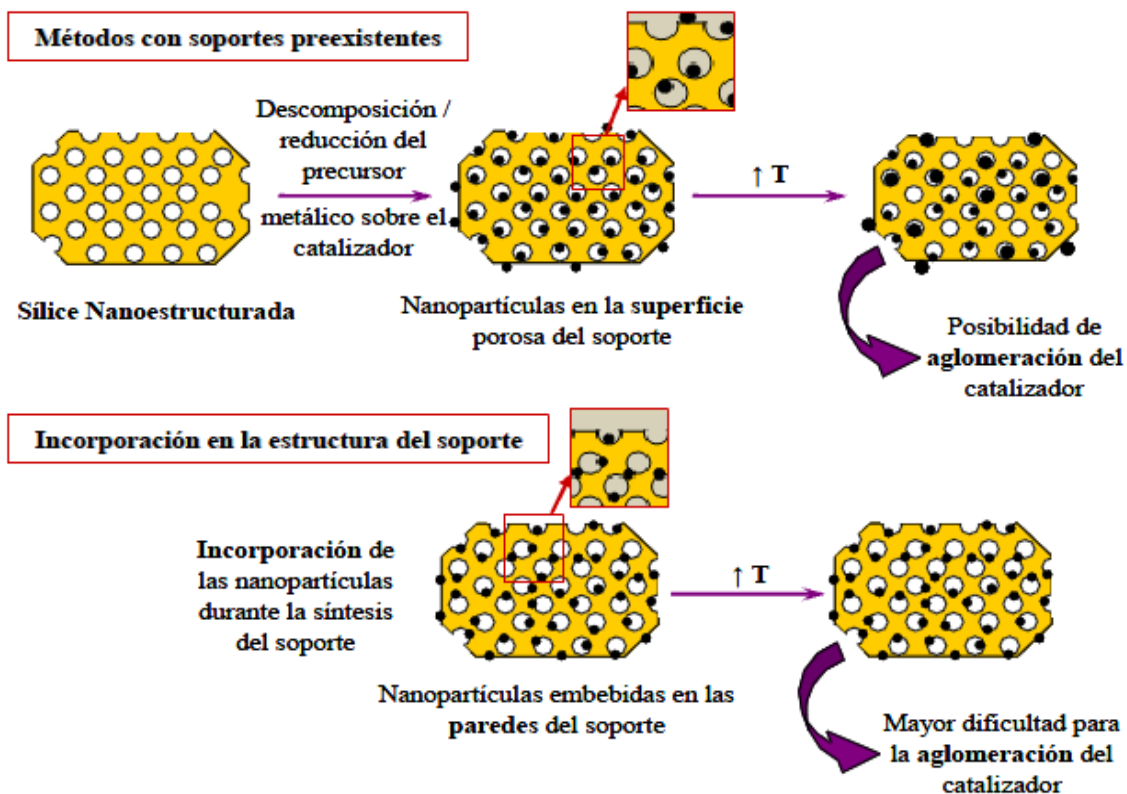


Figura I.17. Comparación del efecto de la temperatura en nanopartículas metálicas soportadas sobre silicatos mesoporosos mediante métodos *post-síntesis* (arriba) e incorporadas *in situ* en la estructura del soporte (abajo) [142].

En el caso concreto de las nanopartículas metálicas, éstas han sido objeto de numerosos estudios debido a su elevada actividad y especificidad de interacción, además de las propiedades interesantes que presentan al compararlos con los metales entre las que se incluye su elevada relación superficie/volumen combinada con sus pequeños tamaños. Las nanopartículas (NP) son catalíticamente muy activas aunque inestables termodinámicamente. El empleo de soportes porosos es una alternativa interesante que permite: estabilizar, dispersar homogéneamente y controlar el tamaño de las nanopartículas. Estas nanopartículas estabilizadas en materiales porosos se denominan **nanopartículas soportadas (NPS)**. Las propiedades específicas de las NPS están directamente relacionadas con la morfología y tamaño de las nanopartículas, la dispersión del metal o del óxido metálico sobre el soporte, la carga de metal y las propiedades electrónicas de las NP en el material.

Además, mediante la selección y ajuste de las propiedades texturales del soporte poroso (a veces al unísono con el empleo de un agente reductor), debería ser posible controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas resultantes. Este comportamiento abre la posibilidad de selectividad de tamaño y catalizadores heterogéneos reusables basado más en el tamaño de nanopartícula que en el tamaño de poro.

Para la preparación de nanopartículas metálicas soportadas en catálisis se está teniendo en cuenta como criterio la *sostenibilidad*, concepto recogido en muchos de los “*Principios de la Química Verde*” [2], en la síntesis de dichos nanomateriales. Las NPS, idealmente, deben ser preparadas empleando como precursor metálico el de menor toxicidad y como disolvente disolventes benignos con el medio ambiente (como por agua, etanol), así como empleando el menor número de reactivos posibles y con temperaturas de reacción lo más cercanas posibles a la temperatura ambiente, minimizando en la medida de lo posible el número de pasos de la reacción, así como la producción de subproductos y residuos [143, 144]. Además, se establecen como objetivos en la síntesis de nanopartículas metálicas soportadas una buena dispersión de las mismas sobre el soporte y que dé lugar a una elevada actividad catalítica.

Entre los *procedimientos clásicos*, destaca el método de **deposición/reducción convencional** (Figura I.18). Esta metodología consiste en la impregnación del material pre-sintetizado con una disolución de la sal precursor metálico, tras la cual se lleva a

cabo la reducción del material finalmente obtenido en corriente de H_2 o bien empleando agentes reductores como el borohidruro sódico, hidracina, etc.



Figura I.18. Representación esquemática de la preparación de nanopartículas soportadas por el método de deposición/reducción convencional.

En las investigaciones realizadas por nuestro grupo, se ha estabilizado y controlado el tamaño de partícula en NPS utilizando métodos alternativos, como son el método mecanoquímico y empleando **irradiación con microondas**.

La síntesis de NPS mediante irradiación con microondas es un procedimiento físico mediante el cual se estabiliza y se controla la dispersión de nanopartículas sobre un material poroso. Esta metodología presenta grandes ventajas a la hora de estabilizar nanopartículas sobre materiales porosos, ya que permite el control de parámetros de microondas, como el tiempo y la potencia de irradiación con microondas, lo que a su vez permite controlar la morfología y el tamaño de las nanopartículas, como han demostrado investigaciones previas del grupo [145]. Además esta metodología permite sintetizar las NPS en un corto intervalo de tiempo (del orden de varios minutos) y con una gran pureza [146]. Teniendo en cuenta consideraciones medioambientales, las microondas constituyen un medio benigno de reacción y los protocolos empleados tienen un bajo impacto ambiental ya que se pueden utilizar disolventes no tóxicos como, por ejemplo, agua o etanol.

Finalmente, el calentamiento instantáneo y homogéneo del medio de síntesis, junto con la selección del disolvente adecuado (por ejemplo dadores de H₂ como isopropanol o ácido fórmico) en reacciones asistidas por microondas, son capaces de depositar e incluso reducir en algunos casos los precursores metálicos sobre la superficie del soporte, sin la necesidad de adicionar ningún agente reductor (tipo hidracina, NaBH₄, etc.) [147, 148].

Otro de los procedimientos empleados para la obtención de NPS es el **método mecanoquímico**. Éste puede considerarse un procedimiento físico-químico que consiste en la molienda de los componentes fundamentales en la síntesis de NPS, principalmente la sal precursora del óxido metálico o del metal y el soporte mesoporoso, generalmente en estado sólido. Las características esenciales de este procedimiento, las cuales ponen de manifiesto la aplicabilidad potencial que puede llegar a alcanzar esta técnica en el futuro incluyen [149]:

- La aceptación, efectividad y reproducibilidad de dicho procedimiento en cualquier tipo de síntesis.
- La posibilidad de no utilizar disolventes en el proceso, evitando los problemas medioambientales y de toxicidad relacionados con el uso de los mismos.

La Figura I.19 ilustra esquemáticamente los diferentes tipos de molinos existentes actualmente para síntesis mecanoquímica, entre otros usos, estando varios de ellos ya disponibles a escala industrial [150]:

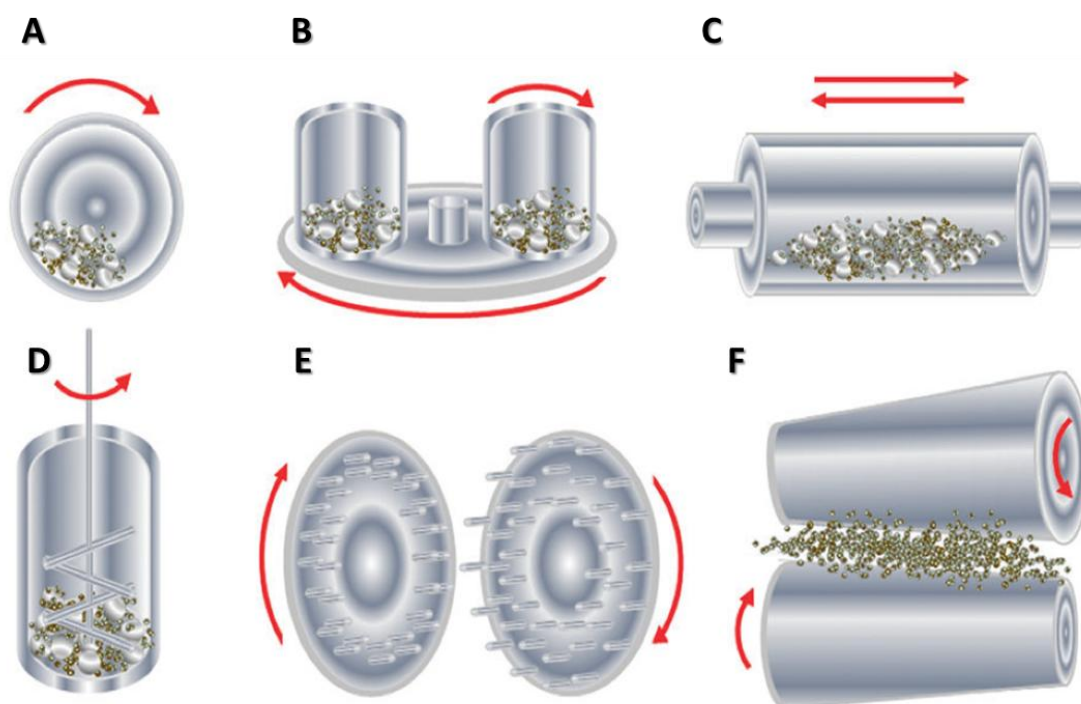


Figura I.19. Diferentes tipos de molinos utilizados en mecanoquímica. A) Molino de bolas. B) Molino planetario de bolas. C) Molino vibratorio. D) Molino batidor. E) Molino tipo pin. F) Molino de rodillo.

Esta metodología ha sido utilizada con éxito en la síntesis de NPS por nuestro grupo de investigación [151] y Suwanboon y col. [152], demostrando su aplicabilidad y versatilidad, haciendo posible la producción de NPS en el tamaño y forma deseada como función de las condiciones utilizadas en la molienda mecánica.

Por otra parte, la funcionalización de silicatos mesoporosos con nanopartículas magnéticas ha aportado numerosos resultados en la última década debido a su aplicabilidad en diferentes áreas, tales como catálisis, almacenamiento de datos, biotecnología/biomedicina, y remediación ambiental, entre otros [24, 153-158]. El método de funcionalización se basa en la incorporación del precursor magnético (por los métodos post-sintéticos comentados anteriormente en esta Memoria) y una posterior

reducción del nanomaterial obtenido, denominado “*nanocomposite*”, esquematizado en la Figura I.20.

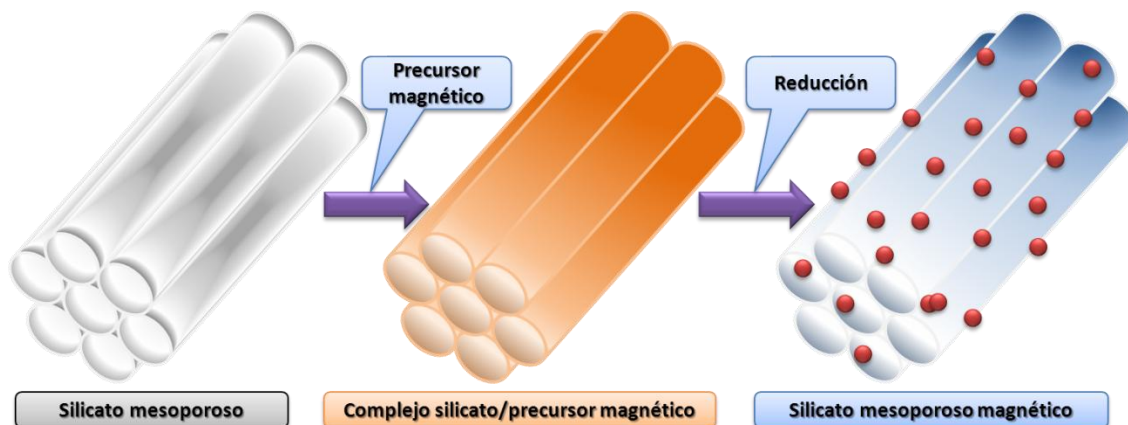


Figura I.20. Esquema de síntesis de “*nanocomposites*”.

Mediante éste método se ha descrito en bibliografía la síntesis de silicatos mesoporosos con nanopartículas magnéticas soportadas de Fe_3O_4 [159], CoFe_2O_4 [160-162] y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [163-165], obteniendo “*nanocomposites*” de elevada superficie específica, diferentes estructuras y tamaños de poro.

I.3.3. Métodos de modificación de los materiales carbonosos mesoporosos.

Al contrario que los silicatos mesoporosos, los cuales cuentan con una superficie rica en grupos hidroxilos, la funcionalización de la mayoría de los materiales carbonosos es complicada debido a la pérdida de los mismos tras carbonización a altas temperaturas y a la debilidad de sus enlaces C-X. Aun así, se ha descrito en la bibliografía diversos métodos de funcionalización de estos materiales sintetizados por las diferentes estrategias comentadas anteriormente. La Figura I.21 recoge un resumen de las distintas morfologías, modificaciones y potenciales aplicaciones de los materiales carbonosos mesoporosos.

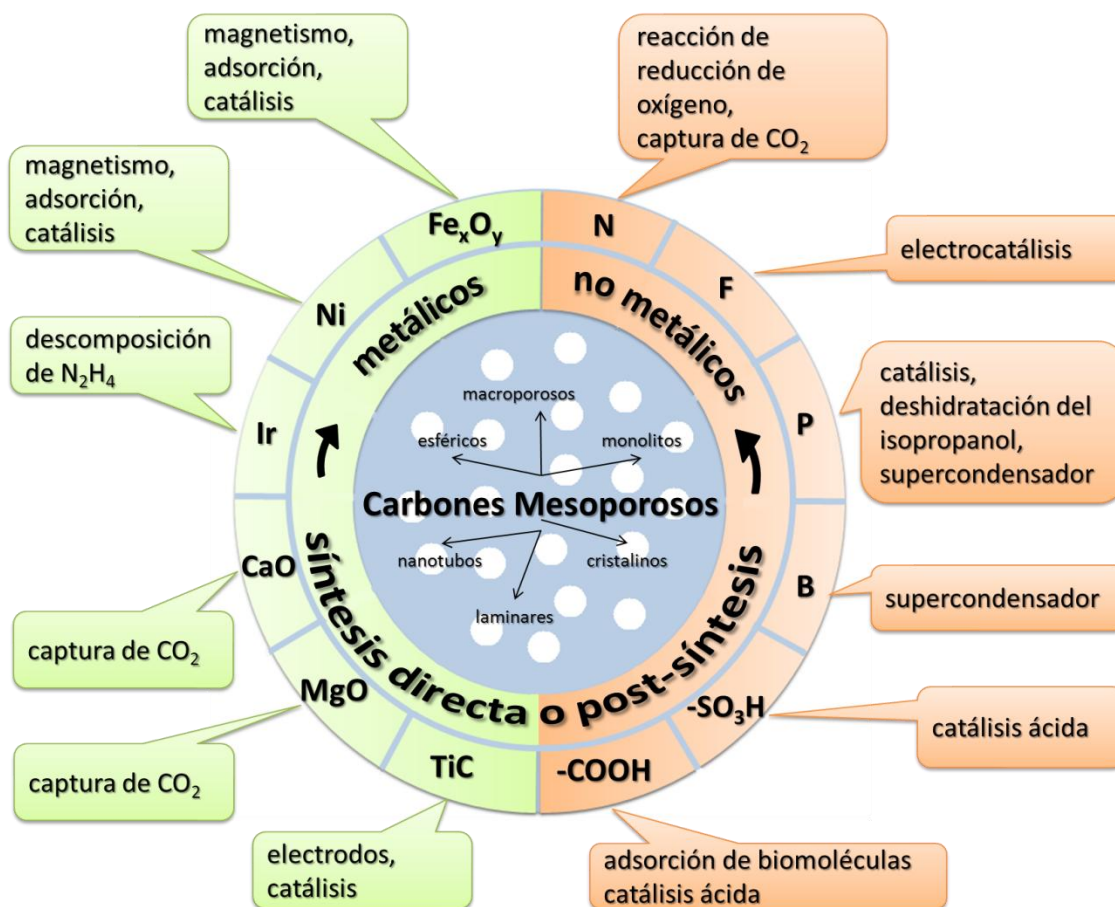


Figura I.21. Resumen de morfologías, modificaciones y potenciales aplicaciones de los materiales carbonosos mesoporosos.

En el caso de funcionalizaciones mediante especies no metálicas, podemos destacar los carbones mesoporosos dopados con nitrógeno [166], mediante el uso de flujo de NH₃ a altas temperaturas, los cuales pueden ser utilizados para llevar a cabo las reacciones de reducción de oxígeno en membranas de baterías de combustibles [167]. Los N-carbones mesoporosos presentan una mayor estabilidad en comparación con los electrocatalizadores dopados con Pt, exhibiendo una mayor resistencia a la inhibición por envenenamiento de CO [168]. Además, estos N-carbones pueden ser utilizados para la captura de CO₂, de gran interés últimamente debido a la implicación de esta molécula en el calentamiento global [169-172].

La síntesis de materiales carbonosos dopados con flúor ha sido llevada a cabo mediante la co-condensación de *p*-fluorofenol y precursores orgánicos (fenol, formaldehído), usando F127 como surfactante a través del método de autoensamblaje EISA [173]. Las altas superficies específicas obtenidas ($700\text{-}900\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), tamaño de poro del orden de $3,0\text{-}4,4\text{ nm}$ y gran capacidad redox lo hacen un potencial candidato para reacciones de electrocatálisis, exhibiendo una mayor velocidad de transferencia de electrones que carbones mesoporosos puros [173].

Asimismo, Dai y col. han desarrollado un método post-sintético para la incorporación de fósforo sin alterar el soporte carbonoso mesoporoso de partida [174]. Este método se basa en una sencilla impregnación del material carbonoso con ácido fosfórico a temperatura ambiente. Con ello se obtuvo un catalizador ácido, el cual fue probado para la deshidratación del isopropanol, obteniendo una alta conversión a $245\text{ }^\circ\text{C}$.

La funcionalización de los materiales carbonosos mesoporosos con grupos sulfónicos es una de las más utilizadas para su aplicación en catálisis. Entre los diferentes materiales carbonosos SO_3H -funcionalizados podemos destacar los desarrollados por Xiao y col. [175], modificados mediante el uso de ácido clorosulfónico en CH_2Cl_2 . Estos materiales mostraron una alta actividad en la esterificación del ácido acético con butanol, ciclohexanol, así como la condensación del benzaldehído con etanodiol [176]. En el caso de materiales carbonosos mesoporosos sintetizados mediante precursores obtenidos a partir de la biomasa (Starbon®), Budarin y col. [122, 177] han desarrollado mediante impregnación con ácido sulfúrico los materiales denominados StarbonS®, presentando una alta actividad para la esterificación del ácido succínico en fase acuosa.

En el caso de la incorporación de especies metálicas a los materiales carbonosos mesoporosos, ésta ha sido realizada principalmente por síntesis directa, añadiendo al copolímero y a la fuente de carbono los precursores metálicos. Óxidos metálicos como CaO y MgO introducen un excelente carácter básico, con gran capacidad de adsorción de CO_2 [178, 179]. La adición de otros metales han dado como resultado materiales carbonosos modificados, por ejemplo el Ir, en la reacción de descomposición de la hidracina, de gran repercusión en la industria aeroespacial [180]; mientras que en el

caso de la síntesis de materiales carbonosos dopados con Ti (TiC), han sido utilizados como electrodos [181-183].

Al igual que en el caso de los híbridos sílice/magnetita, la síntesis de materiales carbonosos mesoporosos con propiedades magnéticas ha cobrado importancia en la última década debido al amplio abanico de aplicaciones que abarca, tanto en catálisis, como en técnicas de separación y adsorción de biomoléculas.

Entre las diferentes especies metálicas utilizadas para la formación de estos materiales cabe destacar la inmovilización de nanopartículas de Co en carbones mesoestructurados tipo CMK-3 mediante técnicas post-sintéticas descrito por varios autores [184, 185]. Mediante síntesis directa, Zhao y col. [186, 187] describen la formación de materiales carbonosos separables magnéticamente con nanopartículas de Fe y Ni, presentando una alta superficie específica y uniformidad en el tamaño de poro (4 nm), utilizados como adsorbentes de biomoléculas, así como en tratamiento de aguas residuales.

La Figura I.22. ilustra la síntesis de materiales carbonosos mesoporosos magnéticos (M-OMC) mediante la técnica de nanomoldeado, empleando como plantilla SBA-15, obteniendo finalmente nanopartículas superparamagnéticas embebidas en una matriz carbonosa [188].

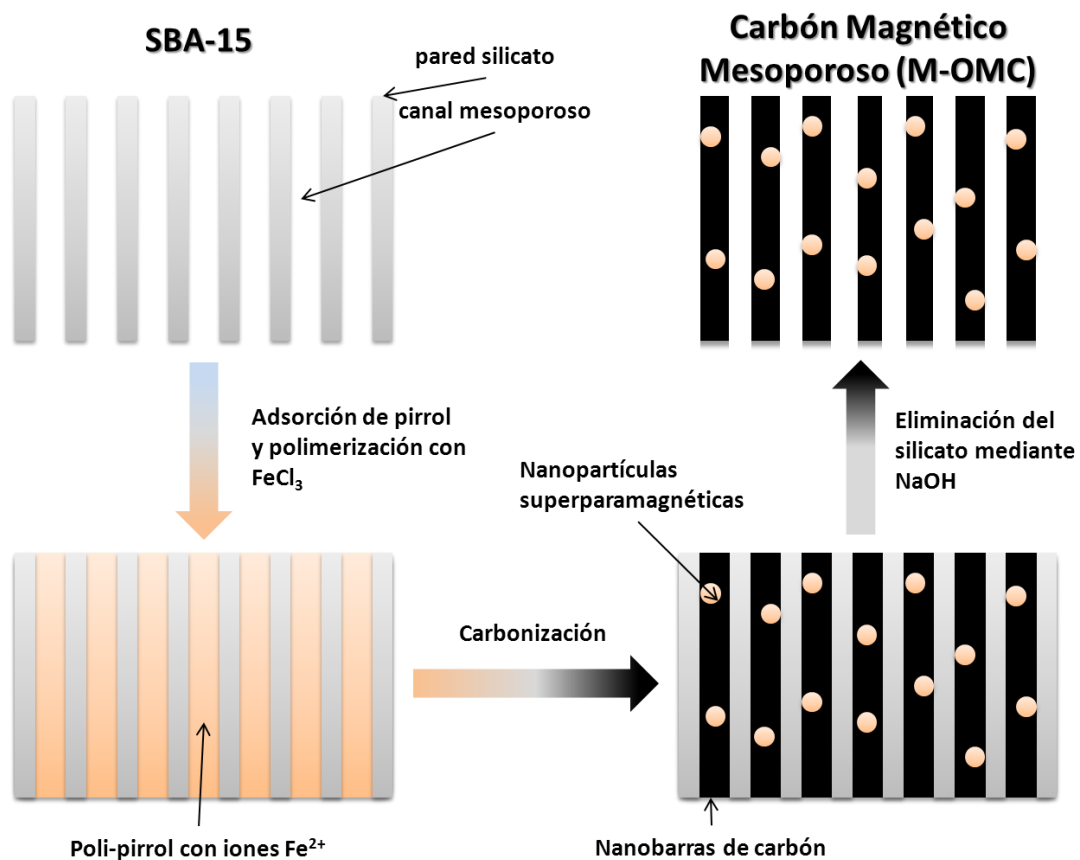


Figura I.22. Representación esquemática de la síntesis de materiales ordenados de carbono mesoporoso con propiedades magnéticas (M-OMC).

I.4. Aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos.

La funcionalización con heteroátomos de los materiales mesoporosos (tanto silicatos como carbones) produce una modificación de la composición química del material, obteniéndose materiales con propiedades ácidas, básicas y/o redox fundamentales para su aplicación en procesos catalíticos. Aunque se han llevado a cabo grandes esfuerzos para explorar las aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos modificados, su uso industrial ha sido limitado hasta ahora. Sólo en un tiempo relativamente largo se podrá revelar si las aplicaciones comerciales de estos materiales son factibles.

I.4.1. Reacciones catalizadas por centros ácidos.

El desarrollo de materiales mesoporosos con elevada superficie específica y gran volumen de poros de tamaño uniforme ha abierto nuevas oportunidades de transformar moléculas en otras de alto valor añadido desde el punto de vista catalítico [189-191]. De particular importancia es el desarrollo de estos materiales con centros ácidos aplicables en diferentes tipos de reacciones, tales como transposición de Beckmann, alquilaciones,

acilaciones, esterificaciones, condensaciones, hidrólisis, etc., las cuales se llevan a cabo actualmente utilizando catalizadores homogéneos, tales como H_2SO_4 , HF y H_3PO_4 [192]. En la última década, la preparación de catalizadores mesoporosos con centros ácidos se han centrado en la funcionalización y modificación de silicatos con cationes de aluminio trivalente y grupos sulfónicos. La incorporación de Al en los silicatos mesoporosos puede ser llevada a cabo mediante síntesis directa tal y como se ha comentado anteriormente en esta Memoria, y su actividad catalítica se ha puesto de manifiesto en la alquilación del benceno y derivados de éste con cloruro de bencilo usando Al-SBA-15 [124], mientras que los grupos sulfónicos son usualmente obtenidos por oxidación con H_2O_2 de grupos SH incorporados a la superficie del silicato [193-195], y utilizados en reacciones tales como condensación aldólica [196], transesterificaciones [197], entre otras.

Otros ejemplos de reacciones catalizadas por metalosilicatos ácidos con estructura tipo SBA-15 se muestran en la Tabla I.3.

Tabla I.3. Procesos catalizados por materiales ácidos M-SBA-15 (M= metal).

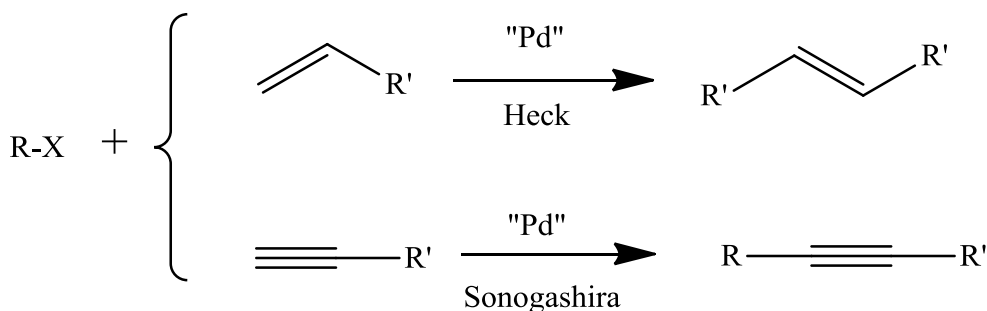
Material	Proceso catalizado	Referencia
Zr-SBA-15	Isomerización de parafinas	[198, 199]
	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley	[200]
	Esterificación y transesterificación	[201]
	Reacción de alquilación/acilación Friedel-Crafts	[202, 203]
Al-SBA-15	Craqueo del cumeno	[125]
	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[204, 205]
	Oligomerización del 1-hexeno	[206]
	Conversión del dipenteno	[207]
Ga-SBA-15	Reacción de acilación Friedel-Crafts	[208]
	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[128]
	Reacción de isomerización	[209]
Zn-SBA-15	Conversión del dipenteno	[207]
Fe-SBA-15	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[210]

El uso de materiales carbonosos mesoporosos sulfonados para llevar a cabo reacciones ácidas se encuentra en auge actualmente [122, 177, 211], principalmente para la obtención de biodiesel a partir de la biomasa [212-214], gracias a su estabilidad a altas temperaturas e hidrofobicidad, entre otras propiedades.

I.4.2. Reacciones catalizadas en medio básico.

Las reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición representan uno de los procesos más importantes en síntesis orgánica, puesto que son un método muy efectivo para la formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo. Esta estrategia ha sido aplicada en la síntesis de una gran variedad de compuestos orgánicos, especialmente productos naturales y química supramolecular, así como en ciencia de los materiales [215].

De entre los metales de transición, el paladio es uno de los más utilizados para catalizar la creación de enlaces C-C y C-Het (Het = N, O, S, etc.) [216-218], debido en parte a que presenta una gran tolerancia frente a una extensa variedad de grupos funcionales. Su uso empezó a extenderse a finales de los años sesenta y principios de los setenta, en los que comenzaron a hacerse populares una serie de reacciones catalizadas por paladio en las que tenía lugar, por ejemplo, el acoplamiento de haluros o triflatos de arilo o alqueno con dobles enlaces, también conocida como la reacción de Mizoroki-Heck [219], muy utilizada para la obtención de estilbenos, cinamatos, etc. (Figura I.23), o su versión con alquinos, reacción de Sonogashira-Hagihara [219], en la que se utilizan sales de Cu^+ como cocatalizadores, reacción muy útil en la síntesis de acetilenos.



R= arilo, alquenilo

X= halógeno, triflato

Figura I.23. Representación esquemática de las reacciones de acoplamiento cruzado de Heck y Sonogashira.

También ha cobrado gran importancia el acoplamiento entre halógenos o triflatos de arilo con reactivos organometálicos catalizado por paladio. Estas reacciones han recibido un nombre específico en función del metal utilizado para llevar a cabo la transmetalación con el paladio [220], como por ejemplo: reacción de Kumada si se utiliza Mg [221], reacción de Negishi si es Zn [222], Migita-Stille para el Sn [223], Hiyama para el Si [224], Suzuki-Miyaura para el B [225], etc. Estas transformaciones se han empleado principalmente en la síntesis de biarilos.

El ciclo catalítico de las diferentes reacciones de acoplamiento cruzado es similar y se suele representar como aparece en la Figura I.24. El primer paso es la activación del precatalizador para generar la especie activa de Pd⁰ (A), seguida de la adición oxidante para dar el complejo (B). La transmetalación y la eliminación reductora del complejo (C) conducen al producto de acoplamiento cruzado y regeneran el catalizador.

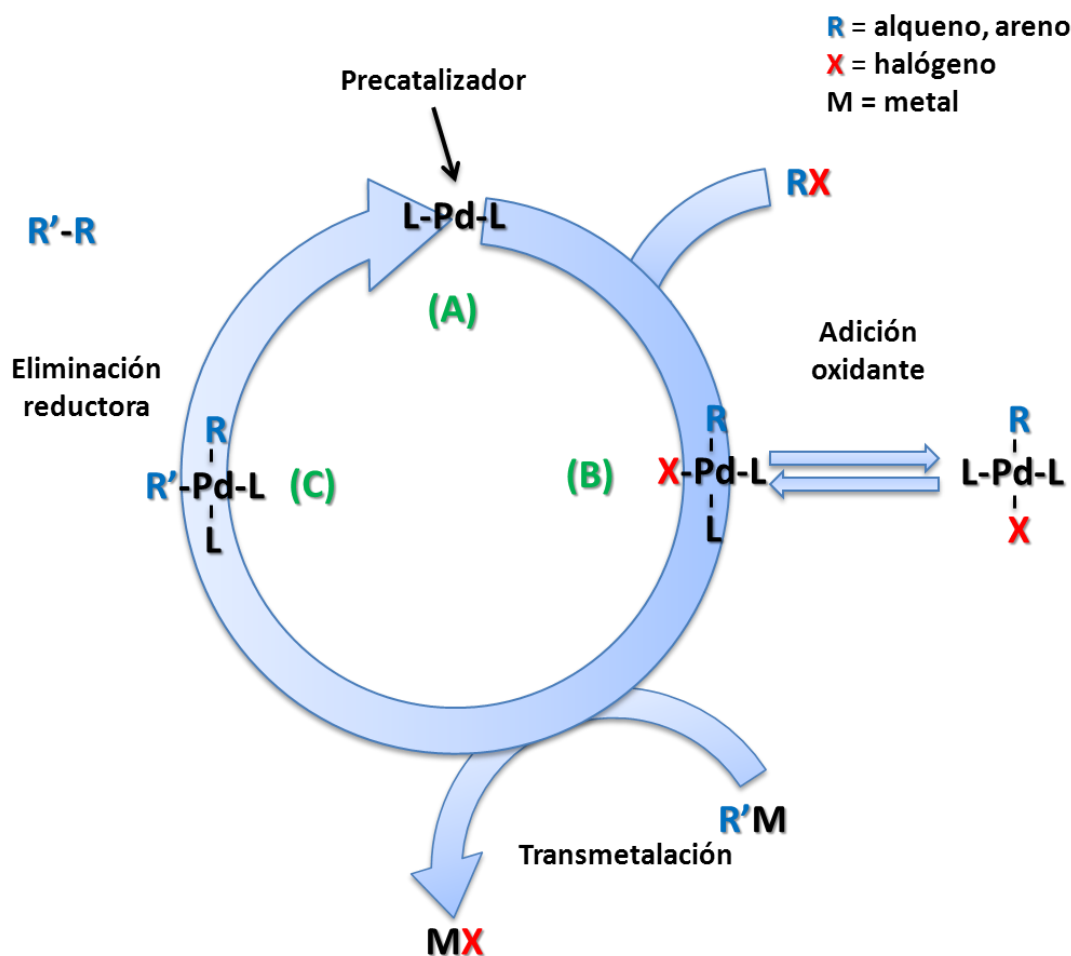


Figura I.24. Representación esquemática de la reacción de acoplamiento cruzado.

La reacción de Suzuki-Miyaura, aunque tiene un mecanismo similar, se diferencia del resto en que es imprescindible el uso de una base inorgánica, debido a la baja nucleofilia de los compuestos de boro (Figura I.25). La base activa tanto al ácido borónico, haciéndolo más nucleófilo, como al complejo (B), convirtiéndolo en el complejo (B'), con el que la transmetalación ocurre más rápidamente.

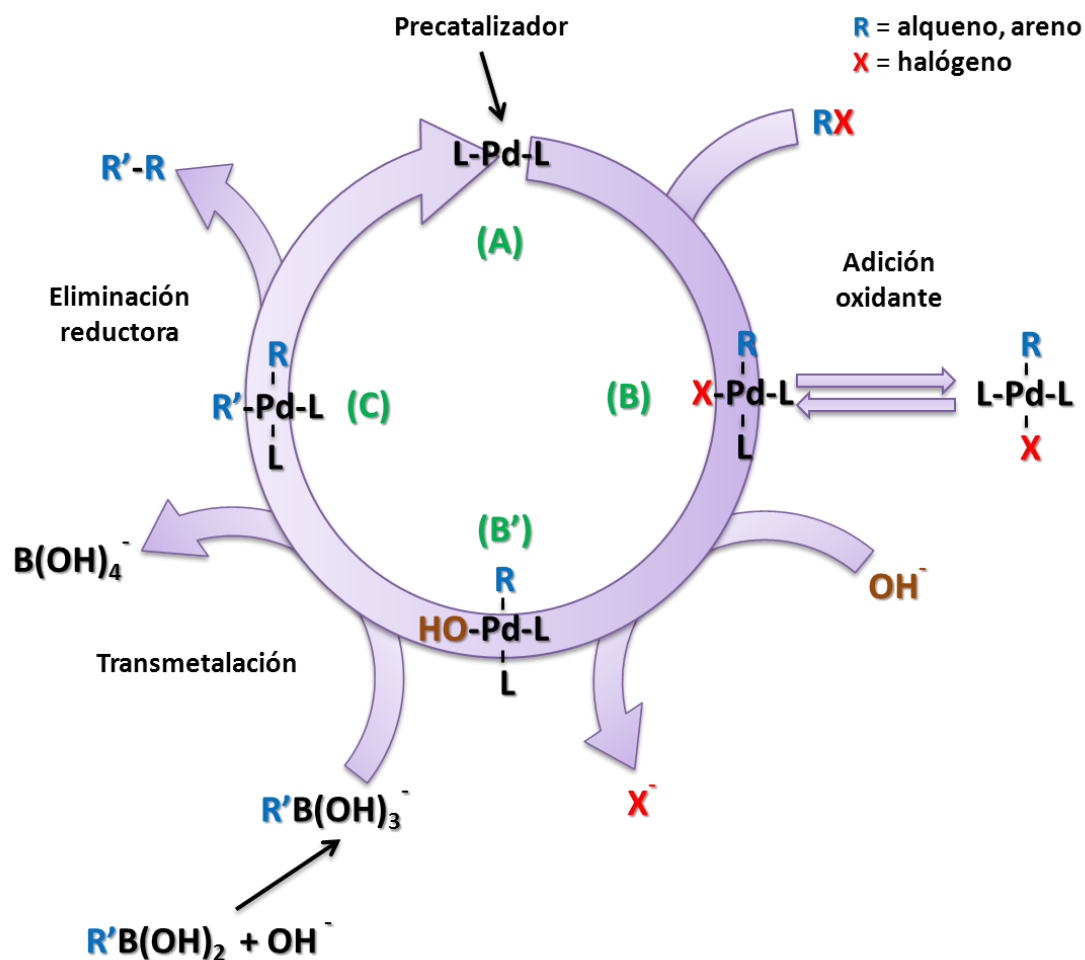


Figura I.25. Representación esquemática del acoplamiento Suzuki-Miyaura.

Al igual que en la reacción de Heck, en la reacción de Suzuki el paso determinante de la velocidad de reacción es la adición oxidante, que en ausencia de ligandos fuertes, como fosfanos y carbenos, compite con la desactivación del catalizador. No obstante, esta reacción es menos sensible que la de Heck a la presencia de fuertes ligandos, ya que muchos catalizadores sin fosfanos permiten el acoplamiento de ácidos borónicos con cloruros de arilo tanto activados como desactivados. Esto puede explicarse si tenemos en cuenta que las olefinas en la reacción de Heck pueden actuar como buenos ligandos π y ejercer cierto efecto desactivante en especies de paladio que carecen de fuertes ligandos en su esfera de coordinación [220].

La síntesis de nanopartículas metálicas de Pd soportadas en silicatos mesoporosos ha sido descrita en bibliografía [218, 226-228] como una alternativa más interesante para el uso de este metal en reacciones de acoplamiento cruzado, presentando elevada actividad a temperaturas del orden de 85 °C [227] sin pérdida de la misma en posteriores reusos.

I.4.3. Reacciones catalizadas por centros redox.

Entre los diferentes tipos de transformaciones oxidativas, la oxidación de alcoholes a compuestos carbonílicos ocupa un lugar importante tanto a nivel de laboratorio como industrial [229]. La aplicación de las reacciones de oxidación en síntesis a gran escala está muy limitada debido a la utilización de metales pesados, riesgos térmicos y una moderada selectividad química para compuestos altamente funcionalizados, en la mayoría de las reacciones de oxidación. Consecuentemente, se está potenciando el desarrollo de reacciones catalíticas en lugar de los métodos de oxidación clásicos con cantidades estequiométricas de oxidantes inorgánicos, que son altamente tóxicos y contaminan el medioambiente. Además, para incrementar las credenciales medioambientales se utilizan los denominados oxidantes limpios (“Green Oxidants”), como el oxígeno molecular o el H₂O₂, minimizando los desechos químicos en el proceso [230-232]. Así, se ha desarrollado la utilización de oxidantes limpios junto a catalizadores heterogéneos tales como nanopartículas de Fe₂O₃ [233], nanopartículas de Ag soportadas sobre hidrotalcitas [234], nanopartículas de Au soportadas sobre óxidos metálicos [235] y nanopartículas de Pd soportado sobre SBA-15 [226].

La oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído (Figura I.23) ha generado un gran interés entre los investigadores debido a sus aplicaciones interesantes en cosméticos, perfumería, alimentación, tintes, agroquímicos e industria farmacéutica, siendo considerado como la segunda molécula aromatizante más importante después de la vainillina [236].

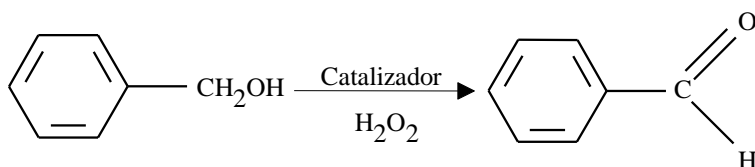


Figura I.23. Síntesis del benzaldehído a partir de alcohol bencílico empleando como oxidante el peróxido de hidrógeno.

La utilización de metalosilicatos en procesos de oxidación ha experimentado, en los últimos diez años, un auge espectacular. En este sentido, la Tabla I.4 recoge los procesos más significativos en los que han sido aplicados como catalizadores materiales con estructura SBA-15.

Tabla I.4. Procesos de oxidación catalizados por metalosilicatos con estructura SBA-15.

Catalizador	Proceso catalizado	Referencia
Ti-SBA-15	Oxidación del alcohol bencílico	[236]
	Epoxidación del propileno	[237]
	Epoxidación del ciclohexeno	[238]
	Epoxidación de olefinas	[130, 239]
V-SBA-15	Epoxidación selectiva de alquenos	[240]
	Oxidación parcial de metanol	[241]
	Deshidrogenación oxidativa de etano	[242]
Co-SBA-15	Oxidación del fenol	[243]
	Epoxidación de olefinas	[244-246]
	Oxidación del tolueno	[247]
Ce-SBA-15	Epoxidación de olefinas	[248]
Fe-SBA-15	Oxidación de fenol	[249]
	Oxidación selectiva del estireno	[250]
	Oxidación de N ₂ O	[251]
Cu-SBA-15	Oxidación de N ₂ O	[251]
Cr-SBA-15		
Mo-SBA-15	Deshidrogenación oxidativa de propano	[252]
Nb-SBA-15		

I.4.4. Aplicaciones no catalíticas.

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

- a) La primera de ellas es su utilización como *soporte cromatográfico*, tanto en cromatografía gaseosa como en cromatografía líquida de alta resolución. En este caso, la modificación de materiales MCM-41 o MCM-48 mediante el anclaje de un grupo quiral como la R-naftiletilamina ha permitido la separación de diversas mezclas racémicas [253].
- b) Asimismo, se ha utilizado *en la eliminación de metales en aguas residuales*, especialmente Hg^{2+} . En este sentido, se ha descrito el uso de materiales del tipo HMS modificados mediante el anclaje de grupos tiol en la eliminación selectiva de Hg^{2+} , Ag^+ y Pb^{2+} de medios residuales acuosos o no acuosos [254-256], incluso en presencia de otros metales, como Zn^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} o Ni^{2+} [256].
- c) Por último, hay que destacar su aplicación como *agentes directores de estructura para la fabricación de materiales nanotecnológicos*. De este modo, se han preparado nanofilamentos de carbono mediante la introducción de monómeros de acrilnitrilo en el interior de los canales de materiales con estructura tipo MCM-41 en disolución o en fase vapor, que son polimerizados posteriormente mediante iniciadores de radicales externos [256]. Del mismo modo, la introducción de anilina en fase vapor y su posterior polimerización con peroxidisulfato en el interior de los canales permite obtener filamentos de polianilina encapsulados de alta conductividad [257].
- d) Además, se ha descrito la obtención de nanocables de platino metálico, de interés tanto en el campo de la catálisis como en la nanoelectrónica, formados por reducción de complejos de Pt encapsulados en el interior de los canales de los sólidos mesoporosos mediante radiación γ ó UV [257].

I.5. Referencias:

- [1] J. H. Clark, *Green Chem.*, 1999, 1, 1.
- [2] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [3] R. J. White, V. Budarin, R. Luque, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 3401.
- [4] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 481.
- [5] J. Grunes, J. Zhu, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.*, 2003, 2257.
- [6] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7852.
- [7] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem*, 2009, 2, 18.
- [8] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.*, 2010, 12, 743.
- [9] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 589.
- [10] X. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis*, 2006, 18, 319.

- [11] P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 32.
- [12] S. Ullrich, S. P. Scheeler, C. Pacholski, J. P. Spatz, S. Kudera, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2013, 30, 2.
- [13] L. M. Liz-Marzan, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 16.
- [14] T. Hibbard, K. Crowley, A. J. Killard, *Anal. Chim. Acta*, 2013, 779, 56.
- [15] V. Mody, A. Cox, S. Shah, A. Singh, W. Bevins, H. Parihar, *Appl. Nanosci.*, 2013, 1.
- [16] A. Banerjee, R. Theron, R. W. J. Scott, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 3227.
- [17] Z. Lv, Q. Sun, X. Meng, F.-S. Xiao, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 8630.
- [18] A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 1182.
- [19] W. Scharthl, *Nanoscale*, 2010, 2, 829.
- [20] A. Nel, T. Xia, L. Mädler, N. Li, *Science*, 2006, 311, 622.
- [21] J. Kim, J. W. Grate, P. Wang, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, 1017.
- [22] A. M. Balu, B. Baruwati, E. Serrano, J. Cot, J. Garcia-Martinez, R. S. Varma, R. Luque, *Green Chem.*, 2011, 13, 2750.
- [23] R. Luque, B. Baruwati, R. S. Varma, *Green Chem.*, 2010, 12, 1540.
- [24] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 3428.
- [25] T. Maschmeyer, M.E. Raimondi, J. M. Seddon, *Mesoporous Molecular Sieves - M41S and Related Families*, Buschow, Elsevier, London, 2001.
- [26] V. Chiola, J.E. Ritsjo, C. D. Vanderpool, US Pat. No. 3556725, 1971.
- [27] F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Micropor. Mater.*, 1997, 10, 283.
- [28] C. T. Kresge, W. J. Roth, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 3663.
- [29] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- [30] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710.
- [31] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 2317.

- [32] A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1648.
- [33] J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 2070.
- [34] G. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 240, 187.
- [35] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, 1993, 2, 27.
- [36] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1571.
- [37] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. Maxwell, G. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, *Science*, 1993, 261, 1299.
- [38] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, 267, 865.
- [39] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 8835.
- [40] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36, 516.
- [41] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Recent Advances in Synthesis and Catalytic Applications of Mesoporous Molecular Sieves*, Plenum-Press, New York, 1995.
- [42] A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, A. A. Romero, R. Luque, *Catal. Commun.*, 2013, 33, 1.
- [43] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, 1994, 368, 317.
- [44] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176.
- [45] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1147.
- [46] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548.
- [47] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024.
- [48] G. Stucky, D. Zhao, P. Yang, W. Lukens, N. Melosh, B. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1998, 117, 1.
- [49] A. Y. Khodakov, V. L. Zholobenko, M. Impéror-Clerc, D. Durand, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 22780.
- [50] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1961.

- [51] R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. García, J. Iglesias, *Langmuir*, 2003, 19, 3966.
- [52] C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 3739.
- [53] J. Sáinz-Pardo, *Tesis Doctoral*, Universidad Rey Juan Carlos, 2007.
- [54] J. A. Martens, J. Jammaer, S. Bajpe, A. Aerts, Y. Lorgouilloux, C. E. A. Kirschhock, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, 140, 2.
- [55] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, 269, 1242.
- [56] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature*, 1995, 378, 366.
- [57] L. Sierra, J.-L. Guth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 27, 243.
- [58] S. S. Kim, A. Karkamkar, T. J. Pinnavaia, M. Kruk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 7663.
- [59] J. M. Kim, G. D. Stucky, *Chem. Commun.*, 2000, 1159.
- [60] C. Boissière, A. Larbot, E. Prouzet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 129, 31.
- [61] J. Liu, L. Zhang, Q. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 116, 330.
- [62] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, G. Rodríguez, *Chem. Commun.*, 2006, 3137.
- [63] J. Jammaer, A. Aerts, J. D'Haen, J. W. Seo, J. A. Martens, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 8290.
- [64] M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.*, 1996, 769.
- [65] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 898.
- [66] S. Ayyappan, C. N. Rao, *Chem. Commun.*, 1997, 575.
- [67] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2083.
- [68] N. Ulagappan, Neeraj, B. V. N. Raju, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1996, 2243.
- [69] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, 35, 541.
- [70] G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarov, J. Fripiat, *Chem. Commun.*, 1997, 491.
- [71] A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L. Q. Wang, J. Liu, *Chem. Commun.*, 1997, 161.
- [72] N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1996, 1685.

- [73] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2014.
- [74] V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 2220.
- [75] T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1429.
- [76] T. Doi, T. Miyake, *Chem. Commun.*, 1996, 1635.
- [77] Z.R. Tian, W. Tong, J.Y. Wang, N.-G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science*, 1997, 276, 926.
- [78] J. Li, L. Delmotte, H. Kessler, *Chem. Commun.*, 1996, 1023.
- [79] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1387.
- [80] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 3696.
- [81] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 2073.
- [82] Y. Xia, Z. Yang, R. Mokaya, *Nanoscale*, 2010, 2, 639.
- [83] A. Stein, Z. Wang, M. A. Fierke, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 265.
- [84] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon Adsorption*, Taylor & Francis, New York, 1988.
- [85] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
- [86] T. R. Gaffney, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 1996, 1, 69.
- [87] Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.*, 2000, 2365.
- [88] Z. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 4413.
- [89] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 609.
- [90] T. Kyotani, *Carbon*, 2000, 38, 269.
- [91] H. Nishihara, Q.-H. Yang, P.-X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, *Carbon*, 2009, 47, 1220.
- [92] J. S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon, G. Chai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9382.
- [93] T. F. Baumann, J. H. Satcher, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 3745.
- [94] H. Yasuda, H. Tamai, M. Ikeuchi, S. Kojima, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 55.
- [95] A. Oya, N. Kasahara, *Carbon*, 2000, 38, 1141.

- [96] H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, M. Okazaki, *Carbon*, 1998, 36, 1257.
- [97] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 7743.
- [98] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 10712.
- [99] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 677.
- [100] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, 2001, 412, 169.
- [101] L. A. Solovyov, V. I. Zaikovskii, A. N. Shmakov, O. V. Belousov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 12198.
- [102] S. Han, S. Kim, H. Lim, W. Choi, H. Park, J. Yoon, T. Hyeon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 58, 131.
- [103] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. Bum Kim, *Chem. Commun.*, 1999, 2177.
- [104] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C. H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 359.
- [105] C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 5316.
- [106] Y. Huang, H. Cai, T. Yu, F. Zhang, F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Wan, X. Sun, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 1089.
- [107] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 13508.
- [108] C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 5785.
- [109] S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.*, 2005, 2125.
- [110] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7053.
- [111] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 4447.
- [112] Y. Huang, H. Cai, D. Feng, D. Gu, Y. Deng, B. Tu, H. Wang, P. A. Webley, D. Zhao, *Chem. Commun.*, 2008, 2641.
- [113] Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. Wu, F. Li, R. Che, Y. Deng, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 7987.
- [114] S. Tanaka, Y. Katayama, M. P. Tate, H. W. Hillhouse, Y. Miyake, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 3639.

- [115] S. Tanaka, A. Doi, N. Nakatani, Y. Katayama, Y. Miyake, *Carbon*, 2009, 47, 2688.
- [116] S. Tanaka, N. Nakatani, A. Doi, Y. Miyake, *Carbon*, 2011, 49, 3184.
- [117] M. Florent, C. Xue, D. Zhao, D. Goldfarb, *Chem. Mater.*, 2011, 24, 383.
- [118] X. Zhuang, Y. Wan, C. Feng, Y. Shen, D. Zhao, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 706.
- [119] V. Budarin, J. H. Clark, J. J. E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S. J. Tavener, A. J. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3782.
- [120] A. S. Marriott, A. J. Hunt, E. Bergström, K. Wilson, V. L. Budarin, J. Thomas-Oates, J. H. Clark, R. Brydson, *Carbon*, 2014, 67, 514.
- [121] R. Luque, J. H. Clark, *Catal. Commun.*, 2010, 11, 928.
- [122] J. H. Clark, V. Budarin, T. Dugmore, R. Luque, D. J. Macquarrie, V. Strelko, *Catal. Commun.*, 2008, 9, 1709.
- [123] N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9024.
- [124] A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, *Catal. Today*, 2012, 187, 65.
- [125] Y. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, J. B. D'Espinose, J. Fraissard, N. Melosh, *Chem. Commun.*, 1999, 1967.
- [126] J. Aguado, G. Calleja, A. Carrero, J. Moreno, *Chem. Eng. J.*, 2008, 137, 443.
- [127] M. Selvaraj, S. Kawi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, 101, 240.
- [128] M. J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 2008, 349, 148.
- [129] B. L. Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 8356.
- [130] J. Iglesias, J. A. Melero, J. Sáinz-Pardo, *J. Mol. Catal. A*, 2008, 291, 75.
- [131] A. Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, K. Z. Hossain, S. B. Halligudi, M. Hartmann, M. Nomura, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 5339.
- [132] M. U. Anu Prathap, B. Kaur, R. Srivastava, *J. Coll. Int. Sci.*, 2012, 381, 143.
- [133] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1996, 1961.
- [134] D. J. Macquarrie, S. E. Fairfield, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 2201.
- [135] D. S. Shephard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J. M. Matters, C. L. Roper, S. Parsons, B. F. G. Johnson, M. J. Duer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 2719.

- [136] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature*, 2005, 437, 664.
- [137] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature*, 2005, 437, 121.
- [138] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, 2001, 292, 1897.
- [139] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, 1998, 279, 208.
- [140] I. G. Koo, M. S. Lee, J. H. Shim, J. H. Ahn, W. M. Lee, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4125.
- [141] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2003, 104, 293.
- [142] R. Luque, *Supported Metal Nanoparticles in Catalysis. Progress in Heterogeneous Catalysis*, Editor D. Marmaduke, Novapublishers, San Diego, 2008.
- [143] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 686.
- [144] J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchison, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2228.
- [145] A. M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J. M. Campelo, P. L. Gai, R. Luque, A. A. Romero, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7825.
- [146] G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17350.
- [147] J. M. Campelo, T. D. Conesa, M. J. Gracia, M. J. Jurado, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Green Chem.*, 2008, 10, 853.
- [148] K. Yoshida, C. González-Arellano, R. Luque, P. L. Gai, *Appl. Catal. A*, 2010, 379, 38.
- [149] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 413.
- [150] P. Balaz, M. Achimovicova, M. Balaz, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 7571.
- [151] A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, A. A. Romero, D. Carmona, F. Balas, J. Santamaría, R. Luque, *ChemSusChem*, 2011, 4, 1561.
- [152] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, *Ceram. Int.*, 2011, 37, 3515.
- [153] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 1222.
- [154] P. Tartaj, M. P. Morales, T. González-Carreño, S. Veintemillas-Verdaguer, C. J. Serna, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2005, 290, 28.

- [155] J. Gao, H. Gu, B. Xu, *Acc. Chem. Res.*, 2009, 42, 1097.
- [156] N. A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 2532.
- [157] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 2064.
- [158] S. Giri, B. G. Trewyn, M. P. Stellmaker, V. S. Y. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 5038.
- [159] K. C. Souza, G. Salazar-Álvarez, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, E. M. B. Sousa, *Nanotechnology*, 2008, 19, 185603.
- [160] X. Wang, M. Chen, L. Li, D. Jin, H. Jin, H. Ge, *Mater. Lett.*, 2010, 64, 708.
- [161] Y. Du, S. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, N. Xiao, F. S. Xiao, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2008, 320, 1932.
- [162] K. R. Lee, S. Kim, D. H. Kang, J. I. Lee, Y. J. Lee, W. S. Kim, D.-H. Cho, H. B. Lim, J. Kim, N. H. Hur, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 6738.
- [163] Y. Zhu, S. Kaskel, T. Ikoma, N. Hanagata, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, 123, 107.
- [164] S. Alam, C. Anand, K. Ariga, T. Mori, A. Vinu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, 7358.
- [165] S. Alam, C. Anand, R. Logudurai, V. V. Balasubramanian, K. Ariga, A. C. Bose, T. Mori, P. Srinivasu, A. Vinu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, 121, 178.
- [166] X. Wang, C. Liang, S. Dai, *Langmuir*, 2008, 24, 7500.
- [167] C. L. Mangun, K. R. Benak, J. Economy, K. L. Foster, *Carbon*, 2001, 39, 1809.
- [168] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top. Catal.*, 2007, 46, 285.
- [169] A. C. C. Chang, S. S. C. Chuang, M. Gray, Y. Soong, *Energy Fuels*, 2003, 17, 468.
- [170] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17998.
- [171] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia, E. S. Sanz-Pérez, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, 256, 5323.
- [172] R. Serna-Guerrero, Y. Belmabkhout, A. Sayari, *Chem. Eng. J.*, 2010, 161, 173.
- [173] Y. Wan, X. Qian, N. Jia, Z. Wang, H. Li, D. Zhao, *Chem. Mater.*, 2007, 20, 1012.
- [174] R. T. Mayes, P. F. Fulvio, Z. Ma, S. Dai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 2492.

- [175] F. Liu, J. Sun, Q. Sun, L. Zhu, L. Wang, X. Meng, C. Qi, F.-S. Xiao, *Catal. Today*, 2012, 186, 115.
- [176] R. Xing, N. Liu, Y. Liu, H. Wu, Y. Jiang, L. Chen, M. He, P. Wu, *Adv. Func. Mater.*, 2007, 17, 2455.
- [177] V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, A. Koutinas, C. Webb, *Green Chem.*, 2007, 9, 992.
- [178] Z. Wu, N. Hao, G. Xiao, L. Liu, P. Webley, D. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 2495.
- [179] L. She, J. Li, Y. Wan, X. Yao, B. Tu, D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 795.
- [180] P. Gao, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 1881.
- [181] Y. Li, J. Fu, R. Chen, M. Huang, B. Gao, K. Huo, L. Wang, P. K. Chu, *Sensor. Actuat. B*, 2014, 192, 474.
- [182] R. E. Fuentes, H. R. Colón-Mercado, M. J. Martínez-Rodríguez, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161, F77.
- [183] J. Xu, R. Zhang, P. Chen, S. Ge, *J. Power Sources*, 2014, 246, 132.
- [184] A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 4303.
- [185] J. Lee, D. Lee, E. Oh, J. Kim, Y. P. Kim, S. Jin, H. S. Kim, Y. Hwang, J. H. Kwak, J. G. Park, C. H. Shin, J. Kim, T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7427.
- [186] Y. Zhai, Y. Dou, X. Liu, B. Tu, D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 3292.
- [187] Y. Zhai, Y. Dou, X. Liu, S. S. Park, C. S. Ha, D. Zhao, *Carbon*, 2011, 49, 545.
- [188] J. Lee, S. Jin, Y. Hwang, J.-G. Park, H. M. Park, T. Hyeon, *Carbon*, 2005, 43, 2536.
- [189] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 77, 1.
- [190] A. Corma, H. García, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 1391.
- [191] J. A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, *Chem. Rev.*, 2006, 106, 3790.
- [192] T. Okuhara, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3641.
- [193] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2448.
- [194] J. G. C. Shen, R. G. Herman, K. Klier, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 9975.
- [195] I. Díaz, F. Mohino, T. Blasco, E. Sastre, J. Pérez-Pariente, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 80, 33.

- [196] R. K. Zeidan, S.-J. Hwang, M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 6332.
- [197] J. Dhainaut, J. P. Dacquin, A. F. Lee, K. Wilson, *Green Chem.*, 2010, 12, 296.
- [198] L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2007, 101, 250.
- [199] T. Li, S. T. Wong, M. C. Chao, H. P. Lin, C. Y. Mou, S. Cheng, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2003, 146, 569.
- [200] Y. Zhu, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.*, 2003, 218, 396.
- [201] Y. Du, S. Liu, Y. Zhang, F. Nawaz, Y. Ji, F.-S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, 121, 185.
- [202] M. D. Gracia, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 2009, 371, 85.
- [203] Y. Q. Zhang, S.-J. Wang, J. W. Wang, L. L. Lou, C. Zhang, S. Liu, *Solid State Sci.*, 2009, 11, 1412.
- [204] A. Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, M. Hartmann, S. B. Halligudi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 80, 195.
- [205] S. Wu, J. Huang, T. Wu, K. Song, H. Wang, L. Xing, H. Xu, L. Xu, J. Guan, Q. Kan, *Chin. J. Catal*, 2006, 27, 9.
- [206] R. Van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez, *Appl. Catal. A*, 2006, 305, 176.
- [207] J. Du, H. Xu, J. Shen, J. Huang, W. Shen, D. Zhao, *Appl. Catal. A*, 2005, 296, 186.
- [208] Z. El Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J.-P. Tessonier, E. Vanhaecke, B. Louis, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A*, 2006, 298, 194.
- [209] F. Launay, B. Jarry, J. L. Bonardet, *Appl. Catal. A*, 2009, 368, 132.
- [210] Y. Sun, S. Walspurger, J.-P. Tessonier, B. Louis, J. Sommer, *Appl. Catal. A*, 2006, 300, 1.
- [211] K. Nakajima, M. Hara, S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 90, 3725.
- [212] C. Poonjarernsilp, N. Sano, H. Tamon, *Appl. Catal. B*, 2014, 147, 726.
- [213] L. J. Konwar, J. Boro, D. Deka, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, 29, 546.
- [214] Y. M. Sani, W. M. A. W. Daud, A. R. Abdul Aziz, *Appl. Catal. A*, 2014, 470, 140.
- [215] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 653, 46.
- [216] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 2457.

- [217] V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, R. J. White, *Green Chem.*, 2008, 10, 382.
- [218] J. Zhi, D. Song, Z. Li, X. Lei, A. Hu, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 10707.
- [219] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2006, 348, 609.
- [220] J. Vicente, A. Arcas, M. D. Gálvez-López, P. G. Jones, *Organometallics*, 2004, 23, 3521.
- [221] J. Huang, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 9889.
- [222] J. A. Casares, P. Espinet, B. Fuentes, G. Salas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 3508.
- [223] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts: New Perspectives for the 21st Century*, John Wiley & Sons, Chichester, 2006.
- [224] P. Pierrat, P. Gros, Y. Fort, *Org. Letters*, 2005, 7, 697.
- [225] E. J. García-Suárez, P. Lara, A. B. García, M. Ojeda, R. Luque, K. Philippot, *Appl. Catal. A*, 2013, 468, 59.
- [226] B. Karimi, S. Abedi, J. H. Clark, V. Budarin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 4776.
- [227] P. Han, X. Wang, X. Qiu, X. Ji, L. Gao, *J. Mol. Catal. A*, 2007, 272, 136.
- [228] A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.-M. Basset, V. Polshettiwar, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5181.
- [229] T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.*, 2008, 3, 196.
- [230] J. E. Bäckvall, *Modern Oxidation Methods*, John Wiley & Sons, Weinheim, 2011.
- [231] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, A. Dijksman, *Catal. Today*, 2000, 57, 157.
- [232] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G. J. ten Brink, A. Dijksman, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 774.
- [233] F. Shi, M. K. Tse, M. M. Pohl, A. Brückner, S. Zhang, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 8866.
- [234] T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 138.
- [235] N. Zheng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 14278.
- [236] R. V. Sharma, K. K. Soni, A. K. Dalai, *Catal. Commun.*, 2012, 29, 87.

- [237] J. Yao, W. Zhan, X. Liu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, G. Lu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, 148, 131.
- [238] F. Bérubé, B. Nohair, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1988.
- [239] J. A. Melero, J. Iglesias, J. Sáinz-Pardo, P. de Frutos, S. Blázquez, *Chem. Eng. J.*, 2008, 139, 631.
- [240] M. J. Jurado, M. D. Gracia, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 8603.
- [241] G. Du, S. Lim, M. Pinault, C. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Catal.*, 2008, 253, 74.
- [242] L. Čapek, J. Adam, T. Grygar, R. Bulánek, L. Vradman, G. Košová-Kučerová, P. Čičmanec, P. Knotek, *Appl. Catal. A*, 2008, 342, 99.
- [243] P. Shukla, H. Sun, S. Wang, H. M. Ang, M. O. Tadé, *Catal. Today*, 2011, 175, 380.
- [244] Sujandi, S. C. Han, D. S. Han, M. J. Jin, S. E. Park, *J. Catal.*, 2006, 243, 410.
- [245] R. Luque, S. K. Badamali, J. H. Clark, M. Fleming, D. J. Macquarrie, *Appl. Catal. A*, 2008, 341, 154.
- [246] S. Sreevardhan Reddy, B. David Raju, A. H. Padmasri, P. K. Sai Prakash, K. S. Rama Rao, *Catal. Today*, 2009, 141, 61.
- [247] Á. Szegedi, M. Popova, C. Minchev, *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 6710.
- [248] M. N. Timofeeva, O. A. Kholdeeva, S. H. Jhung, J. S. Chang, *Appl. Catal. A*, 2008, 345, 195.
- [249] J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, M. I. Pariente, *Chem. Eng. J.*, 2007, 131, 245.
- [250] L. X. Zhang, Z. L. Hua, X. P. Dong, L. Li, H. R. Chen, J.-L. Shi, *J. Mol. Catal. A*, 2007, 268, 155.
- [251] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Kruszec, R. Dziembaj, P. Cool, E. F. Vansant, *J. Porous Mater.*, 2005, 12, 183.
- [252] B. Kilos, I. Nowak, M. Ziolk, A. Tuel, J. C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, 158, 1461.
- [253] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, 1997, 276, 923.
- [254] J. Liu, X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 161.
- [255] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 2749.

[256] C. G. Wu, T. Bein, *Science*, 1994, 266, 1013.

[257] M. Sasaki, M. Osada, N. Higashimoto, T. Yamamoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A*, 1999, 141, 223.

II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

II. Hipótesis y Objetivos.

Las hipótesis y objetivos propuestos para llevar a cabo esta Memoria de Tesis Doctoral pueden resumirse en los siguientes:

Hipótesis 1:

La producción de compuestos químicos a partir de la biomasa es uno de los desafíos de la Química, con el objeto de desarrollar procesos más eficientes y a la vez benignos con el medioambiente. La biomasa es, en este sentido, una fuente rica en compuestos que poseen múltiples funcionalidades que posibilita un sinnúmero de transformaciones para la obtención de compuestos químicos de alto valor añadido y energía.

Asimismo, la utilización de polisacáridos para la obtención de materiales porosos ha experimentado un importante auge en los últimos años debido a las potenciales aplicaciones que presentan, tales como catálisis heterogénea, purificación de agua, etc. Entre estos materiales porosos derivados de polisacáridos se encuentran los materiales Starbon[®], estables a altas temperaturas, que presentan grupos funcionales en su superficie que los hacen idóneos para posteriores funcionalizaciones.

Objetivo 1:

Síntesis de materiales porosos derivados del almidón, funcionalizados con nanopartículas metálicas de Fe, Cu y Co, caracterización de su estructura mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT), microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX), análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (ATG/ATD), así como la determinación de sus propiedades texturales mediante porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno. Estos objetivos se han conseguido y se encuentran descritos en el trabajo “*Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches*” (Materials 2013, 6, 1891-1902, Apartado III.1).

Hipótesis 2:

Uno de los principales retos en el campo de la catálisis es la preparación de forma rápida, barata y eficiente de nuevos materiales que sustituyan a los catalizadores tradicionales. La combinación de nanopartículas metálicas y materiales mesoporosos es una de las alternativas para el desarrollo de nuevos catalizadores acorde con los principios de la Química Verde para reemplazar los procesos catalíticos tradicionales. De esta combinación surge una nueva clase de materiales denominados “*nanocomposites*”, materiales híbridos con aplicabilidad en diferentes áreas, tales como catálisis, electrónica, o medicina, entre otras.

Con respecto al desarrollo de estos *nanocomposites*, los nanomateriales magnéticos constituyen un avance significativo debido a la rápida separación aplicando un campo magnético en el medio de reacción, facilitando así su recuperación y posterior reutilización tras la reacción catalítica.

Objetivo 2:

Síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (maghemita) soportadas sobre silicatos con estructura del tipo SBA-15 para la obtención de *nanocomposites* con propiedades magnéticas, empleando para ello procedimientos mecanoquímicos. Funcionalización con nanopartículas de Pd de los nanomateriales magnéticos sintetizados mediante síntesis directa (“*one pot*”), o mediante procedimientos post-sintéticos.

Caracterización de las propiedades texturales de los materiales obtenidos mediante porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno. Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM/HRTEM), microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDX), espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y susceptibilidad magnética, entre otras.

Aplicación de los *nanocomposites* funcionalizados obtenidos en procesos de catálisis heterogénea para la preparación de compuestos químicos de alto valor añadido, concretamente en reacciones de Suzuki de acoplamiento cruzado en medio acuoso por irradiación con microondas, así como a temperatura ambiente. Estos objetivos son abordados en los trabajos “*Solventless Mechanochemical Synthesis of Magnetic Functionalized Catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites*” (Journal Of Materials Chemistry A 2014, 2, 387-393, Apartado III.2), y “*Facile Mechanochemical Synthesis of Maghemite/Silica Nanocomposites: Advanced Materials for Aqueous Room Temperature Catalysis*” (ChemSusChem 2014, **DOI:** 10.1002/cssc.201400055, Apartado III.3).

II . Hypothesis and Objectives.

The hypothesis and proposed objectives to carry out this project Thesis can be clearly summarized as follows:

Hypothesis 1:

The production of chemicals from Biomass is one of the key Chemistry challenges in the 21st century in order to develop more efficient “green processes”. Biomass is a rich source of compounds which possess multiple functionalities enabling endless transformations for the production of added value chemicals and energy.

The use of polysaccharides for the preparation of porous materials has experienced significant growth in recent years due to potential applications in heterogeneous catalysis, water purification, etc. Among these, polysaccharide derivatives carbonaceous porous materials (Starbon[®]) comprise a novel family of renewable-derived carbons stable at high temperatures, which have functional groups on their surface perfectly suitable for subsequent functionalizations.

Objective 1:

Synthesis of mesoporous Starbon materials, functionalized with metal nanoparticles of Fe, Cu and Co.

Structural characterization using the techniques of X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray microanalysis (EDX), thermal gravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA), and the determination of their textural properties by nitrogen adsorption/desorption analysis.

These objectives have been achieved and are described in the work "Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches" (Materials 2013, 6, 1891-1902, Section III.1).

Hypothesis 2:

One of the main challenges in the field of catalysis is the development of fast, cheap and efficient ways to innovative high performance catalysts to replace traditional materials. The combination of metal nanoparticles and mesoporous materials is one of the most promising alternatives for the development of new catalysts based on the principles of Green Chemistry to replace traditional catalytic process. From such combination, a new class of materials denoted as "*nanocomposites*" emerged as highly promising hybrid materials with applicability in different areas such as catalysis, electronics, and medicine.

Regarding the development of these *nanocomposites*, magnetic nanomaterials also represent a significant advance due to the simplified and rapid separation of the catalyst from the reaction media by applying a magnetic field, thus facilitating its recovery and reuse after the catalytic reaction.

Objective 2:

Synthesis of nanoparticles of iron oxide (maghemite) supported on silicates with SBA-15 structure type to obtain *nanocomposites* with magnetic properties, employing a mechanochemical approach. Pd nanoparticle functionalization of magnetic nanomaterials synthesized by direct synthesis ("one pot"), or by post-synthetic methods.

Characterization of textural properties of the materials by nitrogen adsorption/desorption analysis. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and transmission microscopy (TEM/HRTEM), energy dispersive microanalysis X-ray (EDX), mass spectrometry inductively coupled plasma (ICP- MS), infrared Fourier transform spectroscopy (FT- IR) and magnetic susceptibility.

Application of functionalized *nanocomposites* in heterogeneous catalysis processes for the preparation of chemical compounds of high added value, particularly in Suzuki cross-coupling reactions in aqueous medium by microwave irradiation and aqueous reactions at room temperature. These objectives have been addressed in the work "*Solventless Mechanochemical Synthesis of Functionalized Magnetic catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites*" (Journal of Materials Chemistry A 2014, 2, 387-393, Section III.2) and "*Facile Mechanochemical Synthesis of maghemite/silica Nanocomposites: Advanced Materials for Room Temperature Aqueous Catalysis*" (ChemSusChem 2014, **DOI**: 10.1002/cssc.201400055, Section III.3).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Índice:

III.1. Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches	87
Abstract	87
III.1.1. Introduction	88
III.1.2. Results and discussion	90
III.1.3. Experimental section	99
III.1.3.1. <i>Materials synthesis</i>	99
III.1.3.2. <i>Materials characterisation</i>	101
III.1.4. Conclusions	103
Acknowledgments	103
III.1.5. References	104
III.2. Solventless mechanochemical synthesis of magnetic functionalized catalytically active mesoporous SBA-15 nanocomposites	107
Abstract	107
III.2.1. Introduction	108
III.2.2. Experimental	111
III.2.2.1. <i>Synthesis of SBA-15 mesoporous silica</i>	111
III.2.2.2. <i>Preparation of MAGSNCs</i>	111
III.2.2.3. <i>Functionalization of MAGSNC with transitions metal</i> ...	112
III.2.2.4. <i>Material characterisation</i>	112
III.2.2.5. <i>Microwave-assisted reactions</i>	113
III.2.3. Results and discussions	115
III.2.4. Conclusions	126
Acknowledgments	126
III.2.5. Notes and references	127

III.3. Facile mechanochemical synthesis of maghemite/silica nanocomposites: advanced materials for aqueous room temperature catalysis	131
Abstract	131
III.3.1. Introduction	132
III.3.2. Experimental section	142
III.3.2.1. <i>Synthesis of SBA-15 mesoporous silica</i>	142
III.3.2.2. <i>Preparation of Pd-MAGSNC one pot</i>	142
III.3.2.3. <i>Material characterisation</i>	143
III.3.2.4. <i>Catalytic experiments</i>	144
III.3.3. References	145
III.3.4. Supporting Information	148
III.3.4.1. <i>FT-IR</i>	148
III.3.4.2. <i>Textural properties</i>	149
III.3.4.3. <i>Elemental analysis</i>	151
III.3.4.4. <i>SEM/TEM images</i>	154
III.3.4.5. <i>Catalysis</i>	156
III.3.4.6. <i>ICP-MS reaction liquid</i>	159

Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches

Manuel Ojeda, Vitaliy Budarin, Peter S. Shuttleworth, James H. Clark, Antonio Pineda, Alina M. Balu, Antonio A. Romero and Rafael Luque

Received 18 February 2013, Accepted 3 May 2013, Available 10 May 2013

DOI: [10.3390/ma6051891](https://doi.org/10.3390/ma6051891)

Abstract

Metal-containing mesoporous starches have been synthesized using a simple and efficient microwave-assisted methodology followed by metal impregnation in the porous gel network. Final materials exhibited surface areas $>60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, being essentially mesoporous with pore sizes in the 10–15 nm range with some developed inter-particle mesoporosity. These materials characterized by several techniques including XRD, EM, TG/DTA and DRIFTS may find promising catalytic applications due to the presence of (hydr)oxides in their composition.

III.1.1. Introduction.

Mesoporous materials prepared from renewable feedstocks have attracted a great deal of attention in recent years due to their promising applications in areas including water purification, heterogeneous catalysis, separation media and energy storage [1-5]. The development of novel porous media using benign, environmentally friendly and low environmental impact resource efficient technologies is a significant challenge. In this regard, biomass-derived materials hold significant potential to be converted into useful novel structures if the low mechanical/chemical resistance of native biomass is overcome (Figure 1) [1-6].



Figure 1. Overview of the research objective; transformation of non-porous native polysaccharide into useful porous carbonaceous materials. Adapted from [1].

Recent research endeavours from the group have been directed to the development of novel families of polysaccharide-derived porous materials avoiding the use of templates in their preparation (e.g., from precursors including starch, pectin, alginic acid all the way to the so-called Starbon® materials via carbonization [1, 6-8]) and their application in fields including adsorption [9, 10], antibacterial activity [11], separation [12, 13] and catalysis [14, 15]. These materials offer a greener alternative to conventional mesoporous templated formed materials, opening at the same time pathways to generate innovative porous materials with different structures [1, 6]. The developed methodology involves a simple expansion of the native biopolymer via aqueous gel formation upon heating, retrogradation (cooling) followed by solvent exchanging and drying [1, 6]. Subsequent thermal treatment of these solid mesoporous polysaccharides renders Starbon® materials which possess varying textural and structural properties depending on the carbonization temperature and can be further functionalized with a range of functional groups (e.g., acid and basic sites, nanoparticles, *etc.*) [1, 6, 14, 15]. Functionalization of porous polysaccharides to useful products is difficult due to the labile nature of polysaccharides to acid/base or redox conditions (e.g., starch) [16, 17]. Template-free Porous polysaccharides can be metal-functionalized, and lead to materials that have a number of uses in catalysis, separation, adsorption, [5, 14] as well as having the additional possibility to be converted into metal-containing porous carbonaceous materials analogous to the aforementioned Starbon® materials.

In this work, we describe the preparation and characterization of a novel family of metal-containing porous starches from a range of metals including Fe, Co and Cu, denoted as FeST, CoST and CuST respectively.

III.1.2. Results and Discussion.

The structures of porous polysaccharides synthesized in this work have been determined by means of various techniques including XRD, N₂ physisorption and DRIFTS. XRD patterns depicted in Figure 2 show that different phases are obtained for the materials depending on the type of metal employed in the synthesis.

A characteristic broad band in the 10° to 40° range, typical of amorphous materials, was observed in all cases (Figure 2). Interestingly, metal oxide phases were exclusively present in the case of CuST and FeST derivatives, corresponding to CuO and Fe₂O₃ allotropic phases, respectively. Comparatively, a Co(OH)₂ phase was obtained in CoST (Figure 2A). While no clear explanation could be found for the observed differences, the stability of both CuO and Fe₂O₃ phases (even at low temperatures) as compared to their respective hydroxides might be the reason for the formation of such phases, instead of the more plausible generation of hydroxide species. Low angle XRD measurements (results not shown) showed no significant information apart from the expected amorphous nature for the porous biopolymer materials, with a broad low intensity band in the 2° to 6° 2θ range. TG-DTA experiments of the metal-containing starches showed a similar profile both under inert (Ar) and oxidizing atmospheres (Figure 3). These experiments are envisaged to be critical in order to determine their future suitability towards generating metal-containing Starbon® materials. Four clearly distinguishable mass losses could be observed in the 30 to 900 °C range (Figure 3 CuST).

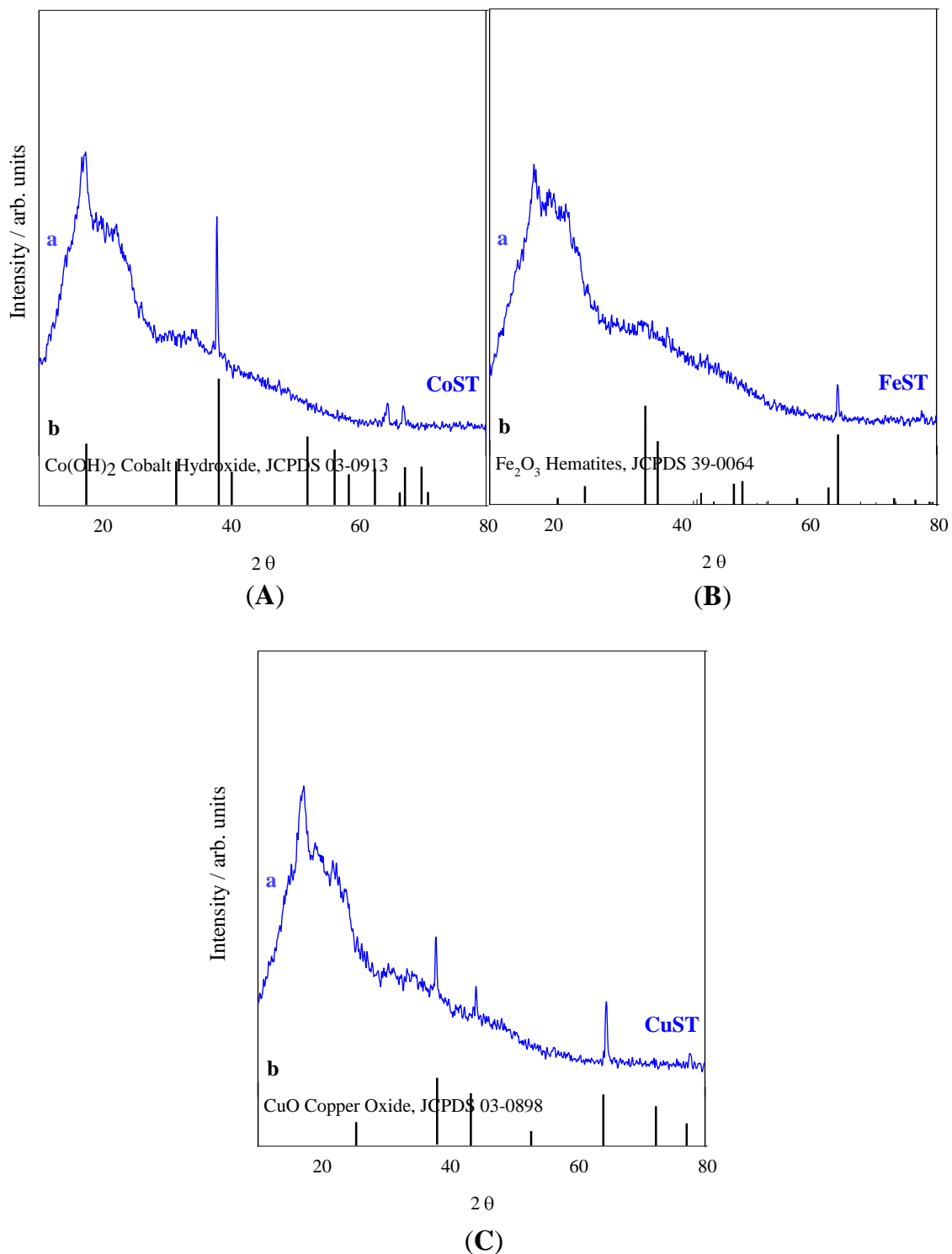


Figure 2. XRD diffraction patterns of (A) CoST; (B) FeST and (C) CuST. The bottom solid lines correspond to the metallic phases with respective JCPDS cards matching the diffraction lines found in the different materials.

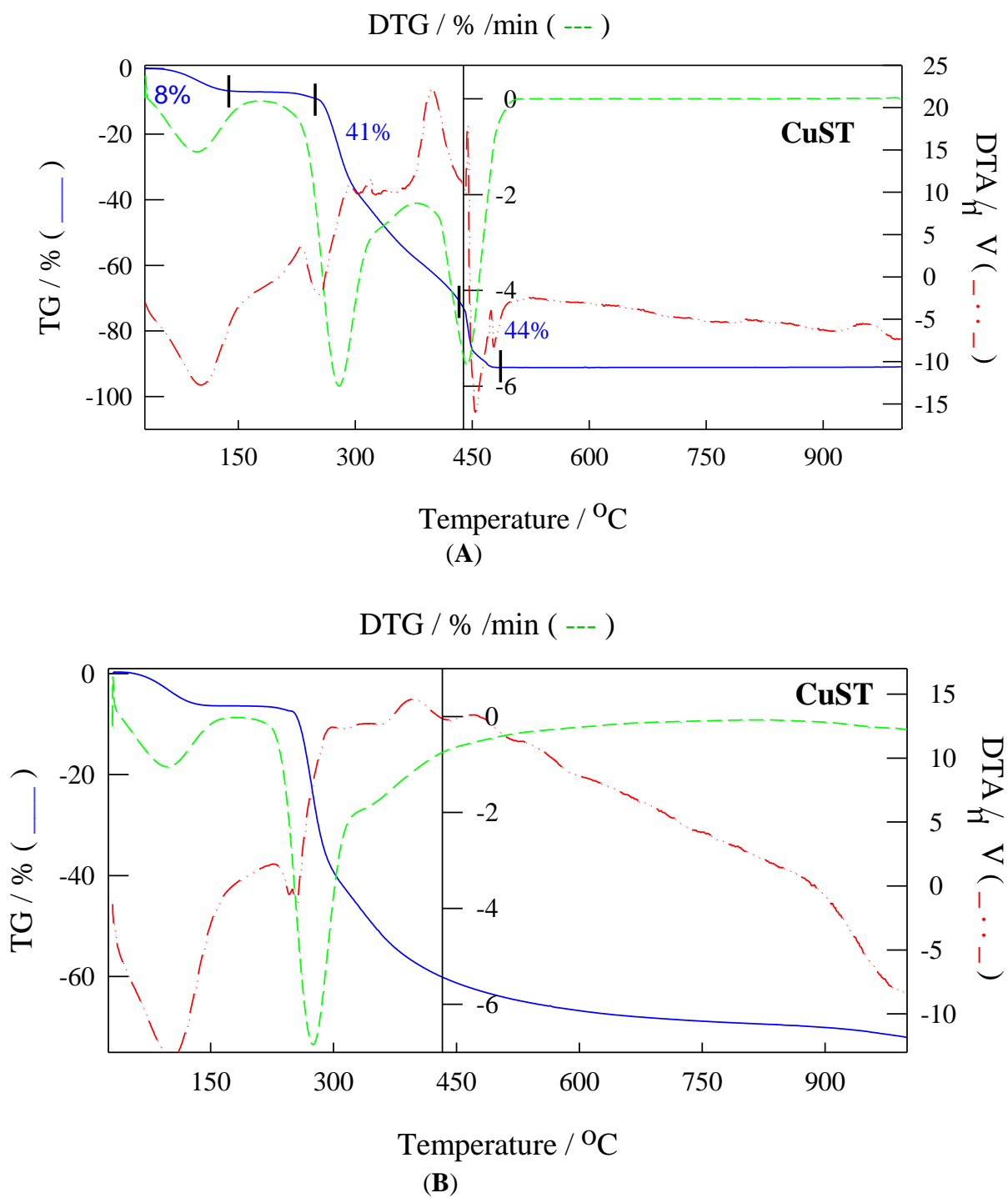


Figure 3. TG, DTG and DTA curves of Cu-ST under oxidizing (Air, **A**) and inert atmosphere (Ar, **B**).

The first step at temperatures below 150 °C (*ca.* 7%–10% mass loss) can be correlated to desorption and elimination of water physisorbed and/or occluded within the pores of the materials [18]. This mass loss is accompanied by an endothermic peak in the DTA curve (Figure 3, see discontinuous lines). The second mass loss in the range of 150°–250 °C is key to the generation of Starbon® materials via decomposition of the polysaccharide [6]. This step does not generally entail a significant mass loss in the materials (generally less than 2%–5%) but leads to important structural restructuration of the respective polysaccharides [1, 6]. A careful temperature control in this range generally maintains their mesoporosity (see Table 1, Co-STB examples, where samples were prepared under temperature controlled and uncontrolled calcination program for comparison reason) that otherwise would collapse rendering them non-porous (Table 1). The third and fourth steps contribute to the majority of the mass loss in the material (>50% between 250 and 320 °C and *ca.* 35% between 320 and 490 °C, respectively) where the complete decomposition of the polysaccharide takes place as well as the formation of the final carbonaceous material. Of particular significance is that the TG/DTA curves are generally independent of the type of metal utilized in the synthesis but clearly dependent on the type of parent polysaccharide (e.g., starch, alginic acid, pectin, *etc.*). Different polysaccharides have different profiles and mass losses [1].

Table 1. Textural properties of the synthesized materials.

Materials	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g)	$D_{\text{BJH}}^{\text{b}}$ (nm)	$V_{\text{BJH}}^{\text{c}}$ (mL/g)
CoST	87	14.3	0.32
CuST	76	13.7	0.31
FeST	66	11.2	0.30
Co-STB-uncontrolled calcination	<5	-	-
Co-STB-controlled calcination	112	13.6	0.35

^a BET surface area; ^b mean pore size diameter and ^c pore volume as worked out from the Barret Joyner Halenda equation [19].

Textural properties of the materials synthesized in this work have been summarised in Table 1. Synthesized materials are predominantly mesoporous, with a

broad pore size distribution in the 10–15 nm range, very different from typical well defined mesopores in ordered and well developed mesoporous materials (e.g., SBA-15). However, these metal-containing mesoporous biopolymers constitute the first report of template-free one-pot synthesised mesoporous materials derived from native non-porous starch. Some interparticular macroporosity was found to have developed in the materials at $p/p_0 > 0.98$ as observable in the N_2 physisorption isotherms (Figure 4). Observed isotherms were of type IV with a hysteresis loop of type B, clearly dissimilar to those of conventionally ordered mesoporous materials [19], with a sharp increase in p/p_0 from 0.85 to 0.90. Materials exhibited in general good surface areas ($>60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and pore volumes in the range of 0.3 mL g^{-1} , particularly taking into account their template-free preparation methodology.

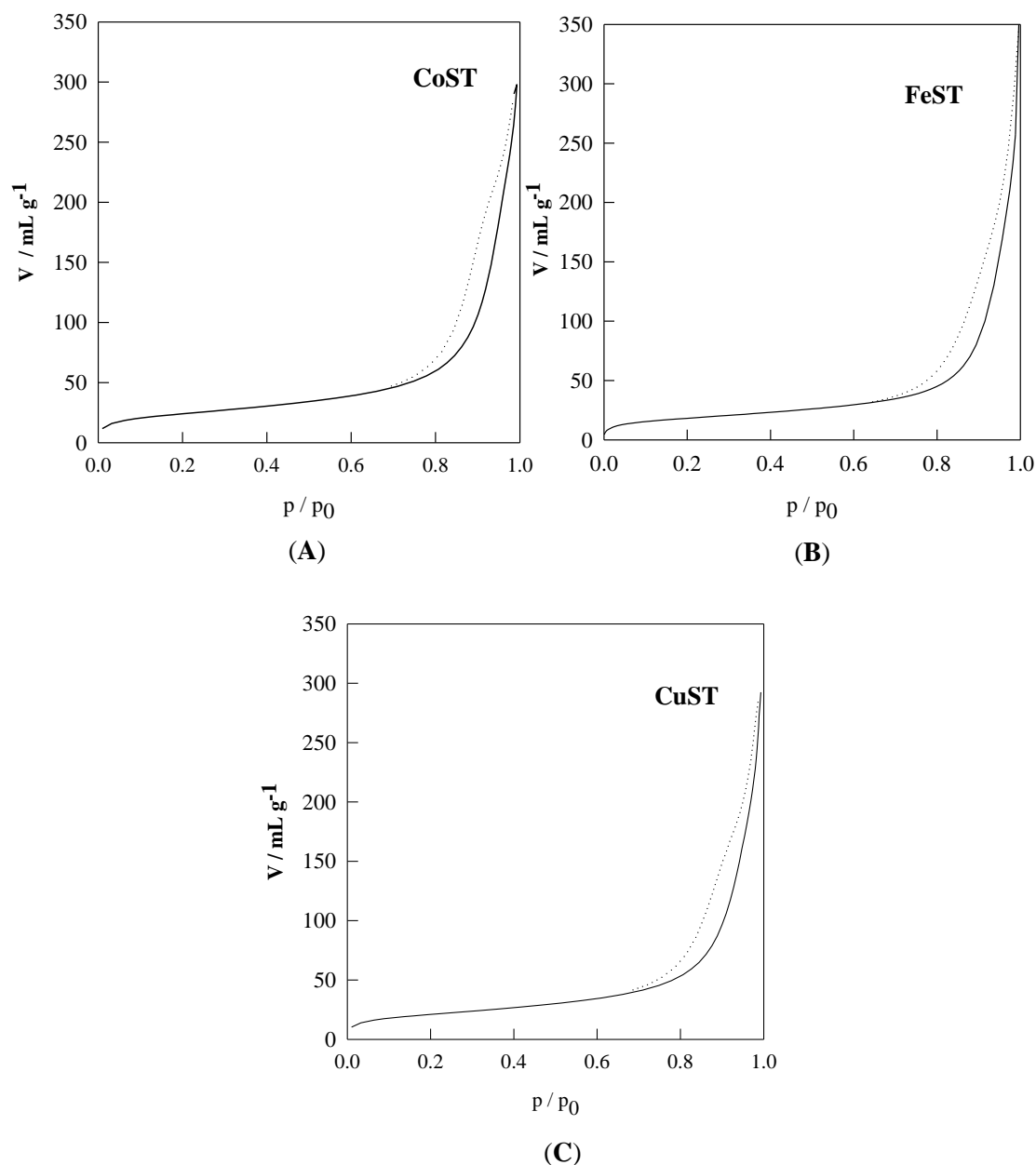


Figure 4. N_2 physisorption experiments corresponding to materials: (A) CoST; (B) FeST and (C) CuST.

SEM micrographs confirmed that the metal-containing polysaccharides preserved the original morphology of the parent polysaccharide, having spherical-like morphologies with particle sizes in the 1–5 μm range (Figure 5). This morphology was also preserved in the carbonized materials (especially those carbonized under inert atmosphere), in good agreement with previous reported results for Starbon® related materials [1].

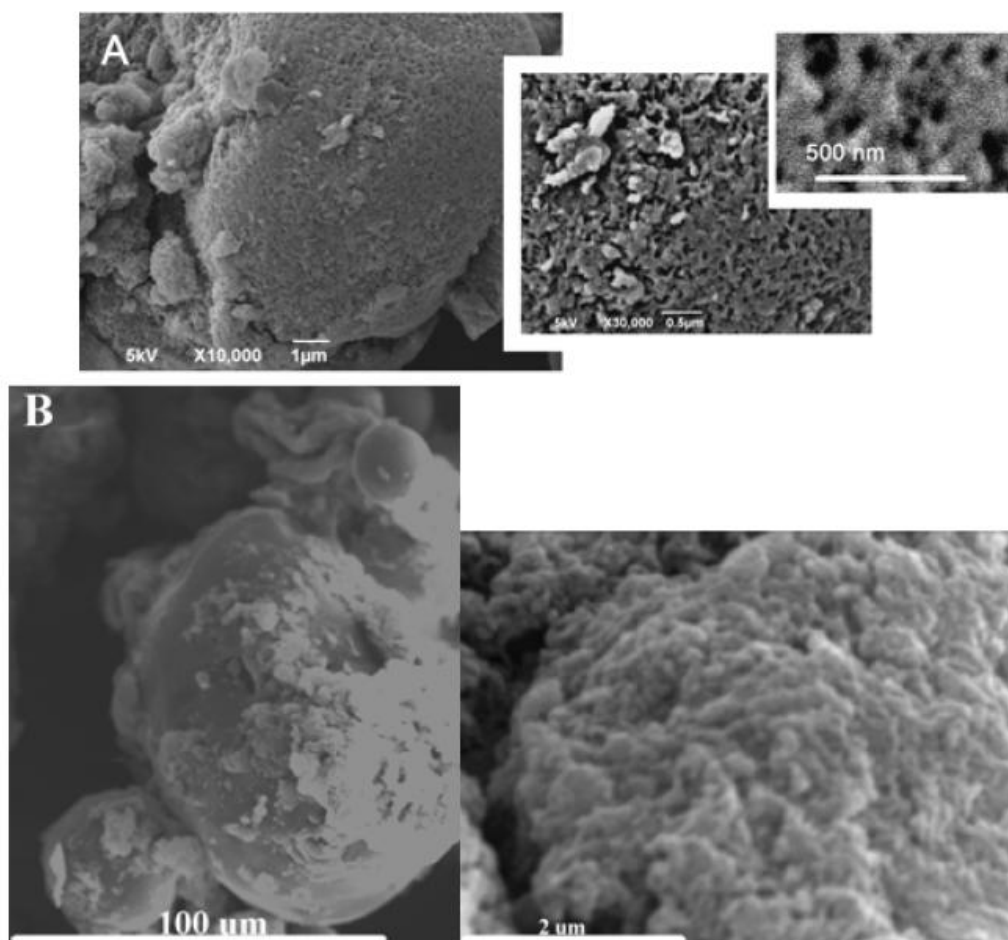


Figure 5. SEM micrographs of: (A) parent native starch and (B) Fe-STB.

Table 2 summarizes metal content data for the metal-containing starch materials. These clearly show the metal incorporation was rather low (<0.2%) except for Fe which showed levels as high as 4.8% detected by ICP–MS. EDX analysis of the same material seemed to indicate that part of this Fe (almost 2%) may be within the pores of the porous polysaccharide and thus not accessible to surface analysis (as also confirmed by XPS analysis, results not shown). The low metal incorporation could be partly due to the washing and solvent exchanging steps conducted in the synthetic methodology that removed all physisorbed metals in the final materials.

Table 2. Actual metal content in mesoporous starches as compared to the theoretical content obtained by ICP-MS and SEM-EDX.

Materials	Theoretical metal content (%)	ICP-MS metal content (%)	SEM-EDX metal content (%)
Fe-ST	5	4.8	2.9
Co-ST	1.9	0.18	-
Cu-ST	3.9	0.2	-

DRIFTS of all metal-containing porous starches are depicted in Figure 6, in comparison with a carbonized example shown in Figure 7. Similar spectra were obtained for all porous starch materials regardless of the metal present. Significant changes in structure upon carbonization were evidenced in the Metal-STB materials (Figure 7). Porous starches exhibited the characteristic broad bands in 3500–3200 cm^{-1} range (O–H stretching broadened via hydrogen bonding) as well as an intense band at 1050–1150 cm^{-1} (C–O stretching in ether-bonds of starch) that could be attributed to the presence of hydroxyl groups of the polysaccharide.

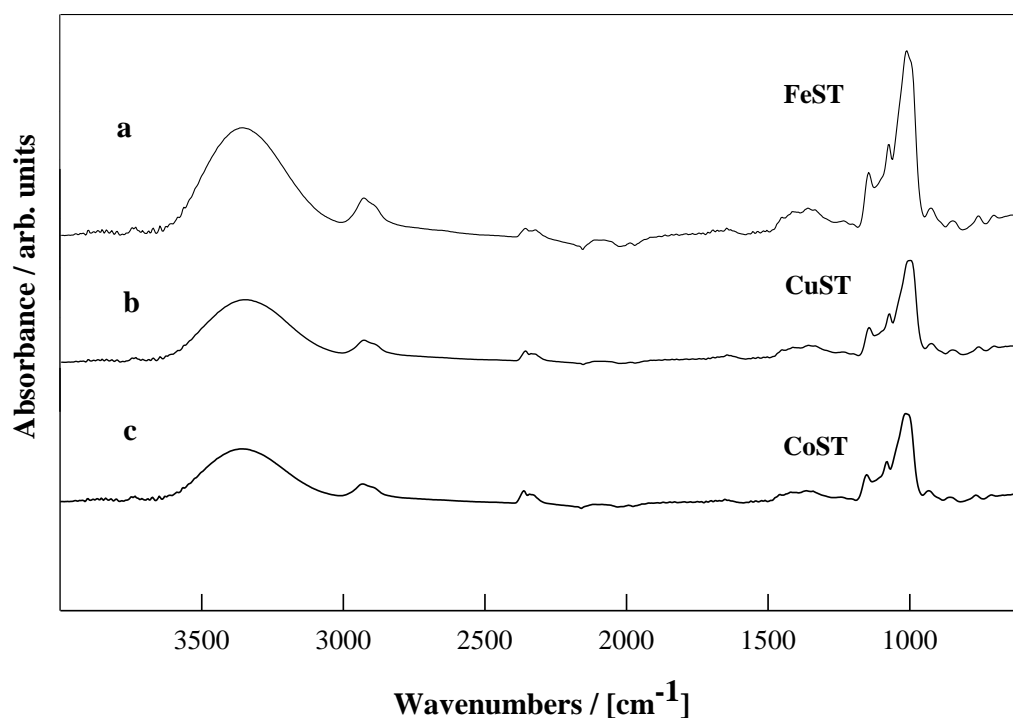
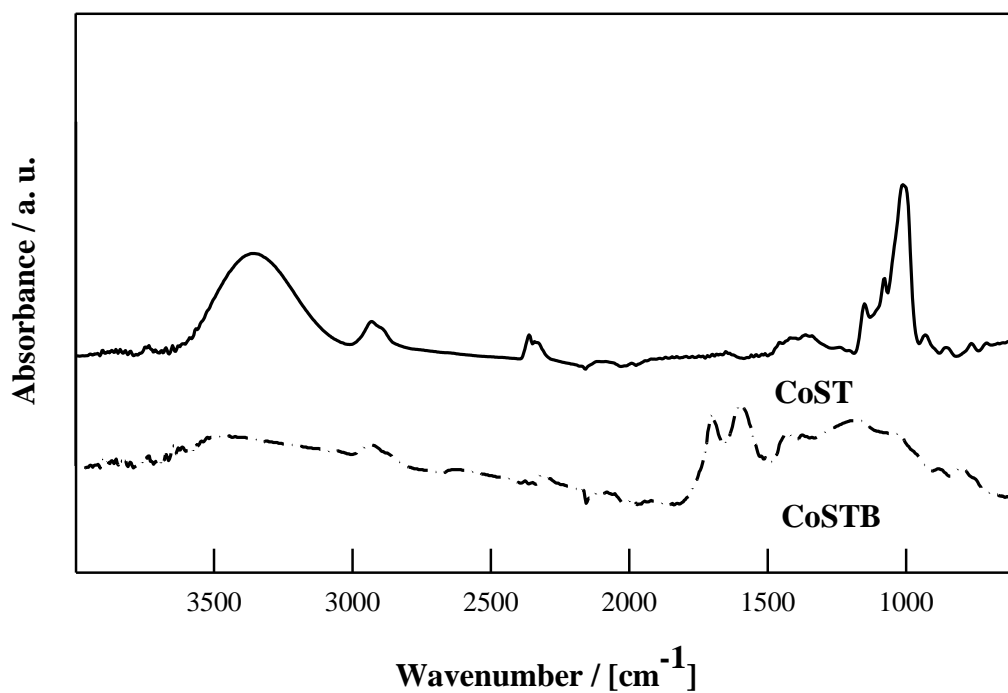


Figure 6. DRIFTS spectra of: (a) FeST; (b) CuST and (c) CoST.**Figure 7.** DRIFTS comparison between CuST and Cu-STB. Significant differences in functional groups were observed for both materials.

Upon carbonization, these bands are significantly reduced giving rise to sharp bands in the 1500–1800 cm^{-1} region due to C=C (1600–1680 cm^{-1}) and C=O (1700–1750 cm^{-1}) stretching bands, in good agreement with previous findings [1]. The presence of metal-oxygen bands could not be ascertained in these materials.

III.1.3. Experimental Section.

III.1.3.1. Materials synthesis.

Materials synthesis involved three key steps:

1. Biopolymer expansion (key process stage), via aqueous polysaccharide gel preparation assisted by a simple and efficient microwave irradiation methodology;
2. Incorporation of the metal via addition of the metal precursor to the aqueous gel;
3. Production of porous polysaccharides, via solvent exchange/drying.

A schematic representation of the process under optimised conditions has been depicted in Figure 8. Briefly, an aqueous solution of the parent native starch was microwaved for 3 mins at 110 °C (500 W) in a Milestone Ethos-1 microwave multimode reactor. Reaction temperature was carefully monitored with a fiber optic probe. Upon heating, the gelatinisation step yields a viscous solution that is subsequently cooled and held at 5 °C for 24 h to yield a porous gel network. Different metal salts including $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{C}_2\text{H}_2\text{CuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, were then added to the gel in different quantities but generally to the ratio 0.1 g metal precursor per 20 mL gel solution, and then gently stirred for a

few minutes until a homogeneous phase was obtained. The gel was then solvent exchanged in a similar way to previous reports by the group [1,6] (5 times in ethanol and twice in acetone). Upon filtration, the gel was dried at 50 °C under vacuum for 24 h to yield the final metal-containing porous polysaccharides (Figure 9).

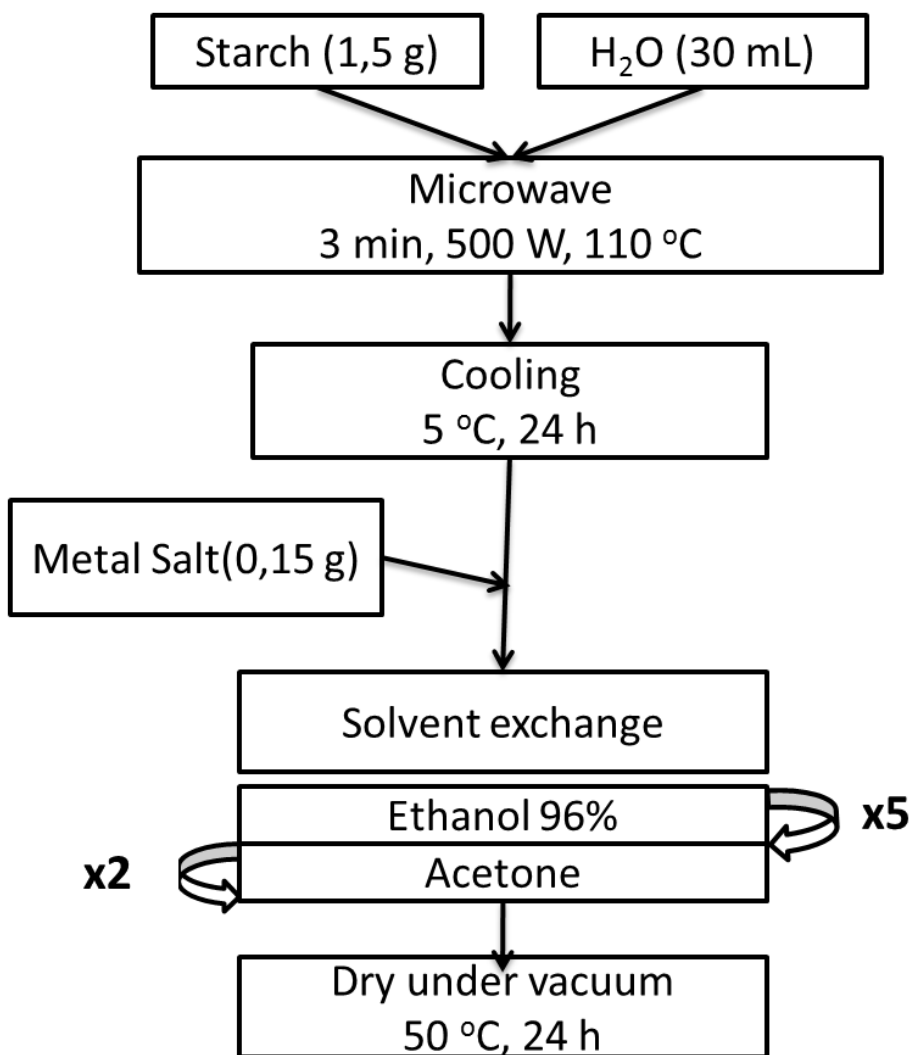


Figure 8. Preparation of metal-containing porous polysaccharides

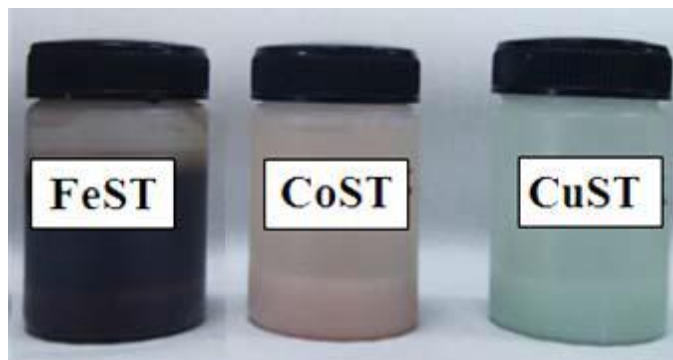


Figure 9. Pictorial representation of final materials, from left to right: Fe-starch (FeST), Co-starch (CoST) and Cu-starch (CuST).

III.1.3.2. Materials characterisation.

X-Ray diffraction patterns (XRD) were recorded on a Siemens D-5000 (40 kV, 30 mA) diffractometer with Cu K_{α} radiation ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$). Diffractograms were collected at 0.5 min^{-1} in the $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ range, with the aim to ascertain the different metal species present in the materials.

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2000 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. The samples were out-gassed for 2 h at $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ under vacuum ($p < 10^{-2} \text{ Pa}$) and subsequently analysed. The linear part of the BET equation (relative pressure between 0.05 and 0.30) was used for the determination of the specific surface area. Mean pore size diameter (D_{BJH}) and pore volumes (V_{BJH}) were obtained from porosimetry data.

Elemental composition of the calcined samples was obtained using a JEOL JSM-6300 Scanning Microscope equipped with energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) Inca Energy 250, detector SiLi (ATW2) at 20 kV. Detection interval: from boron to uranium, resolution 137 eV to 5.9 KeV.

Thermal analysis was performed by simultaneous thermal gravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) measurement using a Setsys 12 Setaram

thermobalance and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the reference material and a Pt/Pt-Rh (10%) thermopar for temperature control. Samples were heated in air or argon (50 mL/min) in the 30-900 °C temperature range at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform (DRIFT) experiments were conducted in a Perkin Elmer Spectrum 100 Infrared Spectrometer equipped with an Attenuated Total Reflectance (ATR) module. Attenuated total reflectance infrared (FTIR-ATR) spectra of the dried polysaccharide standards were recorded using the Perkin Elmer® Spectrum™ 400 FT-IR/NIR spectrometer (Perkin Elmer Inc., Tres Cantos, Madrid) in mid-IR mode, equipped with a Universal ATR (attenuated total reflectance) sampling device containing diamond/ZnSe crystal. Besides, for powdered samples an extra accessory plate with a conic awl was used which required only a few milligrams without any previous sample preparation. Spectra were acquired and then processed with the Spectrum software version 6.3.2. The spectra were scanned at room temperature in absorbance mode over the wave number range of 4000-650 cm⁻¹, with a scan speed of 0.20 cm/s, and 30 accumulations at a resolution of 4 cm⁻¹. Materials were dried at 100 °C for 3 h prior to measurement.

ICP-MS analysis was conducted at the Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI), Universidad de Cordoba using an ICP-MS ELAN-DRC-e (Perkin Elmer). Materials were dissolved in a HNO₃:HCl:HF mixture (5 mL, 2:2:1 ratio).

II.1.4. Conclusions.

A new family of metal-containing mesoporous starches have been developed using a simple microwave-assisted methodology comprising gelation of the parent polysaccharide followed by incorporation of the metals and eventual solvent exchange and drying. Mesoporous materials with high surface areas ($>60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) could be obtained by means of the proposed protocol that have the potential to be further converted into metal-containing Starbon® materials with different structures and compositions depending on the temperature of carbonisation. Potentially interesting metal phases were observed, including metal oxides and hydroxides in the materials that are envisaged to have promising catalytic applications (e.g. heterogeneous catalysis and environmental remediation).

Acknowledgments

Rafael Luque and Peter Shuttleworth gratefully acknowledge support from the Spanish MICINN via the concession of a Ramon y Cajal (ref. RYC-2009-04199) and Juan de la Cierva (JCI-2011-10836) contract. RL additionally acknowledges funding under project P10-FQM-6711 (Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía).

III.1.5. References.

- [1] R. J. White, V. Budarin, R. Luque, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 3401.
- [2] M. Robitzer, A. Tourrette, R. Horga, R. Valentin, M. Boissière, J. M. Devoisselle, F. Di Renzo, F. Quignard, *Carbohydr. Polym.*, 2011, 85, 44.
- [3] R. Valentin, K. Molvinger, C. Viton, A. Domard, F. Quignard, *Biomacromolecules*, 2005, 6, 2785.
- [4] F. Quignard, F. Renzo, E. Guibal, *Top. Curr. Chem.*, 2010, 294, 165.
- [5] A. Primo, M. Liebel, F. o. Quignard, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 621.
- [6] V. Budarin, J. H. Clark, J. J. E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S. J. Tavener, A. J. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 3782.
- [7] R. J. White, V. L. Budarin, J. H. Clark, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 1326.
- [8] R. J. White, V. L. Budarin, J. H. Clark, *ChemSusChem*, 2008, 1, 408.
- [9] L. Yu, C. Falco, J. Weber, R. J. White, J. Y. Howe, M.-M. Titirici, *Langmuir*, 2012, 28, 12373.
- [10] H. L. Parker, A. J. Hunt, V. L. Budarin, P. S. Shuttleworth, K. L. Miller, J. H. Clark, *RSC Adv.*, 2012, 2, 8992.
- [11] R. J. White, V. L. Budarin, J. W. B. Moir, J. H. Clark, *Int. J. Mol. Sci.*, 2011, 12, 5782.

- [12] R. J. White, C. Antonio, V. L. Budarin, E. Bergström, J. Thomas-Oates, J. H. Clark, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, 1834.
- [13] V. Budarin, J. H. Clark, F. E. I. Deswarte, J. J. E. Hardy, A. J. Hunt, F. M. Kerton, *Chem. Commun.*, 2005, 2903.
- [14] V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, R. J. White, *Green Chem.*, 2008, 10, 382.
- [15] V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 2007, 0, 634.
- [16] D. Lu, C. Xiao, S. Xu, *Express Polym. Lett.*, 2009, 3, 366.
- [17] P. S. Shuttleworth, J. H. Clark, R. Mantle, N. Stansfield, *Green Chem.*, 2010, 12, 798.
- [18] H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke, *J. Catal.*, 1998, 176, 102.
- [19] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press Inc., London, 1982.



Solventless mechanochemical synthesis of magnetic functionalized catalytically active mesoporous SBA-15 nanocomposites

Manuel Ojeda, Alina M. Balu, Vidal Barrón, Antonio Pineda, Ángel García, Antonio A. Romero and Rafael Luque

Received 6 September 2013, Accepted 29 October 2013, Available online 30 October 2013

[DOI: 10.1039/C3TA13564K](https://doi.org/10.1039/C3TA13564K)

Abstract

Magnetically separable mesoporous SBA-15 nanocomposites have been synthesized by a novel mechanochemical dry milling approach and characterised using various analytical techniques. The proposed facile methodology rendered functionalized materials which exhibited promising catalytic activities in aqueous coupling reactions.

III.2.1. Introduction.

Nanocomposites represent an important class of nanomaterials and research in which fascinating developments have been achieved in the past decade [1-4]. One of the current major challenges in the synthesis of nanocomposites deals with the design and controlled preparation of a suitable structure with ideally various functions (e.g. catalytic, magnetic, electronic and/or optical properties) as well as biocompatible surface functionalities of low toxicity and high stability that can find a range of versatile applications [5-8].

Catalyst recovery and reuse are in fact two most important features for many (nano)catalytic processes and most heterogeneous systems require a filtration or centrifugation step and/or a tedious workup procedure of the final reaction mixture to recover the catalyst. A simple isolation and separation of nanocatalysts can be achieved by the development of magnetically separable nanocomposites (MAGSNCs). MAGSNCs offer a promising magnetic separation feature that can meet the requirements of high activity and accessibility to active sites with improved reusability [9-12]. Magnetically supported catalysts can be recovered with an external magnet due to the superparamagnetic character of the support (e.g. maghemite, magnetite), resulting in remarkable catalyst recovery without the need for a filtration

step. Compared to paramagnetic materials including clays, aluminas, zeolites and related porous materials with low magnetic susceptibilities, the catalysts can be subsequently reused via simple separation in another cycle.

MAGSNCs can also offer important advantages in a wide range of catalyzed reactions due to their potential for further functionalization with controllable surface functionalities [13].

Catalytic magnetic nanomaterials have been prepared using a variety of methodologies and protocols [14-16]. These included more or less sophisticated protocols such as backfilling mesopores by impregnation of iron salts (e.g., $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) followed by controlled pyrolysis [17], the adsorption of uniform iron oxide nanocrystals into surface-functionalized mesoporous silicas [18], creating magnetic-core/silica-shell nanostructures [19, 20] as well as coating magnetic nanocrystals on the outer surface of mesoporous silicas (via mesopore prefilling) [21] and combined emulsion and solvent evaporation processes or other techniques for the development of nanocomposites with nanocrystals embedded on silica walls [22]. However, among all literatura reports, a simple, greener and straightforward methodology for the development of MAGSNCs is currently missing for the particular case of porous MAGSNCs.

Following recent research endeavors from the group in the preparation of magnetically separable materials, herein we report a straightforward and solventless synthetic mechanochemical protocol for the preparation of magnetically separable mesoporous silica-based nanocomposites and their subsequent functionalization for envisaged applications in heterogeneous catalysis (Scheme 1).

A MAGSNC was synthesized as a magnetically separable high surface area nanostructure via reactive ball-milling following a similar approach to that previously reported by our group [23]. Transition metal and metal oxide nanoparticles (e.g. Pd, Fe) were subsequently deposited onto the surface of the magnetic mesoporous nanocomposites through a similar mechanochemical protocol. Mechanochemical synthesis of nanomaterials has been recently regarded as a highly useful methodology towards advanced materials with promising properties and applications [24, 25]. Such metals were initially targeted because of their well known excellent catalytic properties in a range of catalytic processes, including oxidation [26], C–C coupling reactions [27] and alkylation type processes [28].



Scheme 1 Overview of the preparation of magnetic nanocomposites and further functionalization with metals.

III.2.2. Experimental.

III.2.2.1. Synthesis of SBA-15 mesoporous silica.

SBA-15 silica was prepared following a reported procedure by Bonardet et al. [29]. The triblock copolymer Pluronic P123 surfactant (0.41 mmol) was dissolved in deionized water (1.25 mol) and HCl (2 M, 1.23 mol) under stirring and the solution was kept at 40 °C for 2 h. Upon complete dissolution, tetraethyl orthosilicate (TEOS) (25 mmol) was added dropwise and the mixture was then stirred for 24 h at 40 °C and subsequently subjected to a hydrothermal treatment at 100 °C for 48 h. The white solid formed was filtered off and oven-dried at 60 °C. The template was removed by calcination at 550 °C for 8 h.

III. 2.2.2. Preparation of MAGSNCs.

In a typical synthesis of ball-milled materials [23], 0.5 g preformed solid SBA-15 silica support has been ground with 1.34 g solid $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in a Retsch PM-100 planetary ball mill in a 125 mL vessel using eighteen 10 mm stainless steel balls.

Optimised milling conditions were 10 min at 350 rpm. Fe-containing SBA-15 was subsequently reacted with propionic acid at 85 °C for 3 h under static vacuum to achieve the magnetic phase. The nanocomposite was slowly heated up to 300 °C under air (1 °C min⁻¹) and kept at 300 °C for an additional 30 min. The resulting magnetic nanomaterial is denoted as MAGSNC.

III. 2.2.3. Functionalization of MAGSNC with transition metals.

The magnetic mesoporous support has been ground together with the appropriate amount of the palladium precursor [(C₂H₃O₂)₂Pd] to reach a theoretical 0.5 wt% palladium loading in a Retsch PM-100 planetary ball mill under identical conditions to those stated above (350 rpm, 10 min). The final material was calcined at 400 °C under air for 4 h to ensure the complete removal of organics from the precursor in the final material. This material is denoted as Pd-MAGSNC (Pd magnetically separable nanocomposite).

III. 2.2.4. Material characterisation.

The structure regularity of the samples was determined by XRD on a Siemens D-5000 (40 kV, 30 mA) using Cu K α ($\lambda = 0.15418$ nm) radiation. Scans were performed over a 2θ range from 10 to 80 at a step size of 0.018° with a counting time per step of 20 s.

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2000 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. Samples were degassed for 24 h at 130 °C under vacuum ($p < 10^{-2}$ Pa) prior to adsorption measurements. Surface areas were calculated according to the BET (Brunauer–Emmet–Teller) equation. Pore volumes (V_{BJH}) and pore size distributions (D_{BJH}) were obtained from the N₂ desorption branch.

TEM micrographs were recorded on a JEOL 2010HR instrument operating at 300 kV fitted with a multiscan CCD camera for ease and speed of use as well as with an EDX system. The lattice resolution is around 0.2 nm. Samples were suspended in ethanol and deposited straightaway on a copper grid prior to analysis.

XPS measurements were performed in an ultra high vacuum (UHV) multipurpose surface analysis system (Axis Ultra DLD) operating at pressures $<10^{-10}$ mbar using a conventional X-ray source (XR-50, Monochromatic Al) in a “stop-and-go” mode to reduce potential damage due to sample irradiation. The survey and detailed high-resolution spectra (pass energy 160 and 40 eV, step size 1 and 0.1 eV, respectively) were recorded at room temperature with a hemispherical analyser detector. Powdered samples were deposited on a sample holder using double-sided adhesive tape and subsequently evacuated under vacuum ($<10^{-8}$ Torr) overnight. Eventually, the sample holder containing the degassed sample was transferred to the analysis chamber for XPS studies. Binding energies were referenced to C1s (284.6 eV) from adventitious carbon.

FT-IR experiments were conducted in an FTS 6000 Bio-Rad instrument with a resolution up to 0.15 cm^{-1} . Samples were directly deposited on the sample holder and spectra were collected at room temperature in absorbance mode over the wavenumber range of $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, with a rapid-scan better than 80 scans per second at 32 cm^{-1} resolution at a maximum resolution of 0.1 cm^{-1} . A background spectrum of air was scanned under the same instrumental conditions before each series of measurements.

The magnetic susceptibility, at room temperature, was measured at low frequency (470 Hz) using a Bartington MS-2.

The metal content in the materials was determined using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS) in a Philips PU 70000 sequential spectrometer equipped with an Echelle monochromator (0.0075 nm resolution). Samples were digested in HNO_3/HCl and subsequently analysed.

III.2.2.5. Microwave-assisted reactions.

Microwave reactions were conducted using a CEM Discover Synthesis (CEM Corp., Matthews, NC) focalized microwave system with operator-selectable power output up to 300 W.

Reactions were performed in glass vessels (capacity 10 mL) sealed with a septum. The pressure was controlled by a load cell connected to the vessel via a

15-gauge needle, which penetrates just below the septum surface. The temperature of the vessel was monitored using a calibrated infrared temperature control. All experiments were performed using a stirring option whereby the contents of the vessel were stirred by means of a rotating magnetic plate located below the floor of the microwave cavity and a Teflon-coated magnetic stir bar in the vessel.

The aqueous Suzuki cross-coupling reaction of different types of aryl bromide/chloride with phenylboronic acid was investigated using Pd-MAGSNC as the catalyst. In a typical reaction run, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 as base and 3 mL H_2O were microwaved at 150 °C for 20 min. Upon cooling to room temperature, the organic material was extracted with 2 mL toluene. The catalyst was captured by using a neodymium magnet (NdFeB, N45, nickel-plated, magnetisation N45 and weight approx. 900 g), washed thoroughly with water and oven-dried at 110 °C prior to reuse.

Results were analysed by GC using an Agilent 6890N fitted with a capillary column HP-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm) and a flame ionization detector (FID). Response factors of the reaction products were determined with respect to the substrates from GC and GC-MS analyses.

III.2.3. Results and discussion.

MAGSNC was synthesized by a two-step ball-milling method (as illustrated in Scheme 1) and subsequently Pd-MAGSNC was obtained as a functionalized nanocomposite. The novel dry milling methodology offers a uniform distribution of nanoparticles preferentially located over the external surface of the porous silica as previously demonstrated [23].

The magnetic phase was generated in a two-step process which comprised a thermal decomposition step of the iron propionate complex formed by the reaction between Fe^{3+} (from the iron precursor) and propionic acid vapors. The ability of iron carboxylate compounds to be transformed upon pyrolysis into crystalline magnetic iron oxide phases is known [30, 31]. The formation of the iron-propionate precursor can be easily followed by IR spectroscopy (Fig. 1) from the presence of bands at 1590 cm^{-1} and 1448 cm^{-1} , correlated with the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the $-\text{COO}-$ bonds of the propionate anion [32]. The presence of such bands in Fig. 1 (particularly clear that of the 1590 cm^{-1}) was also in good agreement with recent literature reports of Bourlinos et al. [33].

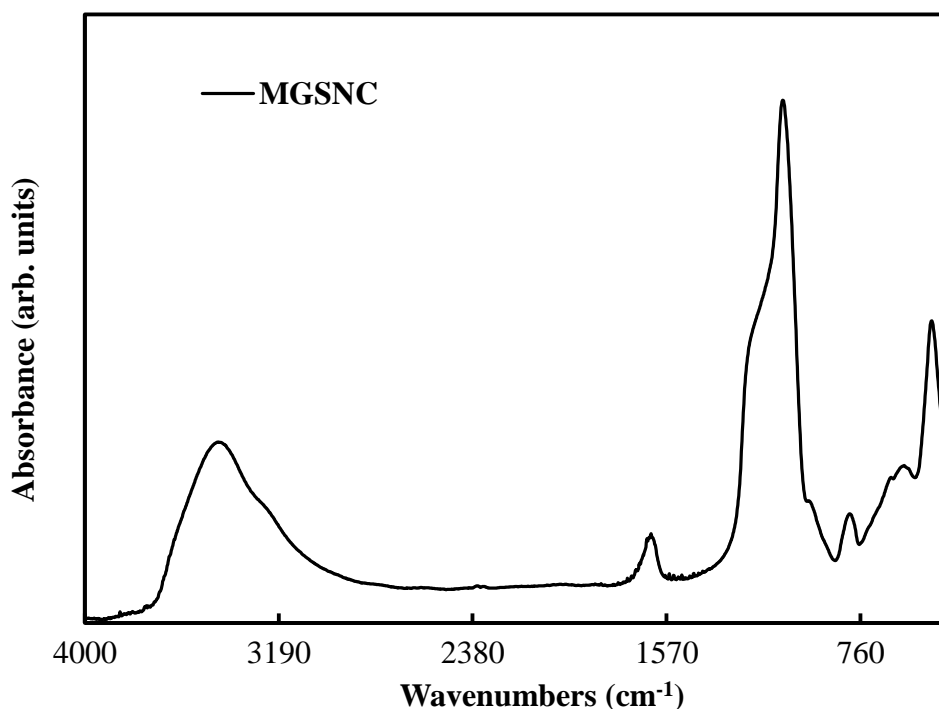


Fig. 1 FT-IR spectra of MAGSNC.

XRD patterns of synthesized MAGSNC materials (with and without Pd) have been depicted in Fig. 2. The broad line at around $2\theta = 22\text{--}25^\circ$ could be assigned to the amorphous silica phase (from SBA-15) as compared to the presence of a series of narrower diffraction lines which correlated well with the formation of a maghemite nanophase ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). According to the Debye–Scherrer equation, the estimated mean particle size using the (311) peak was ca. 10 nm, which corresponded well to an average of the smaller maghemite particles observable in the TEM images of the magnetic silica nanocomposite (Fig. 3). No Pd lines were present in the XRD patterns as expected from the low Pd content in the systems.

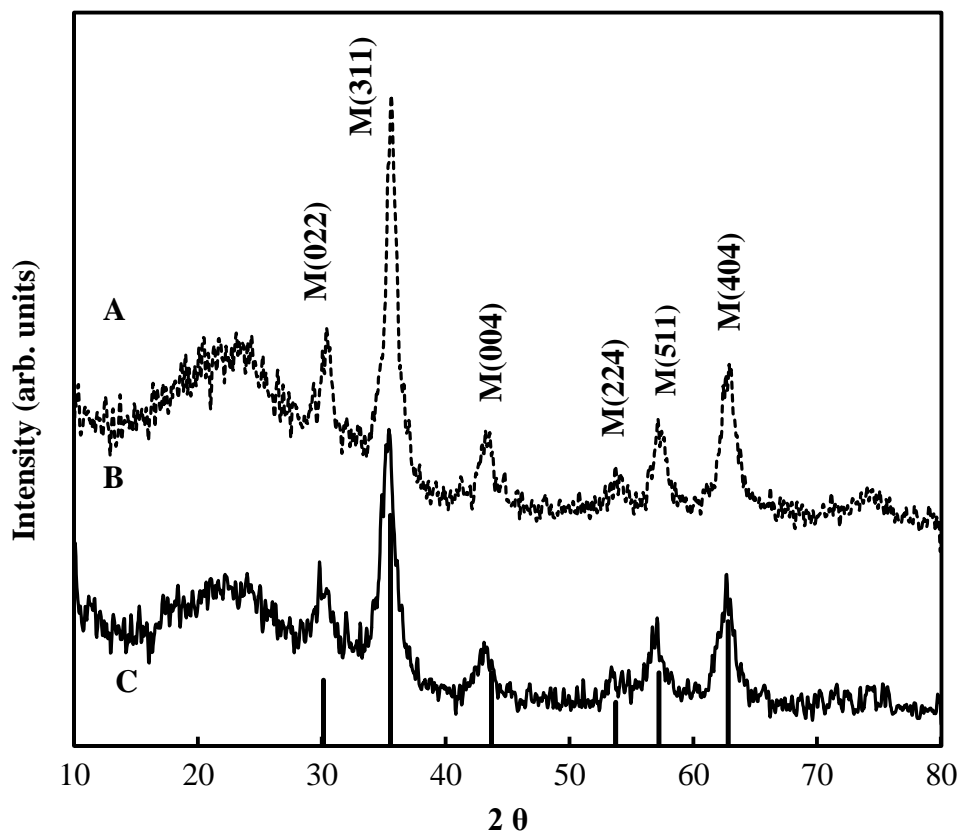
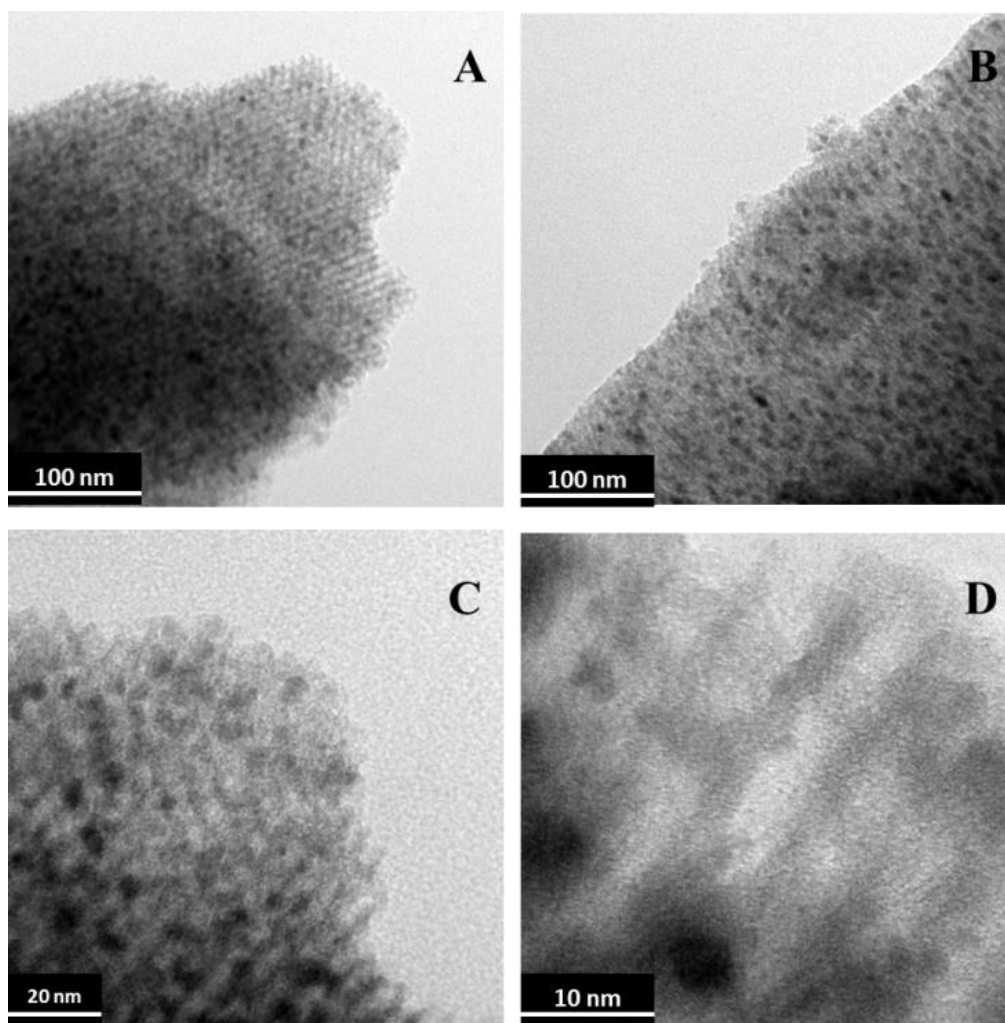


Fig. 2 XRD patterns of: (A) Pd-MAGSNC; (B) MAGSNC; (C) iron oxide; JCPDS: 01-075-1609.

TEM images showed that the SBA hexagonally ordered type structure was preserved in the nanocomposite, with most maghemite nanoparticles homogeneously distributed on the support with sizes ranging from medium (10 nm) to larger size particles (15–20 nm). Interestingly, only Pd traces could be detected by TEM-EDX of Pd-MAGSNC (<0.2 wt%) (see Table 1). XPS analysis of the Pd-containing material confirmed that Pd was mostly present on the surface of the material (Table 1). The Pd content (0.56 wt%) detected by XPS measurements was in extremely good agreement with that measured by ICP/MS (0.55 wt%).

Table 1. Elemental composition of MAGSNC materials.

	Element	TEM-EDX (wt.%)	ICP/MS (wt.%)	XPS (wt.%)
MGSNC	Fe	26	20	9
	O	32	-	52
	C	-	-	<1
	Si	42	-	38
Pd-MGSNC	Fe	35	20	25
	Pd	traces	0.55	0.56
	O	32	-	44
	C	-	-	2
	Si	33	-	28

**Fig. 3** TEM micrographs of a MAGSNC showing a homogeneous distribution of maghemite nanoparticles in the materials.

Apart from those, the elemental analysis of the samples measured using various analytical techniques (Table 1) showed a relatively good agreement between various techniques, especially taking into account their essentially different nature.

The Fe content in the materials was found to have consistent levels of ca. 20 wt% while O and Si contents did not significantly vary between samples and different analyses. Further investigations on surface composition of the materials by XPS provided more insights into the surface features of MAGSNC materials. Fig. 4 and 5 depict comparative Fe2p and O1s XP spectra of MAGSNC materials while Fig. 6 illustrates the Pd3d XPS spectrum of Pd-MAGSNC.

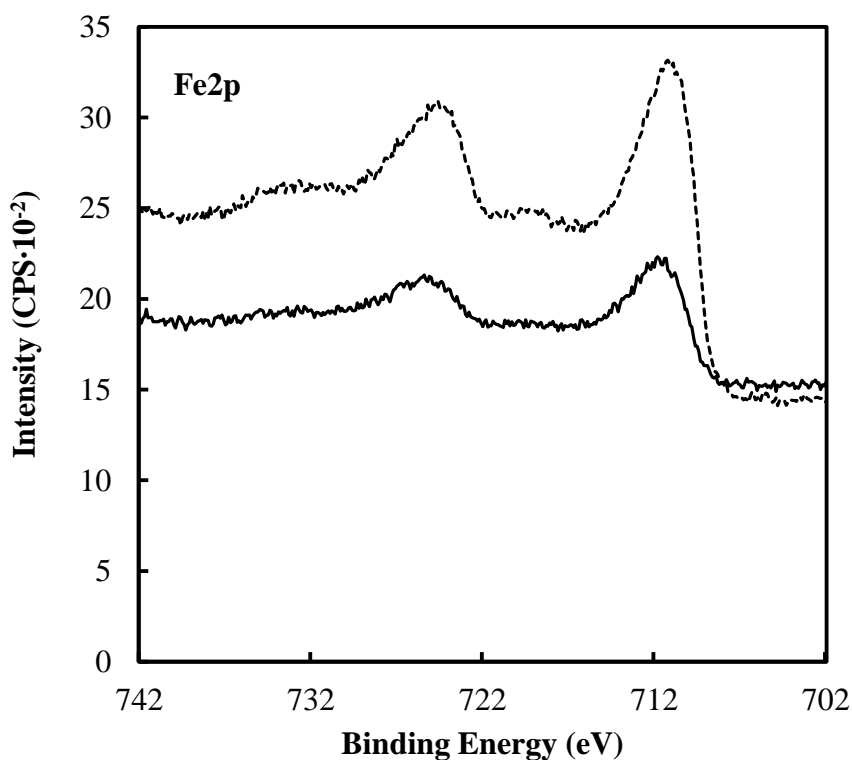


Fig. 4 Fe2p XP spectra of MAGSNC (continuous line) and Pd-MAGSNC (discontinuous line). Both materials showed a similar profile for Fe species, correlating well with the presence of Fe³⁺.

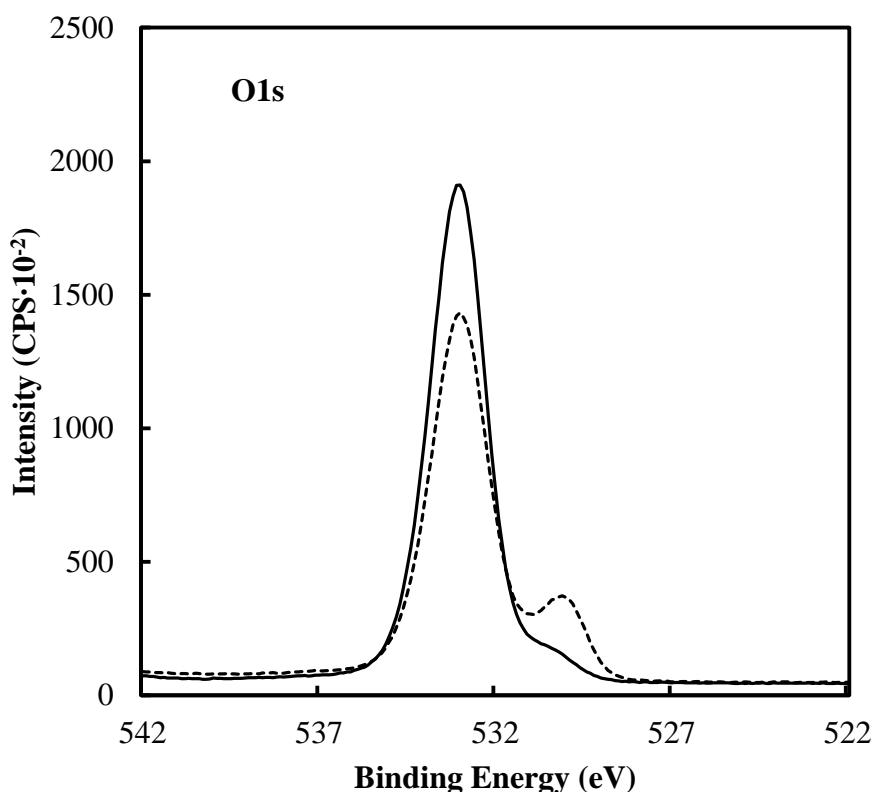


Fig. 5 O1s XP spectra of MAGSNC (continuous line) and Pd-MAGSNC (discontinuous line). The shoulder from O1s of Pd-MAGSNC corresponds to the presence of Pd–O species.

The presence of Fe^{3+} species (corresponding to the observed maghemite phase in XRD) could be also inferred from the Fe2p peak at 711.5 eV, in good agreement with previous reports[33] and consistent with similar reported materials [34]. No Fe reduced species were observed in the materials. Interestingly, O1s XP spectra from MAGSNC were remarkably different as compared to those of Pd-MAGSNC (Fig. 5). Both materials featured the typical Si–O–Si contribution from mesoporous SBA-15 (ca. 532.5 eV, Fig. 5). However, an important peak centered at ca. 530.7 eV was observable in Pd-MAGSNC as compared to the parent material, which could be correlated with Si-O-metal species (ca. 530.0 eV)[33].

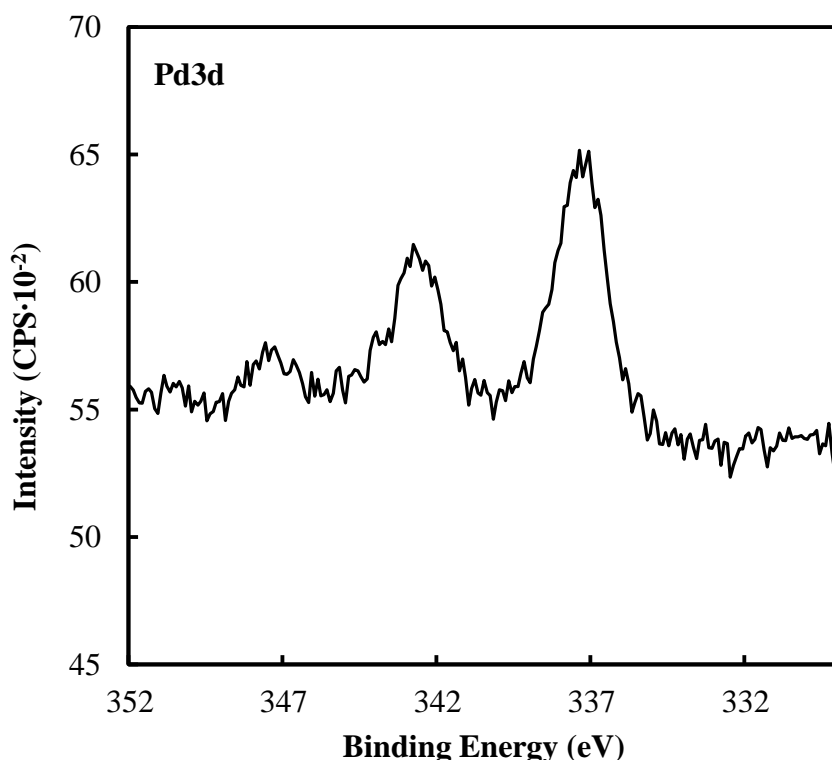


Fig. 6 Pd3d XP spectrum of Pd-MAGNSC. The positioning of the Pd band (337.6 eV) indicates the presence of PdO species.

From the surface composition of the Pd-containing material and the shoulder hint of such band in the parent MAGSNC (Fig. 5, solid line close to 530 eV), this comprises a small contribution of Si–O–Fe species as well as a majority of Si–O–Pd. These findings are in good agreement with Pd3d XPS data which clearly show the presence of PdO as indicated by the characteristic peak at 337.6 eV (Fig. 6) [34]. All results are expected from the ball milling and post-calcination treatment in air.

Textural properties of MAGSNC and Pd-MAGSNC were evaluated by N₂ sorption isotherms, showing a characteristic type IV isotherm profile of mesoporous materials. A significant deterioration in textural properties was observed both upon formation of the magnetic un-functionalised MAGSNC as well as in the Pd-functionalized material. Surface areas as well as pore volumes remarkably decreased with respect to a typical SBA material (Table 2, Fig. 7). Pore sizes were reduced from

5.3 to 3.5–3.6 nm, still in the mesoporous range. Interestingly, there was no further reduction of pore sizes upon Pd incorporation in the materials (Table 1) which is related to the surface deposition of Pd as well as to the low Pd content in the materials. These findings once again support previous results from the group which indicated that metal deposition predominantly takes place in the external surface of the support [23].

Table 2. Textural properties of MAGSNC materials.

Material	Surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Pore size (nm)	V_{BJH} (mL g^{-1})
SBA-15	662	5.3	0.87
MAGSNC	423	3.5	0.51
Pd-MAGSNC	278	3.6	0.38

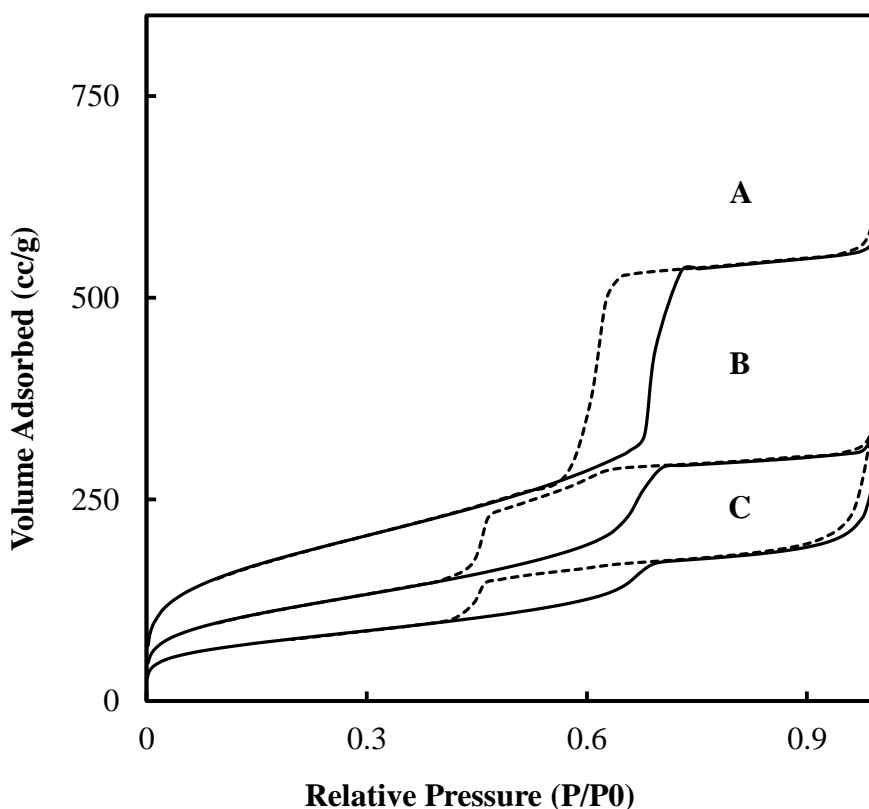


Fig. 7. Adsorption-desorption isotherms of: A: SBA-15; B: MAGSNC; C: Pd-MAGSNC.

Magnetic susceptibility measurements summarized in Table 3 were also consistent with the maghemite content in the support (ca. 20–25 wt%), as typical maghemite nanoparticles exhibit magnetic susceptibilities of ca. $500 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. The presence of such magnetism conferred a superparamagnetic behaviour to the synthesized nanocomposite.

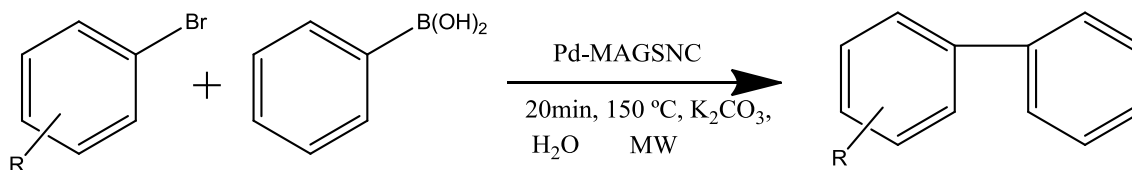
Table 3. Magnetic Susceptibility of MAGSNC materials.

Magnetic Susceptibility ($\text{m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$)		
Catalyst	Fresh materials	After 5 uses
MAGSNC	$143 \cdot 10^{-6}$	$143 \cdot 10^{-6}$
Pd-MAGSNC	$140 \cdot 10^{-6}$	$141 \cdot 10^{-6}$

Upon completion of materials characterisation, the catalytic activity of the synthesized materials was subsequently investigated in the microwave-assisted aqueous Suzuki coupling of aryl halides and phenylboronic acid (Table 4).

Blank runs, including catalyst-free as well as those employing un-functionalized MAGSNC, provided negligible product formation under the investigated reaction conditions.

For Pd-MAGSNC, the reaction seemed to work significantly better for substituted aryl bromides as compared to bromobenzene, with particularly excelling activities for bromobenzaldehyde and bromoanisole (Table 4). In any case, moderate to high catalytic activities were obtained under microwaveassisted aqueous conditions at verymild reaction conditions and short times of reaction (typically 20 min reaction). In this particular coupling process, the activity can be clearly attributed to the presence of palladiumoxide species (Pd^{2+}) in the catalyst as it is unlikely that palladium species undergo reduction to Pd^0 , which prompted us to ascertain whether there was any leaching of Pd species into solution in reusability studies (Fig. 8).

Table 4. Microwave-assisted aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and phenylboronic acid.

Catalyst	Substrate	Conversion (%)
Blank		4
SBA-15		4
MAGSNC		6
Pd-MAGSNC		>99
Blank		-
SBA-15		-
MAGSNC		-
Pd-MAGSNC		59
Blank		-
SBA-15		-
MAGSNC		-
Pd-MAGSNC		81
Blank		-
SBA-15		-
MAGSNC		-
Pd-MAGSNC		67

Reaction conditions were: 0.05 g catalyst, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 as base and 3 mL H_2O , temperature 150 °C, 20 min reaction, microwaves.

Upon reaction completion, the magnetic catalyst was retrieved from the final mixture using a neodymium magnet and conditioned (see the Experimental section) prior to another use with fresh reactants. Data in Fig. 8 clearly demonstrate the stability of the magnetic catalyst up to five uses, preserving over 95% of its initial activity in most cases. A hot filtration test was conducted to evaluate any potential leaching of Pd in solution after reuses. Results indicated that no Pd could be detected in the filtrate (as

measured by ICP-MS, <0.5 ppm) and longer times of reaction for the filtrate (upon catalyst recovery and filtration) did not lead to any observable increase in conversion in the absence of the catalyst. Furthermore, and most importantly, no differences in magnetic susceptibility was found in several reused materials upon completion and reuse in their corresponding catalytic organic reactions (Table 3, fresh materials vs. after reuse) which confirmed the stability of the nanomaghemite phase and mechanochemically synthesized nanocomposites under the investigated reaction conditions.

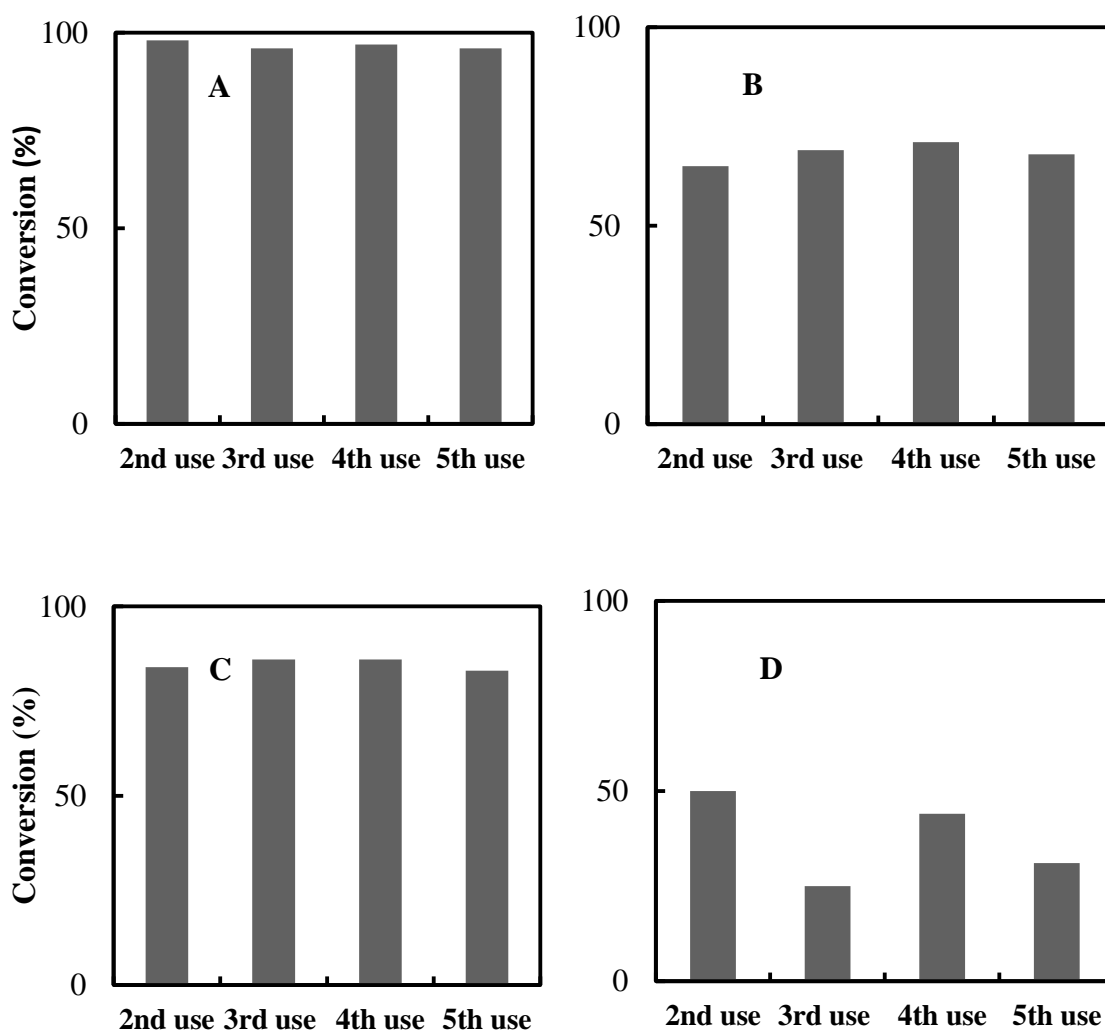


Fig. 8. Reuses of Pd-MGSNC in the microwave-assisted aqueous Suzuki reaction of various substrates: (A) 4-bromobenzaldehyde; (B) bromobenzene; (C) bromoanisole; (D) 4-chlorobenzaldehyde. Reaction conditions: 0.05 g catalyst, 1 mmol aryl halide, 1 mmol phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 , 3 mL H_2O , 150 °C, 20 min reaction, microwaves.

III.2.4. Conclusions.

The development of novel magnetically separable nanocomposites comprising of SBA-15 and maghemite nanoparticles (as well as PdO nanoparticles for functionalized materials) could be easily achieved using a simple two-step dry milling solventless process which leads to highly active nanomaterials in aqueous Suzuki couplings. The protocol is amenable to a wide range of supports and metals (e.g. Au, Ni, Mn, Co, etc.) and potentially to a one-pot mechanochemical process which will be explored in due course.

Acknowledgements

Rafael Luque gratefully acknowledges Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España for the concession of a Ramon y Cajal contract (ref. RYC 2009-04199) and funding under project CTQ2011 28954-C02-02 as well as Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía for funding under project P10-FQM-6711.

III.2.5. Notes and references.

- [1] A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 1182.
- [2] W. Scharl, *Nanoscale*, 2010, 2, 829.
- [3] A. Nel, T. Xia, L. Mädler, N. Li, *Science*, 2006, 311, 622.
- [4] J. Kim, J. W. Grate, P. Wang, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, 1017.
- [5] V. Salgueiriño-Maceira, M. A. Correa-Duarte, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 4131.
- [6] P. Majewski, B. Thierry, *Critic. Rev. Sol. State Mater. Sci.*, 2007, 32, 203.
- [7] P. Tallury, K. Payton, S. Santra, *Nanomedicine*, 2008, 3, 579.
- [8] J. Kim, Y. Piao, T. Hyeon, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 372.
- [9] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.*, 2010, 12, 743.

- [10] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 3428.
- [11] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 1222.
- [12] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 1582.
- [13] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 1546.
- [14] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3036.
- [15] M. A. Zolfigol, V. Khakyzadeh, A. R. Moosavi-Zare, A. Rostami, A. Zare, N. Iranpoor, M. H. Beyzavi, R. Luque, *Green Chem.*, 2013, 15, 2132.
- [16] M. B. Gawande, P. S. Branco, I. D. Nogueira, C. A. A. Ghumman, N. Bundaleski, A. Santos, O. M. N. D. Teodoro, R. Luque, *Green Chem.*, 2013, 15, 682.
- [17] E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y. L. Raikher, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 26001.
- [18] R. P. Hodgkins, A. Ahniyaz, K. Parekh, L. M. Belova, L. Bergström, *Langmuir*, 2007, 23, 8838.
- [19] W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8916.
- [20] J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, J. H. Yu, B. C. Kim, K. An, Y. Hwang, C.-H. Shin, J.-G. Park, J. Kim, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 128, 688.
- [21] A.-H. Lu, W.-C. Li, A. Kiefer, W. Schmidt, E. Bill, G. Fink, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 8616.
- [22] C. Garcia, Y. Zhang, F. DiSalvo, U. Wiesner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 1526.
- [23] A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, *Catal. Today*, 2012, 187, 65.

- [24] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 413.
- [25] P. Balaz, M. Achimovicova, M. Balaz, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streletskii, K. Wieczorek-Ciurowa, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 7571.
- [26] A. Mariana Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J. Manuel Campelo, P. L. Gai, R. Luque, A. Angel Romero, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7825.
- [27] V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie, R. J. White, *Green Chem.*, 2008, 10, 382.
- [28] C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, R. Luque, P. L. Gai, *Green Chem.*, 2010, 12, 1281.
- [29] B. Jarry, F. Launay, J. P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre, J. L. Bonardet, *Appl. Catal. A*, 2006, 309, 177.
- [30] S. S. Jewur, J. C. Kuriacose, *Therm. Acta*, 1977, 19, 195.
- [31] E. A. Pinheiro, P. Pereira de Abreu Filho, F. Galembeck, E. Correa da Silva, H. Vargas, *Langmuir*, 1987, 3, 445.
- [32] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 33, 227.
- [33] A. B. Bourlinos, A. Simopoulos, N. Boukos, D. Petridis, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 7432.
- [34] M. Brun, A. Berthet, J. Bertolini, *J. elec. spec. rel. phen.*, 1999, 104, 55.

**Facile mechanochemical synthesis of maghemite/silica nanocomposites:
advanced materials for aqueous room temperature catalysis**

**Manuel Ojeda, Antonio Pineda, Antonio A. Romero, Vidal Barrón and Rafael
Luque**

Received 15 January 2014, Accepted 6 March 2014

DOI: *10.1002/cssc.201400055*

Abstract

A simple, environmentally friendly and highly reproducible protocol has been developed for the mechanochemical preparation of advanced nanocatalytic materials in one pot process. Materials were proved to have unprecedented activities in aqueous Suzuki couplings at room temperature, paving the way to a new generation of highly active and stable advanced nanocatalysts.

III.3.1. Introduction.

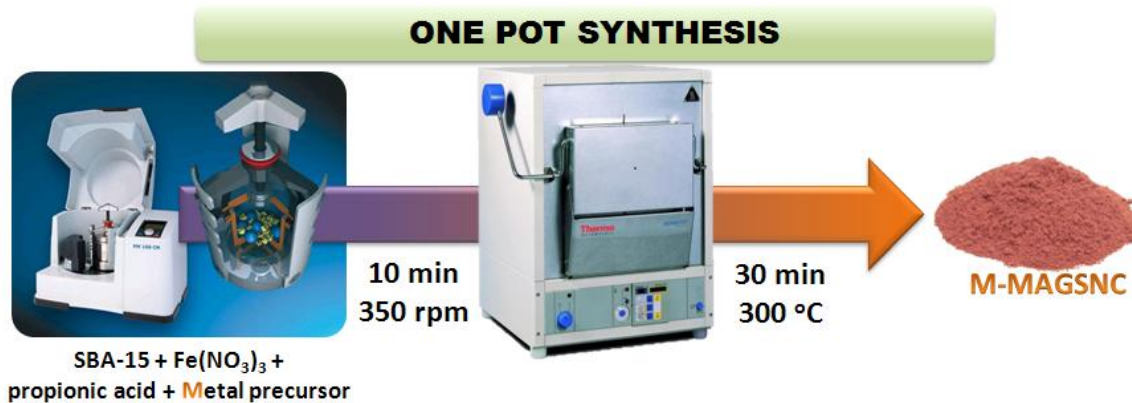
The drive towards greener process chemistry has resulted in a number of efforts towards the development of innovative technologies for a more sustainable and environmentally acceptable (*benign by design*) preparation of water-tolerant functional catalysts. Most reagents and catalysts are not compatible with water although some reported materials have been shown to be remarkably tolerant to aqueous environments.[1, 2] The best known “green” catalysts, based on non-toxic, and easy to separate and reuse porous solids (e.g. zeolites) are rarely considered to be suitable for chemistry in water.[3] In fact, significant steps are often considered to remove water which tends to compete with the organic substrate for the catalyst pores and deactivates the catalyst active sites. Importantly, reports on room temperature catalytic methods are rather scarce, even more rare under aqueous conditions.[4-8]

Transition-metal nanocatalysis is one of such key technologies for the advancement of Green Chemistry able to pave the way to advanced catalyst developments as environmentally sound replacement to traditional catalytic systems and processes.[9] Iron salts are usually non-toxic and widely abundant, consequently being inexpensive, easy to handle and environmentally friendly precursors for the development of advanced materials.[10] In spite of relevant advances of iron chemistry

particularly related to catalysis, progress and developments on simple, efficient and highly active heterogeneous Fe-based systems (magnetic or non-magnetic) has only been made possible in recent years.[11-16] Magnetically separable nanomaterials can offer significant advantages in terms of simple recycling and recovery upon reaction completion to conventional catalysts,[17-19] but their preparation still involves fairly sophisticated methods. These included backfilling mesopores by impregnation of iron salts followed by controlled pyrolysis,[20] the adsorption of uniform iron oxide nanocrystals into surface-functionalized mesoporous silicas,[21, 22] creating magnetic-core/silica-shell nanostructures,[23, 24] as well as coating magnetic nanocrystals on the outer surface of mesoporous silicas (via mesopores prefilling)[25] and combined emulsion and solvent evaporation processes as well as other techniques for the development of nanocomposites with nanocrystals embedded on silica walls[26]. Importantly, a simple and straightforward methodology for the development of highly active and stable magnetic nanomaterials which can offer a cost-competitive, equally performing and environmentally sound alternative (e.g. mechanochemical) to current protocols has not been reported to date.

Following recent research endeavours from our group in the preparation of magnetically separable materials,[27] a simple, straightforward and highly reproducible synthetic mechanochemical protocol has been devised for the preparation of functional magnetically separable nanocomposites in a one-pot approach. Mechanochemical protocols for the development of functional materials in catalysis have also recently attracted a great deal of attention.[28-30] Synthesized functional nanomaterials are highly stable and active, excelling in heterogeneously catalyzed processes including the aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and benzene boronic acid at room temperature.

Scheme 1 depicts the unprecedented innovative one pot mechanochemical methodology for the preparation of a supported Pd high surface area nanocomposite (Pd-MAGSNC) following a similar approach to that previously reported by our group.[31] Pd(acac)₂ was originally utilised as metal precursor but the protocol can be in principle extended to any metal precursors (e.g. Au, Ag, Ru, Rh, etc.). An analogous MAGSNC system (without Pd) was also prepared for comparative purposes.



Scheme 1. Overview of one pot synthesis of functional magnetically separable nanocomposites.

MAGSNC was obtained via thermal decomposition step of the iron propionate complex formed in the reaction between Fe³⁺ (from the iron precursor) and propionic acid (see bands at 1590 cm⁻¹ and 1448 cm⁻¹ in IR spectra, see also Supporting Information).[27, 32-34]

X-ray diffraction (XRD) patterns of synthesized magnetic nanocomposites clearly confirmed the presence of a maghemite phase (γ -Fe₂O₃) in the materials (Figure 1). A similar XRD pattern could be in principle associated to magnetite (Fe₃O₄, these two are challenging to be clearly distinguishable by XRD) but the absence of Fe²⁺ species (see XPS analysis) and the reddish-like colour are consistent with a maghemite magnetic phase. An average maghemite nanoparticle diameter of 5.8 nm could be worked out from the (311) diffraction line using the Scherrer equation.[35] This average value from XRD was found to be in good agreement to the majority of maghemite nanoparticles observable in High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) images of the magnetic nanocomposite (Figure 2). No Pd lines were present in the XRD patterns as expected due to the low Pd content in the materials.

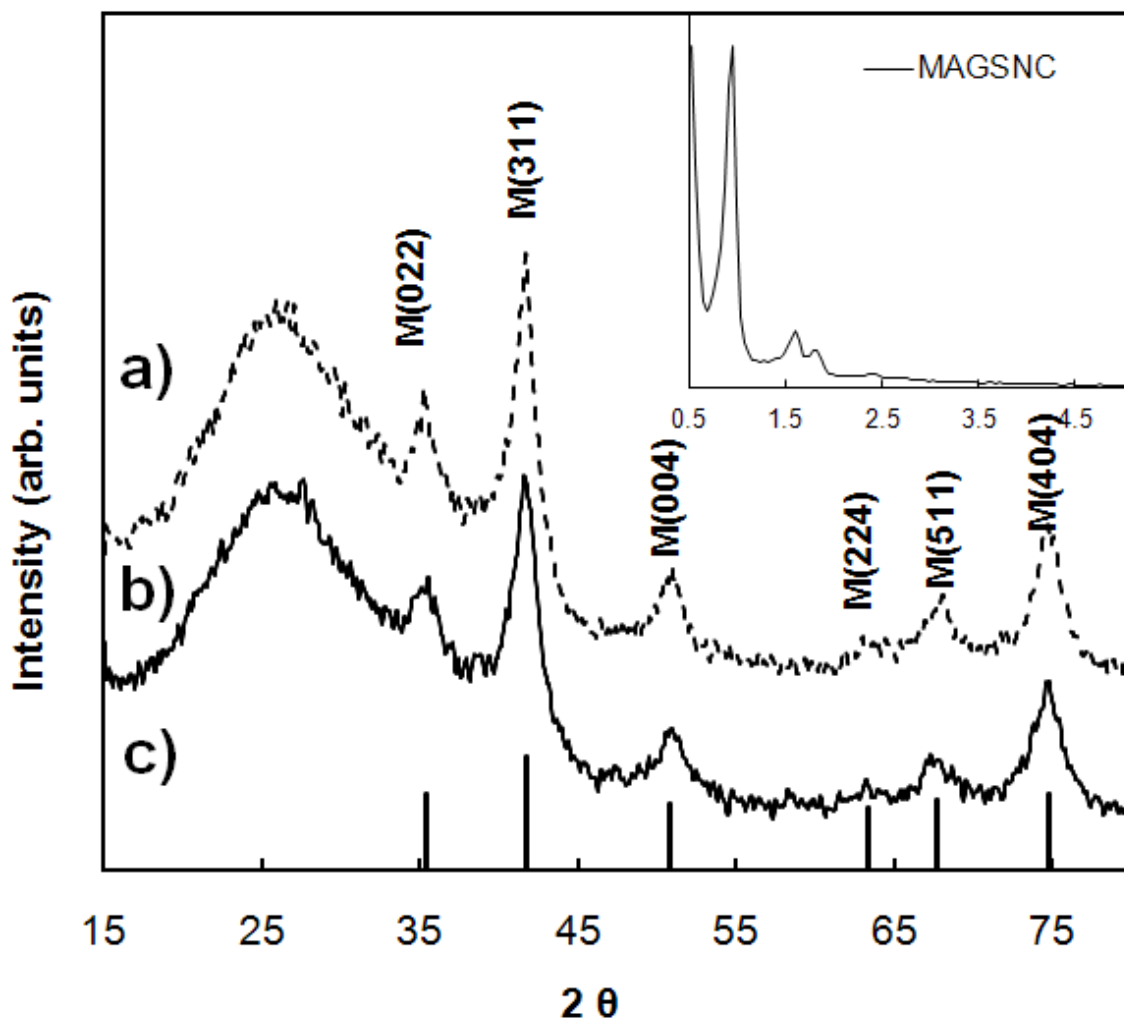


Figure 1. XRD patterns of a): Pd-MAGSNC; b): MAGSNC; c): Iron Oxide JCPDS: 01-075-1609. Inset corresponds to a Low angle XRD of MAGSNC.

Figure 3 shows Aberration Corrected Transmission Electron Microscopy (AC-TEM) and Aberration Corrected (Scanning)-high angle annular dark field Transmission Electron Microscopy (AC-HAADF-TEM/STEM) images of MAGSNC which further confirmed the presence of maghemite nanoparticles homogeneously distributed in the silica support. Importantly, TEM of ultrathin micro-slices of MAGSNC provided additional insights into nanoparticle migration and distribution within the pores and in the external surface of the materials. NPs distribution within the pores was in fact found not to be as homogeneous as in the external surface of the support in which very well

dispersed and consistent NPs sizes could be observed (Figure 3). Pd nanoparticles even at such low loadings (0.5 wt.%) were also distinguishable via TEM-mapping and found to be present in the materials (see Supporting Information).

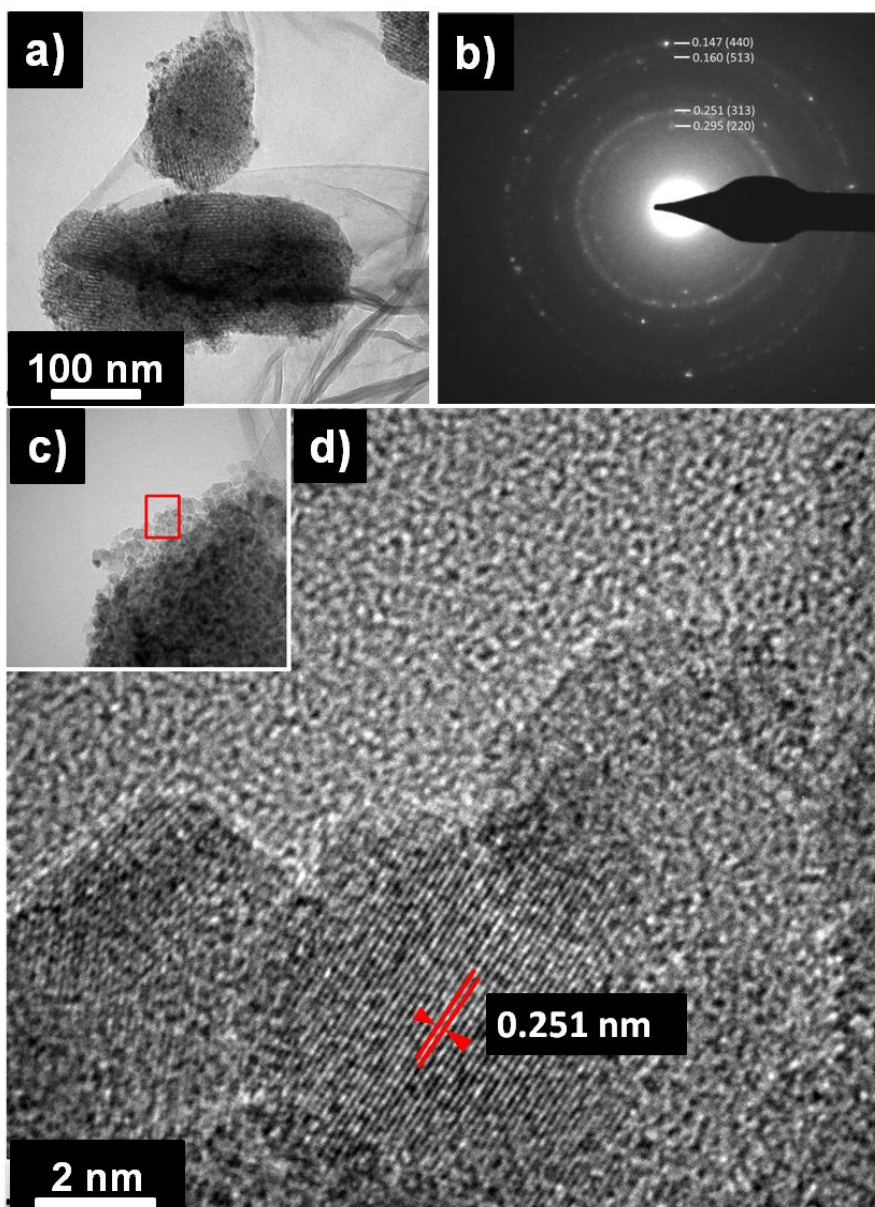


Figure 2. a), c) and d) HR-TEM of MAGSNC imaging γ -Fe₂O₃ nanoparticles as dark spots. HR-TEM depicts a single maghemite nanocrystal (NP size 5.8 nm, lattice spacing 0.251 nm). b) corresponds to the Electron Diffraction (ED) pattern showing the crystallinity of the materials.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of magnetic nanocomposites confirmed the presence of Pd²⁺ (337.7 eV, from PdO, see Supporting Information) as well as the exclusive presence of Fe³⁺ (711.6 eV, from the maghemite phase) in both MAGSNC and Pd-MAGSNC, as expected upon materials calcination at 300 °C. Fe²⁺ species, from an intermediate magnetite phase, may have been formed during the mechanochemical protocol from the reduction of the Fe³⁺ salt with propionic acid.[36] However, further air thermal treatment at 300 °C rendered the observed Fe³⁺-maghemite phase. Additional to the typical Si-O band at 533 eV (from SBA-15), O1s spectra showed a significant contribution at 530.5 eV (see shoulder in O1s XP Spectra, Supporting Information) which correlates well to the presence of Si-O-M species, where M=Fe and Pd.[27, 37, 38] Fe and Pd contents in MAGSNC materials were also measured by TEM-EDX and ICP-MS (Table 1) and observed to be relatively consistent between techniques (even for XPS results). Fe content was around ca. 20 wt.%, while Pd was successfully incorporated in 0.4-0.5 wt.%, in relatively good agreement between SEM/TEM-EDX and ICP-MS results. Discrepancies in Fe content could be ascribed to the presence of some maghemite nanoparticles within inner pores of the materials (Figures 3C and D) which could not be detected by TEM-EDX or XPS.

Magnetic susceptibility measurements provided values of $108 \cdot 10^{-6}$ and $140 \cdot 10^{-6}$ m³ Kg⁻¹ for MAGSNC and Pd-MAGSNC respectively, consistent with the maghemite content in the support (ca. 20 wt.%), as typical pure maghemite nanoparticles generally exhibit magnetic susceptibilities of ca. $500 \cdot 10^{-6}$ m³ Kg⁻¹. [39] Interestingly, such magnetic susceptibilities are large enough to provide the mechanochemical nanocomposites with attractive magnetic separation features.

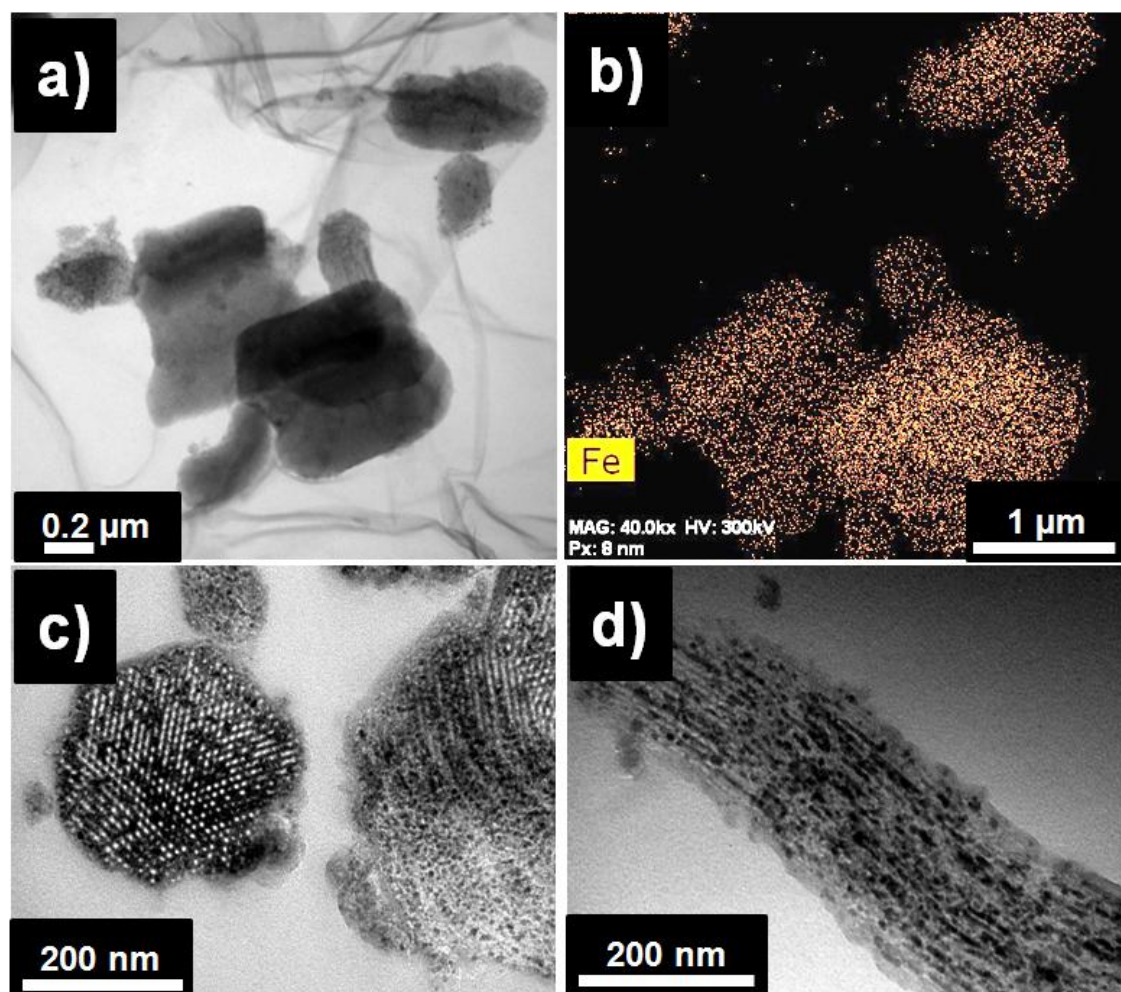


Figure 3. a) and b) AC-TEM and AC-HAADF-TEM/STEM images of MAGSNC. c) and d) TEM microphotographs of Pd-MAGSNC.

Table 1. Elemental composition of one-pot MAGSNC materials.

Material	Element	TEM-EDX (wt. %)	ICP-MS (wt. %)	XPS (wt. %)
MAGSNC	Fe	12	20	17
	O	52	-	50
	C	<5	-	<1
	Si	30	28	32
Pd-MAGSNC	Fe	11	20	15
	Pd	<0.5	0.55	0.41
	O	49	-	49
	C	3	-	<1
	Si	27	27	34

Surface areas and textural properties summarised in Table 2 pointed to a slight reduction in surface area, pore size and volume upon milling regardless of the Pd incorporation in the materials. Most importantly, Pd functionalisation did not have any significant effect on textural properties in Pd-MAGSNC. These findings confirm the remarkable Fe incorporation in the systems (ca. 20 wt.%) in conjunction with the milling treatment were responsible for the observed structural deterioration (Table 2, see also Supporting Information).

Table 2. Textural properties of parent SBA-15 and their respective mechanochemically synthesized nanocomposites.

Material	BET surface area (m ² g ⁻¹)	Pore size (nm)	Pore volume (V _{BJH} , mL g ⁻¹)
MAGSNC	Fe	12	20
	O	52	-
	C	<5	-
	Si	30	28
Pd-MAGSNC	Fe	11	20
	Pd	<0.5	0.55
	O	49	-
	C	3	-
	Si	27	27

Upon completion of materials characterisation, the catalytic activity of the synthesized materials was subsequently investigated in the aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and phenylboronic acid at room temperature (Table 3). Blank runs, including catalyst-free as well as those employing un-functionalized MAGSNC provided negligible product formation under the investigated reaction conditions. Comparably, moderate to excellent yields to products were obtained in reactions using Pd-MAGSNC in reaction times as short as 30 min at room temperature (25 °C), particularly for *p*-bromobenzaldehyde, bromobenzene and *p*-bromoanisole as starting materials. The reaction with aryl chlorides did not generally work at room temperature although unprecedented and highly remarkable activities were observed for

p-chlorobenzaldehyde at increasing temperatures (93% yield was obtained at 100°C after just 5 minutes of reaction).

Selectivities in all cases were complete to the target coupling product. To our delight, the mechanochemical system predated results from related Pd-containing materials synthesized using different protocols from impregnation to ultrasounds and microwaves (Table 3, see also Supporting Information), even to heterogeneous catalytic systems containing significantly larger quantities of Pd.

Reuse studies (Figure 4) gratifyingly prove the inherent stability and high activity of the materials under aqueous conditions even after 9 uses. ICP-MS of the final mixture upon reaction further proved the complete absence of any traces of Fe or Pd leached species into solution (<0.5 ppm, see supporting Information) or any other transition metal impurities to further support the truly heterogeneous nature of the reported aqueous RT protocol and the stability of the mechanochemically synthesized materials. Most importantly, the magnetic susceptibility of the nanocomposites remained also unchanged after several reuses.

Table 3. Room temperature aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and phenylboronic acid.

Catalyst	Substrate	Conversion (%)
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt. %)		>99
0.5% Pd-AIB2 ^a		-
2%Pd-Al2O3-Impregnation ^a		10
2%Pd-Al2O3-Ultrasound ^a	<i>p</i> -bromobenzaldehyde	4
2%Pd-Ga-Impregnation ^a		3
2%Pd-Ga-Microwave ^a		5
5 wt. % Pd@Graphene Oxide ^b		2
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt. %)	Bromobenzene	81
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt. %)	<i>p</i> -bromoanisole	62
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt. %)	<i>p</i> -chlorobenzaldehyde	-

Reaction conditions were: 0.05 g catalyst, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K₂CO₃ as base and 3 mL H₂O, RT, 30 min reaction. [a]Reported in literature.[40] [b]Sample kindly donated by Nanoinnova technologies S.L.

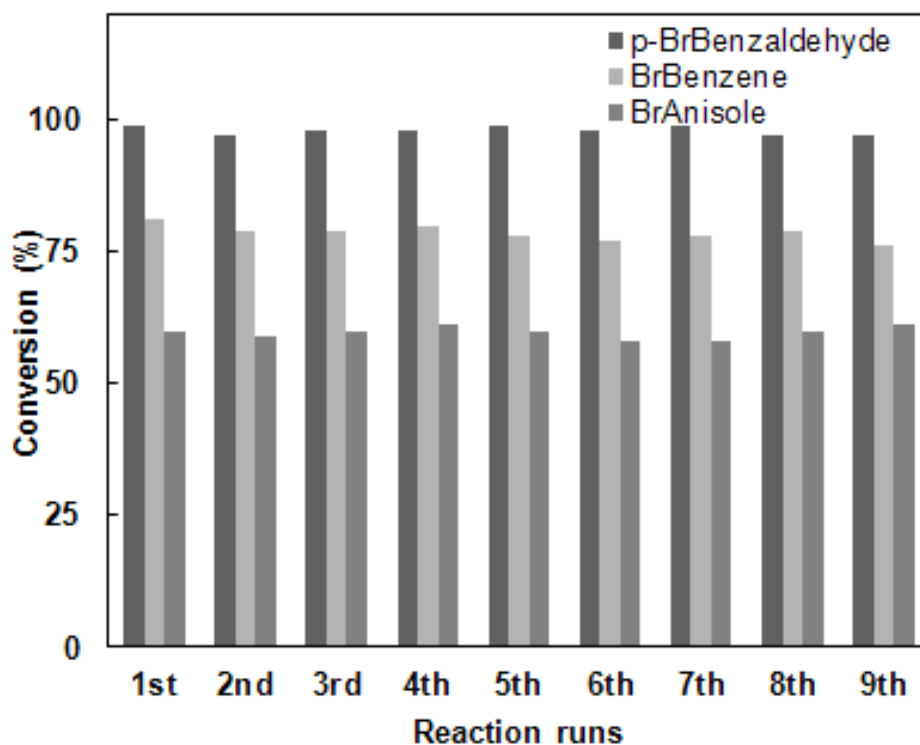


Figure 4. Reuse studies of Pd-MAGSNC in the selected aqueous Suzuki couplings at room temperature. Reaction conditions: 0.05 g catalyst, 1 mmol aryl halide; 1 mmol phenylboronic acid; 2 mmol K_2CO_3 ; 5 mL H_2O . RT stirring (750rpm) for 30 min.

In summary, the one-pot synthesis of unprecedented mechanochemical functional magnetic nanocomposites with unprecedented catalytic activities at room temperature has been demonstrated for the first time in this work. Materials provided excellent activities in the room temperature aqueous coupling of bromobenzene derivatives with benzene boronic acid, being also highly stable and reusable under the investigated conditions. We envisage our highly reproducible protocol to be further extended to other nanocomposites containing different metals (e.g. Ni, Co, Cu, etc.) as well as a range of chemistries with biomass-derived platform molecules, currently under investigation in our laboratories.

III.3.2. Experimental section.

III.3.2.1. Synthesis of SBA-15 mesoporous silica.

SBA-15 silica was prepared by following a reported procedure by our group.[27] The triblock copolymer Pluronic P123 surfactant (8.0 g) was dissolved in deionized water (260 mL) and HCl (12M, 40 mL) with stirring and the solution was remained at 40 °C for 2 h. On complete dissolution TEOS (7.0 g) is added drop wise to the above solution. The mixture was then allowed to be stirred for 24 h at 40 °C. After that was subjected to a hydrothermal treatment at 100 °C for 48 h in an oven. The white solid formed was filtered off and dried at 60 °C. The template was removed by calcination at 600 °C for 8 h.

III.3.2.2. Preparation of Pd-MAGSNC one pot.

0.5 g preformed SBA-15 silica support were grinded with 1.34 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 0.25 mL propionic acid, and the appropriate amount of the Palladium precursor ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pd}$) to reach a theoretical 0.5 wt.% palladium loading in a Retsch

PM-100 planetary ball mill using a 125 mL reaction chamber and eighteen 10 mm stainless steel balls. Optimised milling conditions were 10 min at 350 rpm. The nanocomposite was slowly heated ($1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) up to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ under air and kept at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for an additional 30 min. The resulting magnetic nanomaterial is denoted as Pd-MAGSNC.

III.3.2.3. Material characterization.

FT-IR experiments were conducted in an FTS 6000 Bio-Rad instrument with a resolution up to 0.15 cm^{-1} . Spectra were scanned at room temperature in absorbance mode over the wavenumber range of $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$, with a scan speed of 0.20209 cm s^{-1} and 30 accumulations at a resolution of 4 cm^{-1} . A background spectrum of air was scanned under the same instrumental conditions before each series of measurements.

The structure regularity of the samples was determined by XRD on a Siemens D-5000 (40 kV, 25 mA) using Co $K\alpha$ ($\lambda=0.17903\text{ nm}$) radiation. Scans were performed over a 2θ range from 0.5 to 80 at step size of 0.02° with a counting time per step of 20 s.

TEM micrographs were recorded on a JEOL 2010HR instrument operating at 300kV fitted with a multiscan CCD camera for ease and speed of use and EDX system. The lattice resolution is around 0.2 nm. Samples were suspended in ethanol and deposited straight away on a copper grid prior to analysis.

HR-TEM/S-TEM micrographs were recorded using an FEI Titan G2 50-300 S/TEM equipped with a Cs probe corrector and ChemiSTEM technology (high-brightness X-FEG electron source in combination with the Super-X EDS detector, which consists of 4 windowless silicon drift detectors).

XPS measurements were performed in a ultra high vacuum (UHV) multipurpose surface analysis system (Axis Ultra DLD) operating at pressures $<10^{-10}$ mbar using a conventional X-ray source (XR-50, Monochromatic Al) in a “stop-and-go” mode to reduce potential damage due to sample irradiation. The survey and detailed high-resolution spectra (pass energy 160 and 40 eV, step size 1 and 0.1 eV, respectively) were recorded at room temperature with a Hemispherical analyser detector. Powdered samples were deposited on a sample holder using double-sided adhesive tape and

subsequently evacuated under vacuum ($<10^{-8}$ Torr) overnight. Eventually, the sample holder containing the degassed sample was transferred to the analysis chamber for XPS studies. Binding energies were referenced to C1s (284.6 eV) from adventitious carbon.

The metal content (Fe and Pd) in the materials was determined using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS) in a Philips PU 70000 sequential spectrometer equipped with an Echelle monochromator (0.0075 nm resolution). Samples were digested in HNO₃/HCl and subsequently analysed.

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2010 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. Samples were previously degassed for 24 h at 130 °C under vacuum ($p < 10^{-2}$ Pa) before performing adsorption measurements. Surface areas were calculated according to the BET (Brunauer-Emmet-Teller) equation. Pore volumes (V_{BJH}) and pore size distributions (D_{BJH}) were obtained from the N₂ desorption branch.

The magnetic susceptibility, at room temperature, was measured at low frequency (470 Hz) using a Bartington MS-2.

III.3.2.4. Catalytic experiments.

A typical coupling experiments was conducted at room temperature (25 °C) as follows: 0.05 g catalyst, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K₂CO₃ as base and 3 mL distilled H₂O were mixed and stirred in a round-bottomed flask at room temperature in for a certain period of time. Upon reaction completion, the organic material was extracted with 2 mL toluene, the catalyst removed from the reaction mixture by using a neodymium magnet (NdFeB, N45, nickel-plated, magnetisation N45 and weight approx. 900 g), washed thoroughly with distilled water and oven-dried at 100 °C prior to reuse.

Results were analysed by GC using an Agilent 6890N fitted with a capillary column HP-5 (30 m X 0.32 mm X 0.25 μm) and a flame ionization detector (FID). Response factors of the reaction products were determined with respect to the substrates from GC and GC-MS analysis.

III.3.3. References:

- [1] F. Rajabi, A. Pineda, S. Naserian, A. M. Balu, R. Luque, A. A. Romero, *Green Chem.*, 2013, 15, 1232.
- [2] A. Yepez, A. Pineda, A. Garcia, A. A. Romero, R. Luque, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 12165.
- [3] T. Okuhara, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3641.
- [4] A. Pineda, L. Gomez, A. M. Balu, V. Sebastian, M. Ojeda, M. Arruebo, A. A. Romero, J. Santamaria, R. Luque, *Green Chem.*, 2013, 15, 2043.
- [5] D. Wang, D. Denux, J. Ruiz, D. Astruc, *Adv. Synth. Catal.*, 2013, 355, 129.
- [6] M. A. Zolfigol, A. Khazaei, M. Safaiee, M. Mokhlesi, R. Rostamian, M. Bagheri, M. Shiri, H. G. Kruger, *J. Mol. Catal. A*, 2013, 370, 80.
- [7] K. Layek, M. L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki, H. Maheswaran, *Green Chem.*, 2012, 14, 3164.
- [8] P. Herves, M. Perez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzan, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 5577.
- [9] V. Polshettiwar, J.-M. Basset, D. Astruc, *ChemSusChem*, 2012, 5, 6.
- [10] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 6217.

- [11] M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M. R. Ibarra, J. Santamaría, *Nano Today*, 2007, 2, 22.
- [12] M. Mohapatra, S. Anand, *Int. J. Eng. Sci. Tech.*, 2010, 2.
- [13] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.*, 2008, 108, 2064.
- [14] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 1222.
- [15] D. K. Yi, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 2459.
- [16] S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 116, 5763.
- [17] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset, *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3036.
- [18] M. A. Zolfigol, V. Khakyzadeh, A. R. Moosavi-Zare, A. Rostami, A. Zare, N. Iranpoor, M. H. Beyzavi, R. Luque, *Green Chem.*, 2013, 15, 2132.
- [19] M. B. Gawande, P. S. Branco, I. D. Nogueira, C. A. A. Ghumman, N. Bundaleski, A. Santos, O. M. N. D. Teodoro, R. Luque, *Green Chem.*, 2013, 15, 682.
- [20] E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y. L. Raikher, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 26001.
- [21] R. P. Hodgkins, A. Ahniyaz, K. Parekh, L. M. Belova, L. Bergström, *Langmuir*, 2007, 23, 8838.
- [22] P. Ghosh, A. Mandal, R. Subba, *Catal. Commun.*, 2013, 41, 146.
- [23] W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8916.
- [24] J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, J. H. Yu, B. C. Kim, K. An, Y. Hwang, C.-H. Shin, J.-G. Park, J. Kim, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 128, 688.
- [25] A.-H. Lu, W.-C. Li, A. Kiefer, W. Schmidt, E. Bill, G. Fink, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 8616.
- [26] C. Garcia, Y. Zhang, F. DiSalvo, U. Wiesner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42, 1526.
- [27] M. Ojeda, A. M. Balu, V. Barron, A. Pineda, A. G. Coletto, A. A. Romero, R. Luque, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 387
- [28] M. J. Rak, N. K. Saade, T. Friscic, A. Moores, *Green Chem.*, 2014.
- [29] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen,

- I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 413.
- [30] A. R. Siamaki, Y. Lin, K. Woodberry, J. W. Connell, B. F. Gupton, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 12909.
- [31] A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, *Catal. Today*, 2012, 187, 65.
- [32] S. S. Jewur, J. C. Kuriacose, *Therm. Acta*, 1977, 19, 195.
- [33] E. A. Pinheiro, P. Pereira de Abreu Filho, F. Galembeck, E. Correa da Silva, H. Vargas, *Langmuir*, 1987, 3, 445.
- [34] G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, 33, 227.
- [35] R. Cornell, U. Schertmann, *Iron oxides in the laboratory; preparation and characterization*, Weinheim-VCH, 1991.
- [36] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley. com, 2003.
- [37] A. B. Bourlinos, A. Simopoulos, N. Boukos, D. Petridis, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 7432.
- [38] M. Brun, A. Berthet, J. Bertolini, *J. elec. spec. rel. phen.*, 1999, 104, 55.
- [39] C. Peters, M. J. Dekkers, *Phys. Chem. Earth*, 2003, 28, 659.
- [40] M. J. Gracia, J. M. Campelo, E. Losada, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 4821.
- [41] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1723.
- [42] C. Yang, P. Liu, Y. Ho, C. Chiu, K. Chao, *Chem. Mater.*, 2002, 15, 275.

III.3.4. Supporting information.

III.3.4.1. FT-IR.

The ability of iron carboxylate compounds to be transformed upon pyrolysis into crystalline magnetic iron oxidic phases is known.[32, 33] The formation of the iron-propionate precursor can be easily followed by IR spectroscopy from the presence of bands at 1590 cm^{-1} and 1448 cm^{-1} , correlated to the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the $-\text{COO}-$ bonds of the propionate anion[34]. The presence of such bands in Figure 1 (particularly clear that of the 1590 cm^{-1}) was also in good agreement with recent literature reports from Bourlinos *et al.*[37]

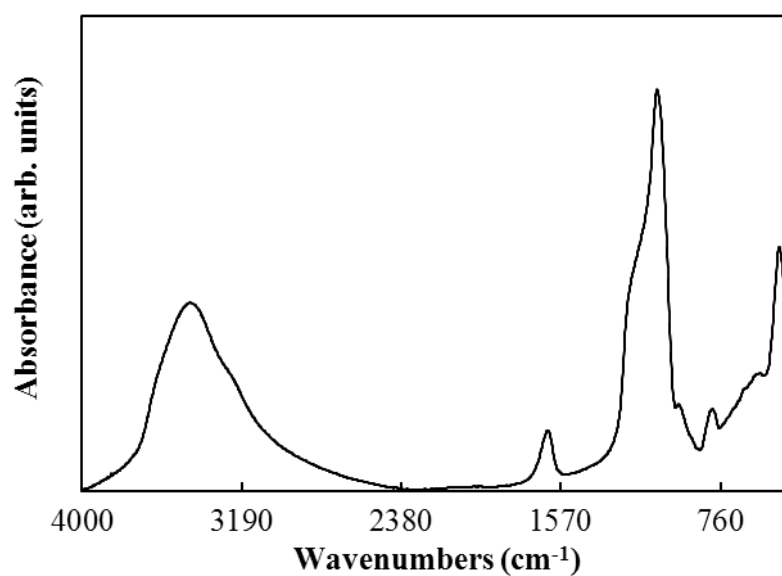


Figure 1. FT-IR spectra of MAGSNC.

III.3.4.2. Textural properties.

Textural properties of MAGSNC and Pd-MAGSNC were evaluated by N₂ sorption isotherms, showing a characteristic type IV isotherm[41] profile of mesoporous materials (Figure 2).

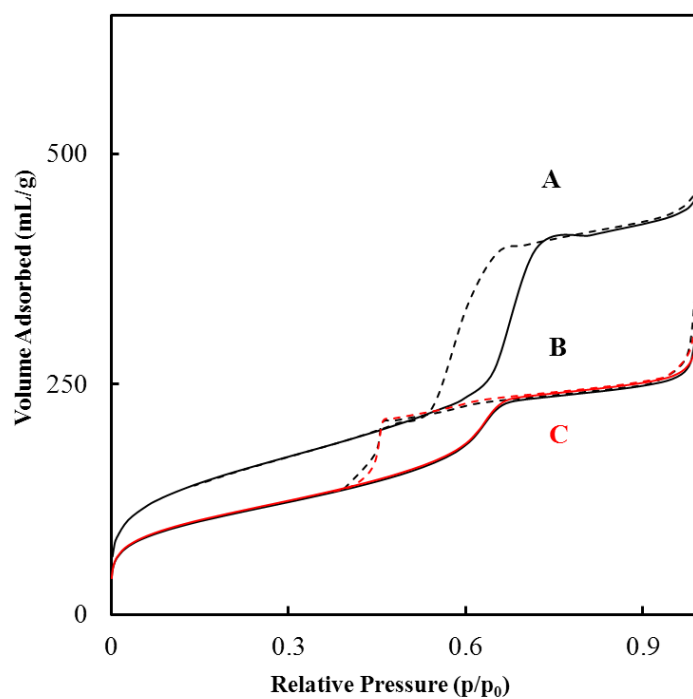
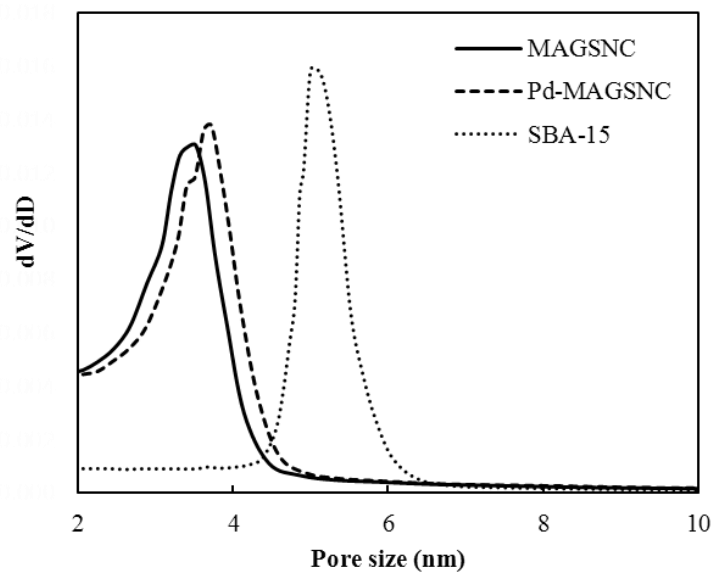


Figure 2. Pore size distribution (top) and adsorption-desorption isotherms (bottom) of: (A) SBA-15; (B) MAGSNC; (C) Pd-MAGSNC.

Table 1. Textural properties of MAGSNC materials

Material	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore size (nm)	V _{BJH} (mL g ⁻¹)
SBA-15	554	5.1	0.71
MAGSNC	391	3.5	0.44
Pd-MAGSNC	396	3.7	0.46

III.3.4.3. Elemental analysis.**Table 2.** SEM/EDX elemental analysis. Weight (%)

Material	C	O	Si	Fe	Pd
MAGSNC	4.8	52.3	29.9	11.9	-
Pd-MAGSNC	12.2	49.4	26.7	11.0	0.4

Table 3. ICP/MS Weigth (%)

Material	Fe	Fe ₂ O ₃	Pd	Si	Si/Fe
MAGSNC	20.3	29.0		27.7	1.36
Pd-MAGSNC	20.4	29.1	0.55	27.3	1.34

Table 4. XPS quantification report.

MAGSNC								
Peak	Type	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (cps eV)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
Fe 2p	Reg	711.500	4.443	113492.2	2.957	55.846	6.24	16.36
O 1s	Reg	533.000	1.760	328516.0	0.780	15.999	66.81	50.22
C 1s	Reg	285.000	2.568	5034.0	0.278	12.011	2.85	1.61
Si 2p	Reg	103.800	1.809	53136.4	0.328	28.086	24.11	31.81

Pd-MAGSNC								
Peak	Type	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (cps eV)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
Fe 2p	Reg	711.600	4.848	133050.6	2.957	55.846	5.79	15.07
Pd 3d	Reg	337.700	2.264	3545.2	5.356	106.534	0.08	0.41
O 1s	Reg	533.100	1.899	407882.4	0.780	15.999	65.64	48.98
C 1s	Reg	285.000	2.541	5303.6	0.278	12.011	2.37	1.33
Si 2p	Reg	103.900	1.941	72766.7	0.328	28.086	26.12	34.22

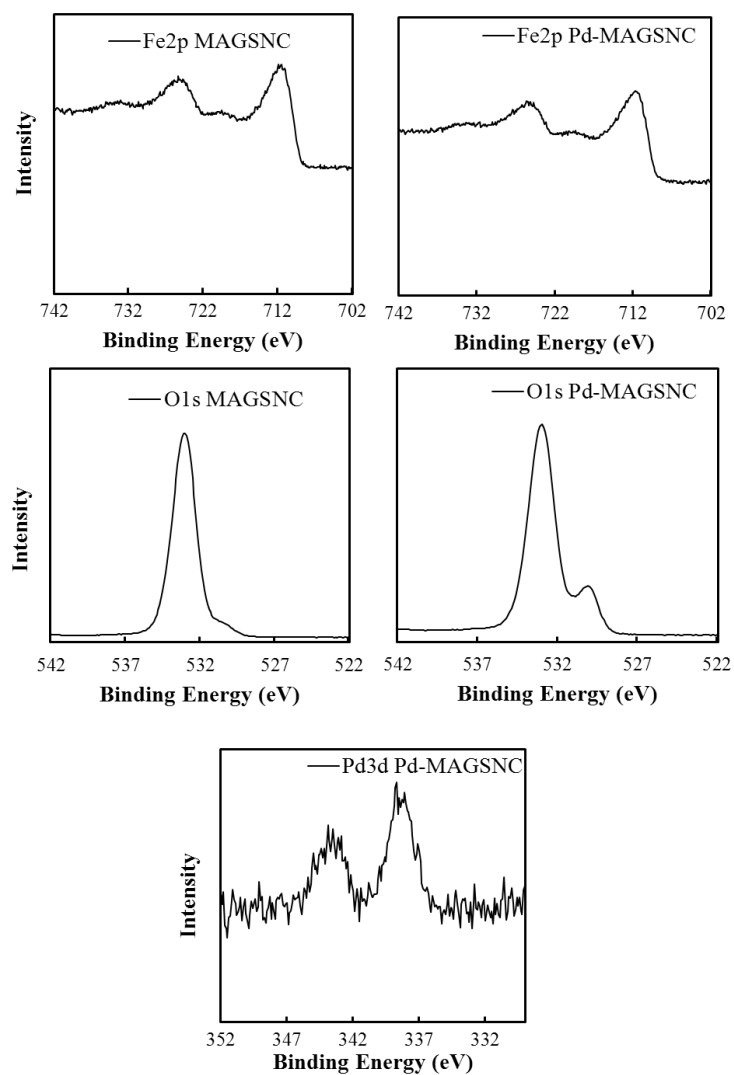


Figure 3. Xp spectra of MAGSNC and Pd-MAGSNC materials.

III.3.4.4. SEM/TEM images.

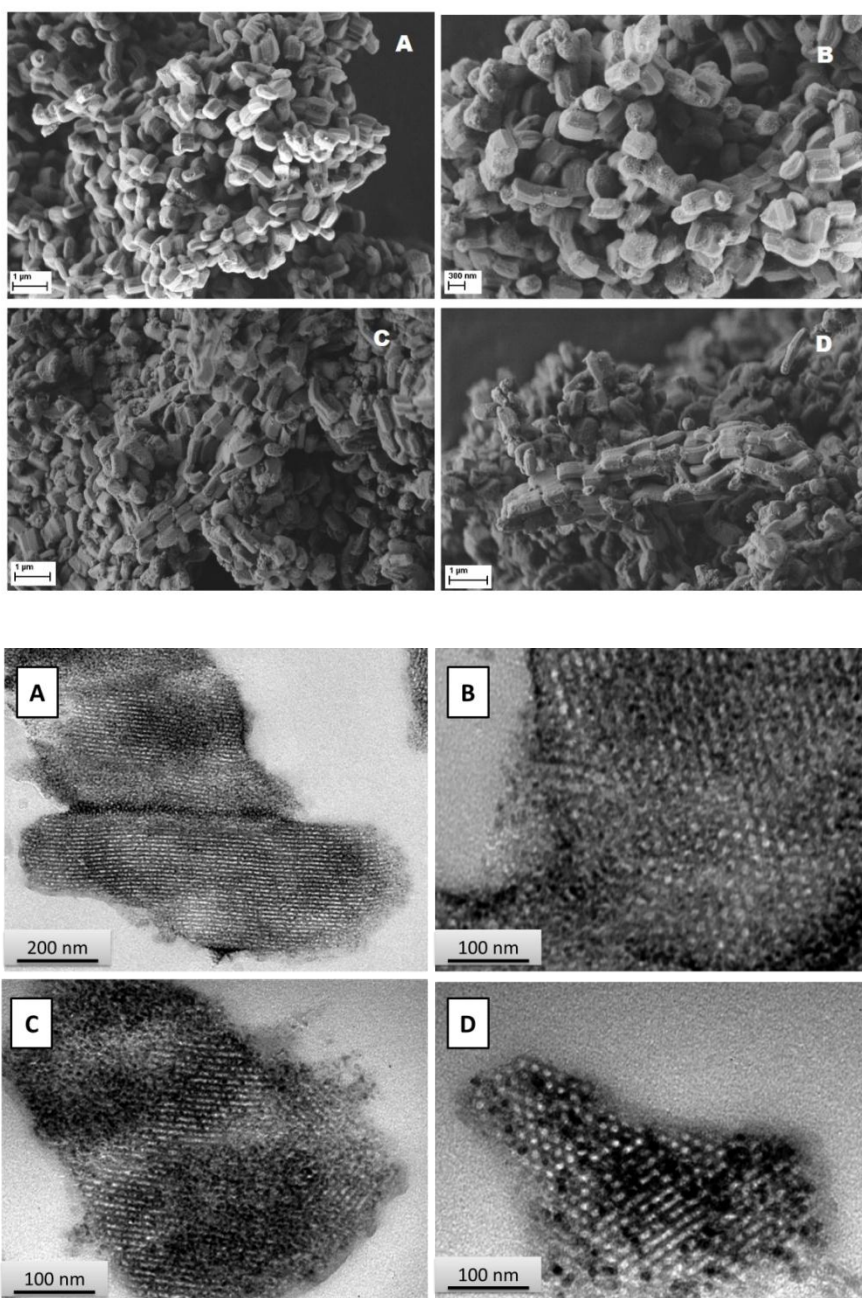


Figure 4. SEM micrographs of: A, B, SBA-15; C, D, MAGSNC.

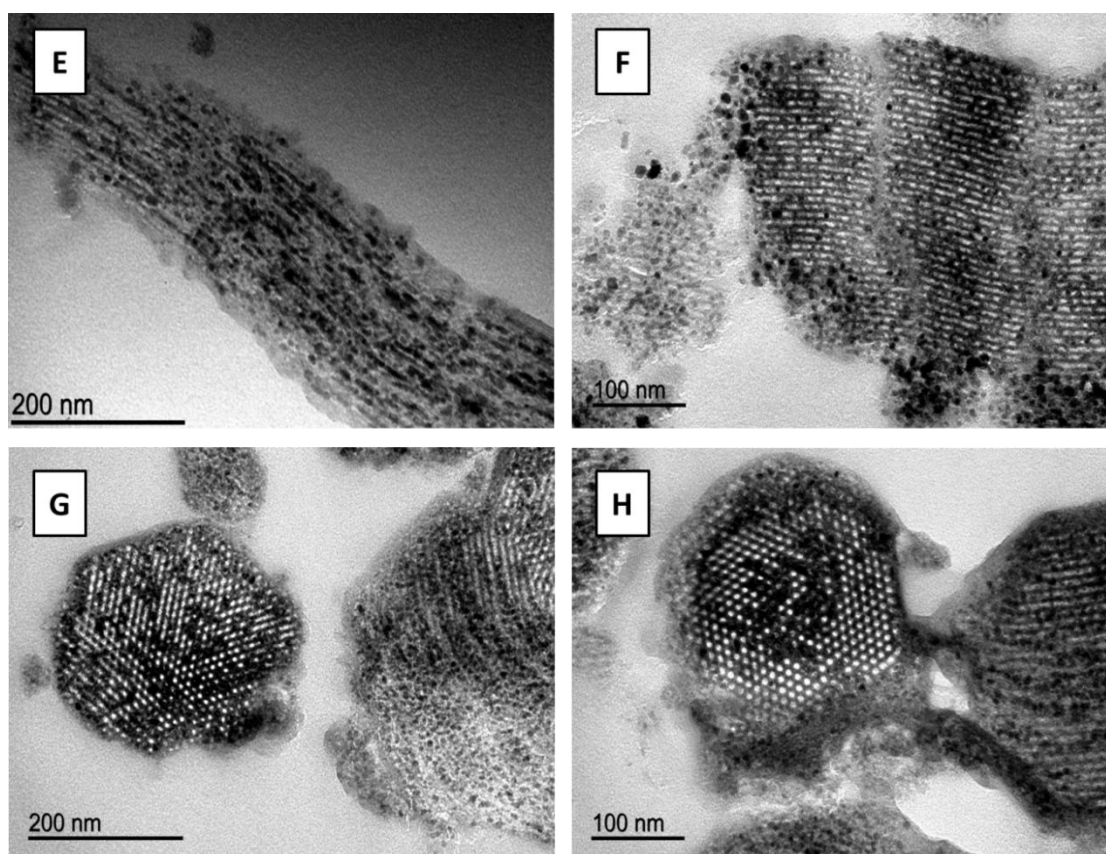


Figure 5. TEM microphotographs of: A-D, MAGSNC; E-H, Pd-MAGSNC. Samples were embedded in resin and ultramicrotomed into slices with thickness of 50 nm for TEM investigations as described in literature.[42]

III.3.4.5. Catalysis.

The aqueous Suzuki cross-coupling reaction of different types of aryl bromide/chloride with phenylboronic acid was investigated using Pd-materials as catalysts. In a typical reaction run, 0.05 g catalyst, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 as base and 3 mL H_2O at room temperature. The organic material was extracted with 2 mL toluene. The catalyst was captured by using a neodymium magnet (NdFeB, N45, nickel-plated, magnetisation N45 and weight approx. 900 g), washed thoroughly with water and oven-dried at 110 °C prior to reuse. Results were analysed by GC using an Agilent 6890N fitted with a capillary column HP-5 (30 m X 0.32 mm X 0.25 μ m) and a flame ionization detector (FID). Response factors of the reaction products were determined with respect to the substrates from GC and GC-MS analysis.

Table 5. Room temperature aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and phenylboronic acid.

Catalyst	Substrate	Conversion (%)
BLANK		-
SBA-15		-
MAGSNC		3
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt.%)		>99
0.5%Pd-AIB2		-
2%Pd-Al20-Impregnation		10
2%Pd-Al20-Ultrasound		4
2%Pd-Ga-Impregnation		3
2%Pd-Ga-Microwave		5
NIT rGO @ Pd (0) (Pd=5 wt.%)		2
<hr/>		
BLANK		-
SBA-15		-
MAGSNC		1
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt.%)		81
0.5%Pd-AIB2		-
2%Pd-Al20-Impregnation		2
2%Pd-Al20-Ultrasound		3
2%Pd-Ga-Impregnation		-
2%Pd-Ga-Microwave		-
NIT rGO @ Pd (0) (Pd=5 wt.%)		1
<hr/>		
BLANK		-
SBA-15		-
MAGSNC		1
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt.%)		62
0.5%Pd-AIB2		-
2%Pd-Al20-Impregnation		-
2%Pd-Al20-Ultrasound		-
2%Pd-Ga-Impregnation		-
2%Pd-Ga-Microwave		-
NIT rGO @ Pd (0) (Pd=5 wt.%)		-
<hr/>		
BLANK		-
SBA-15		-
MAGSNC		-
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt.%)		-
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt.%) ^a		93

Reaction conditions were: 0.05 g catalyst, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 as base and 3 mL H_2O , RT, 30 min reaction. ^aAt 150 °C)maximum temperature reached using microwave irradiation (CEM Discover) for 5 min.

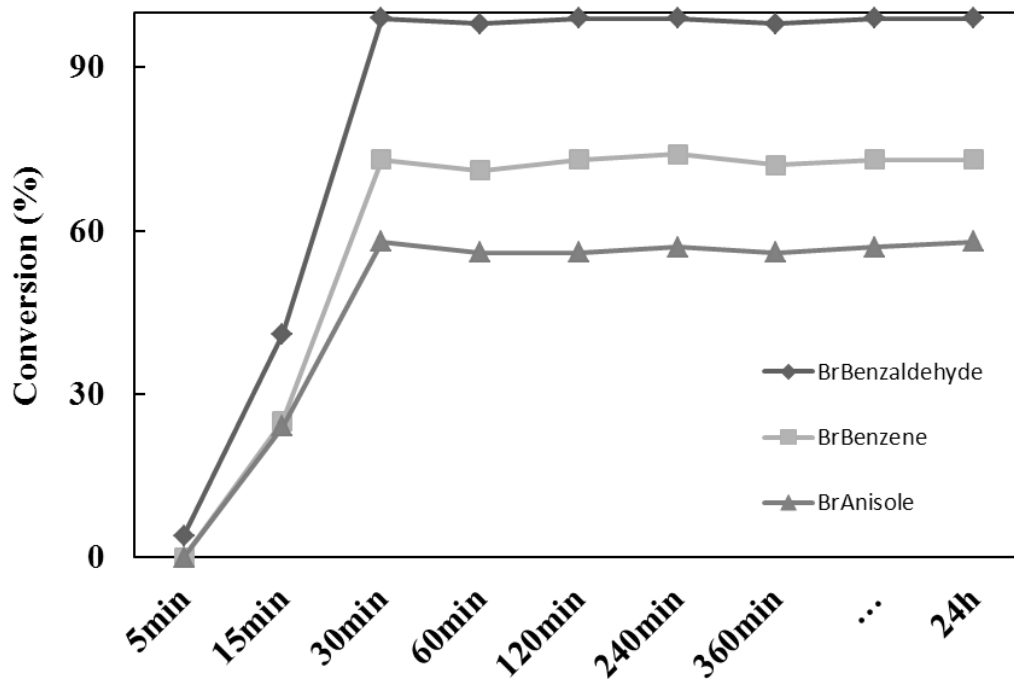


Figure 6. Room temperature aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and phenylboronic acid at different times. 0.05 g catalyst, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 as base and 3 mL H_2O .

III.3.4.6. ICP-MS reaction liquid.**TotalQuant - Summary Report****Sample ID: Medium after reaction analysis****Report Concentration Unit: ppb****Analyte Intensities**

Analyte	Concentration
Mg	69.293
Al	16.202
Si	250.667
Ca	56.701
Sc	0.000
Ti	0.000
V	0.000
Cr	0.000
Mn	0.000
Fe	84.603
Co	0.000
Ni	0.000
Cu	0.000
Zn	4.294
Ga	0.000
Ge	0.000
As	0.120
Se	0.000
Br	38.400
Zr	0.413
Nb	0.049
Mo	0.000
Ru	0.000
Rh	0.000
Pd	0.000
Ag	0.000
Ba	0.151
La	0.046
Ce	0.075
W	0.000
Re	0.000
Os	0.000
Ir	0.000
Pt	0.000
Au	0.000
Hg	0.000
Tl	0.000
Pb	0.000
Bi	0.000

IV. CONCLUSIONES

IV. Conclusiones.

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

- Se han sintetizado materiales porosos derivados del almidón mediante el método de expansión y secado del polisacárido de partida, utilizando calentamiento por irradiación con microondas para la formación del gel inicial e incorporación de los metales anterior a los procesos de intercambio de disolvente y secado.
- Se han sintetizado sílices mesoporosas del tipo SBA-15, utilizando el método sol-gel combinado con un tratamiento hidrotérmico.
- Se han desarrollado nuevos métodos para la obtención de sílices mesoporosas con propiedades magnéticas (*nanocomposites*), mediante la deposición de óxidos de hierro (maghemita) por procedimientos mecanoquímicos.

- Se han funcionalizado los silicatos mesoporosos anteriormente mencionados mediante la deposición de metales (Pd) empleando el procedimiento mecanoquímico, obteniendo catalizadores con nanopartículas de tamaño controlable y altamente dispersas.
- Los silicatos mesoporosos con propiedades magnéticas funcionalizados con nanopartículas de Pd han mostrado ser catalizadores altamente activos y selectivos en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura consiguiéndose elevadas conversiones y selectividades al producto principal de la reacción, a tiempos de reacción cortos, empleando irradiación con microondas, así como a temperatura ambiente, en medio acuoso.

V. RESUMEN

V. Resumen.

La preocupación que existe por el medioambiente ha motivado que en los últimos años, dentro del campo de la Química, surjan nuevos planteamientos en las distintas tecnologías industriales, como es el caso del desarrollo de catalizadores más eficientes y selectivos, ya sea a través de la utilización de fuentes renovables para su preparación (por ejemplo, a partir de biomasa), o bien, mediante procedimientos de síntesis benignos y acordes con los Principios de la Química Verde. Para el desarrollo de estos catalizadores, los materiales mesoporosos muestran un gran potencial en el ámbito de la catálisis heterogénea, permitiendo ser funcionalizados por síntesis directa o mediante procedimientos post-síntesis.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, en la presente Memoria de Tesis Doctoral se describen la preparación y caracterización de distintos materiales mesoporosos funcionalizados con nanopartículas metálicas y su utilización en distintas aplicaciones, principalmente en catálisis heterogénea.

En primer lugar, en el trabajo “*Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches*”, se describe la síntesis de materiales mesoporosos a partir de precursores renovables obtenidos de la biomasa, siguiendo una metodología que evita el

uso de agentes directores de la estructura y la utilización de disolventes benignos con el medio ambiente para su preparación, tales como agua o etanol. Concretamente, se ha llevado a cabo con éxito la síntesis y caracterización de materiales mesoporosos derivados del almidón, funcionalizados con especies metálicas de Fe, Co y Cu. En la preparación de estos materiales inicialmente se ha mezclado almidón y agua para la elaboración de un gel, empleando para ello una metodología eficiente basada en irradiación con microondas. Posteriormente se le ha incorporado el precursor metálico correspondiente, seguido por un intercambio del disolvente (agua → etanol → acetona) y secado de la muestra, obteniéndose finalmente el material poroso funcionalizado.

Respecto a la caracterización, a partir de los resultados de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno los materiales sintetizados han presentado elevadas áreas superficiales con tamaños de poro en el intervalo de los 10-15 nm. Asimismo, los estudios de difracción de rayos X han puesto de manifiesto que las fases metálicas obtenidas en los materiales funcionalizados con Fe, Cu y Co han sido óxido de hierro, óxido de cobre e hidróxido de cobalto, respectivamente. Además, mediante el análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial hemos podido concretar el intervalo de temperatura determinante para la formación de los materiales Starbon[®], descritos en el apartado I. de esta Memoria, en el cual el cambio estructural del material nos permite obtener los carbones mesoporosos. A tenor de los resultados obtenidos, nuestros materiales muestran características idóneas que los hacen candidatos potenciales para utilizados en una amplia variedad de aplicaciones, como por ejemplo en catálisis heterogénea o remediación medioambiental.

Siguiendo en la línea de síntesis y preparación de materiales mesoporosos funcionalizados, respetando los Principios de la Química Verde, en los trabajos “*Solventless Mechanochemical Synthesis of Magnetic Functionalized Catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites*” y “*Facile Mechanochemical Synthesis of Maghemite/Silica Nanocomposites: Advanced Materials for Aqueous Room Temperature Catalysis*” se describe la formación de nanopartículas de óxido de hierro en su fase maghemita sobre silicatos mesoporosos con estructura del tipo SBA-15 utilizando un novedoso procedimiento de molienda mecanoquímica sin el uso de disolventes, desarrollado por nuestro grupo de investigación. Estos materiales híbridos de fácil preparación, denominados “*nanocomposites*”, han presentado propiedades

magnéticas, éstas son estables incluso tras su tratamiento a altas temperaturas (>300 °C) y son materiales idóneos para ser funcionalizados con diferentes especies metálicas. En ambos trabajos el *nanocomposite* ha sido funcionalizado con nanopartículas de Pd y se ha investigado su actividad catalítica en la reacción de Suzuki de acoplamiento cruzado entre haluros de arilo y el ácido fenilborónico asistida por irradiación con microondas, así como a temperatura ambiente en medio acuoso.

En el trabajo de investigación “*Solventless Mechanochemical Synthesis of Magnetic Functionalized Catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites*” hemos aplicado un procedimiento de síntesis en dos etapas, distinguiéndose una primera etapa de formación del nanomaterial magnético mediante la adición del precursor de Fe por molienda al silicato mesoporoso y reducción en atmósfera de ácido propanoico; seguido de su funcionalización con nanopartículas de Pd por el mismo procedimiento mecanoquímico realizado para la incorporación del Fe.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X demuestran claramente que la fase de óxido de hierro presente en estos *nanocomposites* corresponde a maghemita, presentando un tamaño medio de partícula de 10 nm, acorde con los resultados observados en las microfotografías TEM, encontrándose ampliamente distribuidas por la superficie de la sílice mesoporosa. Asimismo, a partir de los resultados de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno se ha observado un deterioro textural, con disminución del área superficial con respecto al silicato de partida, tanto en la primera etapa de la formación del *nanocomposite* magnético, como en la posterior funcionalización con las nanopartículas de Pd.

La actividad catalítica de los *nanocomposites* funcionalizados con Pd se ha estudiado en la reacción de Suzuki de acoplamiento cruzado asistida por irradiación con microondas. Se han utilizado diferentes halogenuros de arilo en medio acuoso, a tiempos cortos de reacción y condiciones suaves de temperatura, obteniendo excelentes resultados de conversión. El catalizador se ha recuperado de forma eficiente con la simple aplicación de un imán, siendo reutilizado en posteriores reacciones sin pérdida de actividad, manteniéndose estables sus propiedades magnéticas incluso tras varios usos.

Como continuación, nuestro grupo de investigación ha desarrollado un nuevo procedimiento para la síntesis de *nanocomposites* magnéticos englobando las dos etapas

descritas anteriormente en una sola (“*one pot*”), consiguiendo así una mayor reproducibilidad y abaratamiento de producción, gracias a la disminución de tiempo y energía necesarios para su preparación, usando reactivos no tóxicos, acordes con el concienciamiento social actual y respetuoso con el medioambiente, extrapolable para la preparación de otros *nanocomposites* basados en materiales porosos derivados de la biomasa, que están estudiando actualmente nuestro grupo de investigación. En el trabajo “*Facile Mechanochemical Synthesis of Maghemite/Silica Nanocomposites: Advanced Materials for Aqueous Room Temperature Catalysis*” se describe este novedoso procedimiento de preparación de nanomateriales magnéticos funcionalizados sin el uso de disolvente mediante el método mecanoquímico. Los *nanocomposites* magnéticos han sido funcionalizados con nanopartículas de Pd, pudiendo extenderse a otros precursores metálicos (por ejemplo, Au, Ag, Ru, Rh, etc.).

La caracterización estructural de estos nanomateriales mediante los resultados de difracción de rayos X y el estudio de las microfotografías HRTEM han puesto de manifiesto que las partículas de óxido de hierro en su fase maghemita tienen un tamaño medio de 5,8 nm y están dispersas por toda la superficie del soporte mesoporoso. Asimismo, los datos texturales obtenidos mediante el estudio de las isothermas de adsorción/desorción no se observa deterioro del material por la incorporación de las nanopartículas de Pd, manteniendo una elevada área superficial de $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, similar a la del *nanocomposite* magnético no funcionalizado.

En cuanto a la actividad catalítica, los *nanocomposites* magnéticos funcionalizados han sido ensayados en la reacción de Suzuki de acoplamiento cruzado para bromuros de arilo. Las reacciones han sido realizadas en condiciones de temperatura ambiente y tiempos de reacción de 30 minutos, obteniendo excelentes valores de conversión (>99% para el *p*-bromobenzaldehído) y selectividad, muy superiores a otros catalizadores conteniendo nanopartículas de Pd sintetizados por nuestro grupo de investigación mediante otros procedimientos o incluso con materiales comerciales de mayor contenido en Pd (hasta un 5% en peso de Pd). La recuperación de los *nanocomposites* se ha realizado de forma sencilla mediante la aplicación de un imán y reutilizados posteriormente tras la reacción catalítica, obteniendo valores similares de conversión incluso tras 9 usos.

V. Summary.

Environmental concerns have prompted for innovative and more sustainable approaches in the field of Chemistry in recent years including development of more efficient and selective catalysts, either through use of renewable sources for their preparation (e.g. biomass) or by synthetic methods in line with the Green Chemistry Principles. For the development of these catalysts, mesoporous materials show a remarkable potential in the field of heterogeneous catalysis, allowing to be functionalized by direct synthesis or by post-synthesis methods.

In the light of these premises, this proposed Thesis Project describes the preparation and characterization of various nanoparticle-containing functionalized mesoporous materials and their use in various applications, particularly in heterogeneous catalysis.

Firstly, the work, "*Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches*" deals with the synthesis of mesoporous materials from precursors derived from renewable resources, following a methodology that avoids the use of template agents and makes use of environmentally benign solvents for their preparation (e.g.

water or ethanol). Specifically, the synthesis and characterization of Fe, Co and Cu functionalized mesoporous starch materials was successfully accomplished.

In the materials preparation, native starch was boiled in water to prepare a porous gel, employing a method based on efficient microwave irradiation, followed by incorporation of the corresponding metal precursor, solvent exchange (ethanol→water→acetone) and drying to yield the functionalized porous material.

Textural properties demonstrated the materials possessed high surface areas with pore sizes in the 10-15 nm range. Furthermore, X-ray diffraction studies have revealed that metallic phases obtained from functionalized materials Fe, Cu and Co are iron oxide, copper oxide and cobalt hydroxide, respectively. Differential thermal analysis and thermal gravimetric studies could narrow the range of temperature to determine the formation of Starbon[®] materials, described in section I. of this report, in which we can see structural changes, key to the generation of Starbon[®] materials. According to the results, our materials exhibit characteristics that make them suitable candidates for potential uses in a wide variety of applications, for example in environmental remediation or heterogeneous catalysis.

In line with the synthesis and preparation of functionalized mesoporous materials using greener methodologies, in the work "*Solventless Mechanochemical Synthesis of Magnetic Functionalized catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites*" and "*Facile Mechanochemical Synthesis of maghemite/Silica Nanocomposites: advanced Materials for Room Temperature Aqueous Catalysis*" the formation of iron oxide nanoparticles on mesoporous silicates is described using a novel mechanochemical solventless grinding protocol, pioneered in our group. These hybrid materials denoted as "*nanocomposites*", exhibited magnetic properties, stable even at high temperatures (>300° C) and are suitable to be functionalized with various metal species materials. In both studies, the *nanocomposite* have been functionalized with Pd nanoparticles and their catalytic activity was investigated in the Suzuki cross-coupling reaction between aryl halides and phenyl boronic acid, assisted by microwave irradiation, as well as at room temperature in aqueous media.

In the research project "*Solventless Mechanochemical Synthesis of Functionalized Magnetic catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites*" a

two stage synthetic protocol was proposed comprising a first step of magnetic nanomaterial incorporation via milling followed by subsequent reducing atmosphere with propionic acid and eventual functionalization with Pd nanoparticles by grinding.

The results obtained by XRD clearly show that the phase of iron oxide present in these *nanocomposites* corresponds to maghemite, having an average particle size of 10 nm, according to results observed in TEM micrographs, being widely distributed in the surface of the mesoporous silica. Nitrogen adsorption/desorption isotherms indicated textural deterioration, with a decrease in surface area with respect to the parent silicate, in the first stage of the formation of the magnetic *nanocomposite*, as well as in the subsequent functionalization with Pd nanoparticles.

The catalytic activity of the functionalized Pd *nanocomposites* has been studied in the Suzuki cross coupling reaction assisted by microwave irradiation. Different aryl halides in aqueous medium could be efficiently coupled at short reaction times and mild conditions of temperature, with excellent activities. The catalyst could be effectively recovered with the simple application of a magnet, being reused in subsequent reactions without loss of activity or magnetic properties even after several uses.

Further studies proved that the one-pot multistep synthesis of such magnetically separable *nanocomposites* could be efficiently carried out under ball milling, achieving a greater reproducibility and cheaper production due to reduced synthetic times and energy inputs, using non-toxic reagents according to current environmentally social and awareness-raising, extrapolated for the preparation of *nanocomposites* based on other porous materials derived from biomass, currently under investigation by our research group.

The work "*Mechanochemical Facile Synthesis of maghemite/silica nanocomposites: Advanced Materials for Aqueous Room Temperature Catalysis*" therefore describes a novel one-pot mechanochemical solventless methodology for the preparation of magnetic nanomaterials. Magnetic *nanocomposites* have been initially functionalized with Pd, but these may be extended to other metal precursors including Au, Ag, Ru, Rh, etc.

Results of X-ray diffraction and the study of the HRTEM micrographs have shown that iron oxide particles in the maghemite phase possessed an average size of

5.8 nm, being highly dispersed over the mesoporous support surface. Textural data obtained by studying the adsorption/desorption isotherms proved the absence of any significant material deterioration (in terms of textural properties) upon incorporation of Pd nanoparticles. All materials maintained a high surface area of $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, similar to that of magnetic *nanocomposites* without Pd.

The catalytic activity of the functionalized magnetic nanocomposites was subsequently tested in Suzuki cross-coupling reactions of aryl bromides with benzene boronic acid. The reactions were performed at room temperature after 30 min reaction times, obtaining excellent conversion values (>99% for *p*-Bromobenzaldehyde) and selectivity far superior to other catalysts containing nanoparticles of Pd synthesized by our group research by other methods or even greater Pd content commercial materials (up to 5% weight of Pd). The recovery and reuse of the *nanocomposites* was performed simply by applying a magnet and proved the materials could be recycled without any significant activity loss even after 9 uses.

VI. INDICIOS DE CALIDAD

CLAVE:	Artículo
TÍTULO:	Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches
AUTORES:	Manuel Ojeda, Vitaliy Budarin, Peter S. Shuttleworth, James H. Clark, Antonio Pineda, Alina M. Balu, Antonio A. Romero, Rafael Luque
NOMBRE DE LA REVISTA	MATERIALS
AÑO, VOLUMEN, PÁGINA:	2013, 6, 1891
EDITORIAL:	MDPI AG
REVISTA INCLUIDA EN JOURNAL CITATION REPORTS (JCR):	Si Base de datos SCI
ÍNDICE DE IMPACTO:	2,247
CATEGORÍA:	MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY
LUGAR QUE OCUPA LA REVISTA EN LA CATEGORÍA:	55 de 241
CUARTIL:	Primer Cuartil (Q1)

CLAVE:	Artículo
TÍTULO:	Solventless Mechanochemical Synthesis of Magnetic Functionalized Catalytically Active Mesoporous SBA-15 Nanocomposites
AUTORES:	Manuel Ojeda, Alina M. Balu, Vidal Barrón, Antonio Pineda, Ángel García, Antonio A. Romero, Rafael Luque
NOMBRE DE LA REVISTA	JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A
AÑO, VOLUMEN, PÁGINA:	2014, 2, 387
EDITORIAL:	ROYAL SOC CHEMISTRY
REVISTA INCLUIDA EN JOURNAL CITATION REPORTS (JCR):	Si Base de datos SCI
ÍNDICE DE IMPACTO:	6.108
CATEGORÍA:	MATERIALS SCIENCE, MULTIDISCIPLINARY
LUGAR QUE OCUPA LA REVISTA EN LA CATEGORÍA:	20 de 241
CUARTIL:	Primer Cuartil (Q1)

CLAVE:	Comunicación
TÍTULO:	Facile Mechanochemical Synthesis of Maghemite/Silica Nanocomposites: Advanced Materials for Aqueous Room Temperature Catalysis
AUTORES:	Manuel Ojeda, Antonio Pineda, Antonio A. Romero, Vidal Barrón, Rafael Luque
NOMBRE DE LA REVISTA	CHEMSUSCHEM
AÑO, VOLUMEN, PÁGINA:	Aceptada DOI number: 10.1002/cssc.201400055
EDITORIAL:	WILEY-V C H VERLAG GMBH
REVISTA INCLUIDA EN JOURNAL CITATION REPORTS (JCR):	Si Base de datos SCI
ÍNDICE DE IMPACTO:	7,475
CATEGORÍA:	CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY
LUGAR QUE OCUPA LA REVISTA EN LA CATEGORÍA:	17 de 152
CUARTIL:	Primer Cuartil (Q1)

VII. APORTACIONES CIENTÍFICAS

VII. Aportaciones científicas.

Durante los años de formación del doctorando se han producido otras publicaciones científicas, que no forman parte de esta Memoria de Tesis Doctoral, como comunicaciones a congresos y otros artículos, que se citan a continuación:

A) PUBLICACIONES:

- 1-. I. Itabaiana Jr, F. K. Sutili, S. G. F. Leite, K. M. Gonçalves, Y. Cordeiro, Ivana C. R. Leal, L. S. M. Miranda, M. Ojeda, R. Luque, R. O. M. A. de Souza, **Continuous Flow Valorization of Fatty Acid Waste Using Silica-Immobilized Lipases** *Green Chem.*, 2013, 15, 518-524.
- 2-. R. Luque, M. Ojeda, R. Campos, A. Garcia, C. Lastres, A. Pineda, A. A. Romero, A. Yépez, **Evaluation of biomass-derived stabilizing agents for colloidal silver nanoparticles via Nanoparticle Tracking Analysis (NTA)** *RSC Adv.*, 2013, 3, 7119-7123.

- 3-. A. Pineda, L. Gómez, A. M. Balu, V. Sebastián, M. Ojeda, M. Arruebo, A. A. Romero, J. Santamaría, R. Luque, **Laser-driven heterogeneous catalysis at room temperature: efficient amide formation catalysed by Au/SiO₂ systems** *Green Chem.*, 2013, 15, 2043-2049.
- 4-. E. García-Suarez, P. Lara, A. B. García, M. Ojeda, R. Luque, K. Philppot, **Efficient and recyclable carbon-supported Pd nanocatalysts for the Suzuki–Miyaura reaction in aqueous-based media: Microwave vs conventional heating** *Appl. Catal. A*, 2013, 468, 59-67.

B) COMUNICACIONES A CONGRESOS:

- 1-. A. Pineda, M. Ojeda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Síntesis mecanoquímica de nanopartículas de óxidos de metales de transición soportados en materiales mesoporosos tipo SBA-15, IX SIMPOSIO Investigadores Jóvenes RSEQ-SIGMA ALDRICH**, Poster, 7-10 de Noviembre 2012, Zaragoza (España).
- 2-. R. Luque, A. M. Balu, J. C. Serrano-Ruiz, M. Ojeda, A. Pineda, A. A. Romero, J. M. Campelo, **Design of nanomaterials for applications in heterogeneous catalysis**, *244th ACS National Meeting & Exposition*, Oral, 19-23 de Agosto 2012, Philadelphia, Pennsylvania (EEUU).
- 3-. A. M. Balu, R. Luque, J. C. Serrano-Ruiz, M. Ojeda, A. Pineda, A. A. Romero, J. M. Campelo, **Waste valorisation practises: Changing problems into solutions**, *244th ACS National Meeting & Exposition*, Póster, 19-23 de Agosto 2012, Philadelphia, Pennsylvania (EEUU).
- 4-. M. Ojeda, A. M. Balu, L. Tolonen, R. Luque, A. Pineda, A. A. Romero, H. Sixta, **Materiales carbonosos magnéticos para procesos de valorización de biomasa**, *NANOUCO IV, Encuentro Sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, Oral, 7-8 de Febrero 2013, Córdoba (España).
- 5-. A. Pineda, M. Ojeda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. García, A. A. Romero, **Nanopartículas metálicas soportadas en aluminosilicatos mesoporosos mediante procedimiento mecanoquímico para**

la obtención de compuestos de alto valor añadido, *NANOUCO IV, Encuentro Sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, Oral, 7-8 de Febrero 2013, Córdoba (España).

- 6-. R. Campos, C. Lastres, R. Luque, M. Ojeda, A. Pineda, A. A. Romero, A. Yépez, **Evaluation of biomass-derived stabilising agents for colloidal silver nanoparticles via nanoparticle tracking analysis (NTA)**, *NANOUCO IV, Encuentro Sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, Póster, 7-8 de Febrero 2013, Córdoba (España).
- 7-. M. Ojeda, A. M. Balu, V. Barrón, R. Luque, A. Pineda, A. A. Romero, **Síntesis de materiales magnéticos mesoporosos mediante molienda**, *NANOUCO IV, Encuentro Sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, Póster, 7-8 de Febrero 2013, Córdoba (España).
- 8-. R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, A. Pineda, M. Ojeda, A. Yépez, C. M. Lastres, A. Franco, **Production of materials, chemicals and biofuels from waste valorisation**, *245th ACS Meeting*, Póster, 7-11 de Abril 2013, Nueva Orleans (EEUU).
- 9-. R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, A. Pineda, M. Ojeda, A. Yépez, C. M. Lastres, A. Franco, **Continuous flow transformation of platform molecules to valuable chemicals and biofuel precursors**, *245th ACS Meeting*, Oral, 7-11 Abril 2013, Nueva Orleans (EEUU).
- 10-. M. Ojeda, A. M. Balu, O. Ershova, H. Sixta, R. Luque, A. A. Romero, **Carbon-magnetite nanoparticle hybrids: Toward advanced heterogeneous catalysts**, *245th ACS Meeting*, Oral, 7-11 Abril 2013, Nueva Orleans (EEUU).
- 11-. A. Pineda, M. Ojeda, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Mechanochemical preparation of Cobalt oxide nanoparticles and their catalytic performance in benzyl alcohol oxidation**, *5th Czech-Italian-Spanish Conference on Molecular Sieves and Catalysis*, Póster, 16-19 de Junio 2013, Segovia (España).
- 12-. A. Pineda, M. Ojeda, A. Yépez, R. Campos, A. García, J.M. Marinas, A. A. Romero, **Actividad catalítica de nanopartículas de Co₃O₄ soportadas sobre**

Al SBA 15 en la alquilación del tolueno, *SECAT'13*, Póster, 26-28 de Junio de 2013, Sevilla (España).

- 13-. M. Ojeda, A. M. Balu, V. Barrón, A. Pineda, A. A. Romero, R. Luque, **Novel mechanochemical synthesis of magnetic functionalized mesoporous SBA-15 nanocomposites**, *BuildMoNa, Universitat Leipzig*, Oral, 23-24 Septiembre 2013, Leipzig (Alemania).
- 14-. M. Ojeda, A. M. Balu, H. Sixta, A. A. Romero, R. Luque, **Novel magnetically separable carbonaceous hybrids-MAGBONS: Toward advanced heterogéneos catalysis**, *BuildMoNa, Universitat Leipzig*, Póster, 23-24 Septiembre 2013, Leipzig (Alemania).
- 15-. R. Luque, M. Ojeda, A. M. Balu, V. Barrón, A. Pineda, A. A. Romero, **Novel mechanochemical synthesis of magnetically functionalized catalytically active nanocomposites**, *247th ACS Meeting*, Póster, 16-20 de Marzo 2014, Dallas, Texas (EEUU).

ANEXO I
TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Índice:

Preámbulo	191
AI.1. Porosimetría de Adsorción-Desorción de Nitrógeno	193
AI.2. Técnicas de rayos X	197
AI.2.1. <i>Difracción de rayos X (XRD)</i>	197
AI.2.2. <i>Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	200
AI.3. Análisis Térmico Gravimétrico y Térmico Diferencial (ATG/ATD)	205
AI.4. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis Elemental (SEM/EDX)	207
AI.5. Técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM/HRTEM)	209
AI.6. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	211
AI.7. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) y de Reflectancia Total Atenuada (ATR)	215
AI.8. Susceptibilidad Magnética	219
AI.9. Actividad Catalítica Asistida por Microondas	221
AI.10. Referencias	231

Preámbulo

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

Los materiales sintetizados han sido caracterizados empleando varias técnicas instrumentales entre las que se incluyen la adsorción-desorción de N₂, la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), el análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD), la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM/HRTEM), la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), la susceptibilidad magnética, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y de reflectancia total atenuada (ATR), entre otras.

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se ha evaluado a través de su utilización en diferentes reacciones asistidas por microondas y/o a temperatura ambiente. Los productos de reacción obtenidos han sido analizados por cromatografía de gases (GC) y con el tándem cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS).

AI.1. Porosimetría de Adsorción-Desorción de Nitrógeno.

La naturaleza porosa de los materiales empleados como soporte para catalizadores en este trabajo hace que la técnica de porosimetría de adsorción-desorción de Nitrógeno sea de gran utilidad para la determinación del área superficial y la distribución del tamaño de poro. Asimismo, esta técnica se ha mostrado útil para una gran variedad de materiales tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y materiales de construcción.

La representación de la cantidad de nitrógeno adsorbida frente a la presión relativa a temperatura constante se denomina isoterma de adsorción. La interpretación de las isotermas de adsorción permite la caracterización de los sólidos porosos. En primer lugar hay que identificar el tipo de isoterma y, así, la naturaleza del proceso de adsorción: en monocapa-multicapa, condensación capilar o adsorción en los microporos. La mayoría de las isotermas de adsorción se agrupan en los seis tipos que se muestran en la Figura AI.1 [1].

Las *isotermas del tipo IV* están asociadas a materiales mesoporosos. En éstas, el ciclo de histéresis está asociado a la condensación capilar en los mesoporos del sólido. La parte inicial de la isoterma del *tipo IV* se atribuye a la adsorción en monocapa-

multicapa ya que, a bajos valores de P/P_0 , la forma de la isoterma es similar al *tipo II*. Estas isotermas son típicas de adsorbentes y catalizadores industriales.

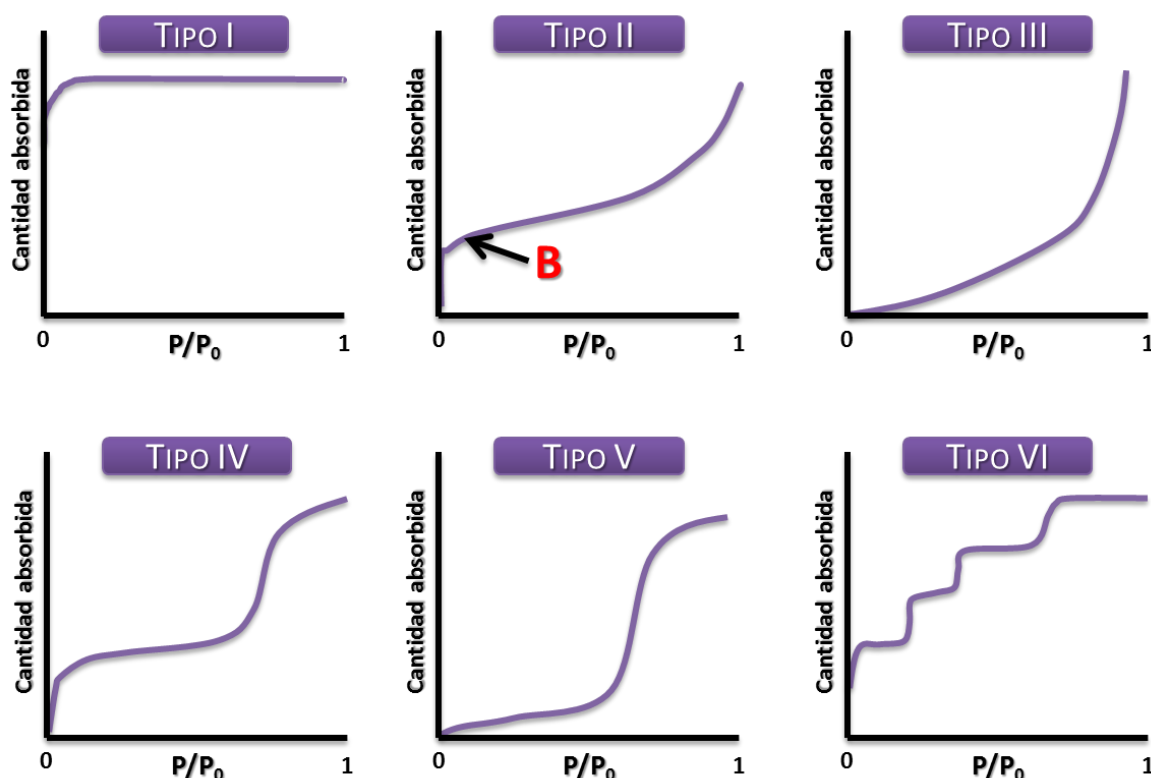


Figura AI.1. Clasificación de la IUPAC de los diferentes tipos de isotermas [1].

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

$$\frac{P}{[V \cdot P_0 - P]} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1 \cdot P}{(V_m \cdot C \cdot P_0)}$$

siendo:

- V , el volumen de N_2 adsorbido, en condiciones normales, a la presión P ;
- V_m , el volumen requerido para cubrir la superficie del adsorbente con una monocapa de adsorbato;
- P , la presión de equilibrio;
- P_0 , la presión de saturación del adsorbato líquido utilizado;

C, una constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa.

El valor C puede utilizarse para determinar, en el intervalo de aplicabilidad de la ecuación BET, mostrándonos la magnitud de la interacción adsorbato-adsorbente. Así, valores altos de C superiores a 200 están asociados con la adsorción en microporos mientras que valores de C inferiores a 20 implican la imposibilidad de identificar el punto B (Figura AI.1). Por tanto, los valores de C entre estos dos puntos (≈ 100) son indicativos de un punto B bien definido.

Por otra parte, la ecuación BET necesita una relación lineal entre $\frac{P}{[V \cdot (P_0 - P)]}$ y $\frac{P}{(P_0)}$, limitado a una parte de la isoterma, normalmente, en el intervalo de presiones relativas $\frac{P}{(P_0)} = 0,05 - 0,30$.

La caracterización de los materiales porosos se completa aplicando el método desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), por el cual se calcula el diámetro, el volumen de los poros, así como la distribución de tamaño de poros del material en estudio. El cálculo del tamaño de poros y de la distribución de los mismos se basa en la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{(-2\sigma \cdot V_m \cdot \cos \theta)}{(r_K \cdot R \cdot T)}$$

siendo:

- σ , la tensión superficial del adsorbato líquido;
- V_m , el volumen molar del adsorbato líquido;
- θ , el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie;
- r_K , el radio de curvatura o radio de Kelvin (positivo para una superficie cóncava).

El parámetro r_p posee una gran utilidad cuando la distribución del tamaño de poro que posee un sólido no es muy amplia y se define como:

$$r_p = \frac{2V_g}{S_g}$$

siendo:

- V_g , el volumen de poro por gramo de sólido,
- S_g , la superficie específica por gramo de sólido.

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados en la presente Memoria de Tesis Doctoral se han determinado a partir de las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno, a la temperatura de Nitrógeno líquido (77 K), utilizando un sistema automático Micromeritics ASAP 2000. Para llevar a cabo las medidas se ha pesado una masa de muestra en torno a 0,2 g que, previamente a las medidas, se desgasifica a 0,1 Pa a 130 °C durante 24 horas.

Para la determinación de la superficie específica se ha empleado la parte lineal de la ecuación de BET en el intervalo de $P/P_0 = 0,05-0,30$, suponiendo que la molécula de nitrógeno ocupa un área de $0,162 \text{ nm}^2$. La distribución del tamaño de poro se ha calculado utilizando la rama de adsorción de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 , aplicando el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [2].

AI.2. Técnicas de rayos X

Dentro de la caracterización de materiales, las técnicas basadas en la utilización de rayos X [3, 4] constituyen un grupo importante, tanto por su gran variedad como por la cantidad de información que proporcionan. Estas técnicas se pueden dividir, según el fenómeno físico en el que se basan en [5]:

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

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

AI.2.1. Difracción de rayos X (XRD).

La difracción de rayos X [6, 7] se produce como consecuencia de la interacción de una onda electromagnética de rayos X con la nube electrónica de los átomos de un

crystal, cuyos parámetros de celda son del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente. Parte de esta radiación es absorbida y, posteriormente, devuelta en forma de una radiación dispersada en todas las direcciones del espacio. Estas radiaciones dispersadas sufren fenómenos de interferencias que, debido a la simetría del cristal, son únicamente constructivas en direcciones muy estrictas y bien definidas dando lugar al patrón de difracción del cristal. El análisis de las direcciones de difracción para un cristal determinado se simplifica haciendo uso de las relaciones geométricas del cristal [8].

Bragg [9], postuló que los planos cristalográficos actúan como una sucesión de superficies paralelas, especulares y semitransparentes a los rayos X, pudiendo asimilarse el fenómeno de la difracción de los rayos X por el cristal, al fenómeno de reflexión en dichos planos.

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

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

De la Figura AI.2 puede deducirse que la existencia del frente de difracción implica el cumplimiento de la siguiente ecuación, conocida bajo el nombre de Ley de Bragg [9]:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta$$

siendo:

n, número entero;
 λ , longitud de onda;
 d_{hkl} , espaciado,
 θ , ángulo de difracción.

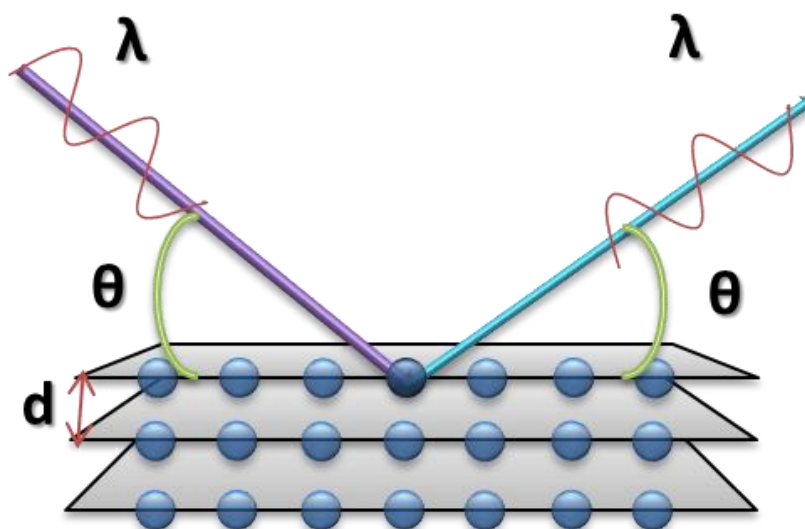


Figura AI.2. Representación esquemática de la interacción de la radiación X con un cristal, a partir de la cual se produce la ley de Bragg.

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

En la obtención de información que proporciona la difracción de rayos X, pueden distinguirse dos aspectos claramente diferenciados y complementarios [10]:

- 1) Por una parte, la geometría de las direcciones de la difracción, que está únicamente condicionada por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal. Conociendo estas direcciones será posible averiguar el sistema cristalino y las dimensiones de la celdilla.
- 2) El otro aspecto viene dado por las intensidades de estos rayos difractados, que están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y con las posiciones que éstos ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional acerca de la estructura interna del cristal.

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

La utilización de la difracción de rayos X, aplicada a materiales mesoporosos ordenados y/o con poros de tamaño regular, permite la determinación de la estructura en el intervalo nano- o micrométrico mediante la medida de la intensidad de la difracción a ángulos bajos ($2\theta < 10^\circ$), tal como se muestra en los artículos constituyentes de la presente Memoria de Tesis Doctoral. El equipo empleado es un difractómetro de rayos X convencional, modelo Siemens D-5000 (40 kV, 30 mA) provisto de un goniómetro y registro de datos automatizado DACO-MP. La radiación utilizada ha sido la línea de K_α del Cu ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). El difractómetro emplea un filtro de Ni y un monocromador de grafito.

AI.2.2. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

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

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

El principio de la espectroscopia XP es el siguiente: cuando se hace incidir radiación de rayos X sobre una muestra, parte de la energía inicial se invierte en liberar electrones y darles la suficiente energía cinética para expulsarlos de los átomos, que quedan parcialmente ionizados (Figura AI.3). Este proceso se conoce como efecto

fotoelectrónico [3, 4]. El átomo así excitado recupera su estado fundamental cuando los electrones de las capas superiores pasan a ocupar los huecos dejados en las capas más internas. Para analizar el efecto fotoelectrónico cuantitativamente es necesario plantear la siguiente ecuación, deducida por Einstein:

$$E_B = h\nu - KE$$

siendo:

E_B , la energía de enlace del electrón en el átomo;
 $h\nu$, la energía de la fuente de rayos X,
 KE , la energía cinética del electrón detectado que es medida por el espectrómetro del XPS.

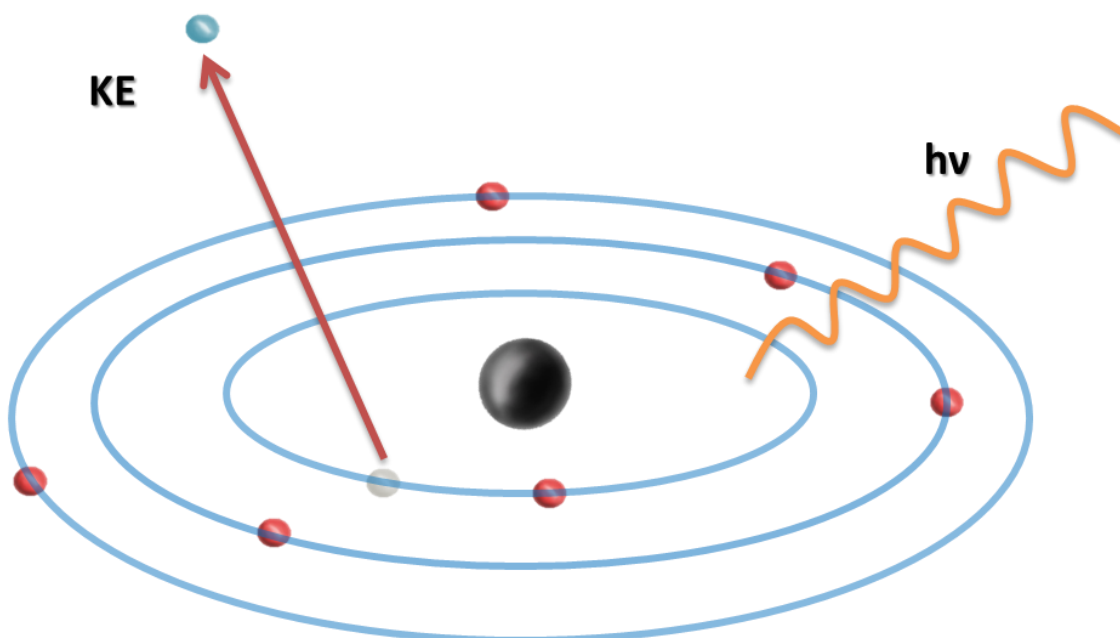


Figura AI.3. Esquema del efecto fotoelectrónico: el fotón transmite su energía a un electrón de un nivel electrónico interior, y éste es emitido.

La aplicación de este fenómeno es inmediata. Si se irradia una muestra de composición desconocida con un haz de rayos X, ésta liberará fotoelectrones con una energía cinética determinada y característica de los elementos que la componen. Asimismo, si se puede medir la energía cinética de los electrones liberados se puede

conocer la composición elemental de la muestra y la concentración de cada elemento en ella [11]. Todo se resume en medir la velocidad de los electrones emitidos mediante un espectrómetro. Cuando un sólido es irradiado por rayos X, también puede ocurrir la emisión de *electrones Auger*. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación [12].

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

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

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

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

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

La caracterización por XPS de las superficies de los materiales preparados en el presente trabajo de investigación se llevó a cabo mediante un espectrómetro de ultra alto vacío (UHV) modelo SpecsTM, equipado con un analizador de electrones semiesférico y una fuente de radiación de rayos X (XR-50, Specs, Mg-K α ($h\nu = 1253,6$ eV, 1 eV = $1,603 \cdot 10^{-19}$ J) que funciona en modo “*stop and go*”. Los materiales sólidos fueron preparados en pastillas y depositados sobre un portamuestras empleando una cinta adhesiva de doble cara, manteniéndose en una cámara de vacío ($<10^{-6}$ Torr) previamente a la adquisición de los espectros. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente con una energía de paso de 10 eV.

AI.3. Análisis Térmico Gravimétrico y Térmico Diferencial (ATG/ATD).

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

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

endotérmico al contrario, lo que permite identificar su naturaleza de forma muy sencilla, aunque no así la asignación a un determinado proceso [13].

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

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

El análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de los sólidos se ha llevado a cabo en presencia de aire como gas portador (40 mL min^{-1}), utilizando un sistema Setaram Setsys 12, con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como material de referencia, y un termopar de Pt/Pt-Rh(10 %). La velocidad de calentamiento ha sido de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, y el intervalo de temperatura de 30-1000 $^\circ\text{C}$.

AI.4. Microscopía Electrónica de Barrido/Análisis Elemental (SEM/EDX).

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

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

Básicamente, la técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado registrar el resultado de esta interacción (contando el número de electrones secundarios de baja energía, emitidos por cada punto de la superficie). La señal procedente del detector de electrones secundarios (o retrodispersados) se usa para modular la intensidad de haz de electrones del monitor, el cual a su vez es barrido sobre la muestra, formándose así la imagen [14].

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

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

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

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

AI.5. Técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM/HRTEM).

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

La microscopía electrónica de transmisión se ha convertido en una herramienta indispensable para el estudio de catalizadores basados en nanopartículas metálicas dispersas sobre materiales porosos, puesto que permite observar las nanopartículas de forma *directa* evitando la imposición de hipótesis físicas y matemáticas. En principio, con TEM se puede medir visualmente el diámetro de partículas discretas y por tanto se puede calcular el tamaño de partícula promedio [14].

La técnica de microscopía electrónica de transmisión se basa en la irradiación de la muestra delgada con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme, cuya energía está generalmente dentro del intervalo de 100-200 KeV. Una parte de estos electrones son transmitidos, otros son dispersados y, finalmente, otra parte da lugar a

interacciones que producen distintos fenómenos tales como emisión de luz, electrones Auger, rayos X, etc.

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

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

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

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

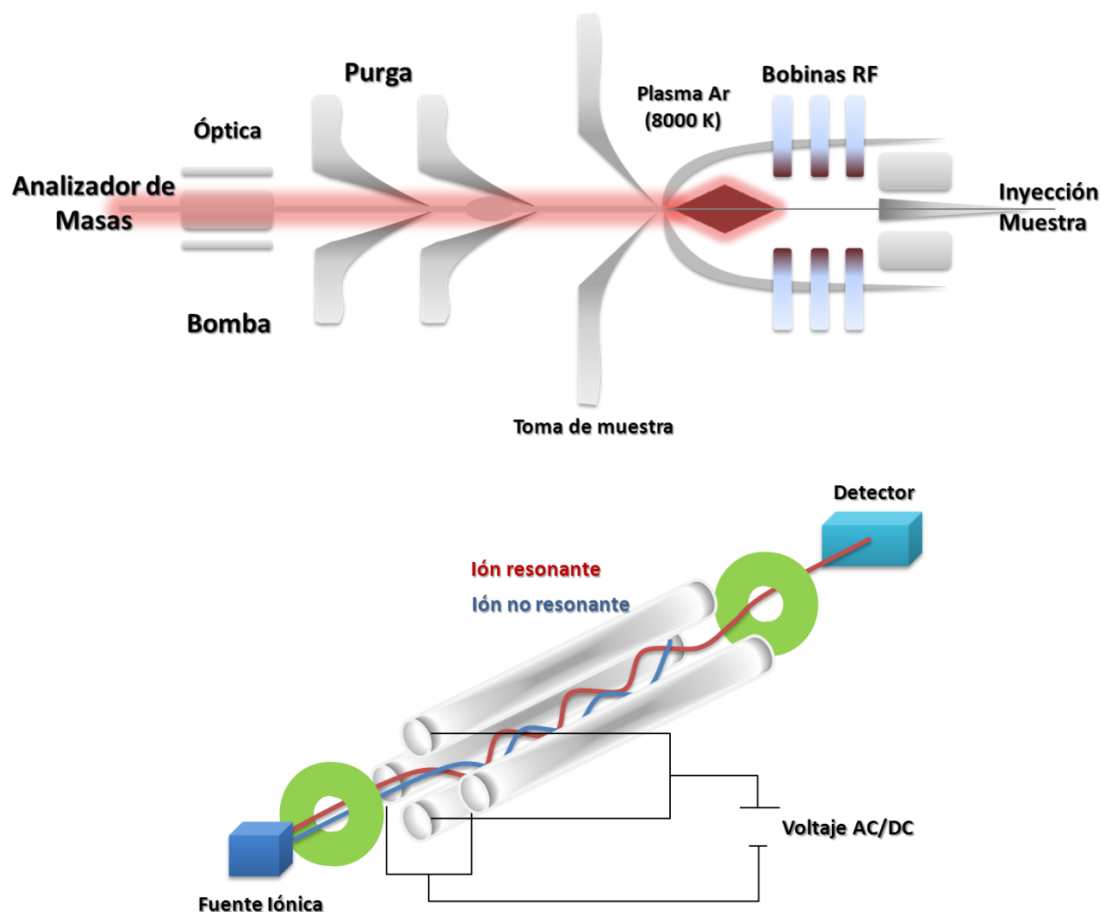
Las microfotografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se han obtenido utilizando un sistema FEI Tecnai G2, equipado con una cámara CCD (*charge coupling device*) para una mayor facilidad y rapidez de uso.

AI.6. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).

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

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

El Argón es el gas empleado para la generación del plasma, siendo una fuente muy eficaz para la generación de iones en su estado M^+ . Estos iones se detectan utilizando un espectrómetro de masas que, generalmente, emplea como analizador un analizador de masas de cuadrupolo (Figura AI.4).



AI.4. Representación esquemática del sistema de introducción de muestra (arriba), y sistema de detección de iones con un analizador de masas de cuadrupolo (abajo).

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

La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno (normalmente Ar), a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del

plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes se aceleran siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético presente, generado por el emisor de radiofrecuencias, que origina colisiones no elásticas entre Ar^+ y e^- . De esta forma, por efecto Joule, se alcanzan temperaturas de hasta 10000 °C, que producen más iones de Ar^+ , los cuales excitan a los átomos presentes en el plasma hasta una energía característica del primer potencial de ionización del Ar de 17,56 eV.

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

Tanto el plasma como los iones deben pasar desde condiciones a presión atmosférica al alto vacío que requiere el espectrómetro de masas. Esto se consigue gracias a la interfase de extracción de iones (“*Ion Extraction Interface*”). La interfase posee dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de tamaño decreciente. Al primer cono se le denomina muestreador (“*sampler*”), y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es una lámina separadora (“*skimmer*”) y a través de ella, se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generada por una bomba turbomolecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas se separa de los iones (+). Los iones extraídos se enfocan en el cuadrupolo (la presión es de 10^{-6} mbar) donde los iones se separan en base a su relación m/z para su posterior detección [15].

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

Las muestras conteniendo sílice (~25 mg) se han digerido previamente empleando una mezcla de ácidos 1:1:1 HF:HNO₃:HCl. Las diluciones se hicieron con agua miliQ (bidestilada) hasta un contenido máximo de 1% HF, ya que el HF es el único ácido que disuelve a los silicatos formando SiF_6^{2-} en solución ácida que tiene un bajo punto de ebullición. Esto hace que sea fácilmente volatilizable. Si la digestión se

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

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

AI.7. Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) y de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

El desarrollo de la espectroscopía FT-IR tuvo su inicio en la invención por Michelson, en 1981, del interferómetro de doble haz, en el que se basan la mayoría de los interferómetros usados en la actualidad en espectroscopia IR. El interferómetro de Michelson es un dispositivo en el que se divide un haz de radiación en dos haces que, tras recorrer caminos de distinta longitud, son de nuevo recombinados. De esta forma, se crea una interferencia entre ambos haces. Mediante un detector se miden las variaciones de intensidad del haz que emerge en función de la diferencia de camino recorrido por los haces separados[16].

El interferómetro consiste en dos espejos planos perpendiculares entre sí (Figura AI.5), uno de los cuales puede moverse en dirección perpendicular a su superficie, a una velocidad constante. Entre los dos espejos se sitúa un separador (*beamsplitter*), donde parte de la radiación que llega de la fuente se refleja hacia uno de los espejos y parte se transmite hacia el otro espejo. Después de que los haces vuelven al separador, interfieren y de nuevo, una parte se transmite y la otra se refleja. Debido al fenómeno de interferencia, la intensidad del haz que llega al detector varía con la diferencia de

camino que recorren los haces de radiación en las dos ramas del interferómetro. Este patrón de interferencia se denomina interferograma y contiene la información espectral en un espectrómetro FT.

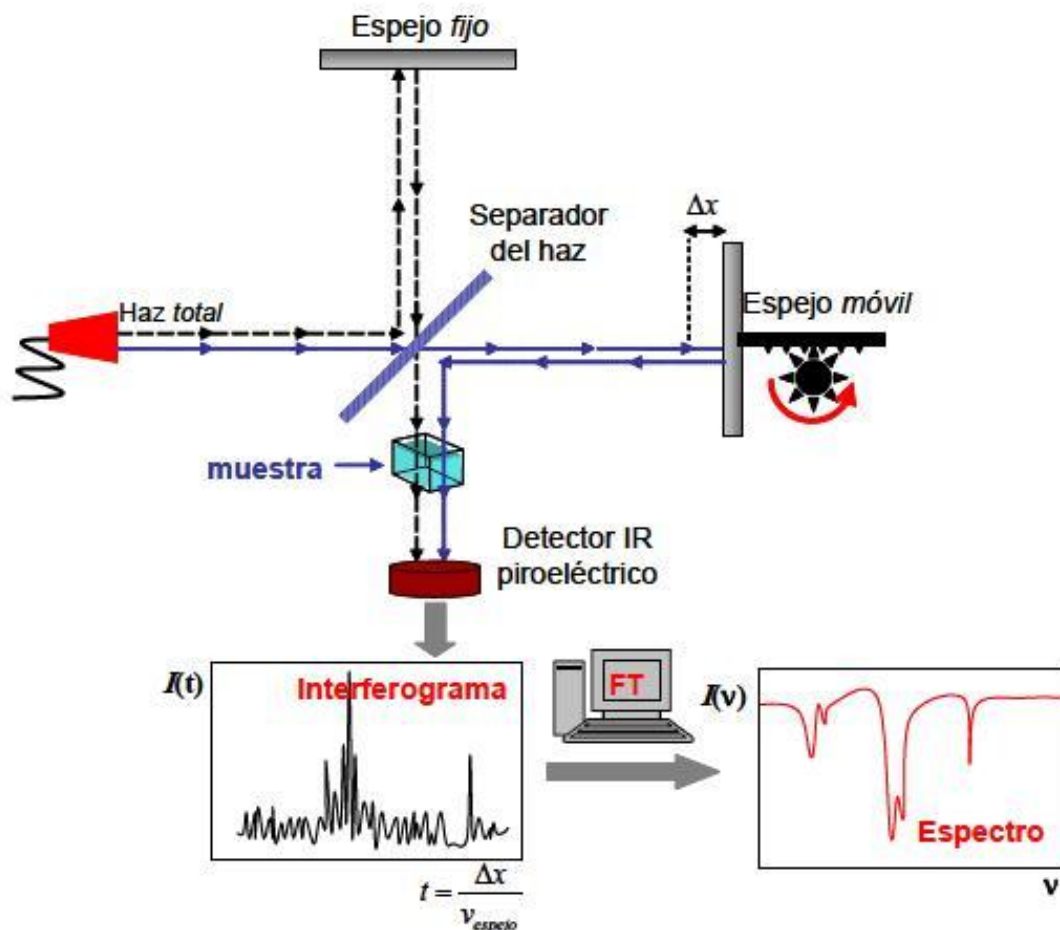


Figura AI.5. Representación esquemática de un espectrofotómetro FT-IR.

El método de espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier presenta importantes ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos, que han hecho que los espectrómetros FTIR hayan sustituido en la actualidad prácticamente total a los equipos dispersivos. La principal de estas ventajas es que, para un mismo tiempo de adquisición, el interferómetro genera un espectro con una relación señal/ruido muy superior. O, de forma equivalente, el interferómetro permite adquirir un espectro en un tiempo mucho más corto que en un equipo dispersivo, para una misma relación

señal/ruido. Además, presenta una mayor precisión en la longitud de onda. Una transformación precisa del interferograma en espectro requiere que los puntos del interferograma sean registrados a intervalos de retraso exactamente iguales. Los espectrómetros FTIR, a diferencia de los equipos dispersivos, proporcionan una resolución constante en todo el espectro, no presenta los efectos de polarización de la luz que son típicos de las redes de difracción, ni tampoco producen saltos en la línea base como los producidos por los cambios bruscos en la apertura de las rendijas de un monocromador.

El método de reflectancia interna (ATR, “*Attenuated Total Reflectance*”) usa un accesorio consistente en un bloque trapezoidal de material transparente al infrarrojo (AgCl, Ge, haluros de talio, etc.) sobre el cual el haz incide en un extremo con un ángulo menor al ángulo crítico de modo que sufre reflexión interna hasta emerger por el otro extremo. A pesar de la reflexión interna parte de la radiación penetra algo más allá de la superficie del prisma. Si hay un material inmovilizado sobre la superficie, éste absorberá parte de la radiación y la reflexión interna quedará atenuada. La extensión de la penetración de la radiación en la muestra depende de la frecuencia de la radiación, la relación entre los índices de refracción de la muestra y el material del accesorio y del ángulo de incidencia [17].

Para radiación infrarroja la penetración es del orden de 10^{-4} - 10^{-3} cm, suficiente para poder observar el espectro de un compuesto adsorbido sobre la superficie. Esta técnica sirve para poder observar el espectro de un compuesto adsorbido sobre la superficie. Esta técnica sirve para medir cualquier muestra no gaseosa que se mantenga presionada sobre la superficie del accesorio. Es especialmente útil para medir compuestos fibrosos, ya que es prácticamente imposible medirlos por transmisión debido que su superficie rugosa dispersa la radiación que incide directamente sobre ellos. Como la distancia de penetración de la radiación puede variarse con el ángulo de incidencia, se puede hacer estudios sobre el cambio de composición de la muestra con la profundidad. La frecuencia de las bandas de una muestra será igual a la de un experimento de transmisión pero la intensidad dependerá del ángulo de incidencia del haz y no de la cantidad de muestra depositada.

Los espectros infrarrojos de los materiales objeto de estudio, se han llevado a cabo con un espectrofotómetro infrarrojo (ABB MB3000 con Horizon MBTM software)

equipado con un muestreador ATR PIKE MIRacle™ con una ventana de ZnSe y una resolución de 8 cm^{-1} y 256 barridos por término medio. Los espectros se han efectuado en el intervalo de número de onda de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. Previamente a su análisis, todos los materiales han sido secados en estufa a 100°C durante 3h.

Los espectros FT-IR fueron determinados mediante un espectrofotómetro FTS 6000 Bio-Rad, con una resolución de $0,15\text{ cm}^{-1}$. Los espectros se han efectuado a temperatura ambiente en un intervalo de onda de $400\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, con 256 barridos por término medio.

AI.8. Susceptibilidad Magnética.

El origen de las propiedades magnéticas macroscópicas observables experimentalmente de un sólido se encuentra, como bien es sabido, en el momento magnético de tipo electrónico asociado a sus átomos constituyentes. La susceptibilidad magnética constituye una medida cuantitativa de la respuesta del material al campo magnético aplicado [18]. De hecho, las sustancias diamagnéticas son ligeramente repelidas por dicho campo, mientras que las paramagnéticas experimentan una fuerza atractiva. Debido a que en todos los átomos se genera un pequeño momento diamagnético mientras dure la presencia del campo aplicado, los valores experimentales obtenidos de la susceptibilidad magnética deben ser corregidos inicialmente con respecto a la contribución diamagnética.

La susceptibilidad magnética fue determinada mediante el uso a temperatura ambiente de un susceptibilímetro magnético MS2, Bartington Instruments Ltd., usando el sensor de laboratorio MS2B de doble frecuencia (470 y 4700 Hz).

AI.9. Actividad Catalítica Asistida por Microondas.

El descubrimiento del calentamiento por microondas ocurrió en 1940 durante la segunda guerra mundial, sin embargo, fue en 1975 cuando Sutton observó que la radiación de microondas calentaba los materiales cerámicos, algo sorprendente considerando que la región de microondas en el espectro electromagnético está situada por debajo del IR (en el intervalo de frecuencia de 0,3 a 300 GHz), lo que supone una zona de bajas energías (Figura AI.6).

Las primeras publicaciones del uso de las microondas en síntesis Química Orgánica aparecieron en 1986 [19]. Fueron dos los grupos de investigación que publicaron los resultados obtenidos en sus laboratorios utilizando microondas domésticos sencillos. Encontraron que las reacciones estudiadas se completaban mucho más rápidamente cuando utilizaban el horno microondas que cuando utilizaban la calefacción convencional. Sin embargo, hay algunos problemas serios asociados a la utilización de hornos microondas domésticos para la química. El primero y más importante, no están diseñados para contener disolventes y reactivos orgánicos, y son, por tanto, inseguros para esta aplicación. Además, cuando utilizamos microondas domésticos sin modificar no es posible medir adecuadamente la temperatura de

reacción, y la potencia de las microondas se controla, generalmente, por ciclos de encendido-apagado del magnetrón (pulsos de irradiación).

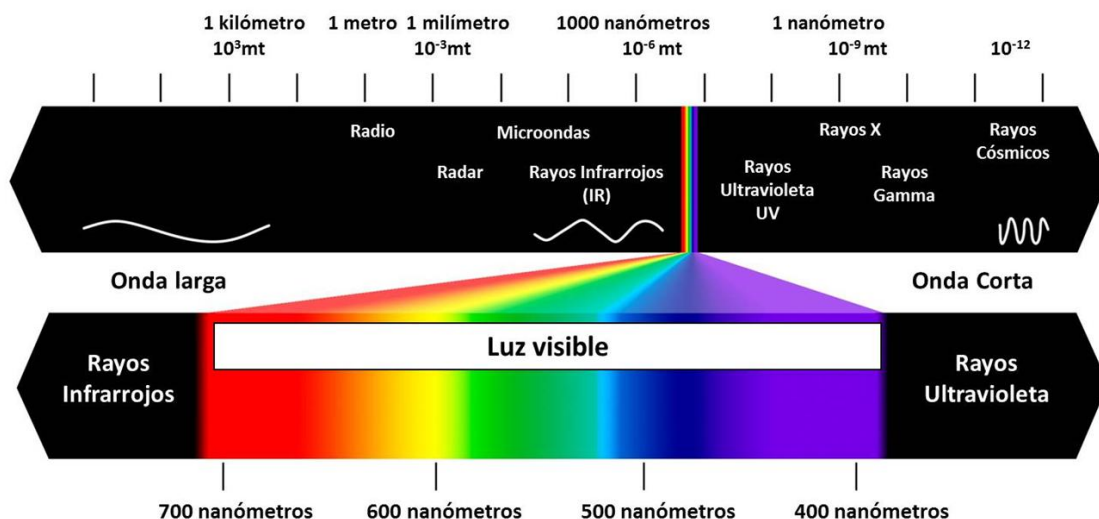


Figura AI.6. Espectro electromagnético. La región de microondas se sitúa en un intervalo de frecuencias de 0,3 a 300 GHz.

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

Los equipos de microondas están diseñados de forma que en la cavidad, en la cual se coloca la muestra, posea la longitud de una sola onda y son denominados equipos de microondas focalizados. Colocando la muestra en medio de la cavidad, ésta puede irradiarse constantemente con la energía microondas (Figura AI.7).

En un microondas focalizado, es posible calentar de forma muy eficaz muestras tan pequeñas como 0,2 mL. El límite superior en un equipo microondas focalizado lo

determina el tamaño de la cavidad microondas y es entorno a unos 100 mL. Para volúmenes de reacción superior o para llevar a cabo reacciones múltiples simultáneamente, se necesita una cavidad microondas mayor.

Cuando las microondas entran en la cavidad rebotan en las paredes. Cuando hacen esto generan zonas de alta energía y baja energía, ya que las ondas en movimiento se refuerzan o cancelan unas a otras. Este equipo de microondas se denomina microondas no focalizado (“multimode microwave”, Figura AI.8).

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

Cuando hacemos la comparación con una mezcla de reacción calentada utilizando una placa calefactora (calefacción convencional), la radiación microondas es mucho más eficiente y reduce enormemente el tiempo de reacción. El calentamiento tiene lugar a nivel molecular, cuando se utiliza la radiación microondas y explica por qué las reacciones inducidas por microondas son mucho más rápidas. Con la irradiación microondas, la energía está interaccionando con las moléculas a una velocidad muy rápida, las moléculas no tienen tiempo de relajarse y el calor generado puede ser, durante tiempos cortos, mucho más grande que la temperatura registrada de la mezcla de reacción en su conjunto, es decir, puede haber un sobrecalentamiento localizado instantáneo [19-21].

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

Tradicionalmente, en síntesis Química Orgánica, la mezcla de reacción se ha calentado utilizando una placa calefactora o un baño de aceite o agua caliente. Esta es una forma relativamente lenta de transferir calor a la muestra ya que depende de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de la mezcla de reacción.

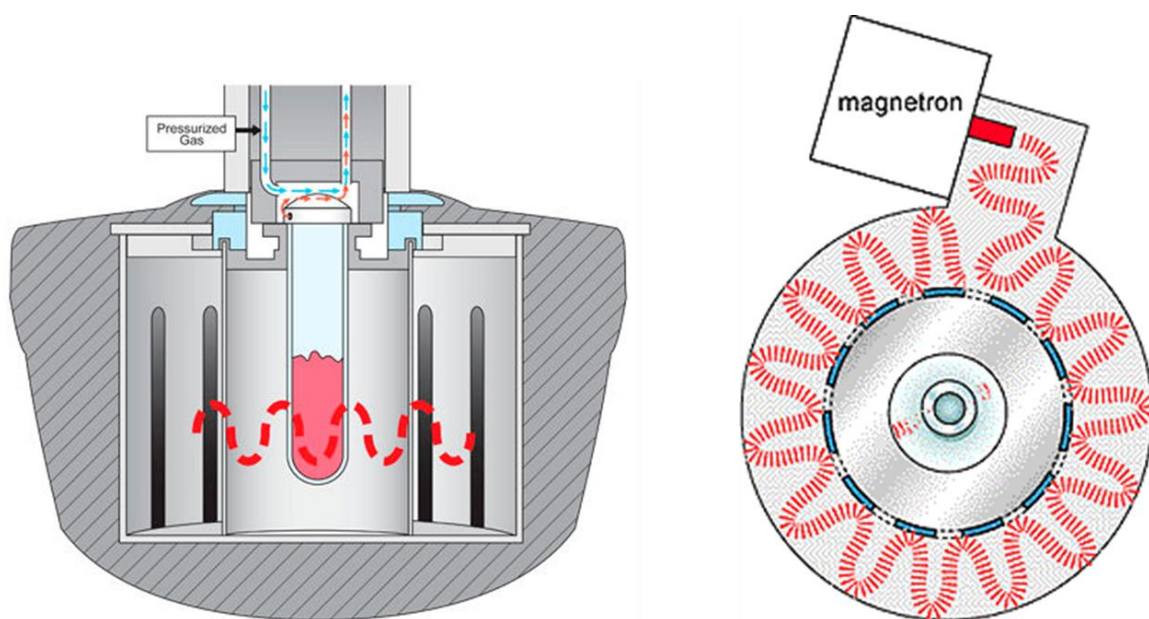


Figura AI.7. Representación esquemática de microondas focalizado.

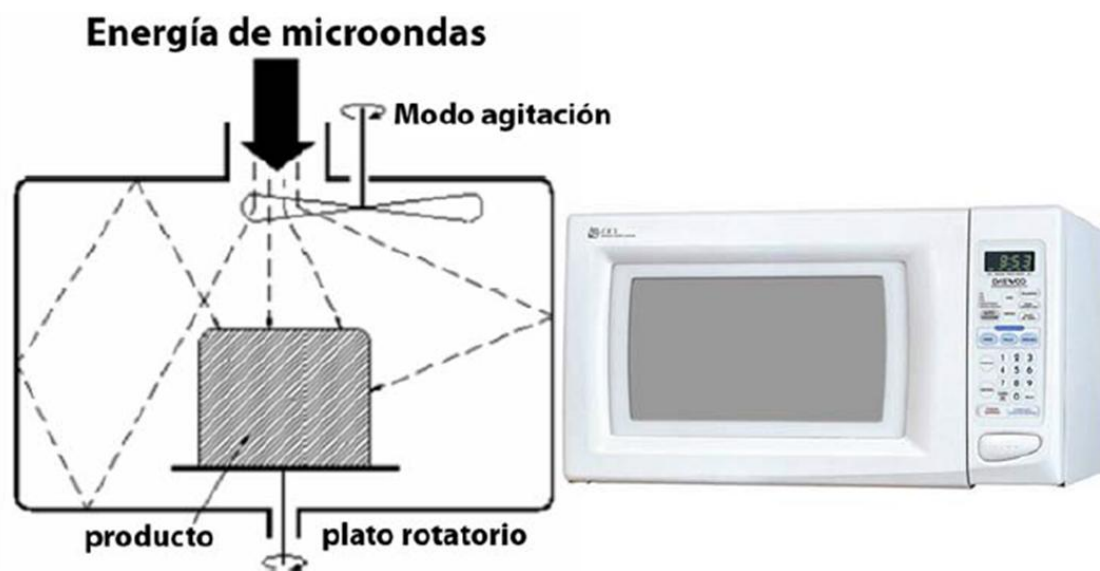


Figura AI.8. Representación esquemática de microondas no focalizado.

También, las paredes del reactor pueden estar más calientes que la mezcla de reacción. Estos gradientes térmicos conllevan que reactivos o productos puedan descomponer a lo largo del tiempo. Además, las reacciones se desarrollan, frecuentemente, en un periodo de tiempo largo. Si utilizamos una calefacción inducida por microondas, obtenemos no sólo reacciones más rápidas, sino más eficientes, benignas con el medio ambiente y seguras (Figura AI.9). Asimismo, la radiación de microondas generalmente reduce los tiempos de reacción y el consumo de energía e incrementa los rendimientos y las selectividades de las reacciones estudiadas [22].

Las principales características del calentamiento por microondas son las siguientes:

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

a) *Radiación penetrante:* en un tratamiento térmico convencional, la energía es transferida al material mediante convección y conducción creando gradientes térmicos. Sin embargo, en el caso del calentamiento por microondas, la energía se transfiere directamente al material mediante una interacción a nivel molecular con el campo electromagnético (Figura AI.9). La profundidad que alcanza la radiación varía en función del material y de otros factores como las propiedades dieléctricas y magnéticas, la frecuencia y potencia del microondas, la temperatura, la conductividad, el tamaño y la densidad del material.

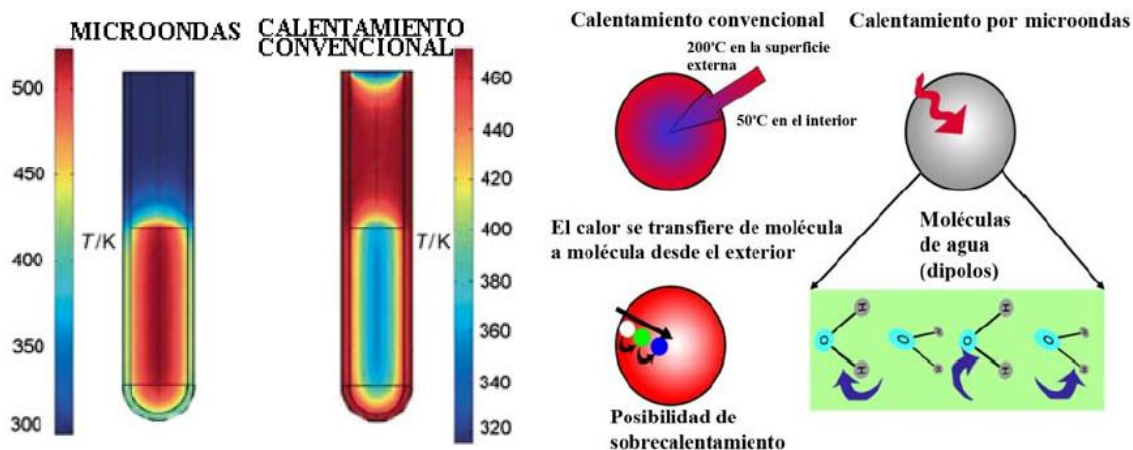


Figura AI.9. Gradiente de temperatura invertida de microondas respecto a calefacción convencional (izquierda); y comparación de la transferencia de energía entre los dos (derecha).

b) *Calentamiento rápido, volumétrico y selectivo*: el calentamiento *volumétrico* implica el calentamiento del volumen total de la muestra desde el centro, es decir, en la dirección opuesta al calentamiento convencional (Figura AI.9). Esto da lugar a un perfil de temperatura opuesto y contribuye al calentamiento rápido de la muestra. Para una mezcla de reacción o material sólido altamente absorbentes, debemos considerar la profundidad de penetración de las microondas que es muy limitada, especialmente para materiales altamente absorbentes. El *calentamiento selectivo* significa, normalmente, que una muestra conteniendo más de un componente, sólo aquel componente que se acopla con las microondas se calienta selectivamente. Esto es un efecto muy importante en reacciones catalíticas en las cuales el catalizador puede calentarse selectivamente. Los componentes no absorbentes no son, por tanto, calentados directamente y sólo lo hacen por transferencia de calor desde los componentes calentados.

c) *Sobrecalentamiento*: causa un calentamiento a una temperatura más alta que la esperada por calentamiento convencional. Puede ocurrir un sobrecalentamiento de la mezcla de reacción líquida o un sobrecalentamiento localizado del sólido, por ejemplo, un catalizador. El sobrecalentamiento de una mezcla de reacción líquida por encima del punto de ebullición [23] y el calentamiento localizado de muestras sólidas generando gradientes de temperatura [24] es responsable, muy frecuentemente, del incremento en

las velocidades de reacción de reacciones homogéneas y, especialmente, heterogéneas. El sobrecalentamiento tiene lugar porque la muestra se calienta tan rápidamente que la convección a la superficie del líquido y la vaporización no pueden disipar adecuadamente el exceso de energía. Dicho sobrecalentamiento puede reducirse o suprimirse añadiendo plato poroso o con una agitación eficiente. La heterogeneidad del campo electromagnético contribuye sustancialmente a la creación de zonas/puntos calientes. Si el calentamiento por microondas da lugar a la mejoría de las velocidades de reacción, es posible asumir que los centros activos sobre la superficie del catalizador (puntos calientes microscópicos) estén expuestos a un calentamiento selectivo que causa que un mecanismo de reacción predomine. Con catalizadores metálicos soportados, el metal puede calentarse sin calentar el soporte, debido a las diferentes propiedades dieléctricas de ambos componentes del catalizador. La naturaleza no isoterma del catalizador calentado por microondas y la temperatura de reacción más baja afecta favorablemente no sólo a la velocidad de reacción sino también a la selectividad de tales reacciones. Es obvio que las condiciones no isotermas inducidas por la irradiación microondas dan lugar a resultados muy diferentes a aquellos obtenidos bajo calentamiento convencional. En resumen, los efectos microondas tales como sobrecalentamiento, calentamiento selectivo y puntos calientes, pueden caracterizarse todos por gradientes de temperatura desde el intervalo macroscópico a dimensiones a escala molecular.

d) *Enfriamiento simultáneo*: es un nuevo método en síntesis Química Orgánica. Es el efecto de microondas descubierto más recientemente en catálisis heterogénea y puede favorecer substancialmente los rendimientos y las selectividades de las reacciones catalíticas. Como se ha mencionado, es obvio que las condiciones no isotermas inducidas en los catalizadores por el calentamiento con microondas pueden dar lugar a resultados muy diferentes respecto a los obtenidos en condiciones de calentamiento convencional. Cuando se utiliza un enfriamiento intensivo, por ejemplo con nitrógeno líquido, estas diferencias son aún más profundas. Debido a que la temperatura de la mezcla de reacción es más baja que la temperatura del catalizador, reacciones inversas, paralelas o consecutivas pueden sucederse en menor extensión, es decir, la selectividad de la reacción puede mejorarse significativamente. Simultáneamente, el enfriamiento externo nos permite aplicar una mayor potencia de irradiación microondas para distribuirse directamente a la mezcla de reacción. Las aplicaciones publicadas de la

técnica de enfriamiento simultáneo son muy pocas hasta el momento debido, probablemente, a la falta de disponibilidad del instrumento adecuado. Este problema se ha resuelto recientemente por la comercialización de instrumento de microondas focalizado CEM Discover Coolmate para experimentos a pequeña escala, que puede mantener temperaturas bajas en el intervalo de -80 a 35 °C [25].

e) *Efectos no-térmicos*: muchos grupos de investigación están estudiando actualmente una serie de anomalías que se han denominado “efectos no-térmicos” y que incluyen todo aquello que es distinto al calentamiento de los métodos convencionales y que no puede ser predicho ni explicado fácilmente basándose en la diferencia de perfil de temperaturas entre el calentamiento por microondas y el convencional [26]. El debate actual radica en la presencia de algún tipo de efecto entre el campo eléctrico y las interfases de las partículas, la posible formación de un plasma causado por la radiación microondas o el aumento de la difusión en los sólidos por efectos de segundo orden [27, 28].

Para llevar a cabo experimentos en catálisis heterogénea es necesario entender los efectos de las microondas sobre las reacciones catalizadas heterogéneamente. La catálisis inducida por microondas es un proceso catalítico desarrollado en presencia de un campo de microondas (electromagnético) en el cual el catalizador actúa como un “conversor” de energía. En catálisis heterogénea, en sistemas líquido-sólido y gas-sólido, numerosos resultados han puesto de manifiesto diferencias significativas entre las velocidades de reacción del proceso calentado convencionalmente y mediante irradiación microondas. A la misma temperatura, las reacciones inducidas por microondas fueron, normalmente, más rápidas que las calentadas convencionalmente y la mejoría en la velocidad de reacción fue superior en un orden de magnitud.

La utilización del calentamiento por microondas es asimismo consistente con los principios de la “Química Verde”, ya que es más eficiente que el calentamiento convencional. Además, es posible obtener frecuentemente rendimientos más altos de la molécula deseada utilizando la aproximación microondas, generando menos residuos y utilizando menos reactivos. También, ya que el calentamiento microondas es más rápido, por lo general no hay tiempo suficiente para la descomposición de los productos, por lo que la purificación de los productos se hace más limpia y fácil. Asimismo, los químicos han utilizado las ventajas inherentes del calentamiento por microondas para

desarrollar alternativas más limpias a reacciones conocidas. Por ejemplo, la utilización de agua como disolvente en lugar de disolventes orgánicos como el diclorometano y el benceno. Los trabajos realizados han mostrado que el agua es un disolvente excelente en Química Orgánica, especialmente combinado con el calentamiento microondas. Así, es posible calentar el agua por encima de su punto de ebullición en un reactor sellado, de forma muy segura y eficiente, utilizando la radiación microondas. A estas temperaturas más elevadas, el agua se comporta más como un disolvente orgánico. Mientras la mayoría de los compuestos orgánicos no son solubles en agua a temperatura ambiente, pueden ser solubles en agua a esta temperatura más alta o al menos parcialmente solubles. Esto significa que la reacción puede tener lugar y, cuando la mezcla de reacción se enfría al final, el producto cristaliza y se recupera fácilmente. Al tiempo que nos permite utilizar un disolvente más benigno con el medio ambiente, hace que la purificación sea más fácil. También es posible realizar química utilizando agua como disolvente en un reactor abierto empleando, simplemente, un reflujo. De nuevo, el calentamiento por microondas puede utilizarse para hacer esto de forma segura y eficiente. Otra ventaja del calentamiento utilizando la irradiación microondas es la posibilidad, bastante frecuente, de reducir la cantidad de catalizador necesaria para una reacción química. Los catalizadores de metales de transición trabajan muy bien bajo condiciones de irradiación microondas. Además, los ciclos catalíticos pueden llevarse a cabo un sorprendente número de veces.

Los ensayos realizados en fase líquida asistidos por la técnica de microondas han sido llevados a cabo en un microondas focalizado modelo CEM-Discover, controlado y monitorizado por un ordenador. Se ha llevado a cabo utilizando el método estándar “Discover” bajo presión, que nos permite el control de la potencia de irradiación, temperatura y presión. Las condiciones empleadas para la síntesis de los materiales y la actividad catalítica quedan descritas en la parte experimental de los artículos que componen esta Memoria.

AI.10 Referencias:

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienwska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- [2] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.
- [3] E. Bertin, *Introduction to X-Ray Spectrometry Analysis*, Plenum Press, New York, 1978.
- [4] C. Catlow, A. Cheetham, P. Day, *Solid State Chemistry: Techniques*, Oxford University Press, New York, 1987.
- [5] J. M. A. Martín, *Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de Preparación y Caracterización*, CSIC-CSIC Press, Madrid, 1993.
- [6] M. Rodríguez Gallego, *La Difracción de los Rayos X*, Alhambra Universidad, Madrid, 1982.
- [7] J. Bermúdez Polonio, *Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y Aplicaciones*, Pirámide, Madrid, 1981.
- [8] M. M. Woolfson, *An Introduction to X-ray Crystallography*, Cambridge University Press, Cambridge, 1962.
- [9] W. H. Bragg, *X-ray and Crystal Structure*, Bell & Sons, London, 1981.

- [10] J. Rouquerol, *Characterization of Porous Solids III*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1994.
- [11] B. V. Crist, *Handbook of Monochromatic XPS Spectra*, Wiley-VCH, Mountain View, CA, USA, 2000.
- [12] M. P. Seah, D. Briggs, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley and Sons, Chichester, 1992.
- [13] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*, Chapman y Hall, New York, 1988.
- [14] I. Díaz, A. R. Landa, L. C. Otero-Díaz, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos and C. Goberna, CSIC, Madrid, 2002.
- [15] A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [16] C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Aldrich, Milwaukee, WI, 1997.
- [17] M. W. Urban, *Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers: Theory and Practice*, American Chemical Society, Washington, 1996.
- [18] C. Mullins, *J. Soil Sci.*, 1977, 28, 223.
- [19] A. Hoz, L. A., *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [20] C. O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 1127.
- [21] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 6250.
- [22] B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 12182.
- [23] D. Stuerga, P. Gaillard, *Tetrahedron*, 1996, 52, 5505.
- [24] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 1546.
- [25] W. Juszcyk, M. Marczewski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88, 3591.
- [26] M. A. Herrero, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *J. Org. Chem.*, 2007, 73, 36.
- [27] R. Wroe, A. T. Rowley, *J. Mater. Sci.*, 1996, 31, 2019.
- [28] A. de la Hoz, A. Diaz-Ortíz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34, 164.

ANEXO II
COMPENDIO DE PUBLICACIONES

ANEXO. II.1.

**SIMPLE PREPARATION OF NOVEL
METAL-CONTAINING MESOPOROUS
STARCHES**

Article

Simple Preparation of Novel Metal-Containing Mesoporous Starches †

Manuel Ojeda ¹, Vitaliy Budarin ^{1,2}, Peter S. Shuttleworth ^{1,2,3}, James H. Clark ², Antonio Pineda ¹, Alina M. Balu ^{1,4}, Antonio A. Romero ¹ and Rafael Luque ^{1,*}

¹ Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edif. Marie Curie, Ctra. Nnal IV-A, Km 396, Córdoba E14014, Spain; E-Mails: b82ojrom@uco.es (M.O.); q82pipia@uco.es (A.P.); qo1rorea@uco.es (A.A.R.)

² Green Chemistry Centre of Excellence, The University of York, Heslington, York YO10 5DD, UK, E-Mails: vitaliy.budarin@york.ac.uk (V.B.); james.clark@york.ac.uk (J.H.C.);

³ Departamento de Física de Polímeros, Elastómeros y Aplicaciones Energéticas, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, C/ Juan de la Cierva 3, Madrid 28006, Spain; E-Mail: peter@ictp.csic.es

⁴ Department of Forest Products Technology, School of Chemical Technology, Aalto University, P.O. Box 16300, Aalto FI-00076, Finland; E-Mail: alina.balu@aalto.fi

† In memoriam of Prof. Juan M. Campelo, inspiration for this work, who passed away in October 2012

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: q62alsor@uco.es; Tel.: +34-957211050; Fax: +34-957212066.

Received: 18 February 2013; in revised form: 4 April 2013 / Accepted: 3 May 2013 /

Published: 10 May 2013

Abstract: Metal-containing mesoporous starches have been synthesized using a simple and efficient microwave-assisted methodology followed by metal impregnation in the porous gel network. Final materials exhibited surface areas $>60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, being essentially mesoporous with pore sizes in the 10–15 nm range with some developed inter-particular mesoporosity. These materials characterized by several techniques including XRD, SEM, TG/DTA and DRIFTS may find promising catalytic applications due to the presence of (hydr)oxides in their composition.

Keywords: mesoporous polysaccharides; starch; Fe; Co; Cu

1. Introduction

Mesoporous materials prepared from renewable feedstocks have attracted a great deal of attention in recent years due to their promising applications in areas including water purification, heterogeneous catalysis, separation media and energy storage [1–5]. The development of novel porous media using benign, environmentally friendly and low environmental impact resource efficient technologies is a significant challenge. In this regard, biomass-derived materials hold significant potential to be converted into useful novel structures if the low mechanical/chemical resistance of native biomass is overcome (Figure 1) [1–6].

Figure 1. Overview of the research objective; transformation of non-porous native polysaccharide into useful porous carbonaceous materials. Adapted from [1].



Recent research endeavours from the group have been directed to the development of novel families of polysaccharide-derived porous materials avoiding the use of templates in their preparation (e.g., from precursors including starch, pectin, alginic acid all the way to the so-called Starbon[®] materials via carbonization [1,6–8]) and their application in fields including adsorption [9,10], antibacterial activity [11], separation [12,13] and catalysis [14,15]. These materials offer a greener alternative to conventional mesoporous templated formed materials, opening at the same time pathways to generate innovative porous materials with different structures [1,6]. The developed methodology involves a simple expansion of the native biopolymer via aqueous gel formation upon heating, retrogradation (cooling) followed by solvent exchanging and drying [1,6]. Subsequent thermal treatment of these solid mesoporous polysaccharides renders Starbon[®] materials which possess varying textural and structural properties depending on the carbonization temperature and can be further functionalized with a range of functional groups (e.g., acid and basic sites, nanoparticles, *etc.*) [1,6,14,15]. Functionalization of porous polysaccharides to useful products is difficult due to the labile nature of polysaccharides to acid/base or redox conditions (e.g., starch) [16,17].

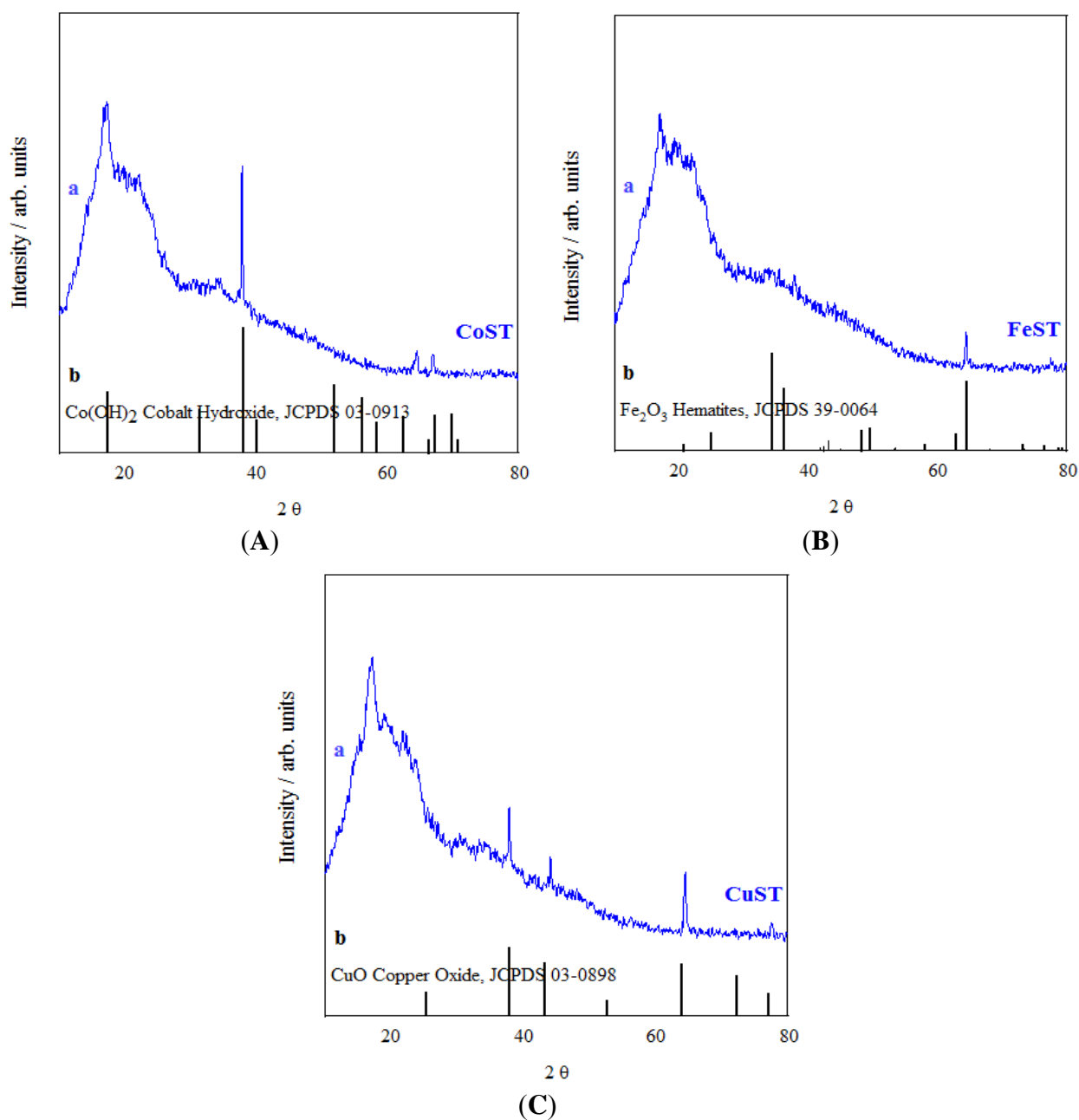
Template-free Porous polysaccharides can be metal-functionalized, and lead to materials that have a number of uses in catalysis, separation, adsorption, [5,14] as well as having the additional possibility to be converted into metal-containing porous carbonaceous materials analogous to the aforementioned Starbon[®] materials.

In this work, we describe the preparation and characterization of a novel family of metal-containing porous starches from a range of metals including Fe, Co and Cu, denoted as FeST, CoST and CuST respectively.

2. Results and Discussion

The structures of porous polysaccharides synthesized in this work have been determined by means of various techniques including XRD, N_2 physisorption and DRIFTs. XRD patterns depicted in Figure 2 show that different phases are obtained for the materials depending on the type of metal employed in the synthesis.

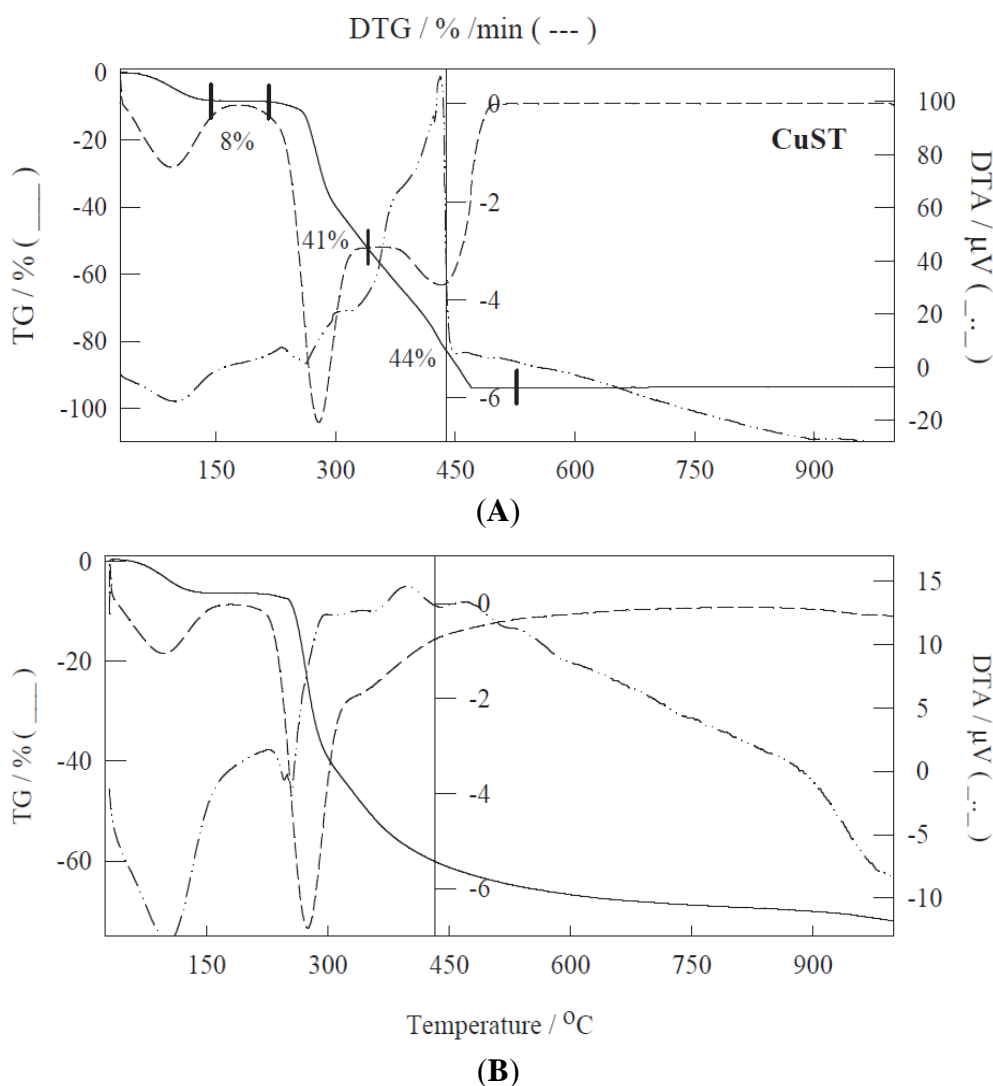
Figure 2. XRD diffraction patterns of (A) CoST; (B) FeST and (C) CuST. The bottom solid lines correspond to the metallic phases with respective JCPDS cards matching the diffraction lines found in the different materials.



A characteristic broad band in the 10° to 40° range, typical of amorphous materials, was observed in all cases (Figure 2). Interestingly, metal oxide phases were exclusively present in the case of CuST and FeST derivatives, corresponding to CuO and Fe₂O₃ allotropic phases, respectively. Comparatively, a Co(OH)₂ phase was obtained in CoST (Figure 2A). While no clear explanation could be found for the observed differences, the stability of both CuO and Fe₂O₃ phases (even at low temperatures) as compared to their respective hydroxides might be the reason for the formation of such phases, instead of the more plausible generation of hydroxide species. Low angle XRD measurements (results not shown) showed no significant information apart from the expected amorphous nature for the porous biopolymer materials, with a broad low intensity band in the 2° to 6° 2θ range.

TG-DTA experiments of the metal-containing starches showed a similar profile both under inert (Ar) and oxidizing atmospheres (Figure 3). These experiments are envisaged to be critical in order to determine their future suitability towards generating metal-containing Starbon[®] materials. Four clearly distinguishable mass losses could be observed in the 30 to 900 °C range (Figure 3 CuST).

Figure 3. TG, DTG and DTA curves of Cu-ST under oxidizing (Air, **A**) and inert atmosphere (Ar, **B**).



The first step at temperatures below 150 °C (*ca.* 7%–10% mass loss) can be correlated to desorption and elimination of water physisorbed and/or occluded within the pores of the materials [18]. This mass loss is accompanied by an endothermic peak in the DTA curve (Figure 3, see discontinuous lines). The second mass loss in the range of 150°–250 °C is key to the generation of Starbon[®] materials via decomposition of the polysaccharide [6]. This step does not generally entail a significant mass loss in the materials (generally less than 2%–5%) but leads to important structural restructuring of the respective polysaccharides [1,6]. A careful temperature control in this range generally maintains their mesoporosity (see Table 1, Co-STB examples, where samples were prepared under temperature controlled and uncontrolled calcination program for comparison reason) that otherwise would collapse rendering them non-porous (Table 1). The third and fourth steps contribute to the majority of the mass loss in the material (>50% between 250 and 320 °C and *ca.* 35% between 320 and 490 °C, respectively) where the complete decomposition of the polysaccharide takes place as well as the formation of the final carbonaceous material. Of particular significance is that the TG/DTA curves are generally independent of the type of metal utilized in the synthesis but clearly dependent on the type of parent polysaccharide (e.g., starch, alginic acid, pectin, *etc.*). Different polysaccharides have different profiles and mass losses [1].

Table 1. Textural properties of the synthesized materials.

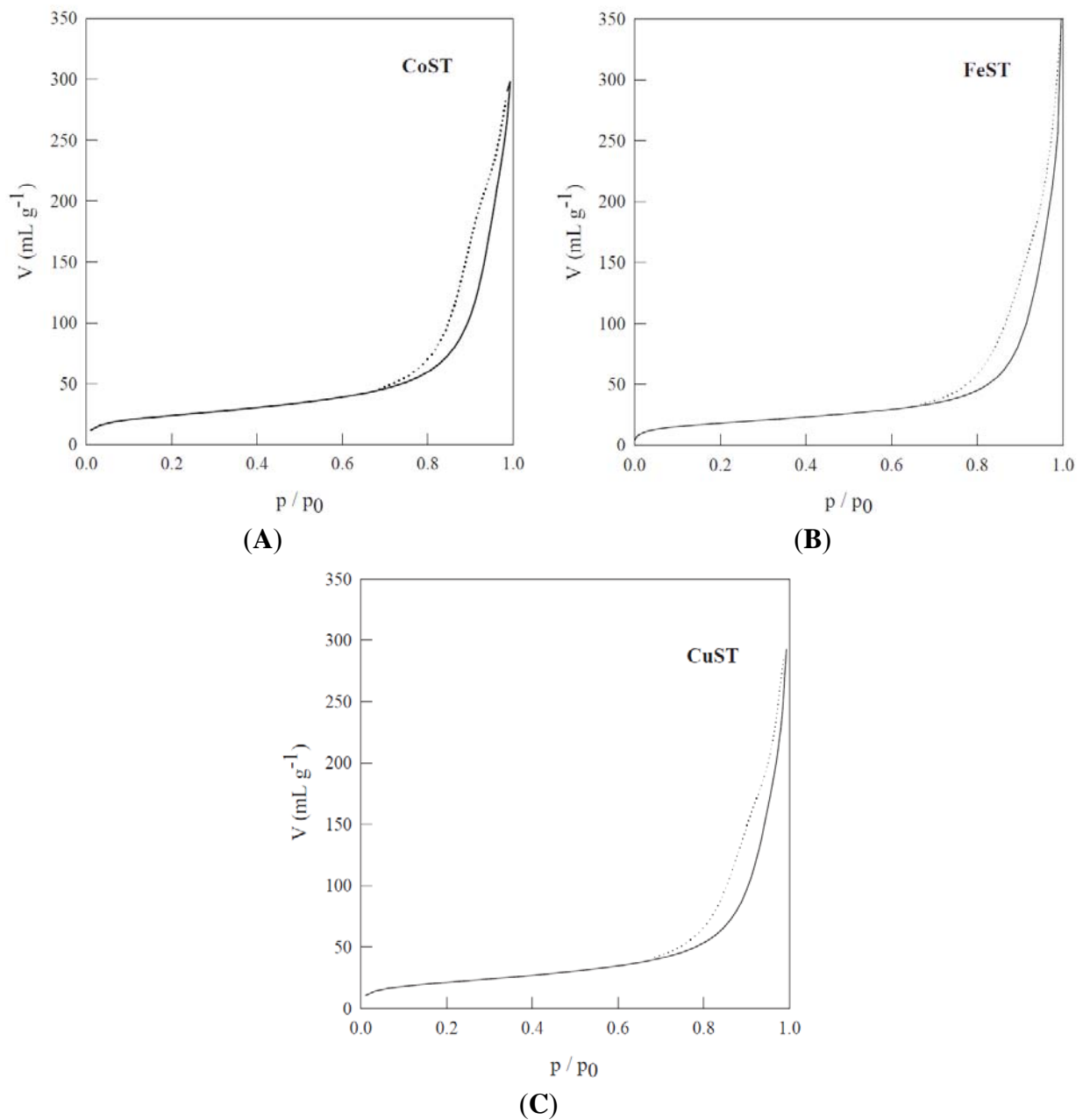
Materials	S _{BET} ^a (m ² /g)	D _{BJH} ^b (nm)	V _{BJH} ^c (mL/g)
CoST	87	14.3	0.32
CuST	76	13.7	0.31
FeST	66	11.2	0.30
Co-STB-uncontrolled calcination	<5	–	–
Co-STB-controlled calcination	112	13.6	0.35

^a BET surface area; ^b mean pore size diameter and ^c pore volume as worked out from the Barret Joyner Halenda equation [19].

Textural properties of the materials synthesized in this work have been summarised in Table 1. Synthesized materials are predominantly mesoporous, with a broad pore size distribution in the 10–15 nm range, very different from typical well defined mesopores in ordered and well developed mesoporous materials (e.g., SBA-15). However, these metal-containing mesoporous biopolymers constitute the first report of template-free one-pot synthesised mesoporous materials derived from native non-porous starch. Some interparticular macroporosity was found to have developed in the materials at $p/p_0 > 0.98$ as observable in the N₂ physisorption isotherms (Figure 4).

Observed isotherms were of type IV with a hysteresis loop of type B, clearly dissimilar to those of conventionally ordered mesoporous materials [19], with a sharp increase in p/p_0 from 0.85 to 0.90. Materials exhibited in general good surface areas (>60 m² g⁻¹) and pore volumes in the range of 0.3 mL g⁻¹, particularly taking into account their template-free preparation methodology.

Figure 4. N₂ physisorption experiments corresponding to materials: (A) CoST; (B) FeST and (C) CuST.



SEM micrographs confirmed that the metal-containing polysaccharides preserved the original morphology of the parent polysaccharide, having spherical-like morphologies with particle sizes in the 1–5 μm range (Figure 5). This morphology was also preserved in the carbonized materials (especially those carbonized under inert atmosphere), in good agreement with previous reported results for Starbon[®] related materials [1].

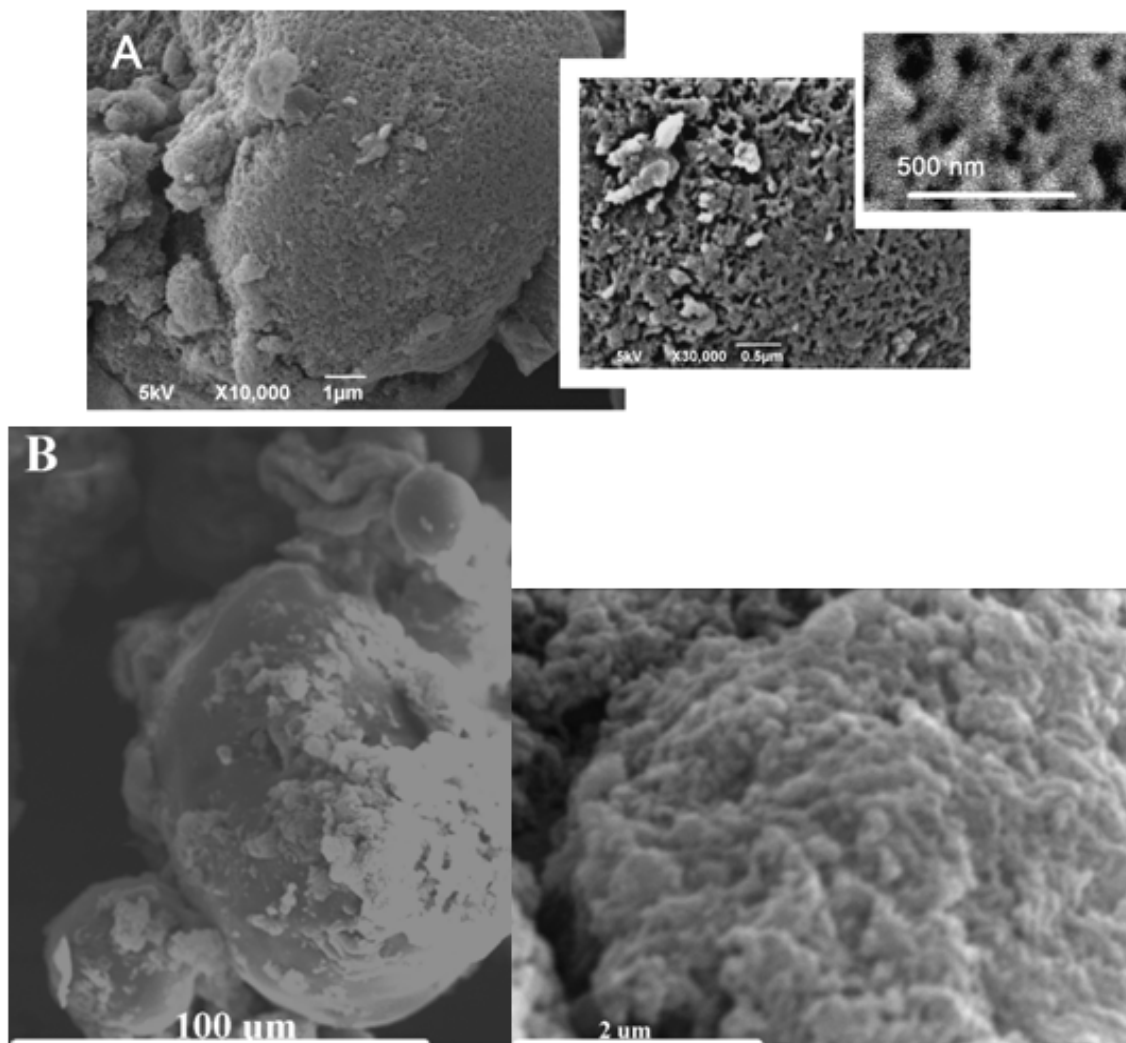
Figure 5. SEM micrographs of: (A) parent native starch and (B) Fe-STB.

Table 2 summarizes metal content data for the metal-containing starch materials. These clearly show the metal incorporation was rather low (<0.2%) except for Fe which showed levels as high as 4.8% detected by ICP–MS. EDX analysis of the same material seemed to indicate that part of this Fe (almost 2%) may be within the pores of the porous polysaccharide and thus not accessible to surface analysis (as also confirmed by XPS analysis, results not shown). The low metal incorporation could be partly due to the washing and solvent exchanging steps conducted in the synthetic methodology that removed all physisorbed metals in the final materials.

Table 2. Actual metal content in mesoporous starches as compared to the theoretical content obtained by ICP–MS and SEM–EDX.

Materials	Theoretical metal content (%)	ICP–MS metal content (%)	SEM–EDX metal content (%)
Fe-ST	5	4.8	2.9
Co-ST	1.9	0.18	–
Cu-ST	3.9	0.2	–

DRIFTs of all metal-containing porous starches are depicted in Figure 6, in comparison with a carbonized example shown in Figure 7. Similar spectra were obtained for all porous starch materials regardless of the metal present. Significant changes in structure upon carbonization were evidenced in the Metal-STB materials (Figure 7). Porous starches exhibited the characteristic broad bands in 3500–3200 cm^{-1} range (O–H stretching broadened via hydrogen bonding) as well as an intense band at 1050–1150 cm^{-1} (C–O stretching in ether-bonds of starch) that could be attributed to the presence of hydroxyl groups of the polysaccharide.

Figure 6. DRIFTs spectra of: (a) FeST; (b) CuST and (c) CoST.

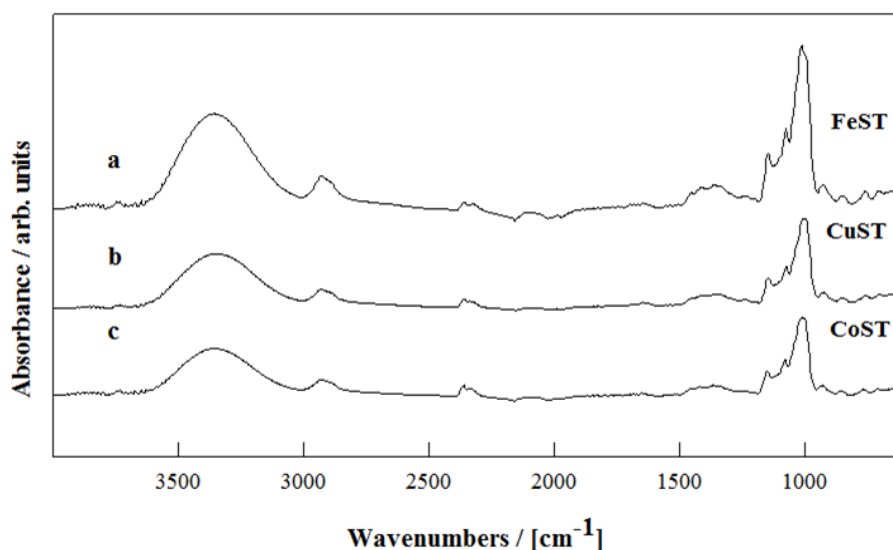
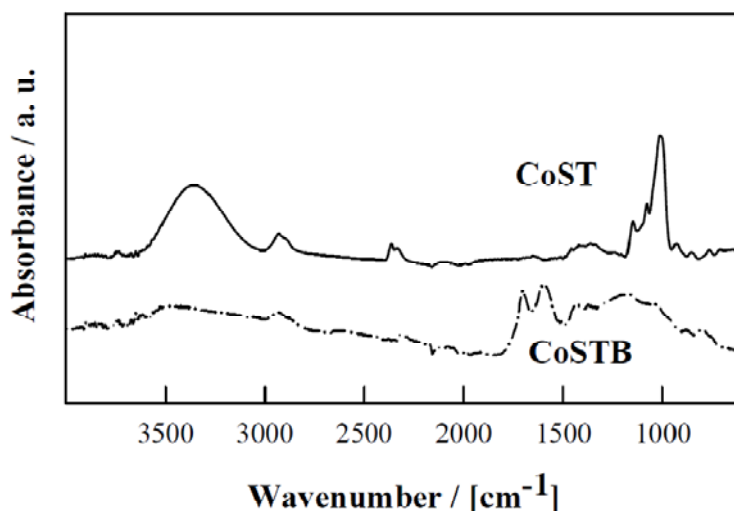


Figure 7. DRIFTs comparison between CuST and Cu-STB. Significant differences in functional groups were observed for both materials.



Upon carbonization, these bands are significantly reduced giving rise to sharp bands in the 1500–1800 cm^{-1} region due to C=C (1600–1680 cm^{-1}) and C=O (1700–1750 cm^{-1}) stretching bands, in good agreement with previous findings [1]. The presence of metal-oxygen bands could not be ascertained in these materials.

3. Experimental Section

3.1. Materials Synthesis

Materials synthesis involved three key steps:

1. Biopolymer expansion (key process stage), via aqueous polysaccharide gel preparation assisted by a simple and efficient microwave irradiation methodology;
2. Incorporation of the metal via addition of the metal precursor to the aqueous gel;
3. Production of porous polysaccharides, via solvent exchange/drying.

A schematic representation of the process under optimized conditions has been depicted in Figure 8. Briefly, an aqueous solution of the parent native starch was microwaved for 3 min at 110 °C (500 W) in a Milestone Ethos-1 microwave multimode reactor. Reaction temperature was carefully monitored with a fiber optic probe. Upon heating, the gelatinization step yields a viscous solution that is subsequently cooled and held at 5 °C for 24 h to yield a porous gel network. Different metal salts including $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ and $[\text{C}_2\text{H}_2\text{CuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, were then added to the gel in different quantities but generally to the ratio 0.1 g metal precursor per 20 mL gel solution, and then gently stirred for a few minutes until a homogeneous phase was obtained. The gel was then solvent exchanged in a similar way to previous reports by the group [1,6] (5 times in ethanol and twice in acetone). Upon filtration, the gel was dried at 50 °C under vacuum for 24 h to yield the final metal-containing porous polysaccharides (Figure 9).

Figure 8. Preparation of metal-containing porous polysaccharides.

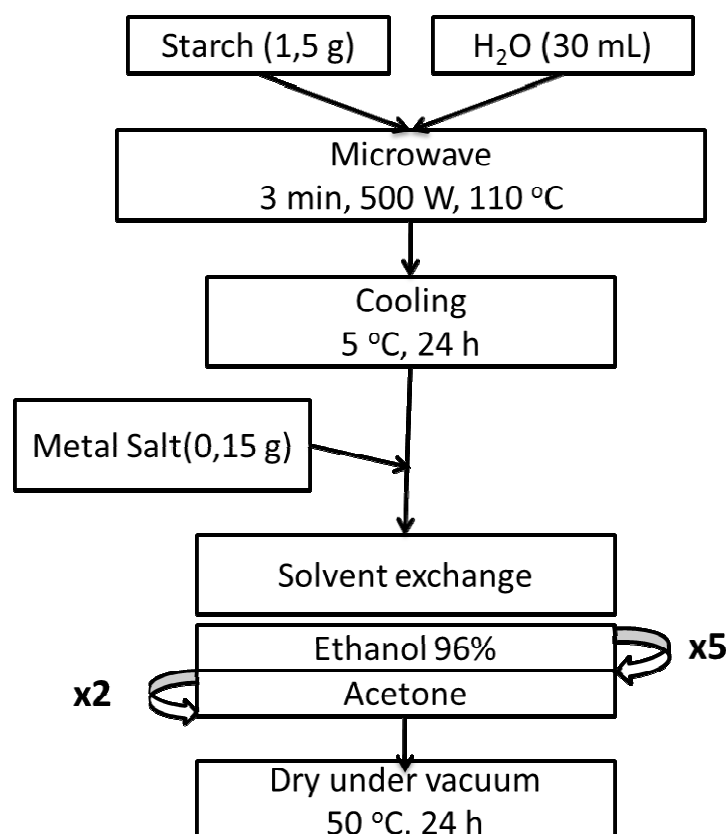
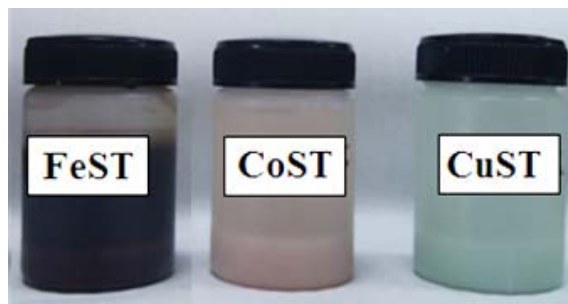


Figure 9. Pictorial representation of final materials, from left to right: Fe-starch (FeST), Co-starch (CoST) and Cu-starch (CuST).



3.2. Materials Characterisation

X-Ray diffraction patterns (XRD) were recorded on a Siemens D-5000 (40 kV, 30 mA) diffractometer with Cu K_{α} radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Diffractograms were collected at 0.5 min^{-1} in the $10^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$ range, with the aim to ascertain the different metal species present in the materials.

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2000 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. The samples were out-gassed for 2 h at 100°C under vacuum ($p < 10^{-2} \text{ Pa}$) and subsequently analyzed. The linear part of the BET equation (relative pressure between 0.05 and 0.30) was used for the determination of the specific surface area. Mean pore size diameter (D_{BJH}) and pore volumes (V_{BJH}) were obtained from porosimetry data.

Elemental composition of the calcined samples was obtained using a JEOL JSM-6300 Scanning Microscope equipped with energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) Inca Energy 250, detector SiLi (ATW2) at 20 kV. Detection interval: from boron to uranium, resolution 137 eV to 5.9 KeV.

Thermal analysis was performed by simultaneous thermal gravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) measurement using a Setsys 12 Setaram thermobalance and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as the reference material and a Pt/Pt-Rh (10%) thermopar for temperature control. Samples were heated in air or argon (50 mL/min) in the $30\text{--}900^{\circ}\text{C}$ temperature range at a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform (DRIFT) experiments were conducted in a Perkin Elmer Spectrum 100 Infrared Spectrometer equipped with an Attenuated Total Reflectance (ATR) module. Attenuated total reflectance infrared (FTIR-ATR) spectra of the dried polysaccharide standards were recorded using the Perkin Elmer[®] Spectrum[™] 400 FT-IR/NIR spectrometer (Perkin Elmer Inc., Tres Cantos, Madrid) in mid-IR mode, equipped with a Universal ATR (attenuated total reflectance) sampling device containing diamond/ZnSe crystal. Besides, for powdered samples an extra accessory plate with a conic awl was used which required only a few milligrams without any previous sample preparation. Spectra were acquired and then processed with the Spectrum software version 6.3.2. The spectra were scanned at room temperature in absorbance mode over the wave number range of $4000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$, with a scan speed of 0.20 cm/s , and 30 accumulations at a resolution of 4 cm^{-1} . Materials were dried at 100°C for 3 h prior to measurement.

ICP-MS analysis was conducted at the Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI), Universidad de Córdoba using an ICP-MS ELAN-DRC-e (Perkin Elmer). Materials were dissolved in a $\text{HNO}_3\text{:HCl:HF}$ mixture (5 mL, 2:2:1 ratio).

4. Conclusions

A new family of metal-containing mesoporous starches have been developed using a simple microwave-assisted methodology comprising gelation of the parent polysaccharide followed by incorporation of the metals and subsequent solvent exchange and drying. Mesoporous materials with high surface areas ($>60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) could be obtained by means of the proposed protocol that have the potential to be further converted into metal-containing Starbon[®] materials with different structures and compositions depending on the temperature of carbonization. Potentially interesting metal phases were observed, including metal oxides and hydroxides in the materials that are envisaged to have promising catalytic applications (e.g., heterogeneous catalysis and environmental remediation).

Acknowledgments

Rafael Luque and Peter Shuttleworth gratefully acknowledge support from the Spanish MICINN via the concession of a Ramon y Cajal (No. RYC-2009-04199) and Juan de la Cierva (JCI-2011-10836) contract. RL additionally acknowledges funding under project P10-FQM-6711 (Consejeria de Ciencia e Innovacion, Junta de Andalucia).

References

1. White, R.J.; Budarin, V.; Luque, R.; Clark, J.H.; Macquarrie, D.J. Tuneable porous carbonaceous materials from renewable resources. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3401–3418.
2. Robitzer, M.; Tournette, A.; Horga, R.; Valentin, R.; Boissiere, M.; Devoisselle, J.M.; di Renzo, F.; Quignard, F. Nitrogen sorption as a tool for the characterisation of polysaccharide aerogels. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *85*, 44–53.
3. Valentin, R.; Molvinger, K.; Viton, C.; Domard, A.; Quignard, F. From hydrocolloids to high specific surface area porous supports for catalysis. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2785–2792.
4. Quignard, F.; di Renzo, F.; Guibal, E. From natural polysaccharides to materials for catalysis, adsorption, and remediation. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *294*, 165–197.
5. Primo, A.; Liebel, M.; Quignard, F. Palladium coordination biopolymer: A versatile access to highly porous dispersed catalyst for suzuki reaction. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 621–627.
6. Budarin, V.; Clark, J.H.; Hardy, J.J.E.; Luque, R.; Macquarrie, D.J.; Milkowski, K.; Tavener, S.J.; Wilson, A.J. Starbons: New starch-derived mesoporous carbonaceous materials with tunable properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3782–3786.
7. White, R.J.; Budarin, V.L.; Clark, J.H. Pectin-derived porous materials. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1326–1335.
8. White, R.J.; Budarin, V.L.; Clark, J.H. Tuneable mesoporous materials from alpha-D-polysaccharides. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 408–411.
9. Yu, L.H.; Falco, C.; Weber, J.; White, R.J.; Howe, J.Y.; Titirici, M.M. Carbohydrate-derived hydrothermal carbons: A thorough characterization study. *Langmuir* **2012**, *28*, 12373–12383.
10. Parker, H.L.; Hunt, A.J.; Budarin, V.L.; Shuttleworth, P.S.; Millar, K.L.; Clark, J.H. The importance of being porous: Polysaccharide-derived porous materials for use in dye adsorption. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8992–8997.

11. White, R.J.; Budarin, V.L.; Moir, J.W.B.; Clark, J.H. A sweet killer: Mesoporous polysaccharide confined silver nanoparticles for antibacterial applications. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 5782–5796.
12. White, R.J.; Antonio, C.; Budarin, V.L.; Bergstrom, E.; Thomas-Oates, J.; Clark, J.H. Polysaccharide-derived carbons for polar analyte separations. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1834–1841.
13. Budarin, V.; Clark, J.H.; Deswarte, F.E.I.; Hardy, J.J.E.; Hunt, A.J.; Kerton, F.M. Delicious not siliceous: Expanded carbohydrates as renewable separation media for column chromatography. *Chem. Commun.* **2005**, 2903–2905.
14. Budarin, V.L.; Clark, J.H.; Luque, R.; Macquarrie, D.J.; White, R.J. Palladium nanoparticles on polysaccharide-derived mesoporous materials and their catalytic performance in C–C coupling reactions. *Green Chem.* **2008**, *10*, 382–387.
15. Budarin, V.; Clark, J.H.; Luque, R.; Macquarrie, D.J. Versatile mesoporous carbonaceous materials for acid catalysed reactions *Chem. Commun.* **2007**, 634–635.
16. Lu, D.R.; Xiao, C.M.; Xu, S.J. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polym. Lett.* **2009**, *3*, 366–375.
17. Shuttleworth, P.S.; Clark, J.H.; Mantle, R.; Stansfield, N. Switchable adhesives for carpet tiles: A major breakthrough in sustainable flooring. *Green Chem.* **2010**, *12*, 798–803.
18. Kosslick, H.; Lischke, G.; Landmesser, H.; Parlitz, B.; Storek, W.; Fricke, R. Acidity and catalytic behavior of substituted MCM-48. *J. Catal.* **1998**, *176*, 102–114.
19. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press Inc.: London, UK, 1982.

© 2013 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

ANEXO. II.2.

**SOLVENTLESS MECHANOCHEMICAL
SYNTHESIS OF MAGNETIC
FUNCTIONALIZED CATALYTICALLY
ACTIVE MESOPOROUS SBA-15
NANOCOMPOSITES**

Solventless mechanochemical synthesis of magnetic functionalized catalytically active mesoporous SBA-15 nanocomposites

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 387

Manuel Ojeda,^a Alina M. Balu,^a Vidal Barrón,^b Antonio Pineda,^a Ángel G. Coletto,^a Antonio Ángel Romero^a and Rafael Luque^{*a}

Received 6th September 2013
Accepted 29th October 2013

DOI: 10.1039/c3ta13564k

www.rsc.org/MaterialsA

Magnetically separable mesoporous SBA-15 nanocomposites have been synthesized by a novel mechanochemical dry milling approach and characterised using various analytical techniques. The proposed facile methodology rendered functionalized materials which exhibited promising catalytic activities in aqueous coupling reactions.

Introduction

Nanocomposites represent an important class of nanomaterials and research in which fascinating developments have been achieved in the past decade.^{1–4} One of the current major challenges in the synthesis of nanocomposites deals with the design and controlled preparation of a suitable structure with ideally various functions (*e.g.* catalytic, magnetic, electronic and/or optical properties) as well as biocompatible surface functionalities of low toxicity and high stability that can find a range of versatile applications.^{5–8}

Catalyst recovery and reuse are in fact two most important features for many (nano)catalytic processes and most heterogeneous systems require a filtration or centrifugation step and/or a tedious workup procedure of the final reaction mixture to recover the catalyst. A simple isolation and separation of nanocatalysts can be achieved by the development of magnetically separable nanocomposites (MAGSNCs). MAGSNCs offer a promising magnetic separation feature that can meet the requirements of high activity and accessibility to active sites with improved reusability.^{9–12} Magnetically supported catalysts can be recovered with an external magnet due to the superparamagnetic character of the support (*e.g.* maghemite, magnetite), resulting in remarkable catalyst recovery without the need for a filtration step. Compared to paramagnetic materials including clays, aluminas, zeolites and related porous materials with low magnetic susceptibilities, the catalysts can be subsequently reused *via* simple separation in another cycle.

MAGSNCs can also offer important advantages in a wide range of catalyzed reactions due to their potential for further functionalization with controllable surface functionalities.¹³

Catalytic magnetic nanomaterials have been prepared using a variety of methodologies and protocols.^{14–16} These included more or less sophisticated protocols such as backfilling mesopores by impregnation of iron salts (*e.g.*, Fe(NO₃)₃) followed by controlled pyrolysis,¹⁷ the adsorption of uniform iron oxide nanocrystals into surface-functionalized mesoporous silicas,¹⁸ creating magnetic-core/silica-shell nanostructures^{19,20} as well as coating magnetic nanocrystals on the outer surface of mesoporous silicas (*via* mesopore prefilling)²¹ and combined emulsion and solvent evaporation processes or other techniques for the development of nanocomposites with nanocrystals embedded on silica walls.²² However, among all literature reports, a simple, greener and straightforward methodology for the development of MAGSNCs is currently missing for the particular case of porous MAGSNCs.

Following recent research endeavors from the group in the preparation of magnetically separable materials, herein we report a straightforward and solventless synthetic mechanochemical protocol for the preparation of magnetically separable mesoporous silica-based nanocomposites and their subsequent functionalization for envisaged applications in heterogeneous catalysis (Scheme 1).

A MAGSNC was synthesized as a magnetically separable high surface area nanostructure *via* reactive ball-milling following a similar approach to that previously reported by our group.²³ Transition metal and metal oxide nanoparticles (*e.g.* Pd, Fe) were subsequently deposited onto the surface of the magnetic mesoporous nanocomposites through a similar mechanochemical protocol. Mechanochemical synthesis of nanomaterials has been recently regarded as a highly useful methodology towards advanced materials with promising properties and applications.^{24,25} Such metals were initially targeted because of their well known excellent catalytic properties in a range of catalytic processes, including oxidation,²⁶ C–C coupling reactions²⁷ and alkylation type processes.²⁸

^aDepartamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Edificio Marie-Curie (C-3), Ctra Nnal IV, Km 396, Córdoba, Spain. E-mail: q62alsor@uco.es

^bDepartamento de Agronomía, Universidad de Córdoba, Edificio Celestino Mutis (C-4), Ctra Nnal IV, Km 396, Córdoba, Spain



Scheme 1 Overview of the preparation of magnetic nanocomposites and further functionalization with metals.

Experimental

Synthesis of SBA-15 mesoporous silica

SBA-15 silica was prepared following a reported procedure by Bonardet *et al.*²⁹ The triblock copolymer Pluronic P123 surfactant (0.41 mmol) was dissolved in deionized water (1.25 mol) and HCl (2 M, 1.23 mol) under stirring and the solution was kept at 40 °C for 2 h. Upon complete dissolution, tetraethyl orthosilicate (TEOS) (25 mmol) was added dropwise and the mixture was then stirred for 24 h at 40 °C and subsequently subjected to a hydrothermal treatment at 100 °C for 48 h. The white solid formed was filtered off and oven-dried at 60 °C. The template was removed by calcination at 550 °C for 8 h.

Preparation of MAGSNCs

In a typical synthesis of ball-milled materials,²³ 0.5 g preformed solid SBA-15 silica support has been ground with 1.34 g solid $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in a Retsch PM-100 planetary ball mill in a 125 mL vessel using eighteen 10 mm stainless steel balls. Optimised milling conditions were 10 min at 350 rpm. Fe-containing SBA-15 was subsequently reacted with propionic acid at 85 °C for 3 h under static vacuum to achieve the magnetic phase. The nanocomposite was slowly heated up to 300 °C under air (1 °C min^{-1}) and kept at 300 °C for an additional 30 min. The resulting magnetic nanomaterial is denoted as MAGSNC.

Functionalization of MAGSNC with transition metals

The magnetic mesoporous support has been ground together with the appropriate amount of the palladium precursor $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Pd}]$ to reach a theoretical 0.5 wt% palladium loading in a Retsch PM-100 planetary ball mill under identical conditions to those stated above (350 rpm, 10 min). The final material was calcined at 400 °C under air for 4 h to ensure the complete removal of organics from the precursor in the final material. This material is denoted as Pd-MAGSNC (Pd magnetically separable nanocomposite).

Material characterisation

The structure regularity of the samples was determined by XRD on a Siemens D-5000 (40 kV, 30 mA) using Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.15418$ nm)

radiation. Scans were performed over a 2θ range from 10 to 80 at a step size of 0.018° with a counting time per step of 20 s.

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2000 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. Samples were degassed for 24 h at 130 °C under vacuum ($p < 10^{-2}$ Pa) prior to adsorption measurements. Surface areas were calculated according to the BET (Brunauer–Emmet–Teller) equation. Pore volumes (V_{BJH}) and pore size distributions (D_{BJH}) were obtained from the N_2 desorption branch.

TEM micrographs were recorded on a JEOL 2010HR instrument operating at 300 kV fitted with a multiscan CCD camera for ease and speed of use as well as with an EDX system. The lattice resolution is around 0.2 nm. Samples were suspended in ethanol and deposited straightaway on a copper grid prior to analysis.

XPS measurements were performed in an ultra high vacuum (UHV) multipurpose surface analysis system (Axis Ultra DLD) operating at pressures $< 10^{-10}$ mbar using a conventional X-ray source (XR-50, Monochromatic Al) in a “stop-and-go” mode to reduce potential damage due to sample irradiation. The survey and detailed high-resolution spectra (pass energy 160 and 40 eV, step size 1 and 0.1 eV, respectively) were recorded at room temperature with a hemispherical analyser detector. Powdered samples were deposited on a sample holder using double-sided adhesive tape and subsequently evacuated under vacuum ($< 10^{-8}$ Torr) overnight. Eventually, the sample holder containing the degassed sample was transferred to the analysis chamber for XPS studies. Binding energies were referenced to C1s (284.6 eV) from adventitious carbon.

FT-IR experiments were conducted in an FTS 6000 Bio-Rad instrument with a resolution up to 0.15 cm^{-1} . Samples were directly deposited on the sample holder and spectra were collected at room temperature in absorbance mode over the wavenumber range of 4000–650 cm^{-1} , with a rapid-scan better than 80 scans per second at 32 cm^{-1} resolution at a maximum resolution of 0.1 cm^{-1} . A background spectrum of air was scanned under the same instrumental conditions before each series of measurements.

The magnetic susceptibility, at room temperature, was measured at low frequency (470 Hz) using a Bartington MS-2.

The metal content in the materials was determined using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS) in a Philips PU 70000 sequential spectrometer equipped with an Echelle monochromator (0.0075 nm resolution). Samples were digested in HNO_3/HCl and subsequently analysed.

Microwave-assisted reactions

Microwave reactions were conducted using a CEM Discover Synthesis (CEM Corp., Matthews, NC) focalized microwave system with operator-selectable power output up to 300 W. Reactions were performed in glass vessels (capacity 10 mL) sealed with a septum. The pressure was controlled by a load cell connected to the vessel *via* a 15-gauge needle, which penetrates just below the septum surface. The temperature of the vessel was monitored using a calibrated infrared temperature control. All experiments were performed using a stirring option whereby the contents of the vessel were stirred by means of a rotating

magnetic plate located below the floor of the microwave cavity and a Teflon-coated magnetic stir bar in the vessel.

The aqueous Suzuki cross-coupling reaction of different types of aryl bromide/chloride with phenylboronic acid was investigated using Pd-MAGSNC as the catalyst. In a typical reaction run, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 as base and 3 mL H_2O were microwaved at 150 °C for 20 min. Upon cooling to room temperature, the organic material was extracted with 2 mL toluene. The catalyst was captured by using a neodymium magnet (NdFeB, N45, nickel-plated, magnetisation N45 and weight approx. 900 g), washed thoroughly with water and oven-dried at 110 °C prior to reuse.

Results were analysed by GC using an Agilent 6890N fitted with a capillary column HP-5 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m) and a flame ionization detector (FID). Response factors of the reaction products were determined with respect to the substrates from GC and GC-MS analyses.

Results and discussion

MAGSNC was synthesized by a two-step ball-milling method (as illustrated in Scheme 1) and subsequently Pd-MAGSNC was obtained as a functionalized nanocomposite. The novel dry milling methodology offers a uniform distribution of nanoparticles preferentially located over the external surface of the porous silica as previously demonstrated.²³

The magnetic phase was generated in a two-step process which comprised a thermal decomposition step of the iron propionate complex formed by the reaction between Fe^{3+} (from the iron precursor) and propionic acid vapors. The ability of iron carboxylate compounds to be transformed upon pyrolysis into crystalline magnetic iron oxide phases is known.^{30,31} The formation of the iron-propionate precursor can be easily followed by IR spectroscopy (Fig. 1) from the presence of bands at 1590 cm^{-1} and 1448 cm^{-1} , correlated with the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the $-COO-$ bonds of the propionate anion.³² The presence of such bands in Fig. 1 (particularly clear that of the 1590 cm^{-1}) was also in good agreement with recent literature reports of Bourlinos *et al.*³³

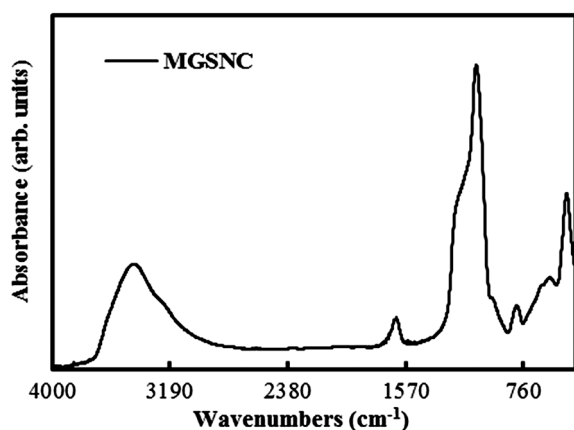


Fig. 1 FT-IR spectra of MAGSNC.

XRD patterns of synthesized MAGSNC materials (with and without Pd) have been depicted in Fig. 2. The broad line at around $2\theta = 22-25^\circ$ could be assigned to the amorphous silica phase (from SBA-15) as compared to the presence of a series of narrower diffraction lines which correlated well with the formation of a maghemite nanophase ($\gamma-Fe_2O_3$).

According to the Debye-Scherrer equation, the estimated mean particle size using the (311) peak was *ca.* 10 nm, which corresponded well to an average of the smaller maghemite particles observable in the TEM images of the magnetic silica nanocomposite (Fig. 3). No Pd lines were present in the XRD patterns as expected from the low Pd content in the systems.

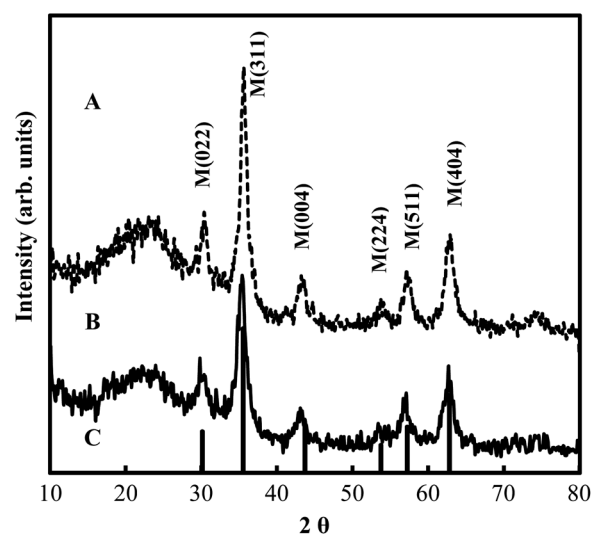


Fig. 2 XRD patterns of: (A) Pd-MAGSNC; (B) MAGSNC; (C) iron oxide; JCPDS: 01-075-1609.

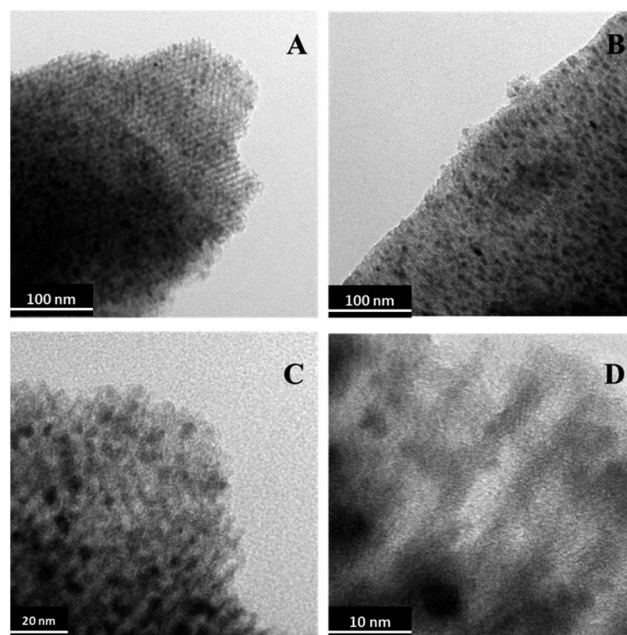


Fig. 3 TEM micrographs of a MAGSNC showing a homogeneous distribution of maghemite nanoparticles in the materials.

TEM images showed that the SBA hexagonally ordered type structure was preserved in the nanocomposite, with most maghemite nanoparticles homogeneously distributed on the support with sizes ranging from medium (10 nm) to larger size particles (15–20 nm). Interestingly, only Pd traces could be detected by TEM-EDX of Pd-MAGSNC (<0.2 wt%) (see Table 1). XPS analysis of the Pd-containing material confirmed that Pd was mostly present on the surface of the material (Table 1). The Pd content (0.56 wt%) detected by XPS measurements was in extremely good agreement with that measured by ICP/MS (0.55 wt%).

Apart from those, the elemental analysis of the samples measured using various analytical techniques (Table 1) showed a relatively good agreement between various techniques, especially taking into account their essentially different nature.

The Fe content in the materials was found to have consistent levels of *ca.* 20 wt% while O and Si contents did not significantly vary between samples and different analyses. Further investigations on surface composition of the materials by XPS provided more insights into the surface features of MAGSNC materials. Fig. 4 and 5 depict comparative Fe2p and O1s XP spectra of MAGSNC materials while Fig. 6 illustrates the Pd3d XPS spectrum of Pd-MAGSNC.

The presence of Fe³⁺ species (corresponding to the observed maghemite phase in XRD) could be also inferred from the Fe2p peak at 711.5 eV, in good agreement with previous reports³³ and

Table 1 Elemental composition of MAGSNC materials

	Element	TEM-EDX (wt%)	ICP/MS (wt%)	XPS (wt%)
MGSNC	Fe	26	20	9
	O	32	—	52
	C	—	—	<1
	Si	42	—	38
Pd-MGSNC	Fe	35	20	25
	Pd	Traces	0.55	0.56
	O	32	—	44
	C	—	—	2
	Si	33	—	28

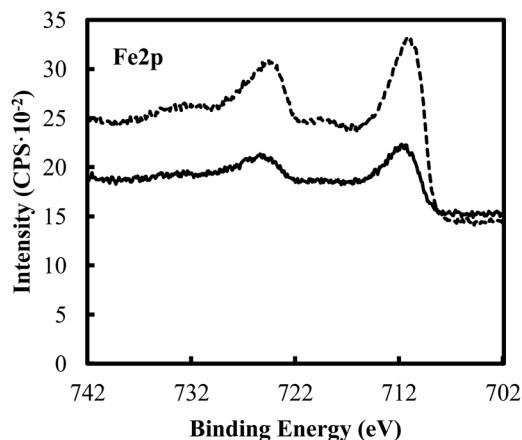


Fig. 4 Fe2p XP spectra of MAGSNC (continuous line) and Pd-MAGSNC (discontinuous line). Both materials showed a similar profile for Fe species, correlating well with the presence of Fe³⁺.

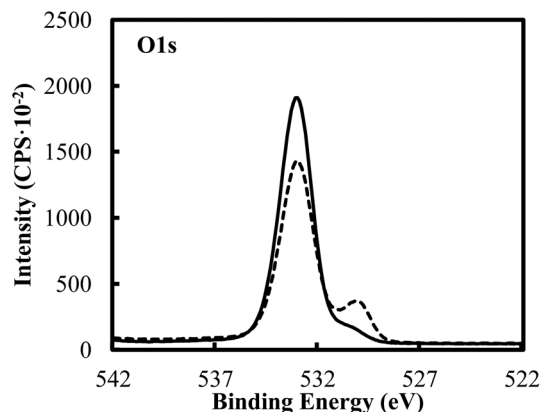


Fig. 5 O1s XP spectra of MAGSNC (continuous line) and Pd-MAGSNC (discontinuous line). The shoulder from O1s of Pd-MAGSNC corresponds to the presence of Pd–O species.

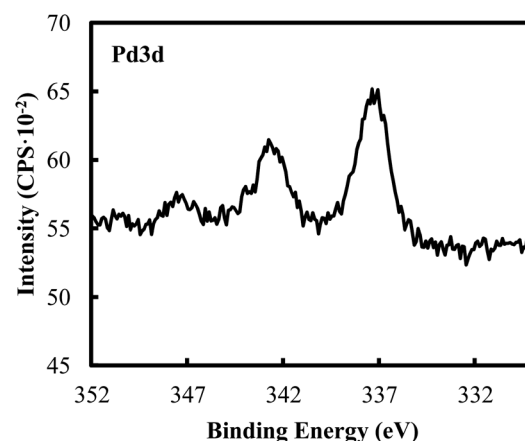


Fig. 6 Pd3d XP spectrum of Pd-MAGSNC. The positioning of the Pd band (337.6 eV) indicates the presence of PdO species.

consistent with similar reported materials.³⁴ No Fe reduced species were observed in the materials.

Interestingly, O1s XP spectra from MAGSNC were remarkably different as compared to those of Pd-MAGSNC (Fig. 5). Both materials featured the typical Si–O–Si contribution from mesoporous SBA-15 (*ca.* 532.5 eV, Fig. 5). However, an important peak centered at *ca.* 530.7 eV was observable in Pd-MAGSNC as compared to the parent material, which could be correlated with Si–O–metal species (*ca.* 530.0 eV).³³

From the surface composition of the Pd-containing material and the shoulder hint of such band in the parent MAGSNC (Fig. 5, solid line close to 530 eV), this comprises a small contribution of Si–O–Fe species as well as a majority of Si–O–Pd. These findings are in good agreement with Pd3d XPS data which clearly show the presence of PdO as indicated by the characteristic peak at 337.6 eV (Fig. 6).³⁴ All results are expected from the ball milling and post-calcination treatment in air.

Textural properties of MAGSNC and Pd-MAGSNC were evaluated by N₂ sorption isotherms, showing a characteristic type IV isotherm profile of mesoporous materials. A significant deterioration in textural properties was observed both upon

formation of the magnetic un-functionalised MAGSNC as well as in the Pd-functionalized material. Surface areas as well as pore volumes remarkably decreased with respect to a typical SBA material (Table 2, Fig. 7). Pore sizes were reduced from 5.3 to 3.5–3.6 nm, still in the mesoporous range. Interestingly, there was no further reduction of pore sizes upon Pd incorporation in the materials (Table 1) which is related to the surface deposition of Pd as well as to the low Pd content in the materials. These findings once again support previous results from the group which indicated that metal deposition predominantly takes place in the external surface of the support.²³

Magnetic susceptibility measurements summarized in Table 3 were also consistent with the maghemite content in the support (*ca.* 20–25 wt%), as typical maghemite nanoparticles exhibit magnetic susceptibilities of *ca.* $500 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. The presence of such magnetism conferred a superparamagnetic behaviour to the synthesized nanocomposite.

Upon completion of materials characterisation, the catalytic activity of the synthesized materials was subsequently investigated in the microwave-assisted aqueous Suzuki coupling of aryl halides and phenylboronic acid (Table 4). Blank runs,

including catalyst-free as well as those employing un-functionalized MAGSNC, provided negligible product formation under the investigated reaction conditions.

For Pd-MAGSNC, the reaction seemed to work significantly better for substituted aryl bromides as compared to bromobenzene, with particularly excelling activities for bromobenzaldehyde and bromoanisole (Table 4). In any case, moderate to high catalytic activities were obtained under microwave-assisted aqueous conditions at very mild reaction conditions and short times of reaction (typically 20 min reaction). In this particular coupling process, the activity can be clearly attributed to the presence of palladium oxide species (Pd^{2+}) in the catalyst as it is unlikely that palladium species undergo reduction to Pd^0 , which prompted us to ascertain whether there was any leaching of Pd species into solution in reusability studies (Fig. 8).

Upon reaction completion, the magnetic catalyst was retrieved from the final mixture using a neodymium magnet and conditioned (see the Experimental section) prior to another use with fresh reactants. Data in Fig. 8 clearly demonstrate the stability of the magnetic catalyst up to five uses, preserving over 95% of its initial activity in most cases. A hot filtration test was conducted to evaluate any potential leaching of Pd in solution after reuses. Results indicated that no Pd could be detected in the filtrate (as measured by ICP-MS, <0.5 ppm) and longer times of reaction for the filtrate (upon catalyst recovery and filtration) did not lead to any observable increase in conversion in the absence of the catalyst.

Furthermore, and most importantly, no differences in magnetic susceptibility was found in several reused materials

Table 2 Textural properties of MAGSNC materials

Material	Surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Pore size (nm)	V_{BJH} (mL g^{-1})
SBA-15	662	5.3	0.87
MAGSNC	423	3.5	0.51
Pd-MAGSNC	278	3.6	0.38

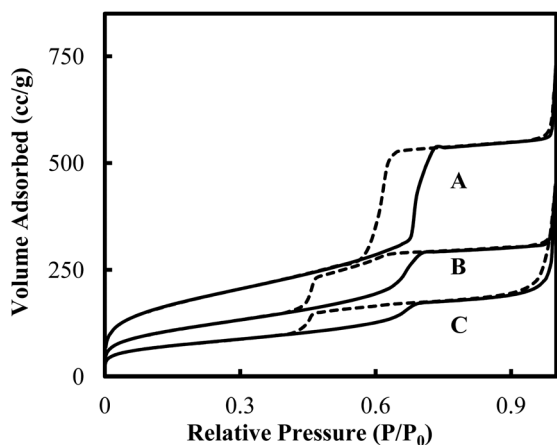


Fig. 7 Adsorption–desorption isotherms of: (A) SBA-15; (B) MAGSNC; (C) Pd-MAGSNC.

Table 3 Magnetic susceptibility of MAGSNC materials

Catalyst	Magnetic susceptibility ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$)	
	Fresh materials	After 5 uses
MAGSNC	143×10^{-6}	143×10^{-6}
Pd-MAGSNC	140×10^{-6}	141×10^{-6}

Table 4 Microwave-assisted aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and phenylboronic acid^a

Catalyst	Substrate	Conversion (%)
Blank		4
SBA-15		4
MAGSNC		6
Pd-MAGSNC		>99
Blank		—
SBA-15		—
MAGSNC		—
Pd-MAGSNC		59
Blank		—
SBA-15		—
MAGSNC		—
Pd-MAGSNC		81
Blank		—
SBA-15		—
MAGSNC		—
Pd-MAGSNC		67

^a Reaction conditions were: 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 , 3 mL H_2O , 150 °C, 20 min reaction, microwaves.

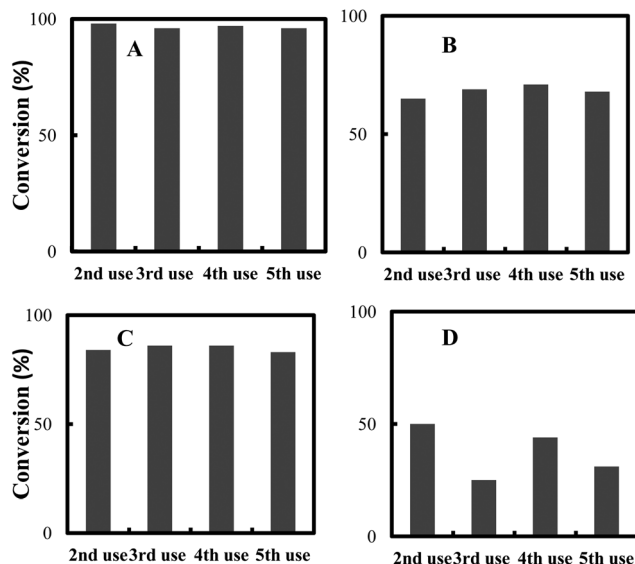


Fig. 8 Reuses of Pd-MGSNC in the microwave-assisted aqueous Suzuki reaction of various substrates: (A) 4-bromobenzaldehyde; (B) bromobenzene; (C) bromoanisole; (D) 4-chlorobenzaldehyde. Reaction conditions: 1 mmol aryl halide, 1 mmol phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 , 3 mL H_2O , 150 °C, 20 min reaction, microwaves.

upon completion and reuse in their corresponding catalytic organic reactions (Table 3, fresh materials vs. after reuse) which confirmed the stability of the nanomagnetic phase and mechanochemically synthesized nanocomposites under the investigated reaction conditions.

Conclusions

The development of novel magnetically separable nanocomposites comprising of SBA-15 and maghemite nanoparticles (as well as PdO nanoparticles for functionalized materials) could be easily achieved using a simple two-step dry milling solventless process which leads to highly active nanomaterials in aqueous Suzuki couplings. The protocol is amenable to a wide range of supports and metals (*e.g.* Au, Ni, Mn, Co, *etc.*) and potentially to a one-pot mechanochemical process which will be explored in due course.

Acknowledgements

Rafael Luque gratefully acknowledges Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España for the concession of a Ramon y Cajal contract (ref. RYC 2009-04199) and funding under project CTQ2011 28954-C02-02 as well as Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía for funding under project P10-FQM-6711.

Notes and references

- 1 A. Guerrero-Martínez, J. Pérez-Juste and L. M. Liz-Marzán, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1182–1195.
- 2 W. Schartl, *Nanoscale*, 2010, **2**, 829–843.

- 3 A. Nel, T. Xia, L. Mädler and N. Li, *Science*, 2006, **311**, 622–627.
- 4 J. Kim, J. W. Grate and P. Wang, *Chem. Eng. Sci.*, 2006, **61**, 1017–1026.
- 5 V. Salgueiriño-Maceira and M. A. Correa-Duarte, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 4131–4144.
- 6 P. Majewski and B. Thierry, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2007, **32**, 203–215.
- 7 P. Tallury, K. Payton and S. Santra, *Nanomedicine*, 2008, **3**, 579–592.
- 8 J. Kim, Y. Piao and T. Hyeon, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 372–390.
- 9 V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Green Chem.*, 2010, **12**, 743–754.
- 10 S. Shylesh, V. Schünemann and W. R. Thiel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 3428–3459.
- 11 A.-H. Lu, E. L. Salabas and F. Schüth, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1222–1244.
- 12 V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 1582–1586.
- 13 V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1546–1557.
- 14 V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara and J.-M. Basset, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3036–3075.
- 15 M. A. Zolfigol, V. Khakyzadeh, A. R. Moosavi-Zare, A. Rostami, A. Zare, N. Iranpoor, M. H. Beyzavi and R. Luque, *Green Chem.*, 2013, **15**, 2132–2140.
- 16 M. B. Gawande, P. S. Branco, I. D. Nogueira, C. A. A. Ghumman, N. Bundaleski, A. Santos, O. M. N. D. Teodoro and R. Luque, *Green Chem.*, 2013, **15**, 682–689.
- 17 E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski and Y. L. Raikher, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 26001–26011.
- 18 R. P. Hodgkins, A. Ahniyaz, K. Parekh, L. M. Belova and L. Bergström, *Langmuir*, 2007, **23**, 8838–8844.
- 19 W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen and J. Shi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8916–8917.
- 20 J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, J. H. Yu, B. C. Kim, K. An, Y. Hwang, C.-H. Shin, J.-G. Park, J. Kim and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **128**, 688–689.
- 21 A.-H. Lu, W.-C. Li, A. Kiefer, W. Schmidt, E. Bill, G. Fink and F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8616–8617.
- 22 C. Garcia, Y. Zhang, F. DiSalvo and U. Wiesner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1526–1530.
- 23 A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero and J. C. Serrano-Ruiz, *Catal. Today*, 2012, **187**, 65–69.
- 24 S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed and D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 413–447.
- 25 P. Balaz, M. Achimovicova, M. Balaz, P. Billik, Z. Cherkezova-Zheleva, J. M. Criado, F. Delogu, E. Dutkova, E. Gaffet, F. J. Gotor, R. Kumar, I. Mitov, T. Rojac, M. Senna, A. Streltskii and K. Wiczorek-Ciurowa, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7571–7637.

- 26 A. Mariana Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J. Manuel Campelo, P. L. Gai, R. Luque and A. Angel Romero, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 7825–7827.
- 27 V. L. Budarin, J. H. Clark, R. Luque, D. J. Macquarrie and R. J. White, *Green Chem.*, 2008, **10**, 382–387.
- 28 C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, R. Luque and P. L. Gai, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1281–1287.
- 29 B. Jarry, F. Launay, J. P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre and J. L. Bonardet, *Appl. Catal., A*, 2006, **309**, 177–186.
- 30 S. S. Jewur and J. C. Kuriacose, *Thermochim. Acta*, 1977, **19**, 195–200.
- 31 E. A. Pinheiro, P. Pereira de Abreu Filho, F. Galembeck, E. Correa da Silva and H. Vargas, *Langmuir*, 1987, **3**, 445–448.
- 32 G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227–250.
- 33 A. B. Bourlinos, A. Simopoulos, N. Boukos and D. Petridis, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 7432–7437.
- 34 M. Brun, A. Berthet and J. Bertolini, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1999, **104**, 55–60.

ANEXO. II.3.

FACILE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF MAGHEMITE/SILICA NANOCOMPOSITES: ADVANCED MATERIALS FOR AQUEOUS ROOM TEMPERATURE CATALYSIS

Facile mechanochemical synthesis of maghemite/silica nanocomposites: advanced materials for aqueous room temperature catalysis

Manuel Ojeda, Antonio Pineda, Antonio A. Romero, Vidal Barrón, Rafael Luque*

In memory of Prof. Juan M. Campelo, inspiration for this work, who passed away in October 2012.

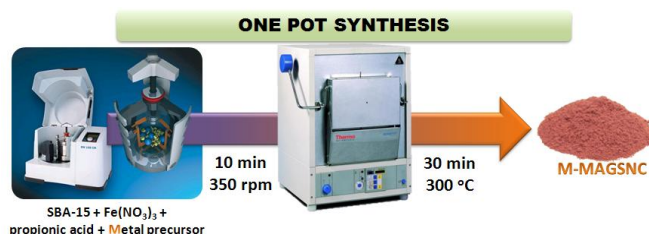
Abstract: A simple, environmentally friendly and highly reproducible protocol has been developed for the mechanochemical preparation of advanced nanocatalytic materials in one pot process. Materials were proved to have unprecedented activities in aqueous Suzuki couplings at room temperature, paving the way to a new generation of highly active and stable advanced nanocatalysts.

The drive towards greener process chemistry has resulted in a number of efforts towards the development of innovative technologies for a more sustainable and environmentally acceptable (*benign by design*) preparation of water-tolerant functional catalysts. Most reagents and catalysts are not compatible with water although some reported materials have been shown to be remarkably tolerant to aqueous environments.^[1] The best known “green” catalysts, based on non-toxic, and easy to separate and reuse porous solids (e.g. zeolites) are rarely considered to be suitable for chemistry in water.^[2] In fact, significant steps are often considered to remove water which tends to compete with the organic substrate for the catalyst pores and deactivates the catalyst active sites. Importantly, reports on room temperature catalytic methods are rather scarce, even more rare under aqueous conditions.^[3]

Transition-metal nanocatalysis is one of such key technologies for the advancement of Green Chemistry able to pave the way to advanced catalyst developments as environmentally sound replacement to traditional catalytic systems and processes.^[4] Iron salts are usually non-toxic and widely abundant, consequently being inexpensive, easy to handle and environmentally friendly precursors for the development of advanced materials.^[5] In spite of relevant advances of iron chemistry particularly related to catalysis, progress and developments on simple, efficient and highly active heterogeneous Fe-based systems (magnetic or non-magnetic) has only been made possible in recent years.^[6] Magnetically separable nanomaterials can offer significant advantages in terms of simple recycling and recovery upon reaction completion to conventional catalysts,^[7] but their preparation still involves fairly sophisticated methods. These included backfilling mesopores by impregnation of iron salts followed by controlled pyrolysis,^[8] the adsorption of

uniform iron oxide nanocrystals into surface-functionalized mesoporous silicas,^[9] creating magnetic-core/silica-shell nanostructures,^[10] as well as coating magnetic nanocrystals on the outer surface of mesoporous silicas (via mesopores prefilling)^[11] and combined emulsion and solvent evaporation processes as well as other techniques for the development of nanocomposites with nanocrystals embedded on silica walls^[12]. Importantly, a simple and straightforward methodology for the development of highly active and stable magnetic nanomaterials which can offer a cost-competitive, equally performing and environmentally sound alternative (e.g. mechanochemical) to current protocols has not been reported to date.

Following recent research endeavours from our group in the preparation of magnetically separable materials,^[13] a simple, straightforward and highly reproducible synthetic mechanochemical protocol has been devised for the preparation of functional magnetically separable nanocomposites (MAGSNC) in a one-pot approach. Mechanochemical protocols for the development of functional materials in catalysis have also recently attracted a great deal of attention in recent years.^[14] These have pioneered studies in materials development (e.g. MOFs), synthetic organic reaction and related relevant processes.^[15] Synthesized functional nanomaterials are highly stable and active, excelling in heterogeneously catalyzed processes including the aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and benzene boronic acid at room temperature.



Scheme 1. Overview of one-pot synthesis of functional magnetically separable nanocomposites.

Scheme 1 depicts the innovative one-pot mechanochemical methodology for the preparation of a supported Pd high surface area nanocomposite (Pd-MAGSNC) following a similar approach to that previously reported by our group.^[16] Pd(acac)₂ was originally utilised as metal precursor but the protocol can be in principle extended to any metal precursors (e.g. Au, Ag, Ru, Rh, etc.). An analogous MAGSNC system (without Pd) was also prepared for comparative purposes.

MAGSNC was obtained via thermal decomposition step of the iron propionate complex formed in the reaction between Fe³⁺ (from the iron precursor) and propionic acid (see bands at 1590 cm⁻¹ and 1448 cm⁻¹ in IR spectra, see also Supporting Information).^[13, 17]

X-ray diffraction (XRD) patterns of synthesized magnetic nanocomposites clearly confirmed the presence of a maghemite phase (γ -Fe₂O₃) in the materials (Figure 1). A similar XRD pattern could be in principle associated to magnetite (Fe₃O₄, these two are challenging to be clearly distinguishable by XRD) but the absence of Fe²⁺ species (see XPS analysis) and the reddish-like colour are

[*] Mr. Manuel Ojeda, Dr. Antonio Pineda, Prof. Antonio A. Romero
Prof. Rafael Luque,
Departamento de Química Orgánica
Universidad de Córdoba
Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra N. IV-A, Km 396,
E14014, Córdoba, Spain

Prof. Vidal Barrón,
Departamento de Agronomía
Universidad de Córdoba
Campus de Rabanales, Edificio Celestino Mutis, Ctra N. IV-A, Km
396, E14014, Córdoba, Spain

[**] Rafael Luque kindly acknowledges support from MICINN (Project CTQ2011-28954-C02-02) and Junta de Andalucía (Project FQM-10 6711)

consistent with a maghemite magnetic phase. An average maghemite nanoparticle diameter of 5.8 nm could be worked out from the (311) diffraction line using the Scherrer equation.^[18] This average value from XRD was found to be in good agreement to the majority of maghemite nanoparticles observable in High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) images of the magnetic nanocomposite (Figure 2). No Pd lines were present in the XRD patterns as expected due to the low Pd content in the materials.

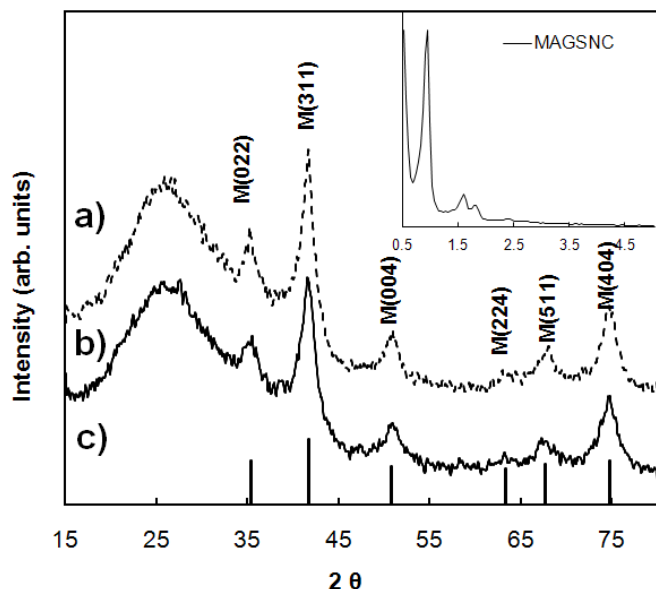


Figure 1. XRD patterns of a) Pd-MAGSNC; b) MAGSNC; c) Iron Oxide JCPDS: 01-075-1609. Inset corresponds to a Low angle XRD of MAGSNC.

Figure 3 shows Aberration Corrected Transmission Electron Microscopy (AC-TEM) and Aberration Corrected (Scanning)-high angle annular dark field Transmission Electron Microscopy (AC-HAADF-TEM/STEM) images of MAGSNC which further confirmed the presence of maghemite nanoparticles homogeneously distributed in the silica support. Importantly, TEM of ultrathin micro-slices of MAGSNC provided additional insights into nanoparticle migration and distribution within the pores and in the external surface of the materials. NPs distribution within the pores was in fact found not to be as homogeneous as in the external surface of the support in which very well dispersed and consistent NPs sizes could be observed (Figure 3). Pd nanoparticles even at such low loadings (0.5 wt.%) were also distinguishable via TEM-mapping and found to be present in the materials (see Supporting Information).

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis of magnetic nanocomposites confirmed the presence of Pd²⁺ (337.7 eV, from PdO, see Supporting Information) as well as the exclusive presence of Fe³⁺ (711.6 eV, from the maghemite phase) in both MAGSNC and Pd-MAGSNC, as expected upon materials calcination at 300 °C. Fe²⁺ species, from an intermediate magnetite phase, may have been formed during the mechanochemical protocol from the reduction of the Fe³⁺ salt with propionic acid.^[19] However, further air thermal treatment at 300 °C rendered the observed Fe³⁺-maghemite phase. Additional to the typical Si-O band at 533 eV (from SBA-15), O1s spectra showed a significant contribution at 530.5 eV (see shoulder in O1s XP Spectra, Supporting Information) which correlates well to the presence of Si-O-M species, where M=Fe and Pd.^[13, 20] The more pronounced shoulder observable for the Pd-containing sample relates to the joint contribution of Fe-O and Pd-O species from Si-O-M species.^[13, 20] Fe and Pd contents in MAGSNC materials were also measured by TEM-EDX and ICP-MS (Table 1) and observed to be relatively consistent between techniques (even for XPS results). Fe content was around ca. 20 wt.%, while Pd was successfully incorporated in 0.4-0.5 wt.%, in relatively good agreement between SEM/TEM-EDX and ICP-MS results.

Discrepancies in Fe content could be ascribed to the presence of some maghemite nanoparticles within inner pores of the materials (Figures 3C and D) which could not be detected by TEM-EDX or XPS.

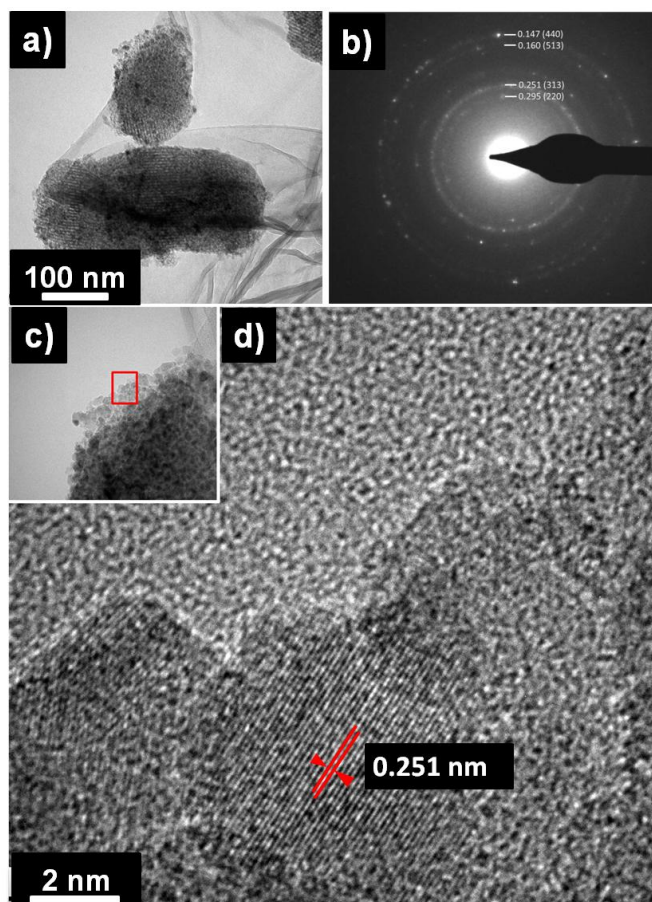


Figure 2. a), c) and d) HR-TEM of MAGSNC imaging γ -Fe₂O₃ nanoparticles as dark spots. HR-TEM depicts a single maghemite nanocrystal (NP size 5.8 nm, lattice spacing 0.251 nm). b) corresponds to the Electron Diffraction (ED) pattern showing the crystallinity of the materials.

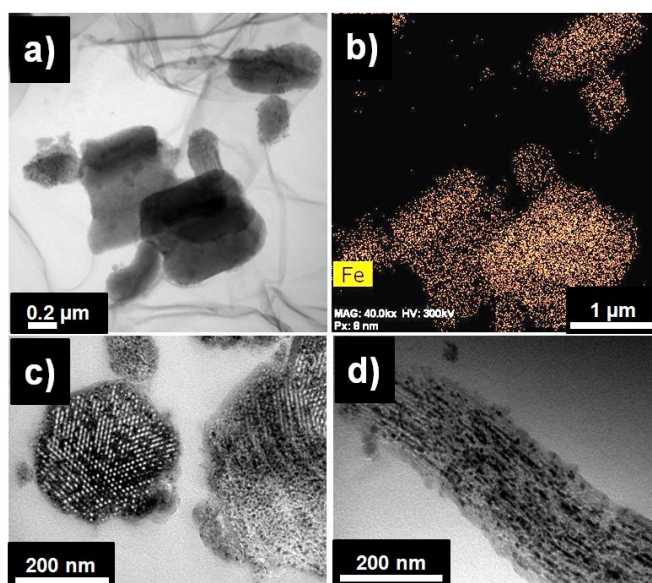


Figure 3. a) and b) AC-TEM and AC-HAADF-TEM/STEM images of MAGSNC. c) and d) TEM microphotographs of Pd-MAGSNC.

Magnetic susceptibility measurements provided values of $108 \cdot 10^{-6}$ and $140 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$ for MAGSNC and Pd-MAGSNC

respectively, consistent with the maghemite content in the support (ca. 20 wt.%), as typical pure maghemite nanoparticles generally exhibit magnetic susceptibilities of ca. $500 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$.^[21] Interestingly, such magnetic susceptibilities are large enough to provide the mechanochemical nanocomposites with attractive magnetic separation features.

Table 1. Elemental composition of one-pot MAGSNC materials.

Material	Element	TEM-EDX (wt.%)	ICP/MS (wt.%)	XPS (wt. %)
MAGSNC	Fe	12	20	17
	O	52	-	50
	C	<5	-	<1
	Si	30	28	32
Pd-MAGSNC	Fe	11	20	15
	Pd	<0.5	0.55	0.41
	O	49	-	49
	C	3	-	<1
	Si	27	27	34

Surface areas and textural properties summarised in Table 2 pointed to a slight reduction in surface area, pore size and volume upon milling regardless of the Pd incorporation in the materials. Most importantly, Pd functionalisation did not have any significant effect on textural properties in Pd-MAGSNC. These findings confirm the remarkable Fe incorporation in the systems (ca. 20 wt.%) in conjunction with the milling treatment were responsible for the observed structural deterioration (Table 2, see also Supporting Information).

Table 2. Textural properties of parent SBA-15 and their respective mechanochemically synthesized nanocomposites.

Material	BET surface area ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Pore size (nm)	Pore volume (V_{BJH} , mL g^{-1})
SBA-15	554	5.1	0.71
MAGSNC	391	3.5	0.44
Pd-MAGSNC	396	3.7	0.46

Brunauer-Emmet-Teller (BET) surface areas and pore volumes measured using the Barret, Joyner Hallenda method (BJH) in adsorption branch.

Upon completion of materials characterisation, the catalytic activity of the synthesized materials was subsequently investigated in the aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and phenylboronic acid at room temperature (Table 3). Blank runs, including catalyst-free as well as those employing un-functionalized MAGSNC provided negligible product formation under the investigated reaction conditions. Comparably, moderate to excellent yields to products were obtained in reactions using Pd-MAGSNC in reaction times as short as 30 min at room temperature (25 °C), particularly for *p*-bromobenzaldehyde, bromobenzene and *p*-bromoanisole as starting materials. The reaction with aryl chlorides did not generally work at room temperature although unprecedented and highly remarkable activities were observed for *p*-chlorobenzaldehyde at increasing temperatures (93% yield was obtained at 100°C after just 5 minutes of reaction).

Selectivities in all cases were complete to the target coupling product. To our delight, the mechanochemical system predated results from related Pd-containing materials synthesized using different protocols from impregnation to ultrasounds and microwaves (Table 3, see also Supporting Information), even to heterogeneous catalytic systems containing significantly larger quantities of Pd.

Reuse studies (Figure 4) gratifyingly prove the inherent stability and high activity of the materials under aqueous conditions even after 9 uses. ICP-MS of the final mixture upon reaction further proved the complete absence of any traces of Fe or Pd leached species into solution (<0.5 ppm, see supporting Information) or any other transition metal impurities to further support the truly heterogeneous nature of the reported aqueous RT protocol and the stability of the mechanochemically synthesized materials. Most importantly, the magnetic susceptibility of the nanocomposites remained also unchanged after several reuses.

Table 3. Room temperature aqueous Suzuki coupling of aryl bromides and phenylboronic acid.

Catalyst	Substrate	Conversion (%)
Pd-MAGSNC(Pd=0.5 wt.%)		>99
0.5%Pd-AIB2 ^a		-
2%Pd-Al2O3-Impregnation ^a		10
2%Pd-Al2O3-Ultrasound ^a	<i>p</i> -bromobenzaldehyde	4
2%Pd-Ga-Impregnation ^a		3
2%Pd-Ga-Microwave ^a		5
5 wt.% Pd@Graphene Oxide ^b		2
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt.%)	Bromobenzene	81
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt.%)	<i>p</i> -bromoanisole	62
Pd-MAGSNC (Pd=0.5 wt.%)	<i>p</i> -chlorobenzaldehyde	-

Reaction conditions were: 0.05 g catalyst, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K_2CO_3 as base and 3 mL H_2O , RT, 30 min reaction. [a]Reported in literature.^[21] [b]Sample kindly donated by Nanoinnova technologies S.L.

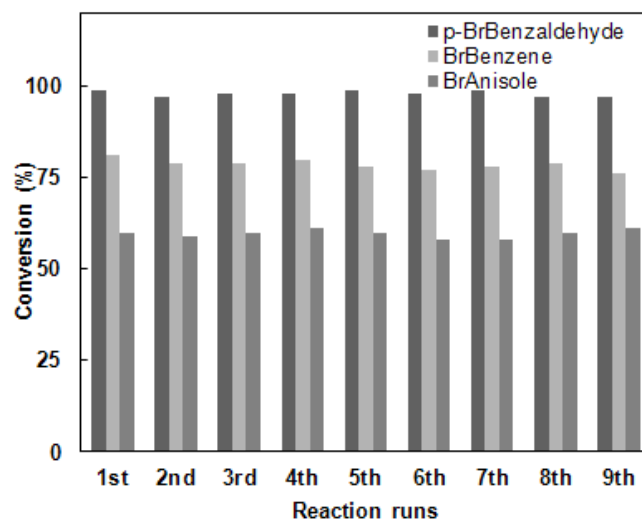


Figure 4. Reuse studies of Pd-MAGSNC in the selected aqueous Suzuki couplings at room temperature. Reaction conditions: 0.05 g catalyst, 1 mmol aryl halide; 1 mmol phenylboronic acid; 2 mmol K_2CO_3 ; 5 mL H_2O . RT stirring (750rpm) for 30 min.

In summary, the one-pot synthesis of unprecedented mechanochemical functional magnetic nanocomposites with unprecedented catalytic activities at room temperature has been demonstrated for the first time in this work. Materials provided excellent activities in the room temperature aqueous coupling of bromobenzene derivatives with benzene boronic acid, being also highly stable and reusable under the investigated conditions. We envisage our highly reproducible protocol to be further extended to other nanocomposites containing different metals (e.g. Ni, Co, Cu, etc.) as well as a range of chemistries with biomass-derived platform molecules, currently under investigation in our laboratories.

Experimental Section

Synthesis of SBA-15 mesoporous silica.

SBA-15 silica was prepared by following a reported procedure by our group.^[13] The triblock copolymer Pluronic P123 surfactant (8.0 g) was dissolved in deionized water (260 mL) and HCl (12M, 40 mL) with stirring and the solution was remained at 40 °C for 2 h. On complete dissolution TEOS (7.0 g) is added drop wise to the above solution. The mixture was then allowed to be stirred for 24 h at 40 °C. After that was subjected to a hydrothermal treatment at 100 °C for 48 h in an oven. The white solid formed was filtered off and dried at 60 °C. The template was removed by calcination at 600 °C for 8 h.

Preparation of Pd-MAGSNC-one pot.

0.5 g preformed SBA-15 silica support were grinded with 1.34 g Fe(NO₃)₃·9H₂O, 0.25 mL propionic acid, and the appropriate amount of the Palladium precursor ((C₂H₃O₂)₂Pd) to reach a theoretical 0.5 wt.% palladium loading in a Retsch PM-100 planetary ball mill using a 125 mL reaction chamber and eighteen 10 mm stainless steel balls. Optimised milling conditions were 10 min at 350 rpm. The nanocomposite was slowly heated (1 °C·min⁻¹) up to 300 °C under air and kept at 300 °C for an additional 30 min. The resulting magnetic nanomaterial is denoted as Pd-MAGSNC.

Material characterisation.

FT-IR experiments were conducted in an FTS 6000 Bio-Rad instrument with a resolution up to 0.15 cm⁻¹. Spectra were scanned at room temperature in absorbance mode over the wavenumber range of 4000–650 cm⁻¹, with a scan speed of 0.20209 cm s⁻¹ and 30 accumulations at a resolution of 4 cm⁻¹. A background spectrum of air was scanned under the same instrumental conditions before each series of measurements.

The structure regularity of the samples was determined by XRD on a Siemens D-5000 (40 kV, 25 mA) using Co K α (λ =0.17903 nm) radiation. Scans were performed over a 2 θ range from 0.5 to 80 at step size of 0.02° with a counting time per step of 20 s.

TEM micrographs were recorded on a JEOL 2010HR instrument operating at 300kV fitted with a multiscan CCD camera for ease and speed of use and EDX system. The lattice resolution is around 0.2 nm. Samples were suspended in ethanol and deposited straight away on a copper grid prior to analysis.

HR-TEM/S-TEM micrographs were recorded using an FEI Titan G2 50-300S/TEM equipped with a Cs probe corrector and ChemiSTEM technology (high-brightness X-FEG electron source in combination with the Super-X EDS detector, which consists of 4 windowless silicon drift detectors).

XPS measurements were performed in a ultra high vacuum (UHV) multipurpose surface analysis system (Axis Ultra DLD) operating at pressures <10⁻¹⁰ mbar using a conventional X-ray source (XR-50, Monochromatic Al) in a "stop-and-go" mode to reduce potential damage due to sample irradiation. The survey and detailed high-resolution spectra (pass energy 160 and 40 eV, step size 1 and 0.1 eV, respectively) were recorded at room temperature with a Hemispherical analyser detector. Powdered samples were deposited on a sample holder using double-sided adhesive tape and subsequently evacuated under vacuum (<10⁻⁹ Torr) overnight. Eventually, the sample holder containing the degassed sample was transferred to the analysis chamber for XPS studies. Binding energies were referenced to C1s (284.6 eV) from adventitious carbon.

The metal content (Fe and Pd) in the materials was determined using Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS) in a Philips PU 70000 sequential spectrometer equipped with an Echelle monochromator (0.0075 nm resolution). Samples were digested in HNO₃/HCl and subsequently analysed.

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2010 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. Samples were previously degassed for 24 h at 130 °C under vacuum ($p < 10^{-2}$ Pa) before performing adsorption measurements. Surface areas were calculated according to the BET (Brunauer-Emmet-Teller) equation. Pore volumes ($V_{B,H}$) and pore size distributions ($D_{B,H}$) were obtained from the N₂ desorption branch.

The magnetic susceptibility, at room temperature, was measured at low frequency (470 Hz) using a Bartington MS-2.

Catalytic experiments

A typical coupling experiments was conducted at room temperature (25 °C) as follows: 0.05 g catalyst, 1 mmol of aryl halide, 1 mmol of phenylboronic acid, 2 mmol K₂CO₃ as base and 3 mL distilled H₂O were mixed and stirred in a round-bottomed flask at room temperature in for a certain

period of time. Upon reaction completion, the organic material was extracted with 2 mL toluene, the catalyst removed from the reaction mixture by using a neodymium magnet (NdFeB, N45, nickel-plated, magnetisation N45 and weight approx. 900 g), washed thoroughly with distilled water and oven-dried at 100 °C prior to reuse.

Results were analysed by GC using an Agilent 6890N fitted with a capillary column HP-5 (30 m X 0.32 mm X 0.25 μ m) and a flame ionization detector (FID). Response factors of the reaction products were determined with respect to the substrates from GC and GC-MS analysis

Full characterisation of 5 wt.% Pd@Graphene Oxide (Nanoinnova) can be found in detail at <http://www.nanoinnova.com/Uploads/Features/5094703.pdf>.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Keywords: mechanochemistry • magnetic nanomaterials • heterogeneous catalysis • room temperature catalysis • Suzuki coupling

- [1] a) F. Rajabi, A. Pineda, S. Naserian, A. M. Balu, R. Luque, A. A. Romero, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1232-1237; b) A. Yopez, A. Pineda, A. Garcia, A. A. Romero, R. Luque, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12165-12172.
- [2] T. Okuhara, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641-3666.
- [3] a) A. Pineda, L. Gomez, A. M. Balu, V. Sebastian, M. Ojeda, M. Arruebo, A. A. Romero, J. Santamaria, R. Luque, *Green Chem.* **2013**, *15*, 2043-2049; b) D. Wang, D. Denux, J. Ruiz, D. Astruc, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 129-142; c) M. A. Zolfigol, A. Khazaei, M. Safaiee, M. Mokhlesi, R. Rostamian, M. Bagheri, M. Shiri, H. G. Kruger, *J. Mol. Catal. A* **2013**, *370*, 80-86; d) K. Layek, M. L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki, H. Maheswaran, *Green Chem.* **2012**, *14*, 3164-3174; e) P. Herves, M. Perez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzan, J. Dzubielia, Y. Lu, M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5577-5587.
- [4] V. Polshettiwar, J.-M. Basset, D. Astruc, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 6-8.
- [5] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217-6254.
- [6] a) M. Arruebo, R. Fernández-Pacheco, M. R. Ibarra, J. Santamaria, *Nano Today* **2007**, *2*, 22-32; b) M. Mohapatra, S. Anand, *Int. J. Eng. Sci. Tech.* **2010**, *2*; c) S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064-2110; d) A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222-1244; e) D. K. Yi, S. S. Lee, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2459-2461; f) S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, D. Thompsett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 5763-5767.
- [7] a) V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3036-3075; b) M. A. Zolfigol, V. Khakyzadeh, A. R. Moosavi-Zare, A. Rostami, A. Zare, N. Iranpoor, M. H. Beyzavi, R. Luque, *Green Chem.* **2013**; c) M. B. Gawande, P. S. Branco, I. D. Nogueira, C. A. A. Ghumman, N. Bundaleski, A. Santos, O. M. N. D. Teodoro, R. Luque, *Green Chem.* **2013**, *15*, 682-689.
- [8] E. Delahaye, V. Escax, N. El Hassan, A. Davidson, R. Aquino, V. Dupuis, R. Perzynski, Y. L. Raikher, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26001-26011.
- [9] a) R. P. Hodgkins, A. Ahniyaz, K. Parekh, L. M. Belova, L. Bergström, *Langmuir* **2007**, *23*, 8838-8844; b) P. Ghosh, A. Mandal, R. Subba, *Catal. Commun.* **2013**, *41*, 146-152.
- [10] a) W. Zhao, J. Gu, L. Zhang, H. Chen, J. Shi, *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8916-8917; b) J. Kim, J. E. Lee, J. Lee, J. H. Yu, B. C. Kim, K. An, Y. Hwang, C.-H. Shin, J.-G. Park, J. Kim, T. Hyeon, *J. Amer. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 688-689.
- [11] A.-H. Lu, W.-C. Li, A. Kiefer, W. Schmidt, E. Bill, G. Fink, F. Schüth, *J. Amer. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8616-8617.
- [12] C. Garcia, Y. Zhang, F. DiSalvo, U. Wiesner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1526-1530.
- [13] M. Ojeda, A. M. Balu, V. Barron, A. Pineda, A. G. Coletto, A. A. Romero, R. Luque, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 387 - 393.
- [14] a) M. J. Rak, N. K. Saade, T. Friscic, A. Moores, *Green Chem.* **2014**; b) S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic,

- F. Greponi, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 413-447; c) A. R. Siamaki, Y. Lin, K. Woodberry, J. W. Connell, B. F. Gupton, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12909-12918.
- [15] a) V. V. Boldyrev, K. Tkáčová, *J. Mater. Synth. Process* **2000**, *8*, 121-132; b) M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921-2948; c) R. E. Morris, S. L. James, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2163-2165; d) A. M. Balu, A. Pineda, D. Obermayer, A. A. Romero, C. O. Kappe, R. Luque, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16292-16295; e) M. Ferguson, N. Giri, X. Huang, D. Apperley, S. L. James, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1374-1382; f) C. A. M. Seidel, R. Kuhnemuth, *Nature Nanotechnol.* **2014**, *9*, 164-165; g) K. Simeonov, J. H. Kim, D. Ferrari, D. Huelsman, G. Budroni, S. Corthals, Y. J. Pagan-Torres, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 922-924.
- [16] A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, *Catal. Today* **2012**, *187*, 65-69.
- [17] a) S. S. Jewur, J. C. Kuriacose, *Therm. Acta* **1977**, *19*, 195-200; b) E. A. Pinheiro, P. Pereira de Abreu Filho, F. Galembeck, E. Correa da Silva, H. Vargas, *Langmuir* **1987**, *3*, 445-448; c) G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
- [18] R. Cornell, U. Schertmann, *Iron oxides in the laboratory; preparation and characterization*, John Wiley & Sons, Weinheim-VCH, **1991**.
- [19] R. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley & Sons, Weinheim-VCH, **2003**.
- [20] a) A. B. Bourlinos, A. Simopoulos, N. Boukos, D. Petridis, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7432-7437; b) M. Brun, A. Berthet, J. Bertolini, *J. elec. spec. rel. phen.* **1999**, *104*, 55-60.
- [21] C. Peters, M. J. Dekkers, *Phys. Chem. Earth* **2003**, *28*, 659-665.
-

