



**SILICATOS Y ALÚMINOSILICATOS MESOPOROSOS
FUNCIONALIZADOS COMO CATALIZADORES EN
REACCIONES DE INTERÉS EN QUÍMICA FINA**

TESIS DOCTORAL
ANTONIO PINEDA PINEDA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

2013

TITULO: *SILICATOS Y ALÚMINOSILICATOS MESOPOROSOS
FUNCIONALIZADOS COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE
INTERES EN QUÍMICA FINA*

AUTOR: *ANTONIO PINEDA PINEDA*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2013
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

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



TÍTULO DE LA TESIS: SILICATOS Y ALÚMINOSILICATOS MESOPOROSOS FUNCIONALIZADOS COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE INTERÉS EN QUÍMICA FINA.

DOCTORANDO/A: Antonio Pineda Pineda

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

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

En esta Tesis Doctoral se ha llevado a cabo, en primer lugar, la síntesis y caracterización de silicatos mesoporosos hexagonales HMS y SBA-15 con diferente contenido en grupos amino (de 5-30% en peso de grupos NH_2) y, posteriormente, se ha investigado su actividad catalítica en reacciones de acoplamiento C-C, en este caso la reacción de condensación de Knoevenagel de la ciclohexanona y el cianoacetato de etilo, así como en la reacción de adición de Michael entre la 2-ciclohexen-1-ona y el nitrometano, ambas asistidas por irradiación con microondas, optimizando los diferentes parámetros que influyen en el proceso.

Por otro lado, se han sintetizado nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre óxido de hierro sobre aluminosilicatos mesoporosos con estructura del tipo SBA-15 utilizando un procedimiento de molienda mecanoquímica. Los parámetros de síntesis estudiados han sido la velocidad de giro a la que tiene lugar el proceso de molienda y los diferentes tratamientos llevados a cabo, bajo irradiación con microondas, tras la molienda con distintos disolventes (agua, peróxido de hidrógeno y ácido fórmico). Asimismo, se ha propuesto un mecanismo de reacción para la formación de las nanopartículas de Fe_2O_3 . La actividad catalítica de los catalizadores así obtenidos, a pesar de su bajo contenido en peso de Fe ($> 0,1\%$), en la oxidación selectiva del alcohol bencílico a benzaldehído asistida por microondas es comparable con la actividad catalítica de catalizadores análogos preparados por otros métodos bien conocidos, como la impregnación hasta humedad incipiente y la irradiación con microondas.

Por último, se ha puesto de manifiesto la naturaleza bifuncional de los catalizadores conteniendo las nanopartículas de óxido de hierro mediante el procedimiento de molienda mecanoquímica dando lugar a catalizadores con excelentes actividades catalíticas en la alquilación de tolueno con cloruro de bencilo (catalizado por centros ácidos de Lewis) y con alcohol bencílico (catalizada por centros ácidos de Brønsted) asistidas por irradiación microondas, con respecto al soporte Al-SBA-15 y similar a los materiales de nanopartículas de óxido de hierro sobre Al-MCM-41 sintetizados mediante irradiación con microondas. Asimismo, se han evaluado las propiedades ácidas de los materiales sintetizados mediante el método cromatográfico de pulsos y espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa.

Como fruto de estas investigaciones, D. Antonio Pineda Pineda ha participado como primer autor en 3 publicaciones en revistas incluidas en el "Journal Citation Reports".

- 1. Autores:** Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Rafael Luque.
Título: Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions.
Revista: Catalysis Communications.
Indicios de Calidad (Año 2012):
Categoría: Chemistry, Physical. Índice de impacto: 2,91.
Posición dentro de la categoría: 46 de 134; segundo cuartil (Q2).
Volumen: 33; Páginas:1-6; Fecha: 2013.
- 2. Autores:** Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Daniel Carmona, Francisco Balas, Jesús Santamaría, Rafael Luque.
Título: A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials.
Revista: ChemSusChem.
Indicios de Calidad (Año 2011):
Categoría: Chemistry, Multidisciplinary. Índice de impacto: 6,83.
Posición dentro de la categoría: 15 de 154; primer cuartil (Q1).
Volumen: 4; Páginas: 1561-1565; Fecha: 2011.
- 3. Autores:** Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Rafael Luque.
Título: High alkylation of ball-milled synthesised low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates.
Revista: Catalysis Today.
Indicios de Calidad (Año 2012):
Categoría: Chemistry, Applied. Índice de impacto: 2,98.
Posición dentro de la categoría: 17 de 71; primer cuartil (Q1).
Volumen: 187; Páginas: 65-69; Fecha: 2012.

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

Córdoba, 2 de Julio de 2013

Firma del/de los director/es


Fdo.: Antonio Ángel Romero Reyes


Fdo.: Rafael Luque Álvarez de Sotomayor

En la presente Memoria, las investigaciones realizadas han sido subvencionadas con cargo a los proyectos del Ministerio de Ciencia e Innovación CTQ-2010-18126 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 Ministerio de Educación, Cultura y Deporte 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.

ÍNDICE GENERAL

I. Introducción	1
I.1. Consideraciones generales	7
I.2. Materiales porosos nanoestructurados.....	11
I.3. Funcionalización de los silicatos mesoporosos	27
I.4. Aplicaciones de los materiales mesoporosos	35
I.5. Referencias	45
II. Hipótesis y objetivos	57
III. Resultados y discusión	67
III.1. Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions	71
III.2. A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials	103
III.3. High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates	125
IV. Conclusiones	139
V. Resumen	145
VI. Indicios de calidad	157
VII. Otras aportaciones científicas	163
Anexo I: Técnicas Experimentales	171
AI.1. Métodos de síntesis de NPS	177
AI.2. Porosimetría de Adsorción-Desorción de Nitrógeno	185
AI.3. Método cromatográfico de pulsos para la determinación de las propiedades ácidas superficiales.....	189
AI.4. Otras técnicas.....	193
AI.5. Actividad catalítica	199
AI.6. Referencias	203
Anexo II: Compendio de publicaciones	205
AII.1. Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions	209
AII.2. A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials	217

AII.3. High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicatos	225
---	-----

I. INTRODUCCIÓN

Índice:

Preámbulo	5
I.1. Consideraciones generales	7
I.2. Materiales porosos nanoestructurados	11
I.2.1. Introducción	11
I.2.2. Materiales M41S	12
I.2.3. Sílices Mesoporosas Hexagonales (HMS)	15
I.2.4. Materiales SBA	18
I.2.5. Otros materiales mesoporosos	23
I.3. Funcionalización de los silicatos mesoporosos	27
I.3.1. Síntesis directa	27
I.3.2. Métodos post-síntesis	29
I.4. Aplicaciones de los materiales mesoporosos	35
I.4.1. Reacciones catalizadas por centros ácidos	35
I.4.2. Reacciones catalizadas por centros básicos	37
I.4.3. Reacciones catalizadas por centros redox	39
I.4.4. Aplicaciones no catalíticas	41
I.5. Referencias	45

Preámbulo

En los últimos años, el diseño de catalizadores altamente activos y selectivos para la producción de compuestos de alto valor añadido ha experimentado un gran auge debido a la concienciación en temas medioambientales, a la búsqueda de nuevos procesos y metodologías más eficientes, a la vez que benignas con el medio ambiente [1, 2]. En este sentido, el empleo de nanopartículas metálicas soportadas ha tenido 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: zeolitas, HMS, MSU, 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 poroso en forma de canales hexagonales monodimensionales grandes y uniformes. Además, poseen paredes porosas gruesas que los hace térmica e hidrotérmicamente más estables frente a otros materiales mesoporosos, como los materiales con estructura del tipo MCM-41. Estos últimos, están siendo desplazados en numerosas aplicaciones catalíticas por los materiales tipo SBA-15.

Las metodologías empleadas para la síntesis de nanopartículas soportadas han sido muy diversas. Los mayores esfuerzos se han centrado en desarrollar metodologías benignas con el medio ambiente, en las que se empleen disolventes “verdes” o incluso evitar el uso de cualquier tipo de disolvente o sustancia auxiliar como se recoge en los 12 Principios de la Química Sostenible [3].

I.1. Consideraciones generales.

La catálisis es un campo importante dentro la química que reside en el seno de innumerables procesos químicos, tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial. Una gran variedad de productos tales como medicamentos, polímeros, fibras, combustibles, pinturas, lubricantes y otros productos químicos de alto valor añadido que son esenciales para el ser humano [4], no serían posibles en ausencia de catalizadores que se encuentran presentes en el 90% de los procesos químicos.

La dificultad de separar un catalizador homogéneo de los productos de reacción ha hecho que, a pesar de las ventajas que el empleo de éstos presenta y su gran variedad de aplicaciones, muchos de estos catalizadores homogéneos no hayan sido comercializados. Para superar este problema, químicos e ingenieros han investigado una gran variedad de estrategias entre las que el uso de un catalizador heterogéneo aparece como la solución más lógica. Los catalizadores heterogéneos ofrecen oportunidades únicas como sustitutos de ácidos o bases tipo Brønsted o Lewis (H_2SO_4 , AlCl_3 , NaOH ,

etc.), además de la posibilidad de diseñar un catalizador de acuerdo con los requerimientos de una reacción concreta, presentan numerosas ventajas para la industria química entre las que cabe destacar [5-9]:

1. Fácil separación del catalizador de los reactivos y/o productos.
2. Fácil reciclado del propio catalizador.
3. Menor producción de productos no deseados.
4. Menor contaminación del producto por el catalizador.
5. Fácil adaptabilidad a un proceso continuo.

Por todo ello, existe un gran interés en la industria química para reemplazar los catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos. El principal objetivo de los catalizadores heterogéneos es la sustitución de catalizadores homogéneos perjudiciales para el medioambiente, corrosivos y difíciles de separar (véase ácidos minerales y de Lewis, bases orgánicas e inorgánicas y compuestos metálicos tóxicos).

La necesidad de procesos más eficientes requiere de catalizadores con actividad catalítica y selectividad mejorada. Ambos aspectos pueden conseguirse diseñando un material catalítico con la estructura y dispersión de los centros activos deseada. Materiales como zeolitas, ALPO, SAPO, materiales mesoporosos (como MCM-41, HMS, SBA-15, etc.), materiales híbridos orgánicos-inorgánicos (conocidos como MOFs), etc., ofrecen tales posibilidades, permitiendo control de las propiedades estructurales a escala micro- y mesoporosa. Los materiales porosos presentan propiedades que los hacen muy apropiados para aplicaciones catalíticas bien como catalizadores o como soportes para catalizadores. Según la IUPAC, estos materiales se clasifican según el diámetro de poro, de la siguiente forma: materiales microporosos (tamaño de poro < 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (> 50 nm) [10].

Últimamente, se ha desarrollado la nanociencia o nanotecnología, que se define 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”. 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) [9].

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 [4]. Una de las principales ventajas de estas 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.1).

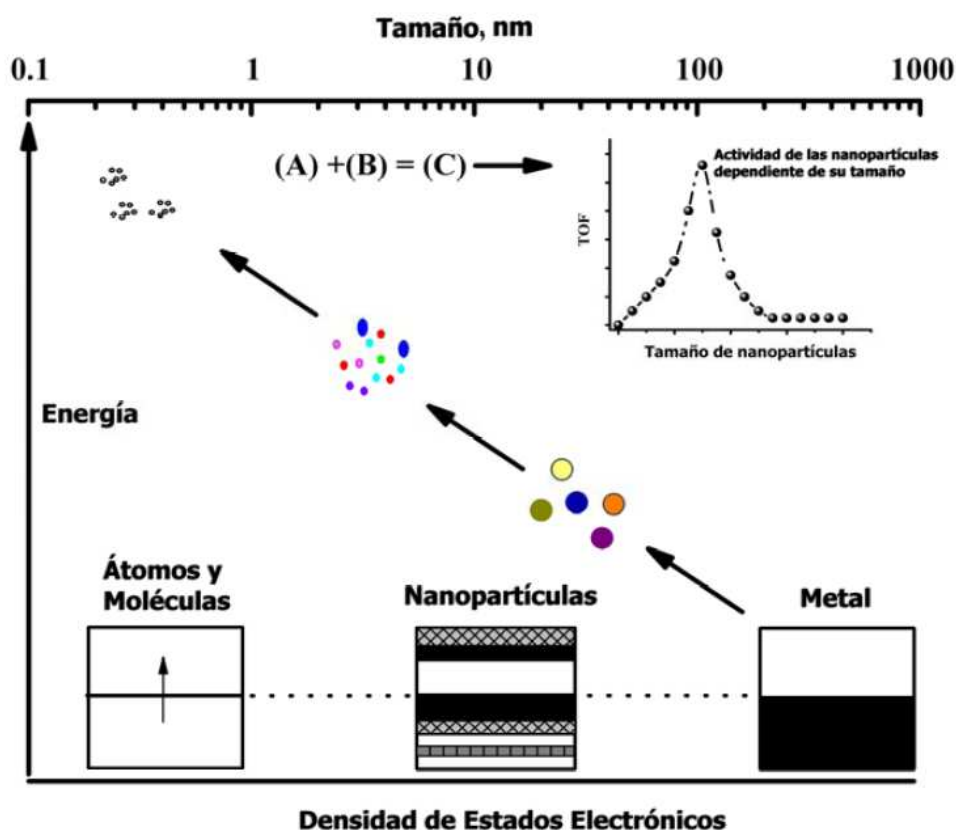


Figura I.1.- Propiedades diferenciales de las nanopartículas con respecto a los metales [1].

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 [2, 11] o de agentes de recubrimiento (“capping”) inorgánicos [2, 12], el uso de líquidos iónicos [13], así como coloides y polímeros solubles [2, 14]. 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 dicho 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 materiales sean útiles en aplicaciones como sensores [15], biomedicina [16] y catálisis [9]. En lo que se refiere a aplicaciones catalíticas, estos nanocatalizadores se han mostrado activos en reacciones de oxidación, acoplamiento C-C, procesos de valorización de biomasa y preparación de biodiesel entre otras aplicaciones de interés [17].

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 obtención 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 en 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 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 estas, 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 (“voluminosas”). 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 elevada área superficial ha abierto nuevas posibilidades. Así, estos materiales mesoporosos presentan aplicaciones en catálisis y adsorción, encontrando aplicaciones tanto en química fina como en química farmacéutica [18].

A continuación, se describirán las rutas sintéticas y características principales de los materiales mesoporosos, algunos de ellos empleados en los trabajos 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 [19, 20]. 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 [21, 22].

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 conlleva la adición de una fuente de aluminio a la mezcla de síntesis. Ésta se envejece a temperaturas elevadas (≥ 373 K) durante periodos de tiempo de 24 a 144 horas (proceso hidrotérmico), dando lugar a la formación de un precipitado sólido 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 773 K, aproximadamente, para eliminar el surfactante [23].

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 la longitud de la cadena hidrocarbonada [24], 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 R & D” propusieron dos mecanismos que se muestran en la Figura I.2:

- 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.

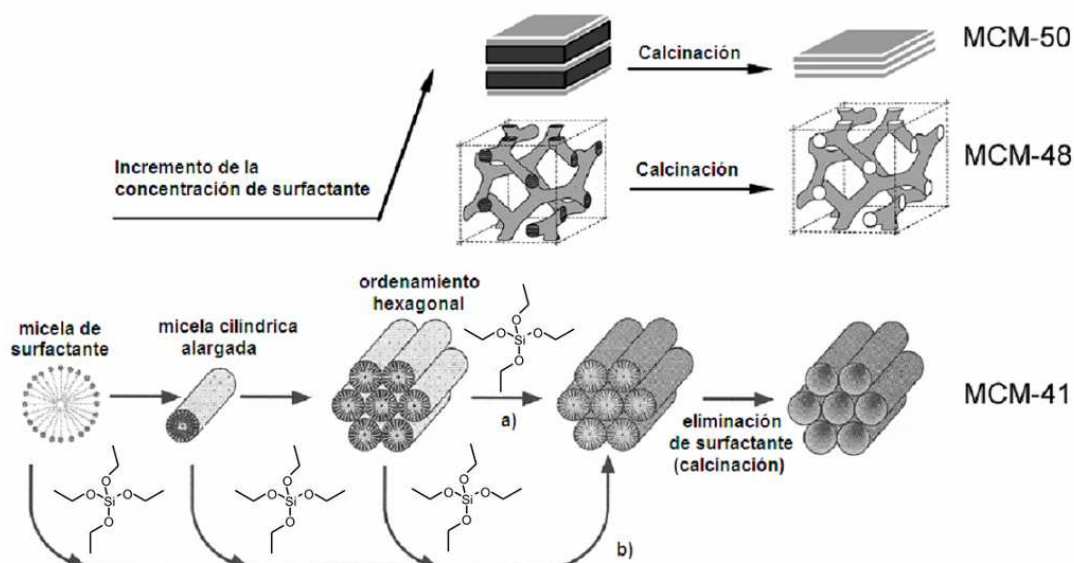


Figura I.2. Materiales mesoporosos M41S. Mecanismos de formación propuestos inicialmente (parte inferior): a) modelo del *crystal líquido* y b) mecanismo del *crystal líquido cooperativo* [21].

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 surfactante recubiertas por una matriz de sílice. La eliminación del surfactante genera la estructura mesoporosa MCM-41. El modelo del cristal líquido (Figura I.2.a) no es posible ya que las concentraciones empleadas están muy por debajo de la concentración micelar crítica, necesaria para su formación [25].

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 [26-29].

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 [30] (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.

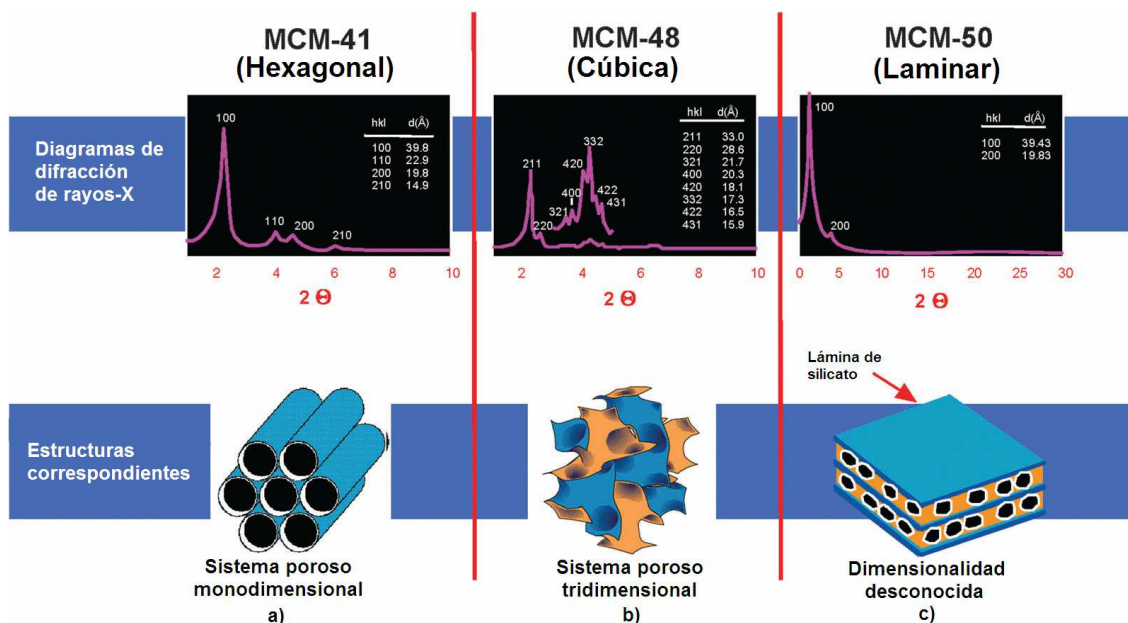


Figura I.3. Representación esquemática de las diferentes estructuras de la familia M41S: a) hexagonal 2D (MCM-41), b) cúbica (MCM-48) y c) laminar (MCM-50) [21].

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 [31] sintetizaron materiales mesoporosos basándose en el autoensamblaje de surfactantes neutros (mecanismo del tipo S^0I^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 disolventes. El tamaño de poro de los materiales HMS, preparados con dodecilamina, es ligeramente superior al de los materiales MCM-41 [31, 32].

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 [32, 33]. 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. Además, los mesoporos de los materiales HMS son más cortos, permitiendo una difusión más rápida de los reactantes.

Además, Tanev y Pinnavaia [31] 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 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$ 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.4).

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

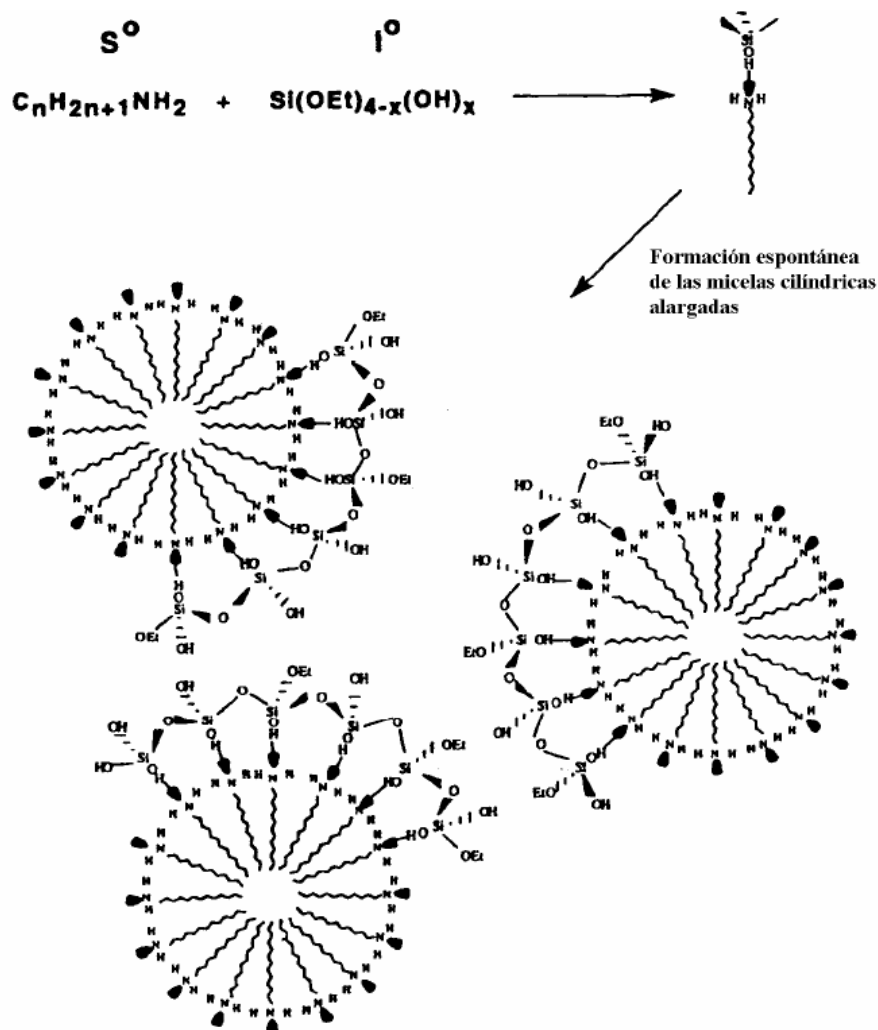


Figura I.4. Mecanismo de síntesis para materiales HMS, propuesto por Tanev y Pinnavaia [34], vía interacciones por puentes de hidrógeno.

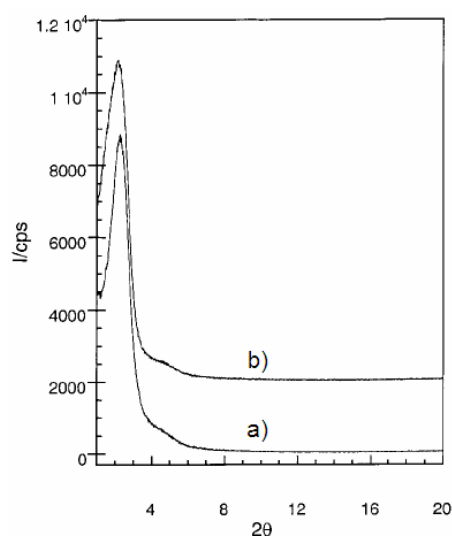


Figura I.5. Diagrama de difracción de rayos-X de los silicatos con estructura tipo HMS obtenidos a) mediante emulsión heterogénea y b) solución homogénea del surfactante en co-disolventes conteniendo etanol [32].

I.2.4. Materiales SBA.

A través de una ruta ácida se han sintetizado los materiales [34]: SBA-1, grupo cúbico (grupo espacial $Pm3n$) [35-37]; SBA-3 (grupo espacial $p6m$) [37], es la estructura análoga a la MCM-41; y SBA-15 (grupo espacial $p6mm$) [37], de estructura hexagonal plana.

Concretamente, Stucky y col. [38-40] introdujeron una nueva ruta sintética empleando copolímeros anfifílicos de dos y/o tres bloques como agentes orgánicos directores de la estructura, especialmente los co-polímeros tribloque consistentes en óxido de polietileno-óxido de polipropileno-óxido de polietileno, $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$, de nombre comercial Pluronic, que poseen la habilidad de formar cristales líquidos. Entre estos materiales destaca la estructura hexagonal en dos dimensiones denominada SBA-15, 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 ($pH \approx 1$) 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 horas. El agente director de la estructura se puede recuperar mediante extracción con disolventes o bien eliminar mediante calcinación [38].

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 [41, 42], 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 [43]. 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.5.

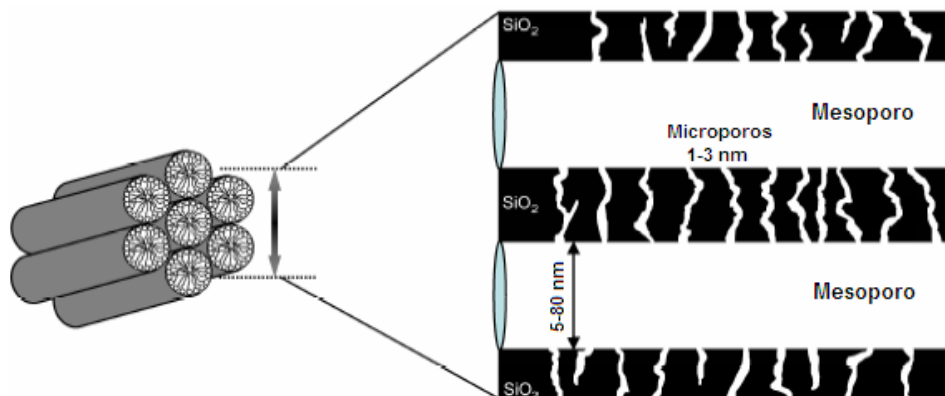


Figura I.5. Representación esquemática de los canales meso- y microporosos presentes en un silicato con estructura del tipo SBA-15 [44].

Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies de copolímero bloque y la estructura silícea formada, interacciones que 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 etanol, 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 [42].

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 $N^0H^+X^-I^+$). En la Figura I.6, 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.

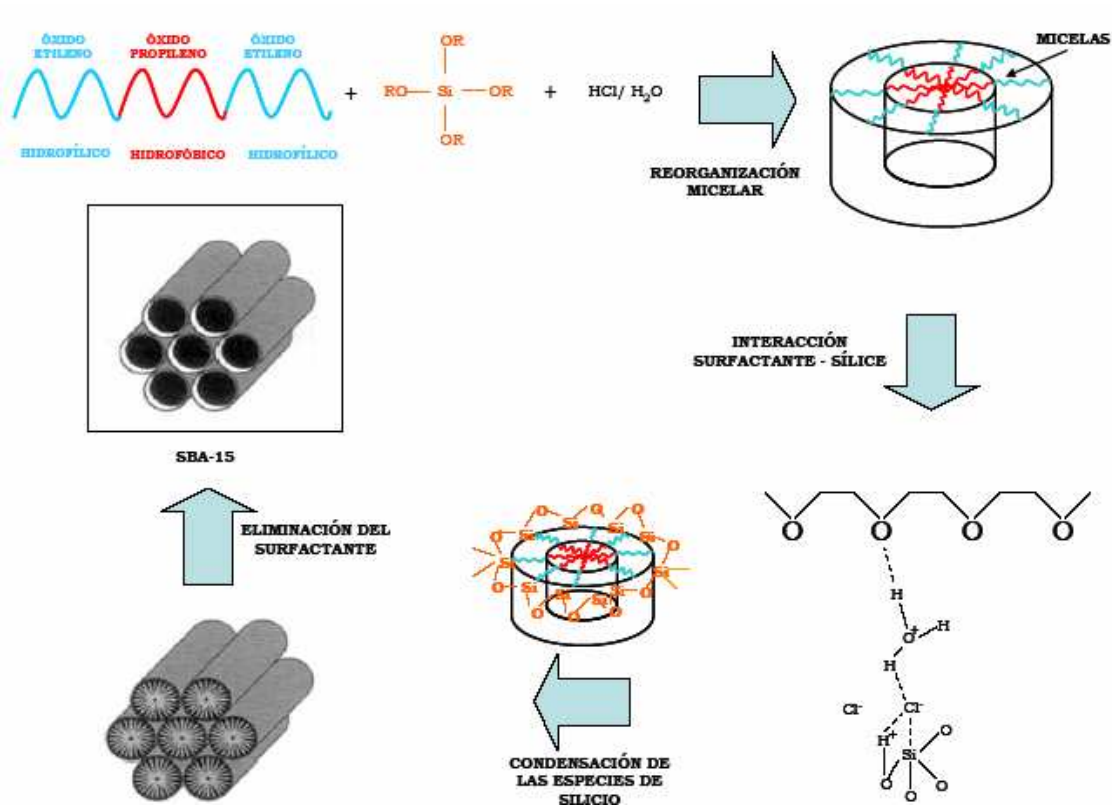


Figura I.6. Esquema del mecanismo de síntesis de un silicato mesoporoso SBA-15 [44].

Los diagramas de difracción de rayos-X característicos 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.7).

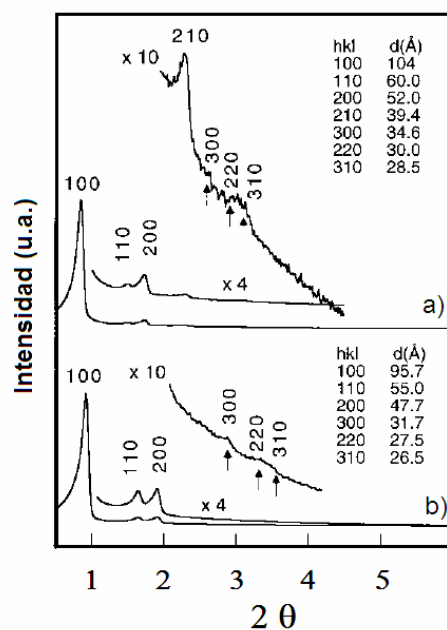


Figura I.7. Diagrama de difracción de rayos-X del silicato SBA-15 antes a) y después de calcinar b) [38].

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, 373 K	P6 mm	1,5-4 hasta 10	[22, 23]
S ⁺ X ⁻ I ⁺	SBA-3	CTMA ⁺ , Ácido, 298 K	P6 mm	1,8–3,3	[39, 40]
S ⁰ I ⁰	HSM	Amina primaria neutra, Neutro	P6 mm		[32]
N ⁰ I ⁰	MSU-X	No-iónico PEO, Neutro, 298 K	Tipo gusano	2-5,8	[46]
LCT		No-iónico PEO (alta concentración), pH = 2, 318 K		3	[47]
S ⁰ I ⁰ /N ⁰ I ⁰	SBA-15	P123 (<i>Pluronics</i>) Ácido, 308 K + 333 – 383 K	P6 mm	4–12 hasta 30 (trimetilbenceno)	[37]
–	–	TritonX-100 pH 3–10,5 (277 K), 298–313 K	Desordenado	pH 5–8: 1,5–2,5 pH > 8: 4–5	[48]
N ⁰ I ⁰	MSU-H	P123 (<i>Pluronics</i>), Neutro, 308 K + 333 – 383 K	P6 mm	7,6–11,9	[49, 50]
N ⁰ I ⁰	MSU-X	Tergitol, Tween, pH 2–4 (ajuste de pH)	Tipo gusano-3D	2–5	[51]
–	–	P123 Ácido–neutro 313 K, 373 K	Desordenado	9–50	[52]
–	~MCM-41	CTMA ⁺ , Neutro, 298 K	P6 mm	<3	[53]
–	COK-12	P123 pH 5–6.5, 298 K	P6m	4,5–6,5, hasta 12 tras calentar	[54]

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 [23], 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 mesoporosa.

En este sentido, se han preparado alúminas mesoporosas, con estructura hexagonal, utilizando como surfactante el sulfato de dodecilo [55] u óxidos de polietileno [56]. El sulfato de dodecilo permite, asimismo, la preparación de boratos de aluminio con estructura hexagonal, cúbica o laminar [57].

En cuanto a la síntesis de óxidos de circonio mesoporosos, las metodologías utilizadas han sido muy variadas. Así, Knowles y Hudson [58] han obtenido óxido de circonio mesoporoso a partir de un óxido de circonio hidratado e intercambiado (363 K-90 h) con surfactantes del tipo alquiltrimetilamonio mientras que, Ulagappan y col. [59], 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 [60]. 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 0,54-0,58 cm³ g⁻¹ y tamaños de poro entorno a los 10-100 Å [61]. Finalmente, cuando se utiliza un surfactante bifuncional, como la cocamidopropil-betaina, el óxido de circonio pierde la estructura mesoporosa después de la calcinación [62].

Otros materiales sintetizados han sido: óxidos de titanio [63, 64], óxidos de vanadio [65], óxidos de vanadio-fósforo [66, 67], óxidos de manganeso [68], óxido de

estaño [63], sulfuro de estaño [69] y óxidos de wolframio, de plomo y de hierro [70], aunque, en estos tres casos, la estructura colapsa tras la eliminación del surfactante.

Al final de la década de los noventa, se han sintetizado materiales de carbono con una estructura regular utilizando agentes directores de la estructura sólidos con una estructura ordenada tales como zeolitas y silicatos mesoporosos [71-75]. Tales materiales de carbono con poros en el intervalo de los nanoporos preparados a partir de sílices inorgánicas periódicas, utilizadas como moldes, han sido objeto de gran interés debido a su versatilidad y selectividad de forma. De estos materiales cabe esperar una gran utilidad para sistemas de separación cromatográfica, catalizadores, nanoreactores, electrodos de batería e instrumentos de almacenamiento de energía y biomédicinas. Los materiales porosos de carbono con estructura regular se obtienen normalmente por la denominada síntesis de replicación (o nanomoldeado), que es un método de preparación por duplicado inverso de nanoestructuras a otros materiales. Así, por ejemplo, Kyotani y col. [76, 77] sintetizaron carbones microporosos altamente ordenados. Los primeros carbones mesoestructurados (CMK-X) fueron descritos por primera vez por Ryoo y col. [78-82], utilizando sacarosa como fuente de carbono y agentes directores de la estructura tales como silicatos mesoporosos MCM-48, SBA-1 y SBA-15. Independiente y algo más tarde, Hyeon y col. [83-85] describieron una aproximación similar para la síntesis de carbones mesoestructurados bien ordenados denominados SNU-X.

En la Figura I.8 se ilustra esquemáticamente el proceso de síntesis de materiales mesoporosos de carbono. En este método, las fuentes apropiadas de carbón, como la sacarosa, son introducidas en primer lugar en el interior de la estructura del silicato mediante impregnación, seguido de la solificación/carbonización y eliminación del silicato (utilizando HF), dando lugar a carbones porosos nanoestructurados. La estructura del silicato utilizado como agente director de la estructura (ADS) tiene un papel fundamental en el éxito de la preparación de los carbones mesoestructurados, ya que la réplica de carbón debe tener una fase continua para mantener sus estructuras.

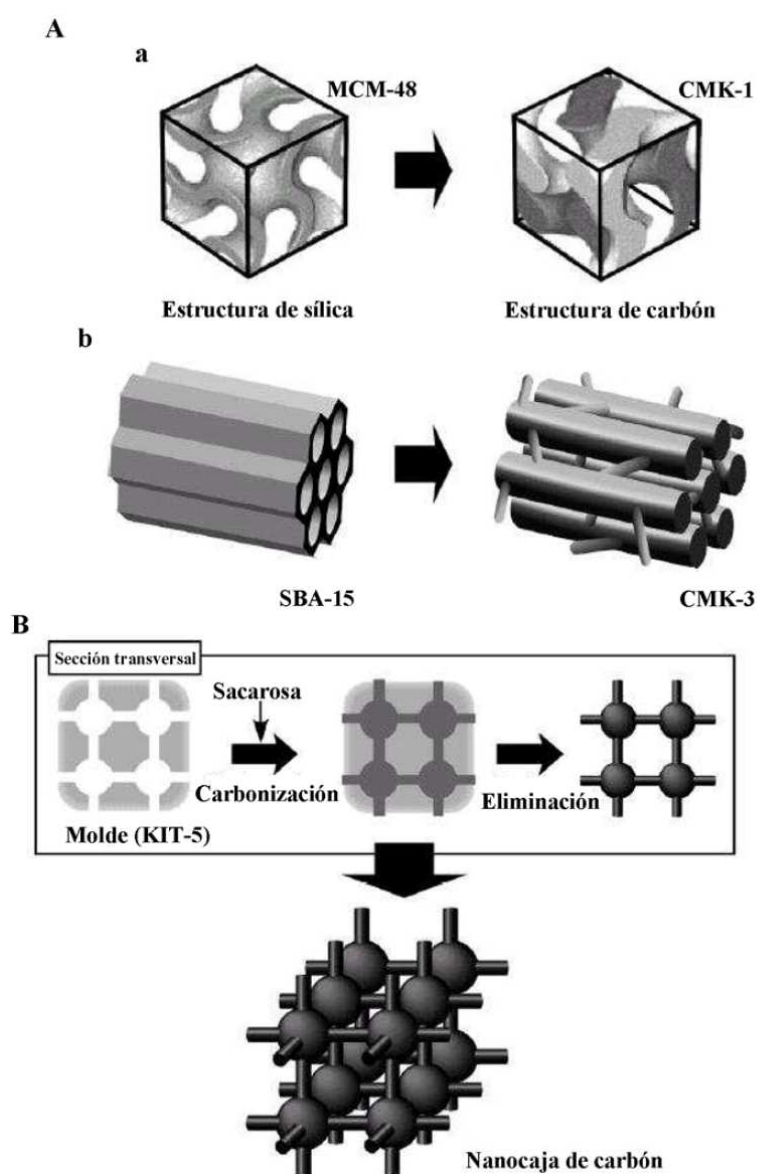


Figura I.8. (A) Síntesis de materiales mesoporosos de carbono: a) CMK-1 a partir de MCM-48; b) CMK-3 a partir de SBA-15. (B) Síntesis de nanocajas de carbón.

I.3. Funcionalización de los silicatos mesoporosos.

En cualquier caso, los silicatos mesoporosos descritos anteriormente carecen de actividad catalítica por si 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.

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 [18, 86] (Figura I.9). 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 aglomeración de los grupos funcionales, al estar estos incluidos en las paredes del material.



Figura I.9. Estrategias para la funcionalización *in situ* de materiales silíceos mesoporosos: incorporación mediante sustitución isomórfica de Si por diferentes metales (Al, Ti, etc.), complejos metálicos y grupos orgánicos.

La incorporación de Al con diversas relaciones Si/Al y empleando distintas sales precursoras en materiales M41S ha sido ampliamente documentada [87-93]. Generalmente, la incorporación del aluminio al silicato MCM-41 produce un incremento de la acidez y disminución en el ordenamiento estructural, que será tanto más acusado cuanto mayor sea el contenido en Al. En este sentido, se ha encontrado que es difícil obtener materiales Al-MCM-41 con un ordenamiento estructural aceptable y relaciones molares Si/Al inferiores a 10 [88]. Esto puede deberse a que el incremento en aluminio produce una disminución del tamaño del cristal, por lo que, a partir de cierto nivel los dominios son tan pequeños que no dan lugar a las líneas de difracción de rayos-X características de estos materiales [94]. No obstante, se ha descrito la síntesis de materiales Al-MCM-41 con una relación Si/Al = 1,3, próxima al límite máximo de incorporación de Al a la estructura del silicato [95].

Por otra parte, la incorporación por síntesis directa de metales en los materiales del tipo SBA-15 está dificultada por las condiciones fuertemente ácidas requeridas para su síntesis. En medio ácido, los metales están presentes solo 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. No obstante, en la Tabla I.2 se muestran algunos ejemplos de la síntesis de aluminosilicatos SBA-15 utilizando diferentes sales precursoras de Al y las relaciones molares Si/Al obtenidas.

Tabla I.2. Diferentes síntesis de aluminosilicatos SBA-15 en las que se emplean diferentes sales precursoras de Al.

Fuente de Al	pH	Relación Si/Al	Ref.
Tri-tercbutóxido de Al	1,5	10, 20	[96]
Isopropóxido de Al	1,5	10-40	[97]
Tricloruro de Al	- (disolución de etanol)	10-100	[98]

I.3.2. Métodos post-síntesis.

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 funcionales en la superficie de los materiales porosos a través de la condensación con grupos hidroxilo es una técnica sencilla y ha sido ampliamente investigada en los últimos años. Macquarrie y Fairfield [94, 99] 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 [100].

Frente a la incorporación de metales *in situ*, las nanopartículas soportadas siguiendo los procedimientos **post-síntesis** suelen interaccionar 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 aglomerarse (sinterizar) y/o lixiviar (Figura I.10).

Algunas limitaciones de las metodologías tradicionales para estabilizar nanopartículas, como la prevención de la aglomeración, han tratado de ser resueltas por varias técnicas alternativas mejorando así su gestión y reutilización [1, 101-106].

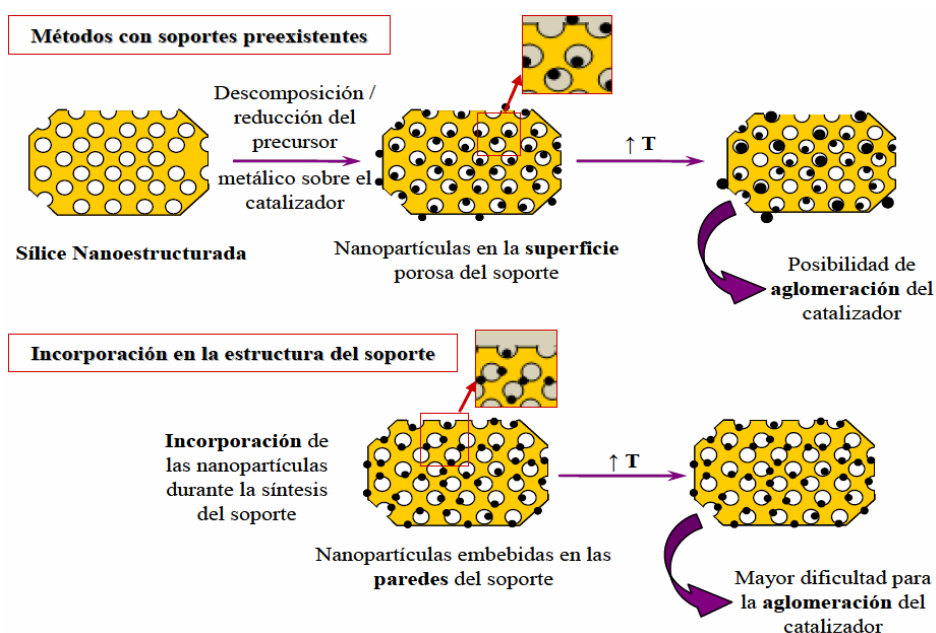


Figura I.10. Comparación del efecto de la temperatura en nanopartículas metálicas soportadas sobre silicatos mesoporosos mediante métodos *post-síntesis* (arriba) e incorporadas *in situ* en la estructura del soporte (abajo) [107].

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 como su elevada relación superficie/volumen combinada con sus pequeños tamaños. Las nanopartículas 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 metálicas 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 porosos (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 esta teniendo en cuenta como criterio la *sostenibilidad*, concepto recogido en muchos de los “*Principios de la Química Verde*” [3], como criterio en la síntesis y utilización de las nanopartículas. Las nanopartículas metálicas, idealmente, deben ser preparadas empleando como precursor metálico el menos tóxico posible y como disolvente agua o disolventes benignos con el medio ambiente (como por ejemplo el etanol), empleando el menor número de reactivos posibles, con temperaturas de reacción lo más cercana posible a la temperatura ambiente, minimizando en la medida de lo posible el número de pasos de la reacción, así como minimizar la producción de subproductos y residuos [108, 109]. Además, se establecen como objetivos en la síntesis de nanopartículas metálicas soportadas la buena dispersión de las mismas sobre el soporte y que posean una elevada actividad catalítica.

Entre los *procedimientos clásicos*, destaca el método de **deposición/reducción convencional** (Figura I.11). Esta metodología consiste en la impregnación con una sal del precursor metálico, tras la cual se lleva a cabo la reducción en corriente de H₂ o bien empleando agentes reductores como el boro hidruro de Na, hidracina, etc.

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



Figura I.11. Representación esquemática del método de deposición/reducción convencional para la preparación de nanopartículas soportadas.

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 de nuestro grupo de investigación [110]. Además, esta metodología permite sintetizar las NPS en un corto intervalo de tiempo (del orden de varios minutos) y con una gran pureza [111]. 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 usan 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 en reacciones asistidas por microondas, son capaces de depositar e incluso reducir en algunos casos los precursores metálicos sobre la superficie del soporte, sin la necesidad de adicionar ningún agente reductor (tipo hidracina, NaBH_4 , etc.) [112-114].

Otro de los procedimientos empleados en nuestras investigaciones para la obtención de NPS es el método mecanoquímico. Éste puede considerarse un procedimiento físico-químico que consiste en la molienda de los dos componentes fundamentales en las síntesis de NPS, es decir, la sal precursora del óxido metálico o del

metal y el soporte mesoporoso, generalmente ambos en estado sólido. En este sentido, se ha publicado recientemente una revisión bibliográfica por James y col. [115] sobre la síntesis mecanoquímica, en general, que pone de manifiesto la aplicabilidad potencial que puede llegar a alcanzar esta técnica en el futuro, debido a dos de sus características esenciales:

- i) Está cada vez más demostrado que es una técnica efectiva y ventajosa en cualquier tipo de síntesis;
- ii) No utiliza disolventes evitando los problemas relacionados con el uso de los mismos (problemas medioambientales, peligrosidad y consumo de energía).

Esta metodología ha sido utilizada con éxito en la síntesis de NPS por nuestro grupo de investigación [116] y Suwanboon y col. [117] demostrando su aplicabilidad y versatilidad, haciendo posible la producción de NPS en el tamaño y forma deseado como función de las condiciones utilizadas en la molienda mecánica.

I.4. Aplicaciones de los materiales mesoporosos.

Los silicatos mesoporosos son materiales que de por sí no son catalíticamente activos, ya que no poseen propiedades ácido/base o redox. La incorporación de heteroátomos (como por ejemplo: Al, Zr, Ti, V, Cr, B, etc.) a la estructura mesoporosa 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 MCM-41, HMS y SBA-15 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.

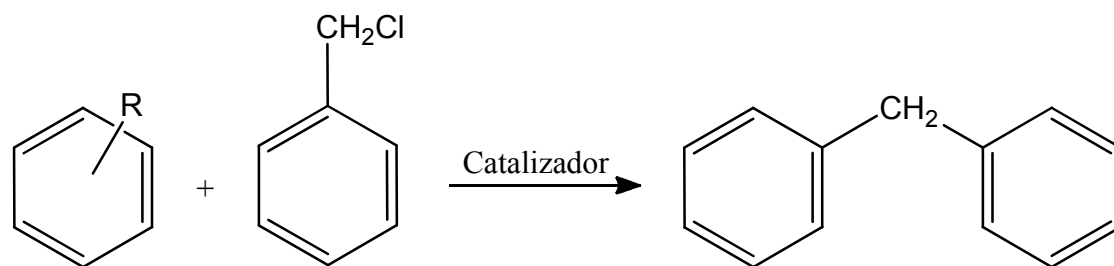
I.4.1. Reacciones catalizadas por centros ácidos.

El desarrollo de los materiales mesoporosos se mostró como una solución a las limitaciones difusionales que presentan las zeolitas, que han sido el catalizador ácido

empleado tradicionalmente en petroquímica. El empleo de aluminosilicatos mesoporosos en el craqueo catalítico del petróleo conllevó una mayor selectividad hacia gasolina y, especialmente, a diesel que empleando el catalizador zeolítico convencional [118, 119].

Diversos trabajos han resaltado las diferencias en cuanto a comportamiento catalítico entre zeolitas tipo USY, aluminosilicatos amorfos y materiales mesoporosos Al-MCM-41 [118]. Para hidrocarburos de cadena corta, el catalizador tipo USY ha mostrado mayor actividad catalítica que la sílice-alumina o el Al-MCM-41 consecuencia de su elevada acidez. Sin embargo, a medida que el peso molecular de los hidrocarburos aumenta, las diferencias entre la zeolita y Al-MCM-41 se hacen mucho más pequeñas, lo que pone de manifiesto las limitaciones de moléculas voluminosas para difundirse a través del sistema de canales de los materiales microporosos y, por tanto, acceder a los centros activos alojados en ellos. Además, es posible encontrar diferencias cuando se comparan las selectividades a los productos. Así, se ha observado que los materiales mesoporosos Al-MCM-41 son más selectivos a diesel y producen menos gasolina y coque que los catalizadores zeolíticos [118]. Sin embargo, el empleo de materiales mesoporosos Al-MCM-41, a pesar de sus interesantes propiedades catalíticas, viene limitado por la baja estabilidad de estos sólidos cuando se utilizan a alta temperatura y en presencia de vapor de agua, en comparación con las zeolitas, cuando se emplean como catalizadores en procesos de craqueo catalítico [118].

La actividad catalítica de los materiales Al-SBA-15 se ha puesto de manifiesto en la alquilación del benceno y derivados de éste con cloruro de bencilo. Vinu y col. [120] han estudiado materiales Al-SBA-15, siendo la relación molar Si/Al = 45 la óptima con una mayor actividad y selectividad al difenilmetano. Sobre estos catalizadores la actividad observada para la alquilación del benceno y sus derivados fue: benceno > tolueno > *p*-xileno > mesitileno > anisol, que es totalmente opuesta a la determinada, normalmente, en reacciones Friedel-Crafts de bencilación (Figura I.12).



R = H, CH₃, OCH₃

Figura I.12. Esquema de reacción de la alquilación del benceno y otros derivados con cloruro de bencilo.

Otros ejemplos de reacciones catalizadas por metalosilicatos con estructura tipo SBA-15 con centros ácidos se muestra 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	[121, 122]
	Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley	[123]
	Esterificación y transesterificación	[124]
	Reacción de alquilación/acilación Friedel-Crafts	[125, 126]
Al-SBA-15	Craqueo del cumeno	[96]
	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[120, 127]
	Oligomerización del 1-hexeno	[128]
	Conversión del dipenteno	[129]
Ga-SBA-15	Reacción de acilación Friedel-Crafts	[130]
	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[131, 132]
	Reacciones de isomerización	[133]
Zn-SBA-15	Conversión del dipenteno	[129]
Fe-SBA-15	Reacción de alquilación Friedel-Crafts	[134]

I.4.2. Reacciones catalizadas por centros básicos.

Entre las reacciones catalizadas por centros básicos, se encuentran las de acoplamiento C-C, de gran importancia en Química Orgánica, como la adición de

Michael [135], los acoplamientos C-C de Heck [136, 137], y Sonogashira [138] y la condensación de Knoevenagel [139-144].

Para el caso de la condensación de Knoevenagel y la adición de Michael se han empleado una gran variedad de catalizadores entre los que se encuentran $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ [142], catalizadores de arcillas [143], hidrotalcitas [144] y, más recientemente, silicatos aminopropil-funcionalizados [145-149]. Estos últimos catalizadores se han mostrado muy eficientes para reacciones de condensación, dando conversiones cuantitativas de los materiales de partida en tiempos cortos de reacción.

La condensación de Knoevenagel implica una adición nucleófila de un compuesto hidrogenado sobre un grupo carbonilo seguido de una reacción de deshidratación, generando un compuesto carbonílico α,β -insaturado. Así, por ejemplo, Clark y col. [150] desarrollaron una serie de catalizadores básicos funcionalizando materiales HMS con grupos aminopropilo (AMP-HMS). Estos catalizadores se emplearon para la reacción de condensación de Knoevenagel entre el cianoacetato de etilo y diferentes aldehídos y cetonas (Figura I.13), mostrando elevadas actividades catalíticas.

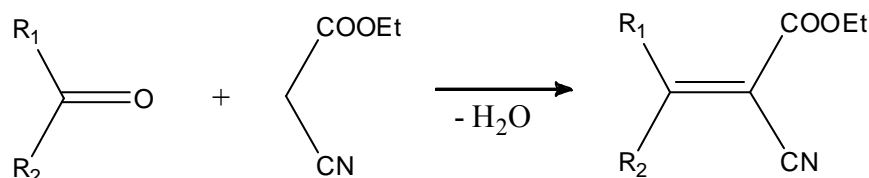


Figura I.13. Reacción de Knoevenagel catalizada por silicatos funcionalizados por grupos aminopropilo.

La velocidad de la reacción de Knoevenagel catalizada por AMP-HMS se ha mostrado dependiente del tipo de disolvente usado. El uso de disolventes con baja polaridad (por ejemplo: alcanos) incrementa la velocidad de reacción debido a la adsorción preferencial de los reactantes polares en la superficie del catalizador. Además, la capacidad del disolvente de eliminar agua del medio de reacción también va a incrementar la velocidad de reacción.

De igual manera, es posible la funcionalización de silicatos con estructura de tipo SBA-15 con 3-aminopropiltrimetoxisilano permite llevar a cabo la reacción de

condensación de Knoevenagel entre el cianoacetato de etilo y la ciclohexanona [146]. Estos catalizadores se mostraron altamente activos en la reacción de Knoevenagel del cianoacetato de etilo con ciclohexanona así como en la adición de Michael.

La adición de Michael es otra reacción relevante para la preparación de intermedios de síntesis tales como nitroolefinas, nitroalcoholes y nitrocarbonilos [151]. En esta reacción se produce una adición nucleófila de un carbanión a un compuesto carbonílico α,β -insaturado para dar lugar a un producto de acoplamiento cruzado.

Macquarrie y col. [151] han funcionalizado silicatos empleando diferentes metodologías (sol-gel y anclaje) con grupos aminopropilo. La actividad catalítica de los silicatos funcionalizados se estudió en la condensación nitroaldólica entre el nitrometano y el benzaldehído y la adición de Michael entre el nitrometano y la 2-ciclohexen-1-ona (Figura I.14).

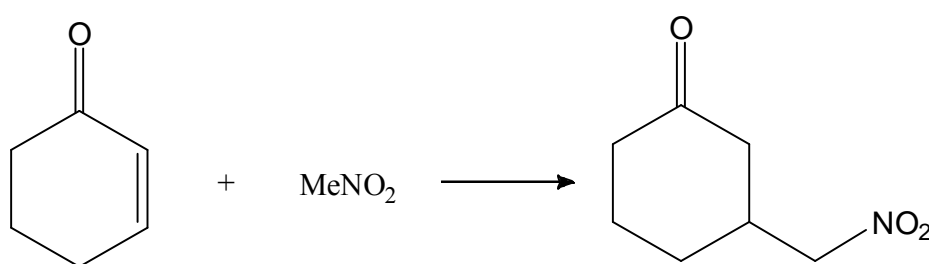


Figura I.14. Reacción de adición de Michael entre el nitrometano y la 2-ciclohexen-1-ona catalizada por silicatos funcionalizados.

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 [152]. 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 H_2O_2 , minimizando los desechos químicos en el proceso [153-155]. Así, se ha desarrollado la utilización de oxidantes limpios junto a catalizadores heterogéneos tales como nanopartículas de Fe_2O_3 [156], nanopartículas de Ag soportadas sobre hidrotalcitas [157], nanopartículas de Au soportadas sobre óxidos metálicos [158] y nanopartículas de Pd soportado sobre SBA-15 [159].

La oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído (Figura I.15) 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 [160].

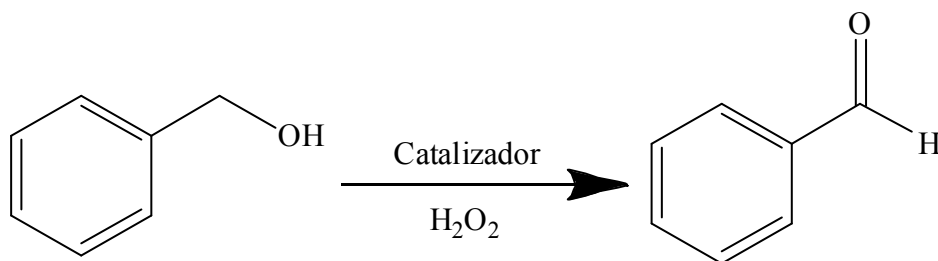


Figura I.15. Síntesis del benzaldehído a partir de alcohol bencílico empleando como oxidante el peróxido de hidrógeno.

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 a los 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	[160]
	Epoxidación del propileno	[161]
	Epoxidación del ciclohexeno	[162]
	Epoxidación de olefinas	[163, 164]
V-SBA-15	Epoxidación selectiva de alquenos	[165]
	Oxidación parcial de metanol	[166]
	Deshidrogenación oxidativa de etano	[167]
Co-SBA-15	Oxidación del fenol	[168]
	Epoxidación de olefinas	[169-171]
	Oxidación del tolueno	[172]
Ce-SBA-15	Epoxidación de olefinas	[173]
Fe-SBA-15	Oxidación de fenol	[174]
	Oxidación selectiva del estireno	[175]
	Oxidación de N ₂ O	[176]
Cu-SBA-15	Oxidación de N ₂ O	[176]
Cr-SBA-15		
Mo-SBA-15	Deshidrogenación oxidativa de propano	[177]
Nb-SBA-15		

I.4.4. Aplicaciones no catalíticas.

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

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 [178].

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 [179-183], incluso en presencia de otros metales, como Zn^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} o Ni^{2+} [183].

c) Por último, hay que destacar su aplicación *como ADES para la fabricación de materiales nanotecnológicos*. De este modo, se han preparado nanofilamentos de carbono mediante la introducción de monómeros de acrilonitrilo en el interior de los canales de materiales con estructura tipo MCM-41 en disolución o en fase vapor, que son polimerizados posteriormente mediante iniciadores de radicales externos [183]. Del mismo modo, la introducción de anilina en fase vapor y su posterior polimerización con peroxidisulfato en el interior de los canales permite obtener filamentos de polianilina encapsuladas de alta conductividad [184].

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 [184, 185].

Un resumen de las aplicaciones no catalíticas de los materiales mesoporosos se muestra en la Tabla I.4.

Tabla I.4. Otras aplicaciones de los materiales mesoporosos.

Área de aplicación	Propiedades	Nombre del material	Aplicaciones	Referencias
Adsorción	Adsorción de biomoléculas	MCM-41, MCM-48, SBA-15, CMK-3, CMK-1, OMS	Separación de biomoléculas, adsorción de vitaminas, aminoácidos y CO ₂	[186-188]
	Adsorción de iones tóxicos	Óxidos de aluminio mesoporosos, materiales híbridos mesoporosos, titano-silicofosfatos	Adsorción de fluoruros, As(III/V), Cd(II), Hg(II), Fe(III), Cu (II), Zn (II), etc. para purificar agua	[189, 190]
	Adsorción de gases	Polímeros mesoporosos, silicatos organo-funcionalizados	Adsorción y almacenamiento de N ₂ , H ₂ , CO ₂	[191-194]
	Adsorción y liberación	SiO ₂ -ZrO ₂ mesoporoso, nanopartículas de silicato, fosfato cálcico, silicatos recubiertos de oro.	Suministro de fármacos de bisfosfonato, adsorción/desorción de ADN, tintes y fármacos en células humanas	[195, 196]
Óptica, Electricidad, magnetismo	Magnéticas	Fe ₃ O ₄ mesoporoso	Ferromagnetismo	[197]
	Ópticas	Materiales híbridos luminiscentes, silicatos dopados con tierras raras, óxido de tungsteno.	Quimiosensores	[198-200]
	Eléctricas Optoelectrónicas	SnO ₂ nanoestructurado ZnO y TiO ₂ mesoporosos, nanopartículas de TiO ₂ .	Efecto dieléctrico Mejora de la propiedades fotoelectrónicas en colorantes, DSSC (dye sensitized solar cell) colorante sensibilizado para celdas solares.	[201] [202, 203]
Sensores	Sensores de gases	SnO ₂ mesoporoso, TiO ₂ , materiales mesoporosos ordenados de ZnO, In ₂ O ₃ , WO ₃	Sensores de gases: CO, NH ₃ , H ₂ , NO ₂ , CH ₄ , etc.	[204-206]
	Sensores de iones	Organosilicatos funcionalizados con azocompuestos, silicatos con compuestos fluorescentes anclados, silicatos dopados con colorantes, nitruro de carbono porosos	Sensores óptico y electroquímicos de cationes: Fe(III), Cu(II), Zn(II), etc. y aniones: -CN, citrato, borato, carboxilato, etc.	[207-212]
	Biosensores	Silicatos organo-funcionalizados, titano-silicatos mesoporosos	Sensores y detectores de glucosa oxidasa, proteínas, glucosa, etc.	[213, 214]
	Sensores de pH	Silicatos funcionalizados	Sensor de pH en un medio concreto	[219, 215]

I.5. Referencias:

- [1] R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 481.
- [2] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 7852.
- [3] P. T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998.
- [4] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Green Chem.*, 2010, 12, 743.
- [5] A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 77, 1.
- [6] H. U. Blaser, *Catal. Today*, 2000, 60, 161.
- [7] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3837.
- [8] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 4307.
- [9] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem*, 2009, 2, 18.
- [10] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.

- [11] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, 589.
- [12] X. L. Luo, A. Morrin, A. J. Killard, M. R. Smyth, *Electroanalysis*, 2006, 18, 319.
- [13] P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, 2007, 13, 32.
- [14] Y. C. Shen, Z. M. Tang, M. Z. Gui, J. Q. Cheng, X. Wang, Z. H. Lu, *Chem. Lett.*, 2000, 1140.
- [15] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.*, 2008, 41, 1578.
- [16] N. T. K. Thanh, L. A. W. Green, *Nano Today*, 2010, 5, 213.
- [17] C. Sennieng, trabajo fin de máster *Design and Synthesis of Mixed Oxides Nanoparticles for Biofuel Applications*, Iowa State University, Ames, Iowa, 2010, (<http://lib.dr.iastate.edu/etd>).
- [18] T. Maschmeyer, M. E. Raimondi, J. M. Seddon, *Encyclopedia of materials : science and technology*, Editor: Buschow, Elsevier, Londres, 2001, 5342.
- [19] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, US Patent No. 3556725, 1971.
- [20] F. Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Micropor. Mater.*, 1997, 10, 283.
- [21] C. T. Kresge, W. J. Roth, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 3663.
- [22] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- [23] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 1992, 359, 710.
- [24] A. Vinu, K. Ariga, T. Mori, T. Nakanishi, S. Hishita, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 1648.
- [25] 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.
- [26] G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. I. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, 240, 187.
- [27] C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, 1993, 2, 27.
- [28] A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 1571.
- [29] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. I. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka,

- Science*, 1993, 261, 1299.
- [30] 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, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 2317.
- [31] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, 267, 865.
- [32] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 8835.
- [33] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36, 516.
- [34] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Access in Nanoporous Materials*, Eds.: T. J. Pinnavaia, M. F. Thorpe, Plenum Press, New York, 1995.
- [35] 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.
- [36] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1176.
- [37] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1147.
- [38] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548.
- [39] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024.
- [40] G. D. Stucky, D. Zhao, P. Yang, W. Lukens, N. Melosh, B. F. Chmelka, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1998, 117, 1.
- [41] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1961.
- [42] R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. García, J. Iglesias, *Langmuir*, 2003, 19, 3966.
- [43] C. M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 3739.
- [44] J. Sáinz-Pardo, *Tesis Doctoral*, Universidad Rey Juan Carlos, 2007.
- [45] J. A. Martens, J. Jammaer, S. Bajpe, A. Aerts, Y. Lorgouilloux, C. E. A. Kirschhok, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2011, 140, 2.
- [46] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, 269, 1242.
- [47] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Göltner, *Nature*, 1995, 378, 366.
- [48] L. Sierra, J. L. Guth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 1999, 27, 243.
- [49] S. S. Kim, A. Karkambar, T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 7663.
- [50] J. M. Kim, G. S. Stucky, *Chem. Commun.*, 2000, 1159.
- [51] C. Boissière, A. Larbot, E. Prouzet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, 129, 31.

- [52] J. Liu, L. Zhang, Q. Yang, C. Li, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 116, 330.
- [53] A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, M. Moliner, G. Rodríguez, *Chem. Commun.*, 2006, 3137.
- [54] J. Jammaer, A. Aerts, J. D'Haen, J. W. Seo, J. A. Martens, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 8290.
- [55] M. Yada, M. Machida, T. Kijima, *Chem. Commun.*, 1996, 769.
- [56] M. S. Morey, S. O'Brien, S. Schwarz, G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 898.
- [57] S. Ayyappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1997, 575.
- [58] J. A. Knowles, M. J. Hudson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 2083.
- [59] N. Ulagappan, Neeraj, B. V. N. Raju, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1996, 2243.
- [60] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 541.
- [61] G. Pacheco, E. Zhao, A. Garcia, A. Sklyarov, J. J. Fripiat, *Chem. Commun.*, 1997 491.
- [62] A. Kim, P. Bruinsma, Y. Chen, L. Q. Wang, J. Liu, *Chem. Commun.*, 1997, 161.
- [63] N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, 1996, 1685.
- [64] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2014.
- [65] V. Luca, D. J. MacLachlan, J. M. Hook, R. Withers, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 2220.
- [66] T. Abe, A. Taguchi, M. Iwamoto, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 1429.
- [67] T. Doi, T. Miyake, *Chem. Commun.*, 1996, 1635.
- [68] Z. R. Tian, W. Tong, J. Y. Wang, N. G. Duan, V. V. Krishnan, S. L. Suib, *Science*, 1997, 276, 926.
- [69] J. Li, L. Delmotte, H. Kessler, *Chem. Commun.*, 1996, 1023.
- [70] U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Petroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1387.
- [71] N. Y. C. Yang, K. Jian, I. Kulaots, G. P. Crawford, R. H. Hurt, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2003, 3, 386.
- [72] M. Inagaki, K. Kaneko, T. Nishizawa, *Carbon*, 2004, 42, 1401.
- [73] A. Vinu, K. Ariga, *Chem. Lett.*, 2005, 34, 674.
- [74] H. Yang, D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 1217.
- [75] A. Vinu, M. Hartmann, *Catal. Today*, 2005, 103, 189.
- [76] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.*, 1997, 9, 609.
- [77] T. Kyotani, *Carbon*, 2000, 38, 269.
- [78] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 7743.

- [79] S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 10712.
- [80] R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 677.
- [81] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, 2001, 412, 169.
- [82] L. A. Solovyov, V. I. Zaikovskii, A. N. Shmakov, O. V. Belousov, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 12198.
- [83] S. Han, S. Kim, H. Lim, W. Choi, H. Park, J. Yoon, T. Hyeon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, 58, 131.
- [84] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.*, 1999, 2177.
- [85] J. Lee, S. Yoon, S. M. Oh, C. H. Shin, T. Hyeon, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 359.
- [86] N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 9024.
- [87] A. Corma, V. Fornés, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariante, *J. Catal.*, 1994, 148, 569.
- [88] Z. H. Luan, C. F. Cheng, W. Z. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 1018.
- [89] J. Kim, M. Tanabe, M. Niwa, *Micropor. Mat.*, 1997, 10, 85.
- [90] K. Fang, J. Ren, Y. Sun, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 90, 16.
- [91] F. Kang, Q. Wang, S. Xiang, *Mater. Lett.*, 2005, 59, 1426.
- [92] G. A. Eimer, L. B. Pierella, G. A. Monti, O. A. Anunziata, *Catal. Commun.*, 2003, 4, 118.
- [93] G. A. Eimer, L. B. Pierella, G. A. Monti, O. A. Anunziata, *Catal. Lett.*, 2002, 78, 65.
- [94] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.*, 1996, 1961.
- [95] M. T. Janicke, C. C. Landry, S. C. Christiansen, S. Birtalan, G.D. Stucky, B. F. Chmelka, *Chem. Mater.*, 1999, 11, 1342.
- [96] Y. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, N. Melosh, J. B. d'Espinose, J. Fraissard, *Chem. Commun.*, 1999, 1967.
- [97] G. M. Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, J. K. Gupta, L. D. Sharma, K. S. R. Rao, G. M. Dhar, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 114, 103.
- [98] J. Wang, Q. Liu, *Solid State Commun.*, 2008, 148, 529.
- [99] D. J. Macquarrie, S. E. Fairfield, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 2201.
- [100] D. S. Shepard, W. Zhou, T. Maschmeyer, J. M. Matters, C. L. Roper, S. Parsons, B. F. G. Johnson, M. J. Duer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, 37, 2719.

- [101] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature*, 2005, 437, 664.
- [102] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng and Y. Li, *Nature*, 2005, 437, 121.
- [103] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. Yang, *Science*, 2001, 292, 1897.
- [104] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, 1998, 279, 208.
- [105] I. G. Koo, M. S. Lee, J. H. Shim, J. H. Ahn, W. M. Lee, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4125.
- [106] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 293.
- [107] R. Luque, *Supported metal nanoparticles in catalysis. Progress in heterogeneous Catalysis*, Editor D. Marmaduke, Novapublishers, San Diego, 2008, 47.
- [108] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 686.
- [109] J. A. Dahl, B. L. S. Maddux, J. E. Hutchinson, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 2228.
- [110] A. M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J. M. Campelo, P. L. Gai, R. Luque, A. A. Romero, *Chem. Commun.*, 2010, 46, 7825.
- [111] G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 17350.
- [112] 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.
- [113] R. Luque, J. H. Clark, K. Yoshida, P. L. Gai, *Chem. Commun.*, 2009, 5305.
- [114] K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P. L. Gai, *Appl. Catal. A*, 2010, 379, 38.
- [115] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, 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. Waddel, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 413.
- [116] A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, A. A. Romero, D. Carmona, F. Balas, J. Santamaria, R. Luque, *ChemSusChem*, 2011, 4, 1561.
- [117] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, *Ceram. Int.*, 2011, 37, 3515.
- [118] A. Corma, M. S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, A. V. Orchilles, *J. Catal.*, 1996, 159, 375.
- [119] B. A. Aufdenbrink, A. W. Chester, J. A. Herbst, C. T. Kresge, U.S. Pat. 5, 1993, 258, 114.
- [120] A. Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, M. Hartmann, S. B. Halligudi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 80, 195.
- [121] L. Fuxiang, Y. Feng, L. Yongli, L. Ruifeng, X. Kechang, *Micropor. Mesopor.*

- Mater.*, 2007, 101, 250.
- [122] T. Li, S. T. Wong, M. C. Chao, H. P. Lin, C. Y. Mou, S. Cheng, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2003, 146, 569.
- [123] Y. Zhu, S. Jaenicke, G. K. Chuah, *J. Catal.*, 2003, 218, 396.
- [124] Y. Du, S. Liu, Y. Zhang, F. Nawaz, Y. Ji, F. S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, 121, 185.
- [125] M. D. Gracia, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 2009, 371, 85.
- [126] Y. Q. Zhang, S. J. Wang, J. W. Wang, L. L. Lou, C. Zhang, S. Liu, *Solid State Sci.*, 1009, 11, 1412.
- [127] 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.
- [128] R. Van Grieken, J. M. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez, *Appl. Catal. A*, 2006, 305, 176.
- [129] J. Du, H. Xu, J. Shen, J. Huang, W. Shen, D. Zhao, *Appl. Catal. A*, 2005, 296, 186.
- [130] Z. El Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J. P. Tessonnier, E. Vanhaecke, B. Louis, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A*, 2006, 298, 194.
- [131] M. J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal. A*, 2008, 349, 148.
- [132] M. Selvaraj, S. Kawi, *Catal. Today*, 2008, 131, 82.
- [133] F. Launay, B. Jarry, J. L. Bonardet, *Appl. Catal. A*, 2009, 368, 132.
- [134] Y. Sun, S. Walspurger, J. P. Tessonnier, B. Louis, J. Sommer, *Appl. Catal. A*, 2006, 300, 1.
- [135] Y. Chi, S.H. Gellman, *Org. Lett.*, 2005, 7, 4253.
- [136] F. Chen, I. Lin, H. Li, G. J. Gan, K. Toh, L. Tham, *Catal. Commun.*, 2007, 8, 2053.
- [137] X. Wu, W. Pei, *Chin. J. Org. Chem.*, 2009, 29, 584.
- [138] R. Luque, D. J. Macquarrie, *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 1627.
- [139] X. Zhang, E.S.M. Lai, R. Martin-Aranda, K. L. Yeung, *Appl. Catal. A*, 2004, 261, 109.
- [140] C. O. Veloso, C. N. Perez, B. M. de Souza, E. C. Lima, A. G. Dias, J. L. F. Monteiro, C. A. Henriques, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 107, 23.
- [141] M. B. Gawande, R. V. Jayaram, *Catal. Commun.*, 2006, 7, 931.

- [142] J. A. Cabello, J. M. Campelo, A. García, D. Luna, J. M. Marinas, *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 5195.
- [143] Y. V. Subba Rao, B. M. Choudhary, *Synth. Commun.*, 1991, 21, 1163.
- [144] B. M. Choudhary, M. L. Kantam, A. Rahman, C. R. V. Reddy, *J. Mol. Catal. A*, 2003, 206, 145.
- [145] D. J. Macquarrie, K. A. Utting, D. Brunel, G. Renard, A. Blanc, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2002, 142B, 1473.
- [146] K. A. Utting, D. J. Macquarrie, *New J. Chem.*, 2000, 24, 591.
- [147] S. I. Hrubby, B. H. Shanks, *J. Catal.*, 2009, 263, 181.
- [148] S. G. Wang, *Catal. Commun.*, 2003, 4, 469.
- [149] S. Cheng, X. Wang, S. Y. Chen, *Top. Catal.*, 2009, 52, 681.
- [150] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 101.
- [151] D. J. Macquarrie, R. Maggi, A. Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A*, 2003, 246, 183.
- [152] T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.*, 2008, 3, 196.
- [153] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Modern Oxidation Methods*, Ed. J. E. Bäckvall, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [154] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, A. Dijksman, *Catal. Today*, 2000, 57, 157.
- [155] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G. J. Ten Brink, A. Dijksman, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35, 774.
- [156] F. Shi, M. K. Tse, M. M. Pohl, A. Brückner, S. Zhang, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 8866.
- [157] T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 138.
- [158] N. F. Zheng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 14278.
- [159] B. Karimi, S. Abedi, J. H. Clark, V. Budarin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, 45, 4776.
- [160] R. V. Sharma, K. K. Soni, A. K. Dalai, *Catal. Commun.*, 2012, 29, 87.
- [161] J. Yao, W. Zhan, X. Liu, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, G. Lu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, 148, 131.
- [162] F. Berube, B. Nohair, F. Kleitz, S. Kaliaguine, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1988.
- [163] J. Iglesias, J. A. Melero, J. Sainz-Pardo, *J. Molec. Catal. A*, 2008, 291, 75.
- [164] J. A. Melero, J. Iglesias, J. Sainz-Pardo, P. de Frutos, S. Blázquez, *Chem. Eng. J.*,

- 2008, 139, 631.
- [165] M. J. Jurado, M. D. Gracia, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 8603.
- [166] G. Du, S. Lim, M. Pinault, C. Wang, F. Fang, L. Pfefferle, G. L. Haller, *J. Catal.*, 2008, 253, 74.
- [167] L. Capek, J. Adam, T. Grygar, R. Bulanek, L. Vradman, G. Kosova-Kucerova, P. Cicmanec, P. Knotek, *Appl. Catal. A*, 2008, 342, 99.
- [168] P. Sukla, H. Q. Sun, S. B. Wang, H. M. Ang, M. O. Tade, *Catal. Today*, 2011, 175, 380.
- [169] Sujandi, S. C. Han, D. S. Han, M. J. Jin, S. E. Park, *J. Catal.*, 2006, 243, 410.
- [170] R. Luque, S. K. Badamali, J. H. Clark, M. Fleming, D. J. Macquarrie, *Appl. Catal. A*, 2008, 341, 154.
- [171] S. S. Reddy, B. D. Raju, A. H. Padmasri, P. K. S. Prakash, K. S. R. Rao, *Catal. Today*, 2009, 141, 61.
- [172] A. Szegedi, M. Popova, C. Minchev, *J. Mater. Sci.*, 2009, 44, 6710.
- [173] M. N. Timofeeva, O. A. Kholdeeva, S. H. Jung, J. S. Chang, *Appl. Catal. A*, 2008, 345, 195.
- [174] J. A. Melero, G. Calleja, F. Martínez, R. Molina, M. I. Pariente, *Chem. Eng. J.*, 2007, 131, 245
- [175] L. X. Zhang, Z. L. Hua, X. P. Dong, L. Li, H. R. Chen, J. L. Shi, *J. Mol. Catal. A*, 2007, 268, 155.
- [176] L. Chmielarz, P. Kustrowski, M. Kruszec, R. Dziembaj, *J. Porous Mater.*, 2005, 12, 183.
- [177] B. Kilos, I. Nowak, M. Ziolk, A. Tuel, J. C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, 158, 1461.
- [178] X. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, J. Liu, K. M. Kemner, *Science*, 1997, 276, 923.
- [179] J. Liu, X. D. Feng, G. E. Fryxell, L. Q. Wang, A. Y. Kim, M. L. Gong, *Adv. Mater.*, 1998, 10, 161.
- [180] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 2749.
- [181] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.*, 1997, 9, 500.
- [182] J. Brown, L. Mercier, J. T. Pinnavaia, *Chem. Comm.*, 1999, 69.
- [183] C. G. Wu, T. Bein, *Science*, 1994, 266, 1013.

- [184] M. Sasaki, M. Osada, N. Higashimoto, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *J. Mol. Catal. A*, 1999, 141, 223.
- [185] M. Ichikawa, *Platin. Met. Rev.*, 2000, 44, 3.
- [186] M. Hartmann, A. Vinu, G. Chandrasekar, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 829.
- [187] A. Vinu, K. Z. Hossain, G. S. Kumar, V. Sivamurugan, K. Ariga. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2005, 156, 631.
- [188] T. L. Chew , A. L. Ahmad, S. Bhatia. *Adv. Colloid. Interface Sci.*, 2010, 153, 43.
- [189] A. J. Salinas, S. Shruti, G. Malavasi , L. Menabue, M. Vallet-Regí, *Acta Biomater.*, 2011, 7, 3452.
- [190] M. Paul, N. Pal, P. R. Rajamohanan, B. S. Rana, A. K. Sinha, A. Bhaumik, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 9389.
- [191] M. Nandi, M. Sarkar, K. Sarkar, A. Bhaumik, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 6839.
- [192] S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem*, 2009, 2, 796.
- [193] D. Chandra, A. J. Bhaumik, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 1901.
- [194] R. Vaidhyanathan, S. S. Iremonger, G. K. H. Shimizu, P. G. Boyd, S. Alavi, T. K. Woo, *Science*, 2010, 330, 650.
- [195] M. Colilla, M. Manzano, I. Izquierdo-Barba, M. Vallet-Regí, C. Boissière, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 1821.
- [196] J. L. Vivero-Escoto, I. I. Slowing, C. W. Wu, V. S. Y. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 3462.
- [197] Z. N. Huang, F. Q. Tang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, 281, 432.
- [198] D. Chandra, T. Yokoi, T. Tatsumi, A. Bhaumik, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 5347.
- [199] M. N. Muralidharan, C. A. Rasmitha, R. Ratheesh, *J. Porous Mat.*, 2009, 16, 635.
- [200] E. Ozkan, S. H. Lee, P. Liu, C. E. Tracy, F. Z. Tepehan, J. R. Pitts, S. K. Deb, *Solid State Ion.*, 2002, 149, 139.
- [201] D. Chandra, N. Mukherjee, A. Mondal, A. Bhaumik. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 8668.
- [202] A. G. S. Prado, C. Airoidi, *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3823.
- [203] D. Chandra, S. Mridha, D. Basak, A. Bhaumik, *Chem. Commun.*, 2009, 2384.
- [204] T. Waitz, T. Wagner, T. Sauerwald, C. D. Kohl, M. Tiemann, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 653.
- [205] L. G. Teoh, I. M. Hung, J. Shieh, W. H. Lai, M. H. Hon, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2003, 6, G108.
- [206] T. Wagner, C. D. Kohl, M. Fröba, M. Tiemann, *Sensors*, 2006, 6, 318.

- [207] K. Sarkar, K. Dhara, M. Nandi, P. Roy, A. Bhaumik, P. Banerjee, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 223.
- [208] J. Q. Wang, L. Huang, M. Xue, Y. Wang, L. Gao, J. H. Zhu, Z. Zou, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 5014.
- [209] A. B. Descalzo, K. Rurack, H. Weisshoff, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, P. Amorós, K. Hoffmann, J. Soto, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 184.
- [210] B. J. Melde, B. J. Johnson, P. T. Charles, *Sensors*, 2008, 8, 5202.
- [211] E. Z. Lee, S. U. Lee, N. S. Heo, G. D. Stucky, Y. S. Jun, W. H. Hong, *Chem. Commun.*, 2012, 48, 3942.
- [212] R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, *Coordin. Chem. Rev.*, 2006, 250, 3081.
- [213] B. J. Melde, B. J. Johnson, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2010, 398, 1565.
- [214] I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, V. S. Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 1225.
- [215] L. L. Li, H. Sun, C. J. Fang, J. Xu, J. Y. Jin, C. H. Yan, *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 4492.

II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

II. Hipótesis y Objetivos.

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

Hipótesis 1:

El desarrollo de metodologías más benignas con el medio ambiente ha estimulado la búsqueda de sólidos básicos como catalizadores en sustitución de sus análogos homogéneos tradicionalmente empleados en muchos procesos. Entre estos procesos, se encuentran reacciones de gran interés en Química Orgánica como las reacciones de Heck, Sonogashira, la adición de Michael, y la condensación de Knoevenagel, todas ejemplos de procesos de acoplamiento C-C.

Por otra parte, la utilización de la radiación asistida por microondas ha puesto de manifiesto su capacidad para reducir los tiempos de reacción, trabajando en condiciones

de reacción suaves con respecto a los métodos de calentamiento convencional, permitiéndonos controlar la selectividad en la distribución de los productos de reacción mediante el control de diferentes parámetros de reacción.

Objetivo 1:

Síntesis de silicatos mesoporosos funcionalizados mediante anclaje de grupos aminopropilo, caracterización de su estructura mediante las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), la espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT), el análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG/ATD) y la resonancia magnética nuclear del ^{13}C (RMN ^{13}C), así como la determinación de sus propiedades texturales mediante porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno. Por último, la aplicación de los catalizadores sintetizados en procesos catalizados por centros básicos como son la condensación de Knoevenagel y la adición de Michael, incluyendo el estudio de su reutilización. Estos objetivos se han conseguido y plasmado en el trabajo “*Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions*” (Catalysis Communications 2013, 33, 1-6, 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 para la preparación de nanopartículas metálicas soportadas (NPS) es una alternativa interesante que permite la estabilización y el control del tamaño y dispersión de dichas nanopartículas sobre diferentes soportes porosos. Las metodologías empleadas para la síntesis y estabilización de dichas nanopartículas metálicas sobre soportes porosos han sido muy variadas, entre ellas destacan la irradiación con microondas, la ablación por láser y la utilización de metodologías de sonicación asistidas por ultrasonidos.

Asimismo, los procedimientos mecanoquímicos se han utilizado en la preparación de un gran número de nanomateriales. Sin embargo, la demostración y/o naturaleza de los procesos mecanoquímicos se ha encontrado tradicionalmente en

entredicho por la dificultad de explicar con datos críticos y/o mecanismos propuestos dichos procesos mecanoquímicos.

Objetivo 2:

Sintetizar nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre aluminosilicatos con estructura del tipo SBA-15, empleando para ello una metodología mecanoquímica. Caracterización de las propiedades texturales de los materiales obtenidos mediante porosimetría de adsorción-desorción de nitrógeno. Caracterización estructural mediante la difracción de rayos-X (DRX), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), microanálisis de energía dispersiva de rayos-X (EDX) y la espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT). Sobre la base de los resultados de caracterización textural y estructural, proponer la reacción mecanoquímica para la deposición de las nanopartículas de óxido de hierro sobre el aluminosilicato Al-SBA-15. Demostrar la utilidad de los catalizadores en procesos de oxidación y alquilación selectiva mediante el estudio de la actividad catalítica en las reacciones de oxidación del alcohol bencílico y la alquilación del tolueno con alcohol bencílico, respectivamente, asistidas por microondas. Esta temática se aborda en el trabajo *“A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials”* (ChemSusChem 2011, 4, 1561-1565, Apartado III.2).

Hipótesis 3:

Como se ha resaltado en la introducción de la presente Memoria, los nanomateriales se han convertido recientemente en una de las áreas de investigación más prolíficas, con un increíble aumento en el número de publicaciones en distintas áreas relacionadas con el campo multidisciplinar de las nanociencias. El gran potencial de las nanopartículas soportadas puede demostrarse con varios ejemplos. Recientemente, nuestro grupo de investigación ha preparado diferentes tipos de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos que poseen diversas aplicaciones en procesos de catálisis heterogénea utilizando diferentes procedimientos entre los que se incluyen: (i) el método de impregnación hasta humedad incipiente; (ii) el método de deposición por irradiación con microondas y (iii) la molienda mecanoquímica. Estas nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos se han mostrado como altamente activas

y selectivas en distintos tipos de reacciones redox y de acoplamiento C-C. Una de las características más prometedoras de tales nanomateriales es que permiten ser diseñados con una naturaleza bifuncional, que les permite ser empleados como catalizadores tanto en procesos de oxidación como en aquellos que son catalizados por centros ácidos, así como en procesos tandem como, por ejemplo, las reacciones de isomerización-ciclación/oxidación.

Objetivo 3:

Sintetizar nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre aluminosilicatos mesoporosos con estructuras del tipo MCM-41 y SBA-15 empleando dos procedimientos innovadores como la irradiación con microondas y la molienda mecanoquímica. Evaluar las propiedades ácidas superficiales de estos materiales utilizando para ello el método cromatográfico de pulsos y la espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT). Por último, analizar la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la alquilación del tolueno empleando como agentes alquilantes el cloruro de bencilo y el alcohol bencílico. El trabajo *“High alkylolation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates”* (Catalysis Today, 2012, 187, 65-69, Apartado III.3) describe estos objetivos.

II. Hypothesis and objectives.

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

Hypothesis 1:

The development of environmentally friendly methodologies has stimulated research on solid bases as replacement for their homogenous basic counterparts traditionally employed in many organic chemical processes including C-C couplings such as the Heck, Sonogashira, Michael addition and Knoevenagel condensation.

On the other hand, the use of microwave irradiation has proved to be able to significantly reduce times of reaction under milder conditions in catalytic processes as compared to conventionally heated protocols. Selectivity and product distribution could also be tuned by controlling different microwave parameters.

Objective 1:

Synthesis of functionalized mesoporous silicate materials via grafting of aminopropyl groups and subsequent structural characterisation by X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT), thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA/DTA) and ^{13}C nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) as well as textural properties characterisation by nitrogen adsorption measurements. The catalytic activity of synthesized catalysts was then investigated in processes catalysed by basic sites such as the Knoevenagel condensation and the Michael addition, including catalyst recycling tests. These objectives have been met in the work “*Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions*” (Catalysis Communications 2013, 33, 1-6, Section III.1).

Hypothesis 2:

One of the most important challenges in catalysis is the cheap, fast and efficient preparation of novel materials able to replace traditional catalysts. The combination of metal nanoparticles and mesoporous materials is an interesting alternative for the stabilisation and control of nanoparticles, aiming to achieve highly dispersed (and thus active) nanomaterials. Various methodologies have also been proposed for the synthesis and stabilisation of metal nanoparticles on porous supports including microwave irradiation, laser ablation and ultrasounds.

Mechanochemical procedures have been employed for the preparation of a wide range of nanomaterials. However the demonstration and/or nature of such processes remains obscured and without appropriate support or detailed explanation with critical data of proposed mechanisms.

Objective 2:

Synthesis of iron oxide nanoparticles supported on SBA-15 aluminosilicates using a mechanochemical protocol. Textural properties characterisation of the prepared materials by nitrogen adsorption measurements. Structural characterisation by X-ray

diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). Based on the results obtained by textural and structural characterisation, proposal of a plausible mechanochemical mechanism for the formation of iron oxide nanoparticles on aluminosilicates SBA-15. Demonstration that catalysts are useful in oxidation and alkylation selective processes via investigations of their catalytic activity in the microwave-assisted oxidation of benzyl alcohol and the alkylation of toluene with benzyl alcohol, respectively. These objectives have been accomplished in the work “*A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials*” (ChemSusChem 2011, 4, 1561-1565, Section III.2).

Hypothesis 3:

Nanomaterials have been attracting a great deal of attention in recent years with a staggering increase in their number of publications in the multidisciplinary field of nanosciences. The enormous number of possibilities and applications of nanomaterials can be illustrated in several examples. Recently, our research group has designed different types of metal and metal oxides nanoparticles supported on a range of porous supports by means of diverse protocols such as incipient wetness impregnation, microwave irradiation and mechanochemical milling. These metal and metal oxide nanoparticles were reported to be highly active and selective for various types of reaction including redox and C-C couplings. One of the most promising features of such nanomaterials is that they can be designed with a bifunctional nature which allows the use of these materials as catalyst for oxidation processes, reactions catalysed by acid sites as well as tandem processes such as isomerisations-cyclisations/oxidations.

Objective 3:

Synthesis of iron oxide nanoparticles supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous aluminosilicates by innovative protocols including microwave irradiation and mechanochemical grinding. Surface acid properties evaluation for these materials by a pulse chromatographic titration methodology and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). Investigation of the catalytic activity of the synthesized materials in the alkylation of toluene using benzyl chloride and benzyl

alcohol as alkylating agents. The publication “*High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates*” (Catalysis Today, 2012, 187, 65-69, Section III.3) describes these objectives.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Indice:

III.1. Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions	71
Abstract	71
III.1.1. Introduction	72
III.1.2. Experimental	74
<i>III.1.2.1. Preparation of supports</i>	74
<i>III.1.2.2. Synthesis of functionalized materials</i>	74
<i>III.1.2.3. Characterisation and kinetic experiments</i>	75
III.1.3. Results and discussion	77
III.1.4. Conclusions	89
III.1.5. References	89
Appendix A. Supplementary data	92
III.2. A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials	103
III.2.1. Experimental Section	112
<i>III.2.1.1. Materials preparation</i>	112
<i>III.2.1.2. Treatment conditions for the as-synthesised materials</i>	113
<i>III.2.1.2. Catalyst activity</i>	113
References	114
III.2.2. Supporting information	117
III.3. High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates	125
Abstract	125
III.3.1. Introduction	126
III.3.2. Experimental	127
<i>III.3.2.1. Ball-milled assisted preparation of iron oxide nanoparticles</i>	127
<i>III.3.2.2. Microwave synthesized material</i>	128
<i>III.3.2.3. Material characterisation</i>	128
<i>III.3.2.4. Catalytic activity</i>	129

<i>III.3.2.4.1. Conventional heating</i>	129
<i>III.3.2.5. Microwave-assited reactions</i>	129
III.3.3. Results and discussion	130
III.3.4. Conclusion	136
References	136

Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions**Antonio Pineda, Alina Mariana Balu, Juan Manuel Campelo, Antonio Angel Romero, Rafael Luque***Received 5 September 2012, Received in revised form 4 December 2012, Accepted 6 December 2012, Available on line 14 December 2012***DOI: 10.1016/j.catcom.2012.12.005****Abstract**

Aminopropylated functionalised hexagonal mesoporous silicas (HMS) and SBA-15 materials with different amino-loadings (5-30 wt.% NH₂) were synthesized, characterised and their catalytic activity was subsequently investigated in the microwave-assisted Knoevenagel condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate as well as in the Michael reaction between 2-cyclohexen-1-one and nitromethane. The effects of the quantity of the catalyst in the reaction as well as a variety of microwave parameters including the power, temperature and time of microwave irradiation were optimised. High activities and selectivities to the condensation product could be achieved at short times of microwave irradiation for both base-catalysed processes. The low loaded HMS-5%NH₂ and higher loaded SBA-15-20%NH₂ were found to give the best activities in the reactions. This observation seems to be related to the significant deterioration observed in textural properties of HMS materials at amino-loadings larger than 10%.

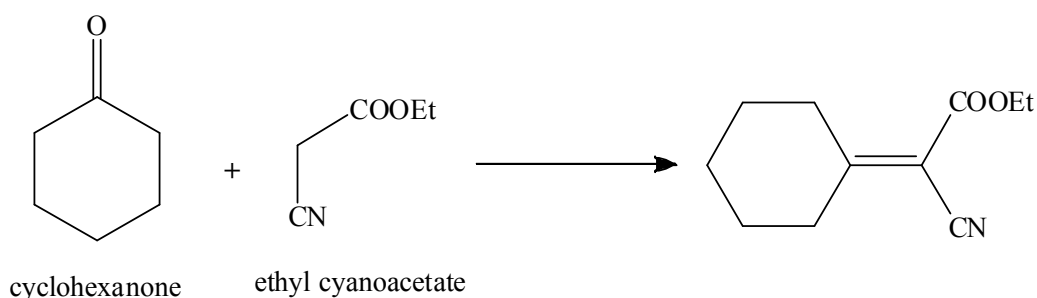
Keywords: *Knoevenagel condensation, Michael addition, SBA-15, HMS, mesoporous functionalised silica catalyst*

III.1.1. Introduction

The development of more environmentally friendly methodologies has stimulated the search for solid bases in substitution of homogenous bases currently employed in many industrial processes [1, 2]. In this sense, important C-C coupling organic reactions including Michael additions [3], Heck [4, 5], Sonogashira [6] and Knoevenagel condensations [7-12] have been reported to be catalysed by solid bases.

Among them, the Knoevenagel condensations are interesting base-catalysed processes for the preparation of high added-value chemicals [2, 7-12]. The reaction involves a nucleophilic addition of an active hydrogen compound to a carbonyl group followed by a dehydration reaction that generates an α,β -unsaturated carbonyl compound (Scheme 1). The Michael addition is another relevant reaction for the preparation of high-added value chemicals [13, 14]. In this reaction, the nucleophilic addition of a carbanion to an alpha, beta unsaturated carbonyl compound takes place to give the cross-coupled product (Scheme 2).

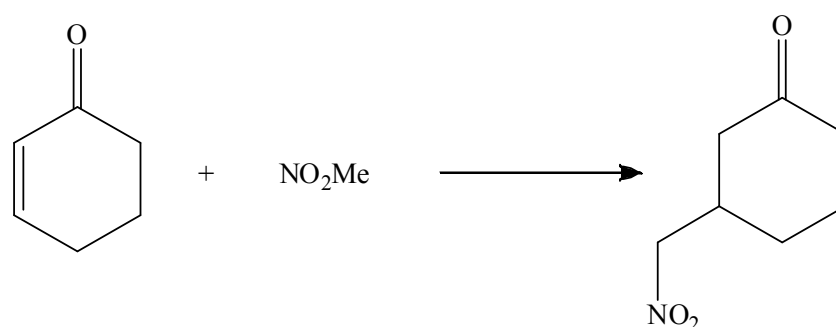
A wide variety of heterogeneous catalysts have been reported for these particular reactions including $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts [10], clays [11], hydrotalcites [12] and, more recently, aminopropylated functionalised silicas [13-17]. These catalysts have been reported as high efficient materials for condensation reactions, providing quantitative conversions of starting materials in a few hours of reaction.



Scheme 1. Knoevenagel reaction of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate.

Microwaves have been proved to be a very useful tool to accelerate conventionally heated reaction experiments which can be efficiently performed at

reduced times of reaction under milder reaction conditions [18, 19], often with the additional advantage of tuning the selectivity to product distribution by controlling different microwave parameters [20]. We have recently reported an efficient microwave assisted protocol for the Knoevenagel condensation reaction using alkali-modified SBA-1 materials as compared to a conventionally heated protocol. Quantitative conversion in the system could be achieved in less than 45 min reaction (around 3 h for the more challenging substrates) as compared to 4-24 h required under conductive heating [21].



Scheme 2. Michael reaction of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane.

In continuation with the development of designer catalysts for heterogeneous catalysed processes, we report here the effect of microwave irradiation in the Knoevenagel condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate over amino-functionalised silica-based materials as well as in the Michael reaction between 2-cyclohexen-1-one and nitromethane (Schemes 1 and 2). Parameters such as the power irradiation, the exposure time and the temperature were monitored in order to obtain the optimum conditions leading to high yields for the condensation product. Different silica-based materials, with varying loadings of aminopropylated groups, were characterised by a number of techniques including N₂ adsorption, DRIFTS, XRD, and CP-MAS ¹³C and subsequently investigated in the aforementioned reaction.

III.1.2. Experimental

III.1.2.1. Preparation of supports

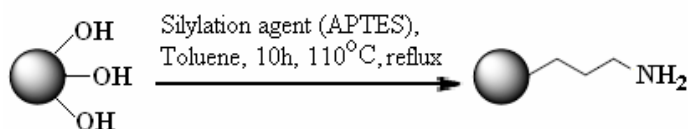
n-Dodecylamine and Pluronic P123 were utilised as structure directing agents for the synthesis of hexagonal mesoporous silica (HMS) and SBA-15 mesoporous materials, respectively. The synthesis of HMS materials was performed following a previously reported methodology by Macquarrie et al. [22]. Briefly, 20.80 g of TEOS were added under stirring to a solution containing 5.10 g *n*-dodecylamine in 1:1 ACN/H₂O (50g/50g) at room temperature. After 18 h of stirring the solid formed is filtered off and dried for 1h in an oven at 100°C. In order to remove the template the sample was purified by extraction with ethanol for 8 h using an automatic FexIKA extractor. The solid resulted was oven dried for 16 h at 100 °C.

SBA-15 materials were prepared following the previously reported methodology by Bonardet et al. [23]. The triblock copolymer Pluronic P123 surfactant (0.41 mmol) was dissolved in water (1.25 mol) and HCl (2M, 1.23 mol) with stirring at RT. On complete dissolution TEOS (25 mmol) is added drop wise to the above solution. The mixture was then allowed to be stirred for 24 h at RT. After that was subjected to a hydrothermal treatment at 100 °C for 48 h in an oven. The solid formed was filtered off and dried at 60 °C. The template was removed by calcination at 550 °C for 8 h.

III.1.2.2. Synthesis of functionalised materials

The synthesis of functionalised silicates was carried out by a grafting method using the amino reactant aminopropyltriethoxysilane (APTES) in different concentrations (5, 10, 20 and 30 wt.%) over the silica-based support. The required amounts of APTES to achieve these loadings was dissolved in 50 mL of toluene, stirred for 1 min for a better mixing and finally added to a round bottom flask containing the mesoporous material (1.5 g). The mixture was refluxed at 110 °C for 10 h under stirring, cooled to room temperature and filtered under vacuum to obtain the grafted solid. The final catalysts were washed at RT with acetone and toluene to ensure the removal of any physisorbed species on the materials prior to reaction. The schematic representation of

the grafting of amino-moieties on the surface of HMS and SBA-15 materials has been included in Scheme 3.



Scheme 3. General pathway of mesoporous silica functionalization via classical grafting method.

IV.1.2.3. Characterisation and kinetic experiments

The structure regularity of the samples was determined by XRD on a Siemens D-5000 (40 kV, 30 mA) using $\text{CuK}\alpha$ radiation. Scans were performed over the 2θ range from 0.5 to 10.

DRIFTS spectra for the catalysts were recorded in a Bomem MB-Series 100 FTIR spectrophotometer equipped with an environmental chamber (Spectra Tech, P/N 0030-100) that includes a diffuse reflectance device (Spectra Tech, Collector) at a resolution of 8 cm^{-1} and 256 scans. Samples were prepared by mixing the powdered solids with KBr (15 wt.%). All materials were evacuated for 1 h at 150°C in the environmental chamber prior to spectra acquisition at temperatures ranging $50\text{-}150^\circ\text{C}$. In all cases the spectra were obtained starting with the lowest temperature and subtracting the corresponding reference signal.

Thermogravimetric (TG) experiments were carried out in a Setaram Setsys 12 or Netzsch 409 STA derivatograph in a static air atmosphere. The sample was loaded in ceramic crucibles with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as reference compound and a Pt/Pt-Rh (10%) thermocouple. The heating rate employed was 10 K min^{-1} in all cases.

TG-IR measurements were conducted to quantify the amounts of aminopropyl loading in the materials. These were carried out on a Netsch STA409 interfaced to a Bruker Equinox-55 FTIR instrument equipped with a liquid N_2 cooled MCT detector.

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2000 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. Samples were previously degassed for 24 h at 110 °C 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 N_2 adsorption branch.

CP-MAS ^{13}C experiments were conducted on a Bruker Avance 400 MHz, WB with a resonance frequency of 100.6 MHz. The spin rate of the sample was 8 kHz, the proton pulse length 2,5 μs (90 flip) a 2.4 ms contact time and a 3 s repetition time.

Microwave experiments were carried out in a CEM-DISCOVER model with PC control. Experiments were performed on a closed vessel (pressure controlled) under continuous stirring. The microwave method was generally power-controlled where reactions mixture were irradiated with the maximum power output (300 W), achieving different temperatures in the 70-90 °C range, as measured by an infra-red probe.

In a typical Knoevenagel condensation reaction, 10 mmol (1.036 mL) of cyclohexanone and 1.2 mmol (0.123 mL) ethyl cyanoacetate were stirred together with the solid base (0.25-0.1 g) in 2 mL toluene for up to 30-45 minutes at 300 W. This reaction was selected on the basis of a challenging substrate (e.g. cyclohexanone as compared to more reactive aldehydes) for the formation of the Knoevenagel condensation product as test reaction for the synthesized solid base catalysts. Reaction reached completion for most catalysts after 30 minutes of microwave irradiation. Conversions at 15 min reaction have been included to establish a comparison of activities between catalysts.

In a typical Michael reaction, 10 mmol 2-cyclohexen-1-one, 2 mL nitromethane (35 mmol) were microwaved with the solid base (0.05-0.2 g) for 15-30 minutes at 300 W (100 °C, maximum temperature reached). Reaction reached completion for most catalysts after 45 minutes of microwave irradiation. Conversions at 15 min reaction have been included to establish a comparison of activities between catalysts and conditions.

Sampling aliquots for both chemistries were subsequently analyzed by GC/GC-MS using an Agilent 6890N GC model equipped with a 7683B series autosampler fitted with a DB-5 capillary column and an FID detector.

III.1.3. Results and discussion.

N₂ adsorption-desorption isotherms of the synthesized materials (not shown) exhibited the characteristic type IV isotherms corresponding to mesoporous materials. Textural properties as well as aminopropyl loading (obtained by thermogravimetric analysis) of both HMS and SBA-15 functionalised materials have been summarised in Tables 1 and 2, respectively. It can be seen that, based on thermal analysis, the maximum content of amino groups in the samples reached around 10 wt.% of aminopropyl groups. The discrepancy between the nominal and actual aminopropyl content could be explained on the basis of saturation of the functionalisable groups on the surface and within the pores of the materials (free silanols) which may not allow a further chemical functionalisation in the materials. Aminopropyl moieties will be surely physisorbed in the materials during the functionalization step but these are subsequently removed in the washing and filtration step as observed by the presence of N-containing groups in the washings (results not shown).

Table 1. Textural properties of the HMS materials functionalised with various quantities of aminopropyl groups.

Sample	Mean pore size (nm)	Pore volume (mL g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Amino propyl loading (wt.%, TG-IR)
HMS	2.8	0.80	736	-
HMS-5%APTES	2.6	0.45	496	7
HMS-10%APTES	2.6	0.36	407	9.6
HMS-20%APTES	<2.0	0.39	550	8.2
HMS-30%APTES	<2.0	0.28	332	11.5

Results included in Tables 1 and 2 indicate that the grafting of aminopropyl groups also caused a partial blocking of the porosity in HMS and SBA-15 materials, as suggested by the simultaneous decrease in BET surface area and pore volume with

aminopropyl loading. Interestingly, this decrease was generally more severe in the case of SBA-15-based materials (5 wt.% loading of aminopropyl already produced a decrease in BET surface from 706 to 211 m² g⁻¹ along with a drop in the mean pore size from 5.4 to 2.4 nm). These findings will have an important implication in terms of catalytic activity of SBA-functionalised materials (with generally reduced activities) compared to those of functionalised HMS (improved activities), as described in the section on catalytic results.

Table 2. Textural properties properties of the SBA-15 materials funcionalised with various amounts of aminopropyl groups.

Sample	Mean pore size (nm)	Pore volumen (mL g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Aminopropyl loading (wt.%)
SBA-15	5.4	0.54	706	-
SBA-15-5%APTES	2.4	0.21	221	5.4
SBA-15-10%APTES	<2.0	0.35	256	7.0
SBA-15-20%APTES	<2.0	0.32	226	9.0
SBA-15-30%APTES	<2.0	0.21	239	8.6

XRD patterns of the prepared HMS and SBA-15 materials are typical of hexagonal mesoporous silicas. As an example, Figure 1 shows the XRD pattern of SBA-15 support vs SBA-15 functionalized materials (and their HMS analogues) with 10 wt.% amino groups. We note that diffractograms of HMS materials prepared by a neutral route using dodecylamine as template are not well resolved as compared to those of SBA-15, although patterns indicate that the materials present an hexagonal symmetry. SBA-15 showed broad diffraction peaks in the low angle region (2θ 0-5°) which is indicative of the long range hexagonal order. These include three well-resolved XRD diffraction peaks in the region of $2\theta = 0.5$ -2.5°, which can be indexed to the (100), (110) and (200) reflections, respectively [24]. As shown in Figure 1, the peak intensity of the functionalised SBA-15 materials decreases at increasing amino loadings, implying a partial structural deterioration due to the aminopropyl groups bound to the surface (see also supporting information for all XRD patterns). This partial structure deterioration could also explain the severe change in textural properties observed for SBA-15 materials upon functionalisation (Table 2). In some cases, materials with over

20%APTES exhibited very low intensity and broad bands which correlated well with the reduction observed in both textural and surface properties (see Tables 1 and 2).

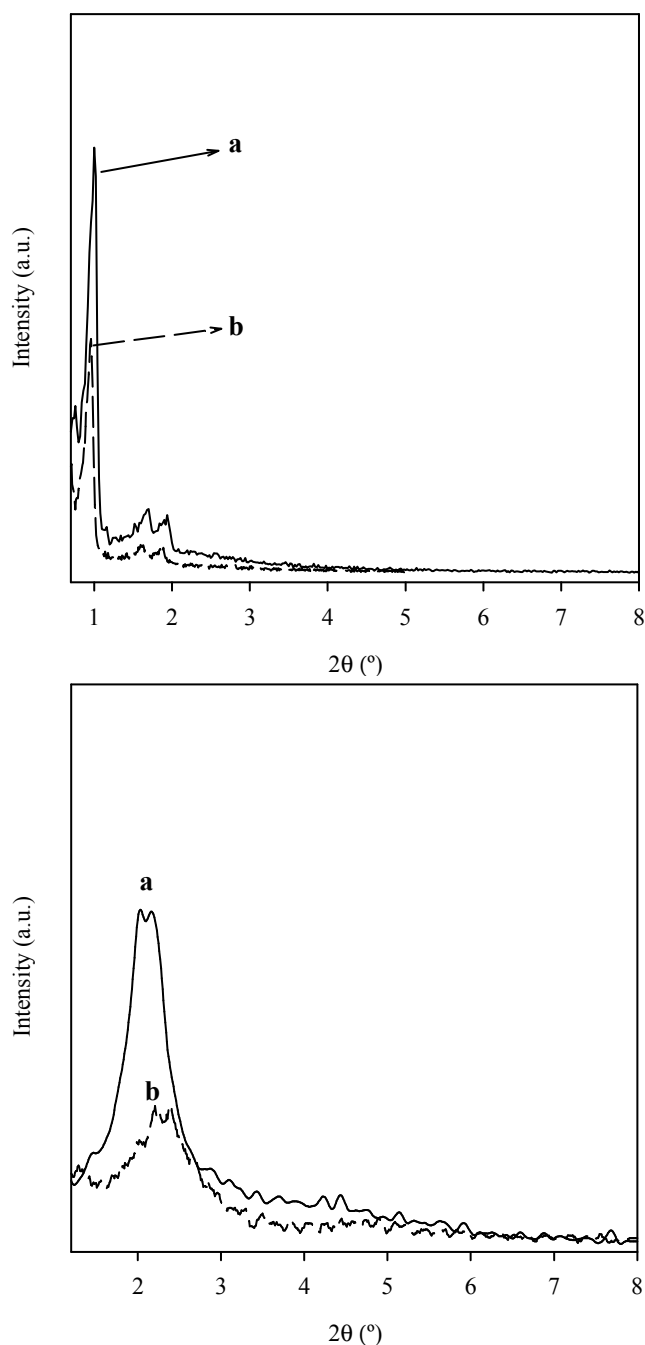


Fig. 1. XRD patterns of: a) SBA-15; and b) SBA-15-10%APTES (top) and a) HMS and b) HMS-10%APTES (bottom).

We performed Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) and ^{13}C CP-MAS NMR experiments aiming to check the efficiency of the grafting methodology used herein to functionalise HMS and SBA-15 materials. The DRIFT spectra of the

HMS and SBA-15 supports exhibited in all cases the characteristic bands of amorphous silicas (not shown) with an intense band at 3747 cm^{-1} corresponding to the O-H stretching due to the superficial Si-OH groups. Remarkably, this band disappears completely in the case of functionalised materials (Figure 2) confirming the grafting of aminopropyl groups on the mesoporous material. The presence of aminopropyl groups was further confirmed by the presence of bands at 2925 and 2870 cm^{-1} which correspond to stretching of C-H groups along with bands at 1664 - 1589 cm^{-1} ascribed to the N-H bending, which are more clearly observed operating at higher temperatures, in good agreement with previous literature results (Figure 2) [25].

^{13}C CP MAS NMR spectrum of SBA-15 and HMS functionalised samples (Figure 3 shows a representative spectrum for HMS-10%) clearly displayed three peaks at 10-11, 21-22 and 42 ppm respectively, corresponding to the C atoms on the Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂ chain in sequence from left to right [26, 27]. These results are relevant in that they demonstrate that the aminopropyl groups were not decomposed during the synthesis procedure and confirm the incorporation of such functionalities in the materials. The absence of any additional bands related to the surfactant indicated its complete removal upon calcination. In fact, a comparative spectrum of an unextracted template containing amino-functionalised SBA-15 material (Figure 4) shows distinctive peaks in the 67-77 ppm range corresponding to the C species from P123 [28].

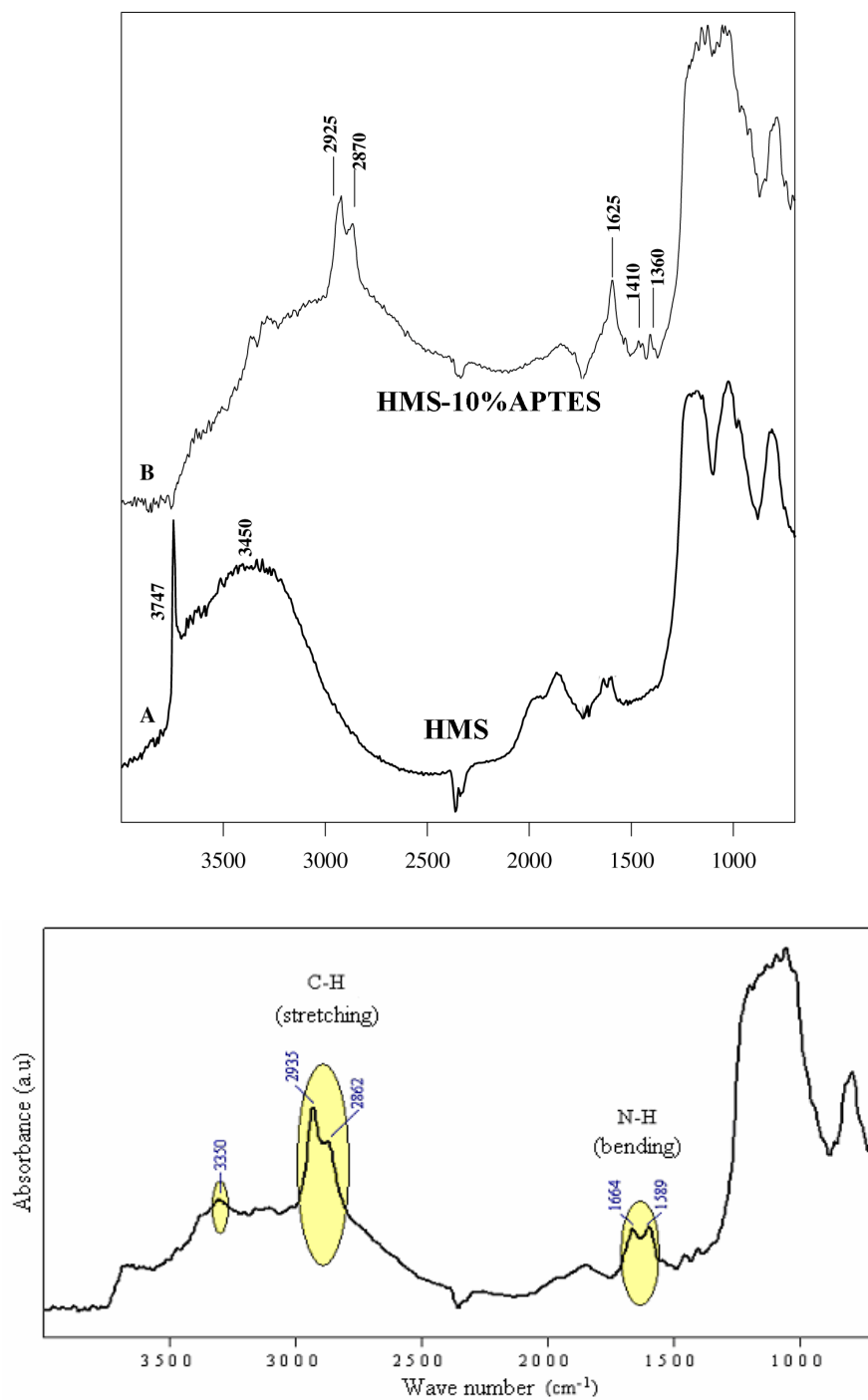


Fig. 2. DRIFT spectra of functionalised HMS (HMS-APTES-10%) as compared to the parent HMS support (top image), clearly showing the disappearance of the 3747 cm^{-1} band. SBA-15-10%APTES spectra acquired at 473 K (reference KBr, bottom image).

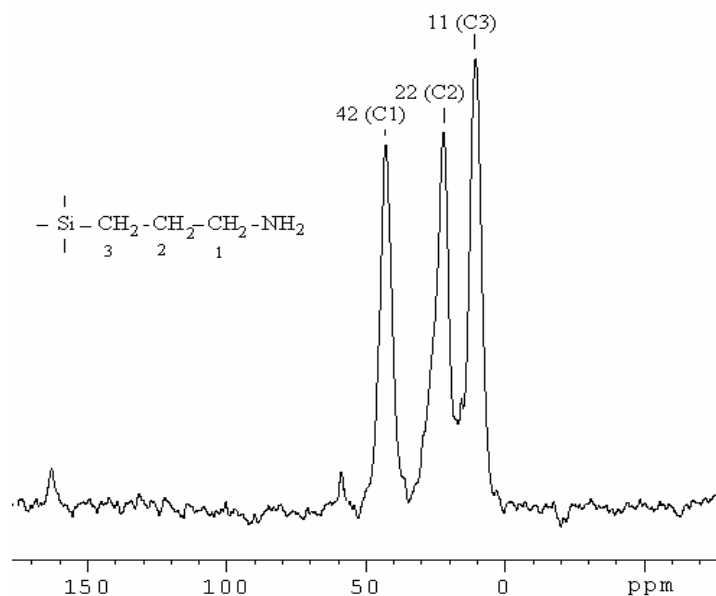


Fig. 3. Representative ^{13}C CP-MAS NMR spectra of HMS-10%APTES, displaying the characteristic peaks of the C atoms in the aminopropyl groups ($\delta^{13}\text{C} = 42, 22$ and 11 ppm).

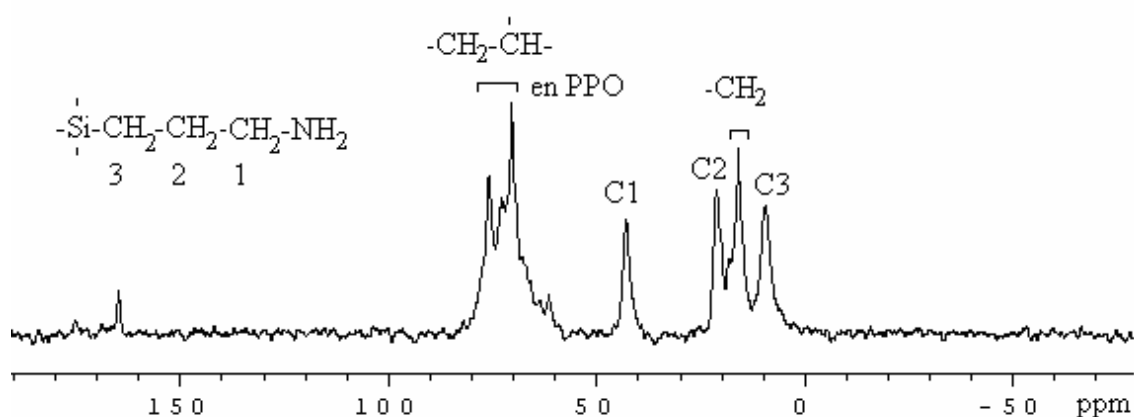


Fig. 4. Representative example of a CP-MAS ^{13}C NMR spectrum of an uncalcined P123-containing APTES functionalised SBA-15 material, showing the characteristic peaks of APTES ($\delta^{13}\text{C} = 42, 21$ and 10 ppm) as well as bands correlated to the presence of P123 ($\text{CH}_2\text{-CH-}$ and $\text{-CH}_2\text{-}$ at $67\text{-}77$ ppm and ~ 15 ppm, respectively).

Tables 3 and 4 summarise the main catalytic data for the condensation of cyclohexanone with ethyl cyanoacetate under microwave irradiation using different loadings of amino moieties grafted on mesoporous silicas. Most catalysts provided quantitative conversion to the target Knoevenagel product after 30 min microwave

irradiation (see supporting information) and results at 15 min reaction were only selected to establish an activity comparison between catalysts.

Table 3. Catalytic activity [total conversion (X_T , mol%) and selectivity to Knoevenagel condensation product (S_K , %)] of basic mesoporous HMS-APTES type materials in the condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate under microwave irradiation^a.

Entry	Catalyst	Amount of catalyst (g)	X_T (mol%)	S_K (mol%)
1	HMS-5%APTES	0.025	35	>99
2		0.05	64	>99
3		0.1	>99	>99
4	HMS-10%APTES	0.025	26	>99
5		0.05	59	>99
6		0.1	77	>99
7	HMS-20%APTES	0.025	12	>99
8		0.05	29	>99
9		0.1	62	>99
10	HMS-30%APTES	0.025	38	>99
11		0.05	61	>99
12		0.1	>90	>99

^a10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W, 15 min, (max. temperature set at 150 °C).

The use of microwave irradiation is beneficial in that it reduces reaction times (from over 12 h typically reported in literature [10-12, 15] up to 15 min upon microwave heating) and increases at the same time conversions to products. Importantly, the blank reaction (in absence of the catalyst) gave no conversion in the systems under the investigated conditions. At optimised conditions, the microwave irradiated protocol afforded moderate to very good conversions of cyclohexanone with almost complete selectivities to the principal product of reaction. By comparison of Tables 3 and 4 it can be seen that, in general, aminopropyl functionalised-HMS materials showed higher activity than their counterparts supported on SBA-15 at the same conditions of power, temperature and catalyst loading. This result could be correlated with the higher surface area and pore volume of the HMS materials after

functionalisation, as reported in Table 1. Aminopropyl loading could not be correlated directly with activity in the case of HMS materials since, for example, HMS-5%APTES (aminopropyl content 7 wt.%) and HMS-30%APTES (aminopropyl content 11.5 wt.%) showed similar activities at comparable conditions. In the case of SBA-15 based materials, while a catalyst loading of 0.05 g showed similar activity for all the materials, a positive trend of the activity with the aminopropyl content was found at catalyst loadings of 0.1 g, except for the material SBA-15-30% APTES. An excessive loading of aminopropyl groups that are not grafted to the surface (as indicated before) could lead to excessive blocking of porosity in this sample leading to the observed decrease in activity. For these samples, SBA-15-20%APTES exhibited the best catalytic results.

Table 4. Catalytic activity [total conversion (X_T , mol%) and selectivity to Knoevenagel condensation product (S_K , %)] of basic mesoporous SBA-15-APTES type materials in the condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate under microwave irradiation.

Entry	Catalyst	Amount of catalyst (g)	X_T (mol%)	S_K (mol%)
1	SBA15-5%APTES	0.05	30	>99
2		0.1	54	>99
3	SBA15-10%APTES	0.05	29	>99
4		0.1	70	>99
5	SBA15-20%APTES	0.05	31	>99
6		0.1	80	>99
7	SBA15-30%APTES	0.05	27	>99
8		0.1	57	>99

^a10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W, 15 min, (max. temperature set at 150 °C).

A variety of microwave parameters including power and time of microwave irradiation were investigated for the most active catalysts (HMS-5%APTES and SBA-15-20%APTES) in order to find the optimal conditions to run this condensation. As expected, an increase in power produced an enhancement of activity in all cases without affecting the selectivity to the condensation product, although a power increase

above 200 W did not significantly improve conversion. In the case of reaction time, 15 min allowed to reach very high activity for both samples (Figure 5), with slight increases at 30 min. Interestingly, an increase of the time of reaction above this time did not produce significant increase in conversion (Figure 5). A comparison of our system with related literature reports showed the possibility to work under mild reaction conditions and low quantities of catalyst to achieve good conversions with complete selectivity to the target product under the investigated conditions. Similar reports gave as much as comparable yields under slightly milder conditions (entry 3, Table 5).

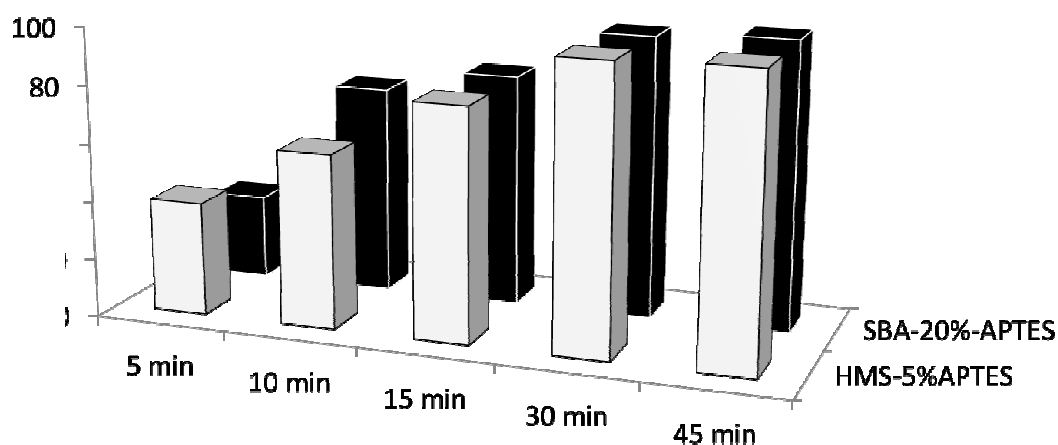


Fig. 5. Conversion of cyclohexanone as a function of time for HMS-5%APTES (front, white columns) and SBA-15-20%APTES (back, black columns) materials. Reaction conditions 10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W, 0.1 g catalyst.

The base catalysts were subsequently investigated in another important base-catalysed process such as the Michael addition of 2-cyclohexen-1-one to nitromethane under microwave irradiation (Scheme 2). Optimised results for both HMS and SBA-15 functionalised materials have been summarised in Tables 6 and 7. In general, short times of reaction (typically 15 min) were selected to compare the activities between the different functionalised solid bases. Results clearly demonstrate HMS-5%APTES (69%) and SBA-15-20%APTES (72%) were once again the most active catalysts in the base-catalysed process, with remarkably different activities to those obtained for the other functionalised materials, with the exception of comparable activities observed for HMS-20%APTES (63% conversion). Both an increase in the

quantity of catalyst (from 0.05 to 0.2 g) and time of reaction (from 15 to 45 min) had a dramatic increase in the activity of the systems (Tables 6 and 7, supporting information) as expected. Selectivity to the Michael addition product was found to be complete for all investigated catalysts under microwave irradiation at the studied conditions.

Table 5. Comparison between our solid base system and related literature work of the same reaction under similar conditions

Catalyst	Reaction conditions	Temp (°C)	Reaction time (h)	Product yield (%)	Ref.
HMS-5%APTES	10 mmol cyclohexanone, 1 mmol ethyl cyanoacetate, 0.1 g cat., toluene (solvent)	80	0.3	>99	Current work
SBA-15-20%APTES	10 mmol cyclohexanone, 1 mmol ethyl cyanoacetate, 0.1 g cat., toluene (solvent)	70	0.3	80	Current work
Diamine-MCM-41	2 mmol cyclohexanone, 2 mmol ethyl cyanoacetate, 0.02 g cat., toluene (solvent)	50	0.3	81	29
Mg-Al-HT	2 mmol cyclohexanone, 2 mmol ethyl cyanoacetate, 0.05 g cat., DMF (solvent)	RT	1	33	30
Silica gel-APTMS	10 mmol cyclohexanone, 10 mmol ethyl cyanoacetate, 10 g cat., toluene (solvent)	RT	-	66	31
γ -Aminopropyl silica	20 mmol cyclohexanone, 20 mmol ethyl cyanoacetate, 0.25 g cat., cyclohexane (solvent)	82	1	98	32
AMS-HMS	20 mmol cyclohexanone, 20 mmol ethyl cyanoacetate, 0.25 g cat., toluene (solvent)	110	0.5	98	33

Table 6. Total conversion (X_T) and selectivity to Michael addition product (S_M) of APTES functionalised HMS materials in the microwave-assisted Michael addition of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane.^a

Entry	Catalyst	Quantity of catalyst (g)	X_T (mol%)	S_M (mol%)
1	Blank (no catalyst)	-	- ^b	-
2	Blank (HMS support)	0.1	<5	-
3	HMS-5%APTES	0.05	<10	>99
4		0.1	35	>99
5		0.2	69	>99
6	HMS-10%APTES	0.05	<5	>99
7		0.1	12	>99
8		0.2	40	>99
9	HMS-20%APTES	0.05	<10	>99
10		0.1	26	>99
11		0.2	63	>99
12	HMS-30%APTES	0.05	- ^b	-
13		0.1	- ^b	-
14		0.2	<15	>99

^aReaction conditions: 10 mmol 2-cyclohexen-1-one, 35 mmol (2 mL) nitromethane, 300 W, 15 min; ^bNo reaction.

Catalyst recycling tests were also performed for both samples in both base-catalysed processes. Solids were isolated by filtration, washed and dried at a low pressure. Remarkably, no significant loss of activity was observed after 3 reuses in any of the two investigated chemistries under the studied conditions (Figure 6, data included for the Knoevenagel condensation). Potential leaching leading to homogeneous catalysis under the reaction conditions used was discarded by stopping reaction at a low conversion level (15%), removing the catalyst in the hot solution and washing several times with toluene at 55 °C and allowing the reaction to proceed for another 24 h; no further conversion of the reactants into products was thus observed.

Table 7. Total conversion (X_T) and selectivity to Michael addition product (S_M) of APTES functionalised SBA-15 Materials in the microwave-assisted Michael addition of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane.^a

Entry	Catalyst	Quantity of catalyst (g)	X_T (mol%)	S_M (mol%)
1	Blank (no catalyst)	-	-	-
2	Blank (SBA-15 support)	0.2	<5	-
3	SBA-15-5%APTES	0.05	<10	>99
4		0.1	<20	>99
5		0.2	39	>99
6	SBA-15-10%APTES	0.05	<5	>99
7		0.1	<10	>99
8		0.2	28	>99
9	SBA-15-20%APTES	0.05	<20	>99
10		0.1	45	>99
11		0.2	72	>99
12	SBA-15-30%APTES	0.05	<5	>99
13		0.1	22	>99
14		0.2	39	>99

^aReaction conditions: 10 mmol 2-cyclohexen-1-one, 35 mmol (2 mL) nitromethane, 300 W, 15 min.

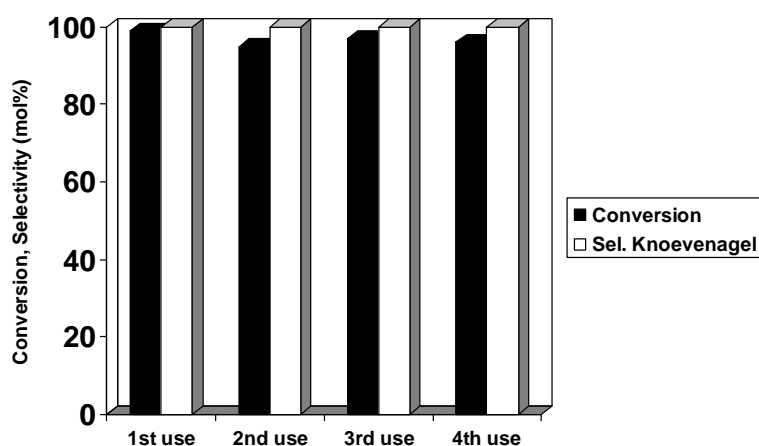


Fig. 6. Reusability experiments of HMS-5%APTES in the Knoevenagel condensation. Reaction conditions (for each cycle) 10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W, 15 min reaction, 0.1 g catalyst.

III.1.4. Conclusions.

Aminopropyl functionalised silica mesoporous materials have been found to be effective catalysts in the Knoevenagel condensation of cyclohexanone with ethyl cyanoacetate. Mild reaction conditions and short reaction times (typically 30-45 min) are the obvious advantages of the presented method which allowed excellent yields to target products with a complete selectivity. The investigated materials have been also found to be useful for a series of related chemistries (e.g. Michael additions) providing also excellent conversion and selectivities to target products under microwave-assisted conditions.

Acknowledgements

RL gratefully acknowledges support from Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España through a Ramon y Cajal contract (ref. RYC-2009-04199) and funding from Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía (project P10-FQM-6711). Funding from projects CTQ-2010-18126 and CTQ2011-28954-C02-02 (MICINN) and are also gratefully acknowledged. The group is grateful to Dr. Juan Carlos Serrano-Ruiz for his useful comments and revisions in the preparation of this manuscript.

III.1.5. References.

- [1] Y. Ono, T. Baba, *Catal. Today*, 38 (1997) 321.
- [2] J.H Clark, *Chem. Rev.* 80 (1980) 429.
- [3] Y. Chi, S.H. Gellman, *Org. Lett.* 7 (2005) 4253.
- [4] F. Chen, I. Lin, H. Li, G.J. Gan, K. Toh, L. Tham, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2053.
- [5] X. Wu, W. Pei, *Chin. J. Org. Chem.* 29 (2009) 584.
- [6] R. Luque, D.J. Macquarrie, *Org. Biomol. Chem.* 7 (2009) 1627.
- [7] X. Zhang, E.S.M. Lai, R. Martin-Aranda, K.L. Yeung, *Appl. Catal. A* 261 (2004) 109.

- [8] C.O. Veloso, C.N. Perez, B.M. de Souza, E.C. Lima, A.G. Dias, J.L.F. Monteiro, C.A. Henriques, *Micropor. Mesopor. Mater.* 107 (2007) 23.
- [9] M.B. Gawande, R.V. Jayaram, *Catal. Commun.* 7 (2006) 931.
- [10] J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 5195.
- [11] Y.V. Subba Rao, B. M. Choudhary, *Synth. Commun.* 21 (1991) 1163.
- [12] B.M. Choudhary, M.L. Kantam, A. Rahman, C.V.R. Reddy, *J. Mol. Catal. A* 206 (2003) 145.
- [13] D.J. Macquarrie, K.A. Utting, D. Brunel, G. Renard, A. Blanc, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142B (2002) 1473.
- [14] K.A. Utting, D.J. Macquarrie, *New J. Chem.* 24 (2000) 591.
- [15] S.I. Hruby, B.H. Shanks, *J. Catal.* 263 (2009) 181.
- [16] S. Wang, *Catal. Commun.* 4 (2003) 469.
- [17] S. Cheng, X. Wang, S. Y. Chen, *Top. Catal.* 52 (2009) 681.
- [18] C.O. Kappe, *Angew. Chem.* 43 (2004) 6250.
- [19] D. Dallinger, C.O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.* 107 (2007) 2563.
- [20] R. Luque, S.K. Badamali, J.H. Clark, M. Fleming, D.J. Macquarrie, *Appl. Catal. A* 341 (2008) 154.
- [21] M.D. Gracia, M.J. Jurado, R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Micropor. Mesopor. Mater.* 118 (2009) 87.
- [22] D.J. Macquarrie, B.C. Gilbert, L.J. Gilbey, A. Caragheorghopol, F. Savonea, D.B. Jackson, B. Onida, E. Garrone, R. Luque, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3946.
- [23] B. Jarry, F. Launay, J.P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre, J. L. Bonardet, *Appl. Catal. A* 309 (2006) 177.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [25] A. Procopio, G. De Luca, M. Nardo, M. Oliviero, M. Paonessa, *Green Chem.* 11 (2009) 770.
- [26] X. Wang, K.S.K. Lin, J.C.C. Chan, S. Cheng, *Chem. Commun.* (2004) 2762.
- [27] H.H.P. Yiu, P.A. Wright, N.P. Booting, *J. Mol. Catal. B* 15 (2001) 81.
- [28] O.H. Han, Y.K. Bae, *Bull. Korean Chem. Soc.* 29 (2008) 911.
- [29] B.M. Choudary, M.L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel, *J. Mol. Catal.* 142 (1999) 361.

- [30] M.L. Kantam, B.M. Choudary, C.V. Reddy, K.K. Rao, F. Figueras, ChemCommun (1998) 1033.
- [31] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, Tet. Lett. 29 (1988) 2261.
- [32] D.J. Macquarrie, J.H. Clark, A. Lambert, J.E.G. Mdoe, A. Priest, React. Funct. Polym. 35 (1997) 153.
- [33] D.J. Macquarrie, Green Chem. 1 (1999) 195.

Appendix A. Supplementary data

Supporting information

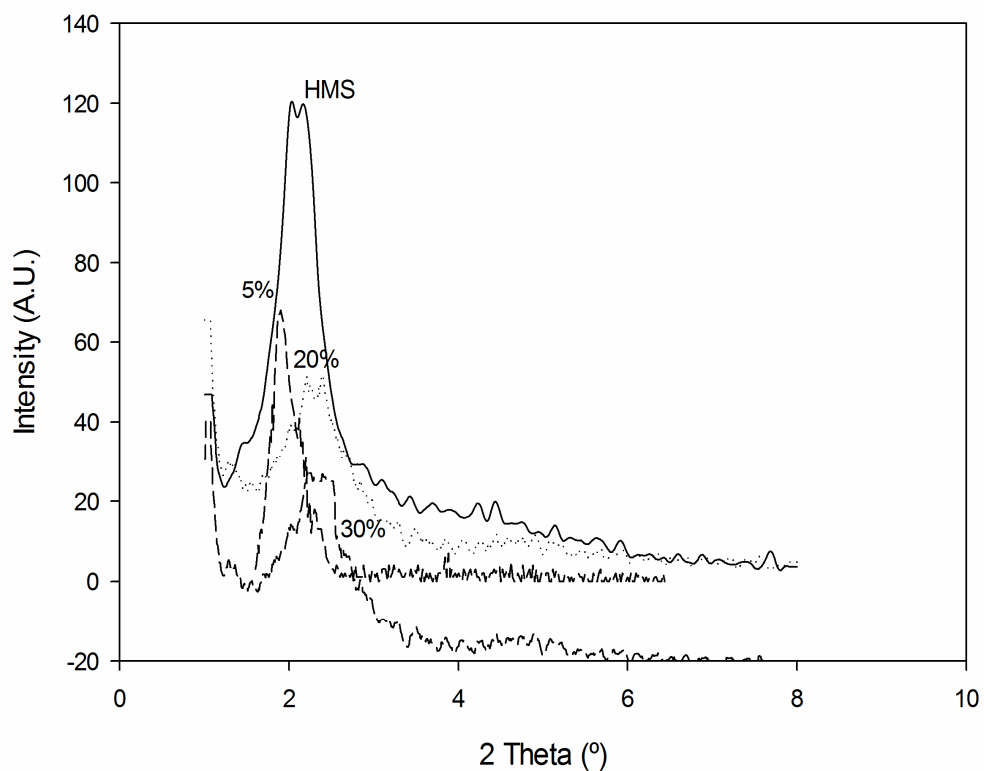
Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions

Antonio Pineda^a, Alina Mariana Balu^{a,b*}, Juan Manuel Campelo^a, Antonio Angel Romero^a, Rafael Luque^a

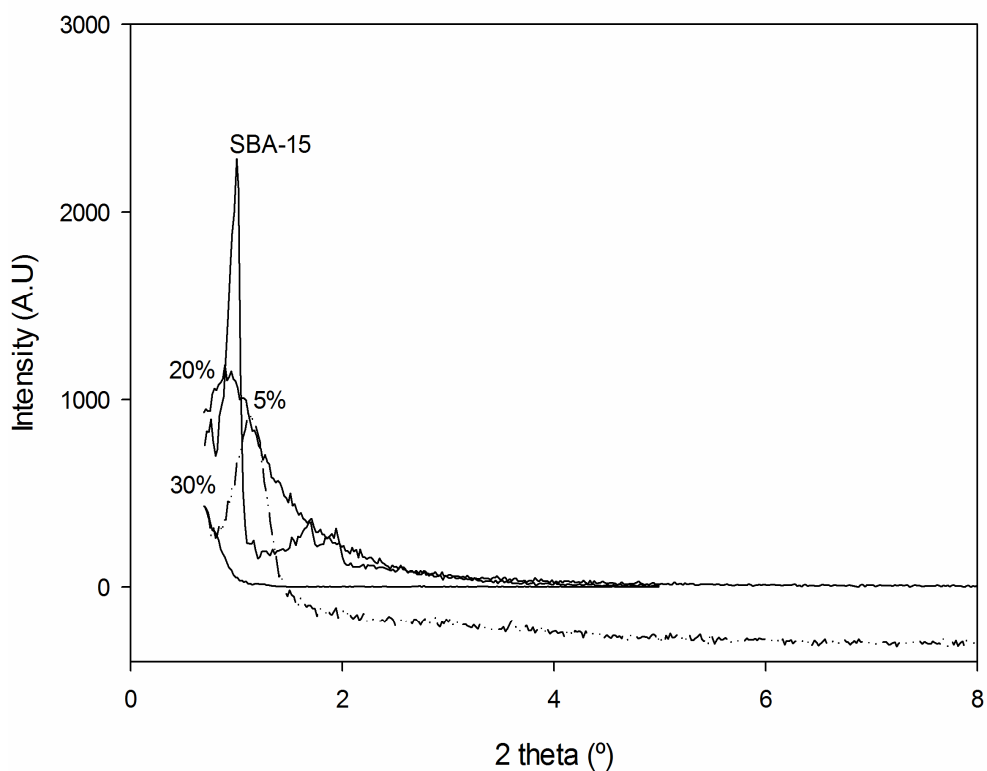
^a*Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba, Fax: +34 957212066; Tel: 957211050; e-mail: q62alsor@uco.es*

^b*Current adress: Department of Forest Products Technology, Aalto University, P.O. Box 16300, FI-00014 Helsinki, Finland; e-mail: alina.balu@aalto.fi*

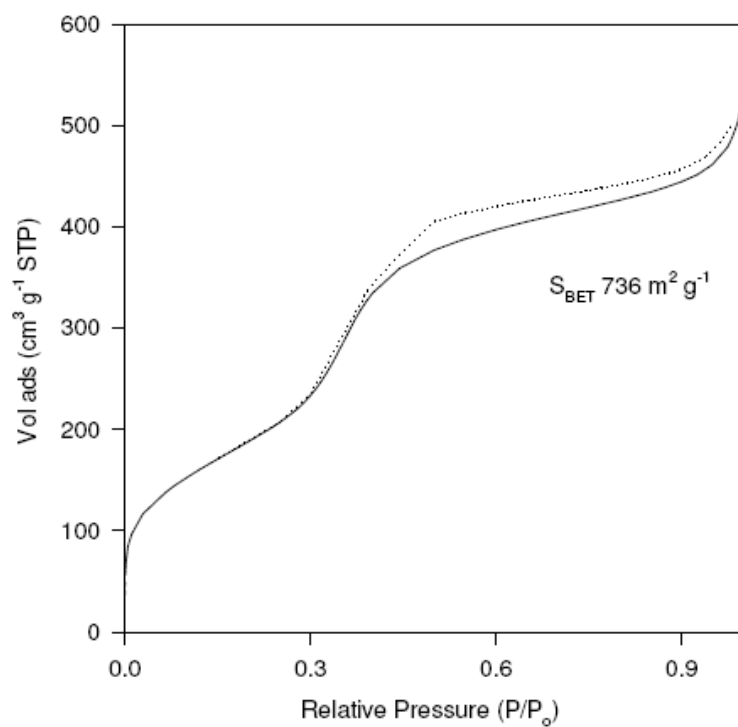
XRD patterns of HMS (except HMS-10%APTES, already included in the manuscript)



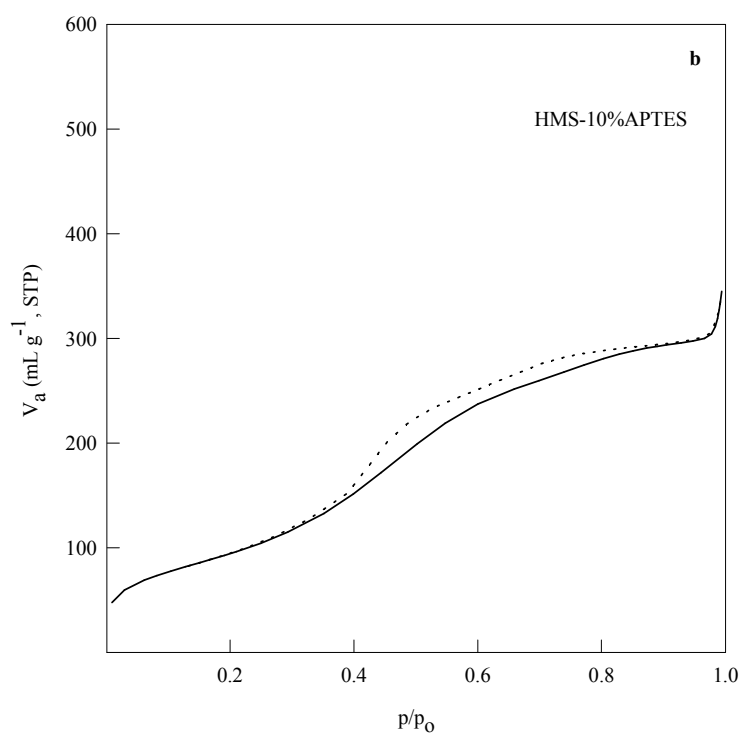
XRD patterns of all SBA-15 materials (except SBA-15-10%APTES, already included in the manuscript)



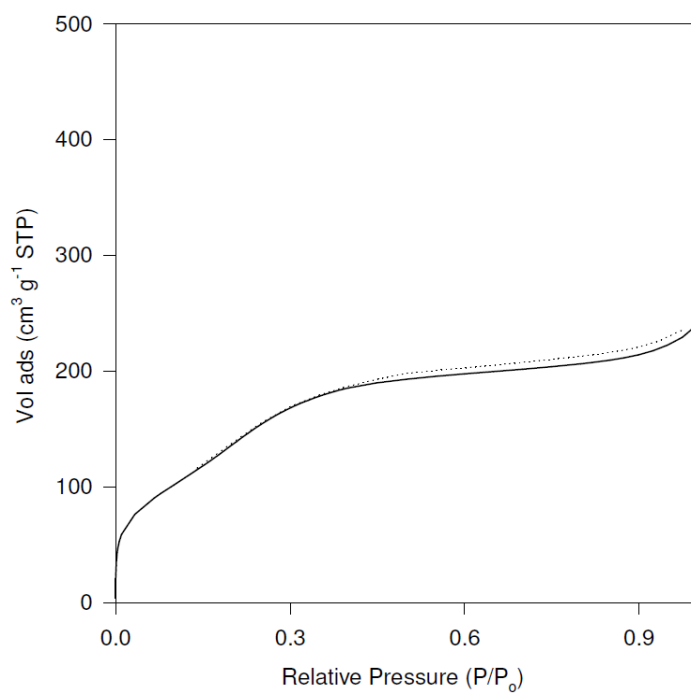
Isotherm profiles of all different HMS and SBA-15 functionalised materials HMS
(parent support)



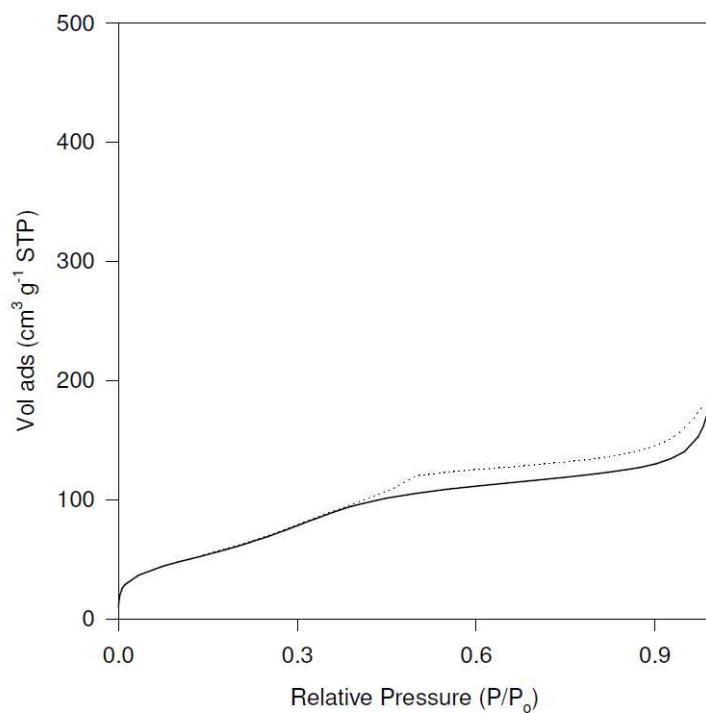
HMS-10%APTES



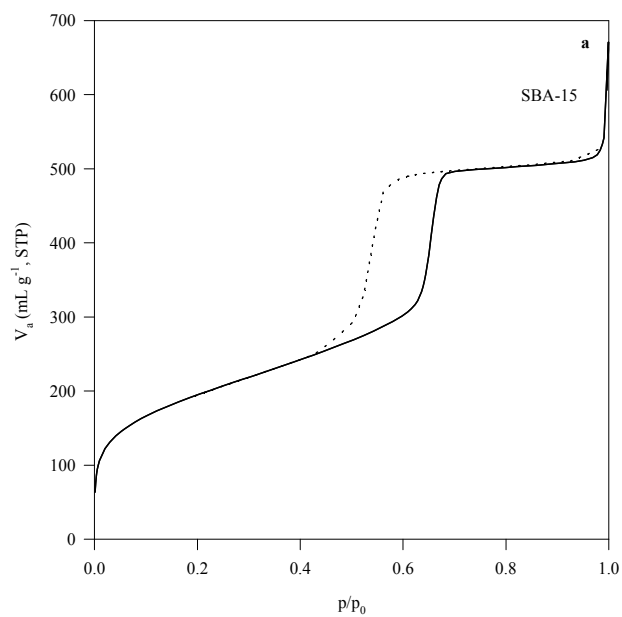
HMS-20% APTES



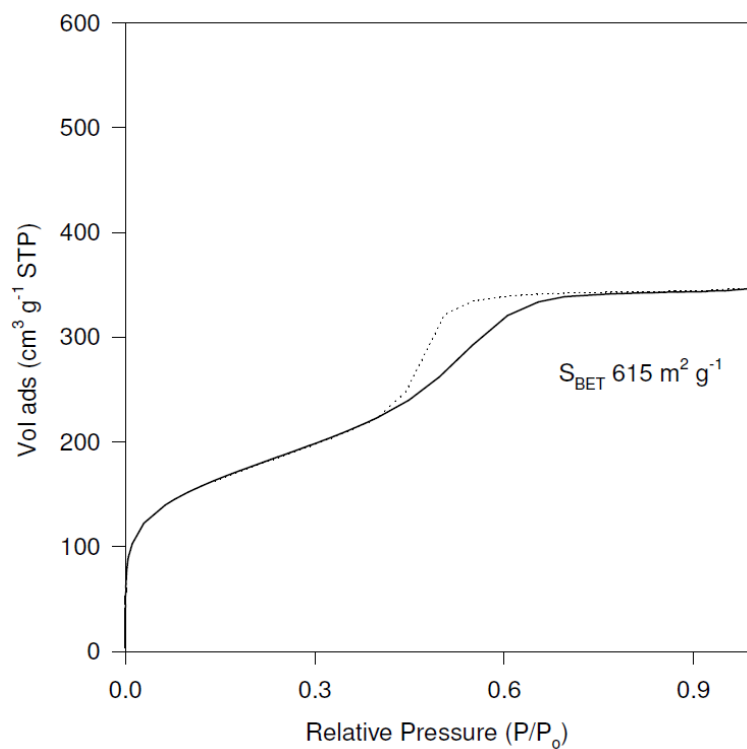
HMS-30% APTES



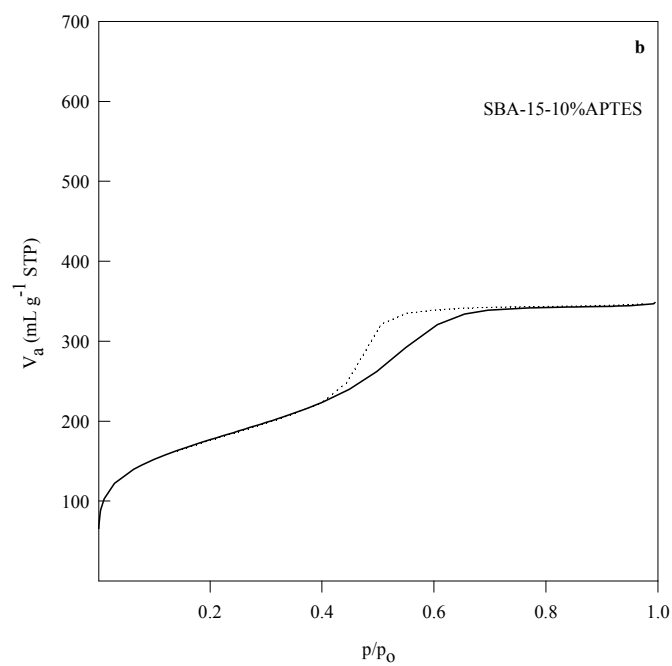
SBA-15 (parent)



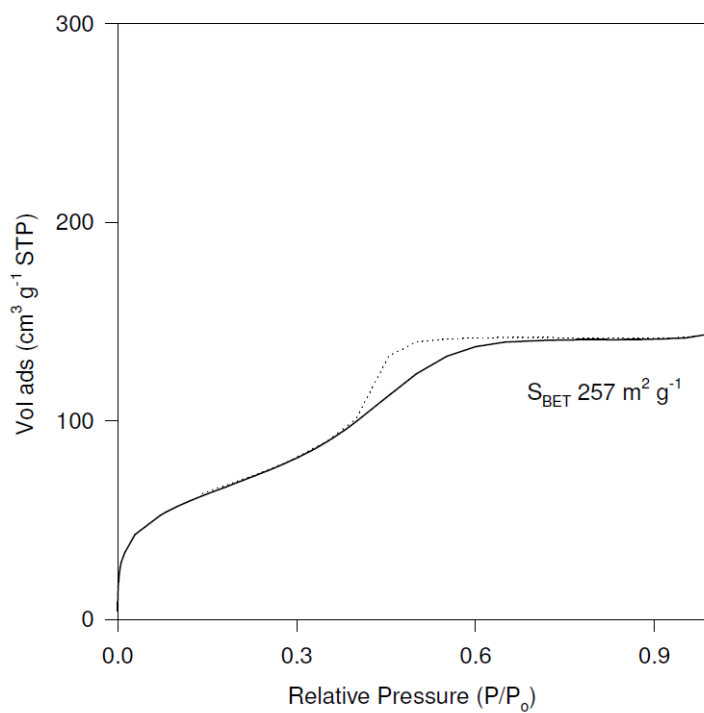
SBA-15- 5%APTES



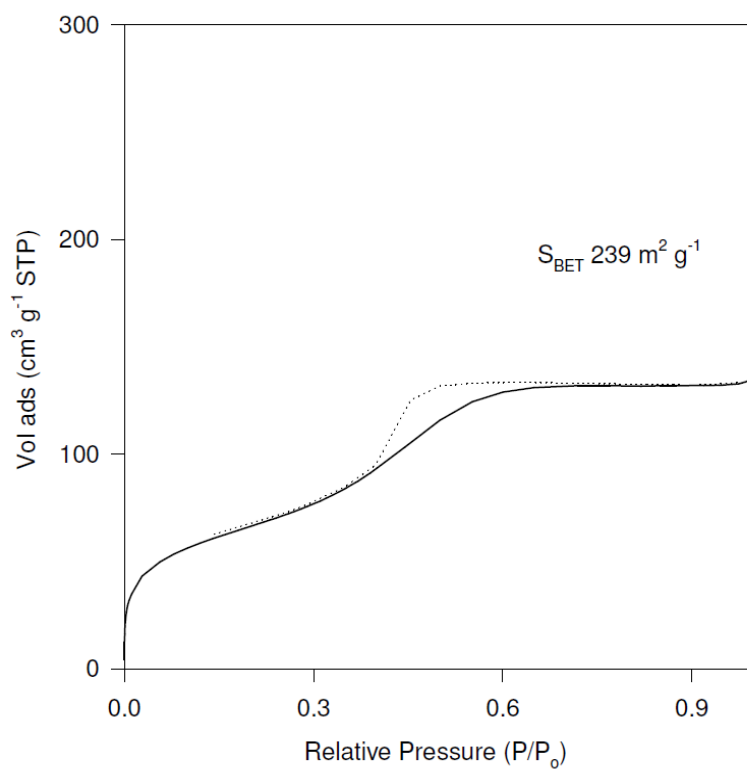
SBA-15- 10%APTES



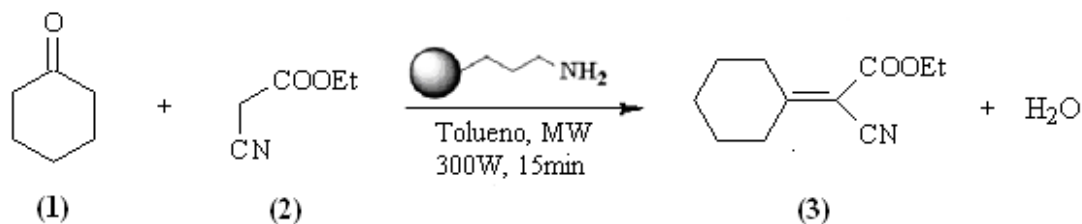
SBA-15-20%APTES



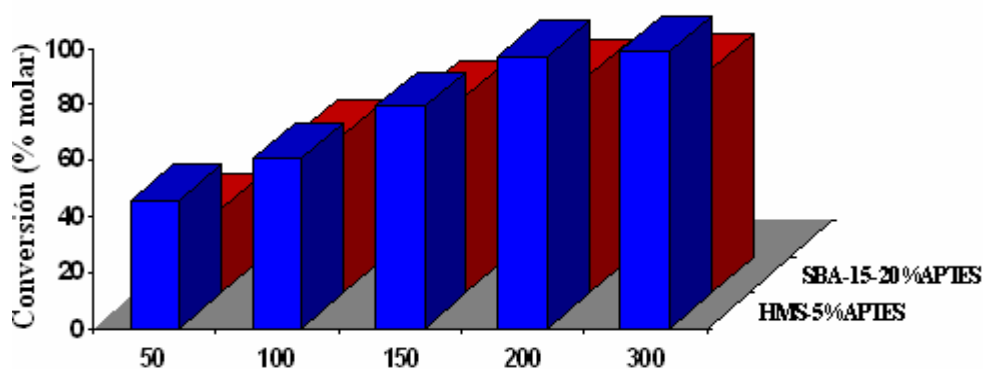
SBA-15-30%APTES



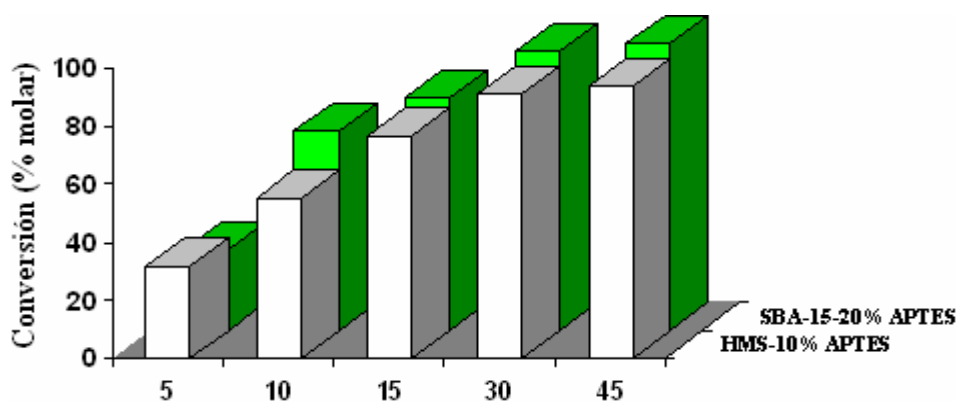
Catalytic Activity



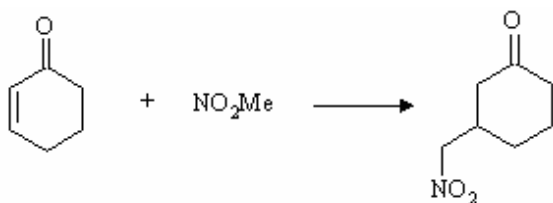
Knoevenagel reaction



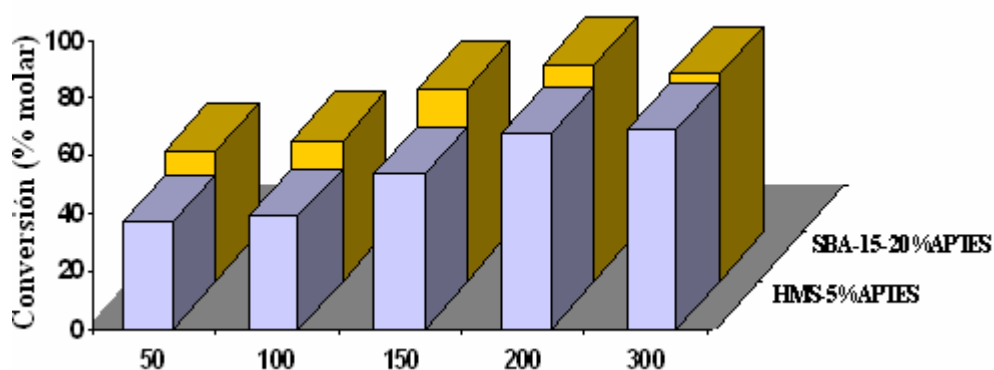
Effect of the microwave power (50 to 300 W, X axis) in the activity of HMS-5%APTES (front lines, blue) and SBA-15-20%APTES (back, red) in the microwave-assisted Knoevenagel condensation. Reaction conditions: 10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 15 min, 0.1 g catalyst.



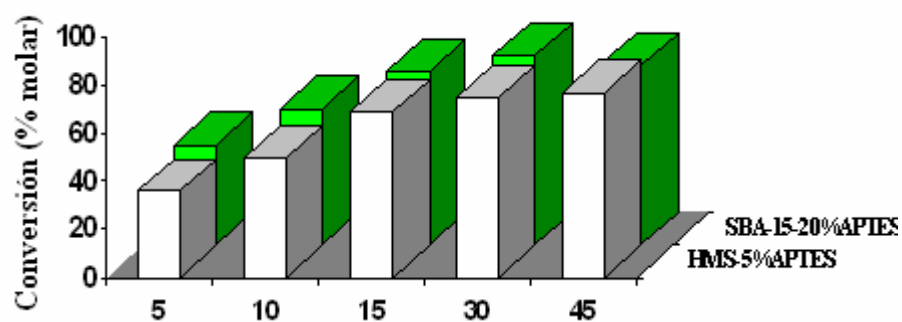
Effect of time of irradiation (5 to 45 min, X axis) in the activity of catalysts HMS-10%APTES (front, white) and SBA-15-20%APTES (back, green) en la condensación de Knoevenagel asistida por microondas. in the microwave-assisted Knoevenagel condensation. Reaction conditions: 10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W, 0.1 g catalyst.



Michael reaction of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane



Effect of the microwave power (from 50 to 300 W, X axis) in the activity of HMS-5%APTES (front, light purple) y SBA-15-20%APTES (back, yellow) in the microwave-assisted Michael addition of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane. Reaction conditions: 10 mmol 2-ciclohexen-1-one, 35 mmol nitromethane, 15 min, 0,2 g catalyst.



Effect of the time of reaction (from 5 to 45 min, X axis) in the activity of HMS-5%APTES (front, white) y SBA-15-20%APTES (back, green) in the microwave-assisted Michael addition of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane. Reaction conditions: 10 mmol 2-ciclohexen-1-one, 35 mmol nitromethane, 300 W, 0,2 g catalyst.

A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials

Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Daniel Carmona, Francisco Balas, Jesus Santamaria, and Rafael Luque

The challenges for materials science and catalysis in the 21st century are the development of readily available, cheaper, and efficient materials as alternatives to traditional catalysts.[1] The combination of nanoparticles (NPs) and nanoporous supports for the preparation of highly dispersed supported nanoparticles is one such example, which has been successfully demonstrated to open up novel methods to exceptional nanomaterials with a wide range of applications, including medicine, sensors, and catalysis [1b, 2-5]. Recent research efforts have been directed to the preparation of cheap, widely available, and relatively non-toxic nanoparticles (e.g., iron oxides) in particular [1, 2, 6, 7]. The stabilisation of these NPs on high-surfacearea supports improves both dispersion and particle growth phenomena and, therefore, their activities in heterogeneously catalysed processes [1b, 8]. Several methodologies have been attempted to achieve the deposition of transition metal NPs onto nanoporous supports [1b, 2, 8]. Some of the most appealing and recently developed alternatives include microwave irradiation (MWI) [9], laser ablation (LA) [9b, 10], and ultrasound (US) [11], for which the type and stability of NPs can be tuned to design well-dispersed, small-size nanomaterials for enhanced catalytic applications [2, 6].

Mechanochemical protocols, including mechanical milling and alloying, have also been developed for the preparation of a range of nanomaterials [12]. These methodologies were found to efficiently allow the synthesis of nanostructures in the as-milled powder because of the process of welding, particle deformation, and fracture generated by repeated ball-powder collisions. These collisions can also generate high temperatures, which can reach several thousand degrees Celsius, on a microscale on the surfaces involved [13]. The combination of both features under air

(multiple-collision-induced high temperatures) is optimal to render fine nanoparticles/nanopowders of various materials, including a wide range of metallic (alloys [14], metal [12, 15], and metal oxide [12, 16]) and inorganic [carbonate and sulphide (e.g., CdS) [12]] nanoparticles. Chemical reactions have been reported to sometimes occur at the interfaces of nanometer-sized particles under continuous change during the milling process. However, proof and/or the nature of these mechanochemical processes remain largely unexplained and unsupported by critical data and/or proposed mechanisms [12].

In continuation of our research efforts devoted to developing highly active supported nanoparticles on porous materials, we report here the design of a novel dry milling-assisted strategy devised to grant access to supported transition metal oxide nanoparticles (e.g., Fe, Co, Pd) on porous materials through mechanochemistry. Iron oxide NPs were initially targeted because of their excellent catalytic properties in a range of catalytic processes, including oxidation [17] and alkylationtype processes [18], as well as various processes dealing with environmental remediation [19]. To the best of our knowledge, this is the first report of a facile and efficient one-step mechanochemical approach to the synthesis of highly active and welldispersed nanoparticles supported on mesoporous aluminosilicates (e.g., Al-SBA-15, with a ratio of Si/Al=15) with low loadings. The catalytic activity of the synthesised materials is investigated in the microwave-assisted oxidation of benzyl alcohol and the alkylation of toluene using benzyl alcohols as test reactions. Activities are also compared to those of similar materials prepared in our group under microwave irradiation [17].

The proposed dry milling approach successfully rendered orange/reddish coloured materials. Table 1 summarises textural and surface properties of the various materials synthesised in this work. Various parameters were investigated in the synthesis of the nanomaterials, namely the milling speed (350 and 650 rpm) and different treatments conditions [water, formic acid (FA), and hydrogen peroxide (HP) washing under microwave irradiation], to further demonstrate that mechanochemical deposition of iron oxide NPs occurred on the Al-SBA-15 materials.

Table 1. Textural properties of iron oxide NPs supported on mesoporous materials prepared in a planetary ball mill.

Catalyst	Surface area [m ² g ⁻¹]	Pore Size [nm]	V _{BJH} ^[a] [mL g ⁻¹]	Fe loading ^[b] [wt %]
Al-SBA-15	757	7.1	0.43	–
350Fe/Al-SBA-15	560	6.5	0.41	0.68
350Fe/Al-SBA-15-W	613	7.1	0.36	0.04
350Fe/Al-SBA-15-HP	597	6.9	0.33	0.08
350Fe/Al-SBA-15-FA	604	6.7	0.38	0.29
650Fe/Al-SBA-15	423	6.9	0.29	0.65
650Fe/Al-SBA-15-W	417	7.0	0.31	0.18
650Fe/Al-SBA-15-HP	445	7.0	0.32	0.06

[a] Determined by using the Barrett–Joyner–Halenda method. [b] Determined by using EDX.

XRD patterns of low-load iron materials did not show any distinctive peaks to ascertain the iron species present in the samples (see the Supporting Information, Figure S1). Furthermore, the hexagonal mesoporous SBA-15-type structure was well preserved under the investigated milling conditions, exhibiting a typical hexagonally ordered mesoporous structure [20]. However, a high-load iron material (3 wt% theoretical iron loading) synthesised similarly exhibited a series of distinctive diffraction lines that could be correlated with the hematite (Fe₂O₃) diffraction pattern (see the Supporting Information, Figure S1), which was in good agreement with previous work [17, 18]. No other lines corresponding to other iron species were observed in the XRD experiments, except for formic acid-treated materials, for which reduced species (mainly FeO, with traces of Fe₃O₄) were present.

The most distinctive features of the materials prepared by ball milling were the highly preserved structures and textural properties (XRD patterns, high surface areas, pore sizes, and volumes) of samples milled at 350 rpm as compared to an incipient deterioration found for materials milled at 650 rpm. These observations are also evident

in the TEM micrographs in Figure 1, which depict some amorphous silica domains present in the ball-milled materials.

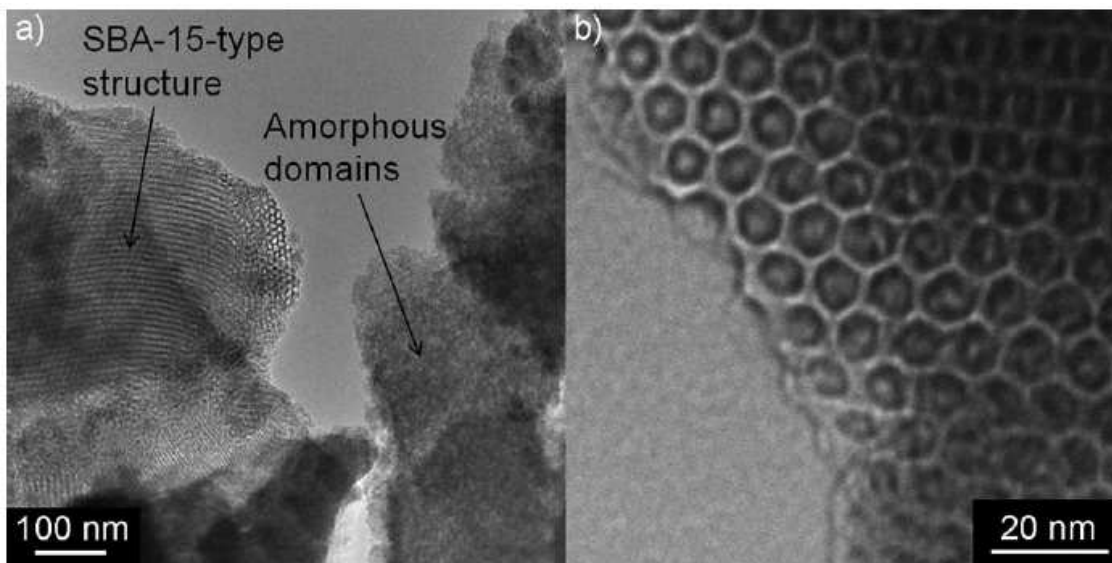


Figure 1. TEM micrographs of 350Fe/Al-SBA-15-HP. The images clearly depict a) an amorphous silica domain (right hand side) as compared to b) a hexagonal SBA-15-type structure.

In addition, the typical mesoporous honeycomb-like framework of Al-SBA-15 was clearly present in all materials, as shown in Figures 1 and 2 (350Fe/Al-SBA-15 and 650Fe/Al-SBA-15-FA). Highly dispersed and homogeneously distributed iron oxide NPs with a size of approximately 3 nm could be observed in ball-milled materials (Figure S2) as compared to typical 5-10 nm iron oxide NPs obtained in previous studies [6, 10, 18]. Some of these iron species seemed to stem from the metal precursor, which did not react during the synthesis. Specimens submitted to water treatment (denoted as -W) had the mesoporous structure of Al-SBA-15, but iron oxide nanoparticles were found to be almost removed from the surface after the treatment, which was in good agreement with a reduction in the iron content measured by applying scanning transmission electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDX) analysis. Washing the materials with an oxidising reagent, such as H_2O_2 (materials denoted as -HP) also reduced the iron content. Interestingly, if the washing was performed in a reducing environment by using formic acid (denoted as -FA), the amount of iron was found to be larger compared to other washing procedures. Results of the STEM-EDX analysis are shown in Table 1. As an example, Figure S4 in the Supporting Information shows the STEM-EDX analysis of sample 650Fe/Al-SBA-15-W.

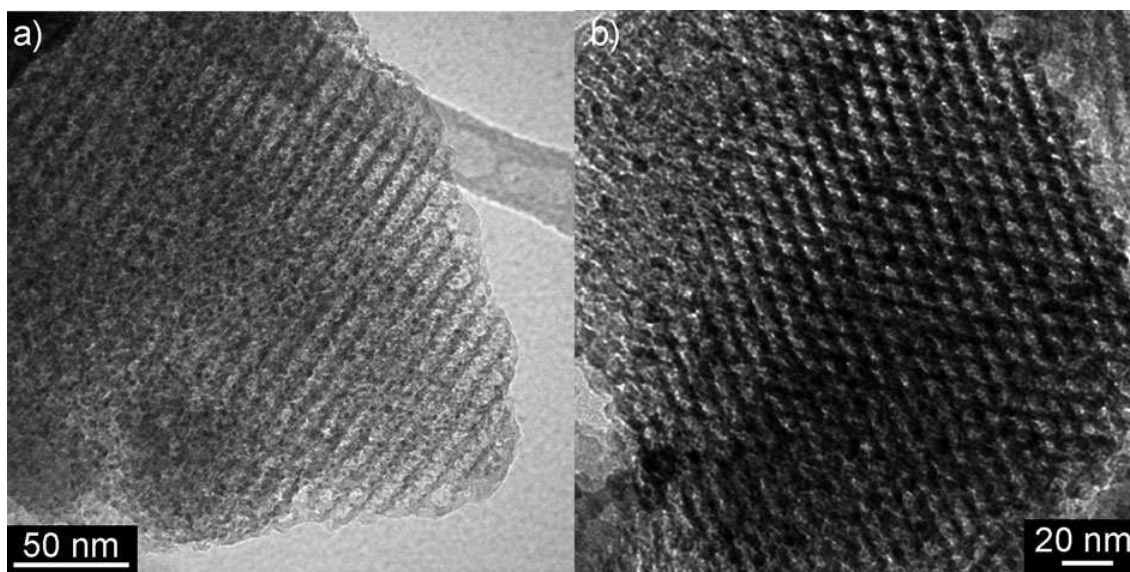
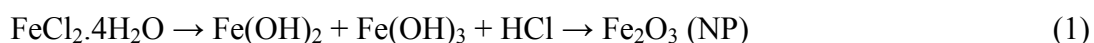


Figure 2. TEM micrographs of a) 350Fe/Al-SBA-15 and b) 650Fe/Al-SBA-15-FA.

The deposition of iron oxide nanoparticles on Al-SBA-15 is believed to be attributable to a mechanochemical process occurring upon grinding. A plausible mechanism involves an activation of the surface of the silica material (which undergoes dehydroxylation) by the milling process [21], giving rise to water molecules in the reaction media. In the presence of water, the iron precursor FeCl_2 could be hydrolysed to iron hydroxides [mainly $\text{Fe}(\text{OH})_3$ because of the presence of air in the process], which are subsequently decomposed into tiny quantities of iron oxide NPs (because of the high temperatures achieved exclusively at localized spots during ball milling). Upon calcination, the iron hydroxide intermediates also turn into iron oxide NPs, which account for the majority of the observed NPs in the final materials. HCl is also obtained as byproduct in the decomposition reaction. Equation (1) presents the proposed mechanochemical reaction for the generation of iron oxide NPs on the surface of Al-SBA-15:



The proposed mechanochemical reaction for the deposition of iron oxide nanoparticles on Al-SBA-15 could be confirmed by using diffuse reflectance infrared Fourier transform analysis (DRIFT) of the materials before and after ball milling (Figure 3, Figure S5).

Silanols on the surface of silica-type materials are activated through sonication and/or grinding [21]. Milling of Al-SBA-15 in the presence of an iron precursor induced interesting structural changes on the final material, as depicted in Figure 3 (Al-SBA-15 support, iron material, and a differential spectrum of these two). Despite the structural changes observed in the $\tilde{\nu} = 1300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ region (see differential spectrum), we focused on three main spectral regions, those at $\tilde{\nu} = 3740\text{ cm}^{-1}$ (strong isolated silanol groups) [22], the broad hydroxyl group contribution at $\tilde{\nu} = 3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, and the band at $\tilde{\nu} = 1640\text{ cm}^{-1}$ (indicative of the presence of the bending mode of water) [23].

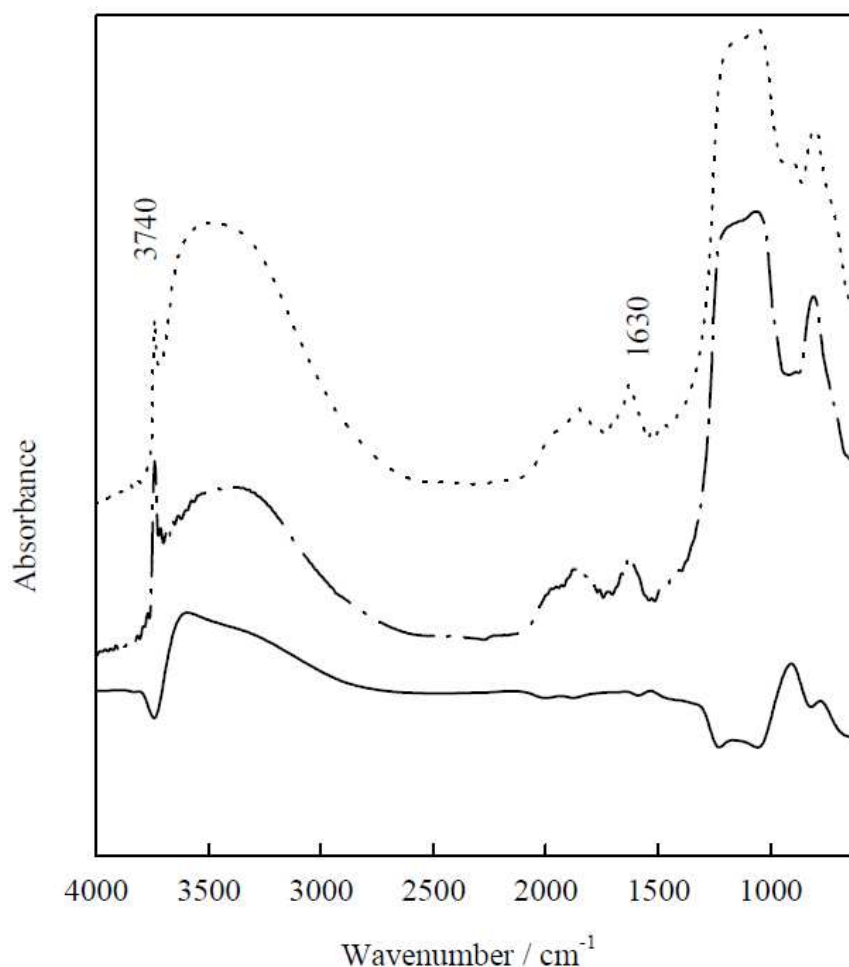


Figure 3. DRIFT spectra of Al-SBA-15 support (---) as compared to ballmilled as-synthesised untreated 350Fe/Al-SBA-15 (— · —, Fe/Al-SBA-BM). The differential spectrum (—, Al-SBA-15-350Fe/Al-SBA-15) is also shown.

A significant decrease in the intensity in the isolated silanol species can be clearly seen in the Fe/Al-SBA-15 material (dotted line, see also negative peak in the differential spectrum), accompanied by an unexpected increase in the broad hydroxyl band

(differential spectrum, broad band in the $\tilde{\nu} = 3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ range), which is related to the contribution in the $\tilde{\nu} = 3530\text{-}3480\text{ cm}^{-1}$ region (hydrogen-bonded silanol groups, see differential spectrum) [24]. Interestingly, the bands at $\tilde{\nu} = 1640\text{ cm}^{-1}$ are almost identical in both materials (differential spectrum shows no difference upon subtraction). The presence of hydroxide species was also confirmed by using XRD in the case of related mechanochemical materials, in which hydroxide and even oxyhydroxy intermediate species (from incomplete calcination of their respective hydroxides) could be clearly inferred from the diffraction lines of the XRD pattern (Figure S9).

These evidences strongly support the proposed dehydroxylation occurring in the materials (i.e., loss of isolated silanols), which would give rise to water molecules that could hydrolyse the iron precursor and generate iron hydroxides adsorbed on the Al-SBA-15 materials. The presence of these hydroxide species correlates well with the observed increase in intensity of the broad OH band in the milled samples [24] and supports the proposed mechanism, in which hydroxide species are formed prior to the metal oxide nanoparticles. The low loadings obtained in the treated materials (washed with water, formic acid, and hydrogen peroxide) also confirm the presence of supported hydroxide intermediates, which may be washed-out upon conditioning because of their solubility in aqueous solutions. In addition, it is also confirmed that HCl is released during the hydrolysis of the iron precursor, as signs of some acid corrosion are found on steel balls (as opposed to stainless-steel balls) utilised for this purpose in a milling test. The proposed mechanism of hydrolysis of the precursor because of water molecules from the dehydroxylation of the support (rather than from the hydrated $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) is confirmed through the generation of similar supported iron oxide NPs from anhydrous FeCl_3 (Figure S6).

Interestingly, the selection of the support was also found to be critical for the formation of iron oxide nanoparticles on the materials. The use of commercial carbonaceous materials (e.g., a microporous activated carbon such as DARCO) and other supports lacking surface OH groups rendered materials with an almost negligible content of iron oxide NPs upon washing and calcination, regardless of the treatment of the material. Compared to these, starch and chitosan as supports provided interesting iron oxide NP loadings in the final materials despite their non-porous nature, which was in good agreement with results reported by our group [25]. These evidences further support

the proposed mechanochemical deposition of metal oxide nanoparticles and point to the critical role of the hydroxyl-rich support in the process.

The activities of the supported iron oxide NPs were subsequently investigated in two test processes (oxidation of benzyl alcohol and alkylation of toluene with benzyl alcohol under microwave irradiation) and compared with conventionally synthesised materials using a traditional impregnation methodology and some materials prepared by our group through microwave-assisted deposition [17, 18]. Despite the extremely low iron loading, ball-milled nanomaterials unexpectedly exhibited conversion values comparable with those of microwave-prepared, supported iron oxide NPs and impregnated materials, with a remarkably superior turnover frequency (TOF) values (Table 2).

Table 2. Activities and selectivities to benzaldehyde (SBenzald.) of iron NPs supported on mesoporous materials in the microwave-assisted oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. ^[a]					
Catalyst	Fe loading [wt %]	Time of reaction [min]	Conversion [mol %]	S _{Benzald.} [mol %]	TOF [h ⁻¹]
blank	-	60	< 20	> 99	-
Al-SBA-15	-	60	25	> 99	-
350Fe/Al-SBA-15	0.68	3	48	95	3000
350Fe/Al-SBA-15-W	0.04	3	46	95	> 48000
350Fe/Al-SBA-15-HP	0.08	3	49	91	> 25000
350Fe/Al-SBA-15-FA	0.29	3	28	> 99	4300
650Fe/Al-SBA-15	0.65	3	40	96	2640
650Fe/Al-SBA-15-W	0.18	3	46	88	> 10000
650Fe/Al-SBA-15-HP	0.06	3	52	90	> 34000
650Fe/Al-SBA-15-FA	0.24	3	27	> 99	> 5000
MW-Fe/Al-SBA-15	0.63	3	51	89	3200
IMP-Fe/Al-SBA-15	0.78	3	42	95	1380
[a] Reaction conditions: 2 mmol benzyl alcohol, 0.3 mL H ₂ O ₂ (50% v/v), 2 mL acetonitrile, 0.05 g catalyst, microwave irradiation, 300 W. [b] Catalyst prepared by using a convential impregnation method.					

The alkylation of toluene with benzyl alcohol was another test reaction for the synthesised supported iron oxide nanoparticles. This process was reported to be promoted by the presence of Brønsted acid sites [22a]. A comparison between different materials has been included in Figure 4. Long reaction times are generally required under conventional heating conditions (6-12 h) as compared to the 3-5 min required to achieve almost quantitative conversion of the starting material under microwave irradiation. This test reaction demonstrated activities for ball-milled, supported iron oxide NPs with a loading of <0.1% comparable to higher loaded impregnated and/or microwave-prepared materials (Figure 4).

We believe that the nature of the mechanochemical activation (as a surface process) may lead to highly dispersed and accessible iron oxide NPs on the edges of the support (Figure S2) and thus account for the unusual activity obtained, particularly for W and HP materials (Table 2, Figure 4), despite their extremely low iron loadings. Water and H₂O₂ treatments seem to stabilise the highly active iron within the materials, whereas direct calcination and FA treatment (reduction) is detrimental for the high activity of the materials, particularly in relation to oxidation reactions (mainly associated with a decrease of Fe₂O₃ active species). For alkylation reactions, low quantities of iron are proven to be sufficient to remarkably change the acid-site distribution in the materials (Figure S7).

In conclusion, we have reported, for the first time, a simple and efficient mechanochemical protocol for the deposition of extremely low loaded and highly active and selective iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates. The drymilling protocol was successfully extended to the preparation of related, catalytically active metal oxide NPs, including Co₃O₄ (see the Supporting Information, Figure S8), NiO and Ni (see the Supporting Information, Figure S9), and noble metal oxides (e.g., PdO). Investigations into promising applications in redox chemistries are currently being explored in our laboratories.

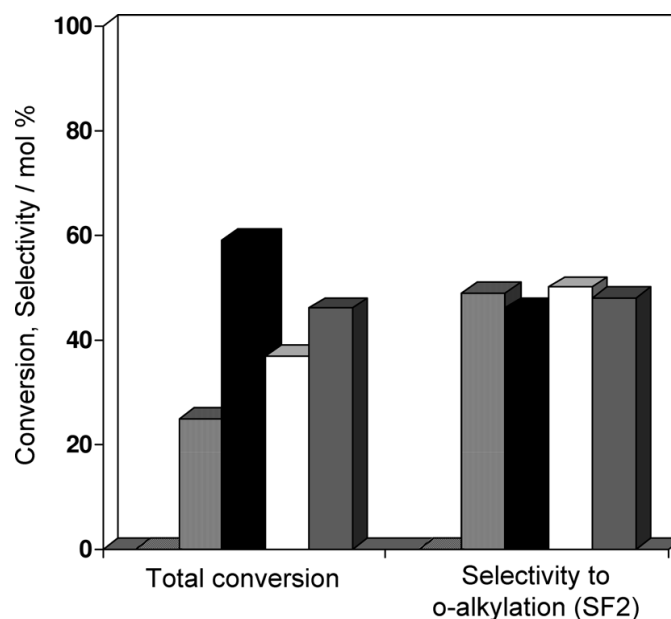


Figure 4. Comparison of the activity and selectivity of iron oxide NPs [iron on purely siliceous SBA-15 (Fe/Si-SBA-15, diagonally striped bars), Al-SBA-15 (perpendicularly striped bars), Al-SBA-15 prepared by using a microwave (MW-Fe/Al-SBA-15; 0.63% iron; black bars), IMP-Fe/Al-SBA-15 (0.78% Fe; white bars), and 350Fe/Al-SBA-15-HP(0.08% Fe; grey bars)] in the microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl alcohol. Reaction conditions: toluene (2 mL), benzyl alcohol (0.2 mL), catalyst (0.025 g), 300 W, 3 min, 110-120°C (maximum temperature reached).

III.2.1. Experimental Section

III.2.1.1. Materials Preparation

In a typical synthesis of ball-milled materials, the mesoporous aluminosilicate support (Al-SBA-15, 0.2 g), together with an appropriate amount of the iron precursor ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) to reach a theoretical 1 wt% iron loading, was ground by using a Retsch PM-100 planetary ball mill with a 125 mL reaction chamber and 10 mm stainless steel balls. Milling was conducted at different speeds, namely 350 and 650 rpm, for 10 min. From these as-synthesised materials (350Fe/Al-SBA-BM or 650Fe/Al-SBA-BM; BM=ball milled), 0.075 g were weighed and submitted to various treatments to both ensure the complete removal of precursor remnants in the final materials and to investigate the effect of treatment conditions on the final NP content and, therefore, on the activity of the materials.

III.2.1.2. Treatment conditions for the as-synthesised materials

- 1) As-synthesised 350Fe/Al-SBA-BM or 650Fe/Al-SBA-BM were directly calcined at 400 °C under air for 4 h (350Fe/Al-SBA-15 or 650Fe/Al-SBA-15).
- 2) As-synthesised 350Fe/Al-SBA-BM or 650Fe/Al-SBA-BM were soaked with 2 mL water and subsequently microwaved for 5+5 min in a domestic LG MS 19296/00 (maximum power 800 W).
The final material was thoroughly washed with 50 mL water, and then calcined at 400 °C under air for 4 h (350Fe/Al-SBA-15-W or 650Fe/Al-SBA-15-W materials).
- 3) Oxidative treatment: Similar to Treatment 2, but materials were in this case soaked with 2 mL H₂O₂, microwaved (5+5 min), thoroughly washed with 50 mL water and calcined at 400 °C for 4 h (350Fe/Al-SBA-15-HP or 650Fe/Al-SBA-15-HP materials).
- 4) Reductive treatment: The same as Treatments 2 and 3, but formic acid was used as treatment for the materials (350Fe/Al-SBA-15-FA or 650Fe/Al-SBA-15-FA materials).

III.2.1.3. Catalytic activity

Microwave-assisted oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde: In a typical reaction, benzyl alcohol (2 mmol), acetonitrile (2 mL), H₂O₂ (50% v/v, 3 mL), and the catalyst (0.05 g) were microwaved in a CEM-Discover microwave reactor at 300 W for 3-5 min. Samples were then withdrawn from the reaction mixture and analysed by using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) in an Agilent 6890N fitted with an HP-5 capillary column (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm) and a flame ionisation detector (FID). Microwave experiments were conducted in a closed vessel (pressure controlled) under continuous stirring. In general, the microwave method was temperature controlled, for which the samples were irradiated with the required power output (settings at maximum power, 300 W) to achieve the desired temperature, which was measured by using an infra-red probe. Products were also identified by comparison with pure samples. Estimations of the turnover frequency (TOF) values were based on the approximation that all iron in low-load materials (those below 0.1 wt% iron) equally contributed to the catalytic activity of the systems. TOF of the higher-load catalysts (>0.6 wt%) were calculated in a similar fashion for comparative purposes.

Microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl alcohol: Toluene (2 mL), benzyl alcohol (0.2 mL), and the catalyst (0.025 g) were added to a Pyrex vial and microwaved in a CEM-Discover microwave reactor at 300 W for 3 min (maximum temperature reached: 110–120 °C). Samples were then analysed by using GC–MS using a microwave closed-vessel protocol identical to that of the oxidation reaction.

Acknowledgements

R.L. would like to thank the Ministerio de Ciencia e Innovacion for the concession of a Ramon y Cajal contract (RYC-2009-04199). The authors gratefully acknowledge funding from projects CTQ2010-18126 (MICINN), P09-FQM-4781, and P10-FQM-6711 (Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía). The authors would also like to thank Dr. Vitaliy Budarin from the Green Chemistry Centre of Excellence at the University of York for his useful comments and fruitful discussion during the development of this work.

Keywords: ball milling · iron · microwave chemistry · nanoparticles · supported catalyst

References

- [1] a) G. A. Ozin, A. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A chemical Approach to Nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2009**;
b) R. J. White, R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 481.
- [2] *Nanoparticles and Catalysis* (Ed: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- [3] D. Cai, J. M. Mataraza, Z. H. Qin, Z. Huang, J. Huang, T. C. Chiles, D. Carnahan, K. Kempa, Z. Ren, *Nat. Methods* **2005**, 2, 449.
- [4] X. Hu, S. Dong, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1279.
- [5] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 8062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7852.
- [6] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J. M. Basset, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3036-3075.

- [7] Z. Liu, B. Han, in Handbook of Green Chemistry (Ed: P. T. Anastas), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2010**, 4, 369.
- [8] R. Luque, Supported Metal Nanoparticles in Catalysis, in Progress in Heterogeneous Catalysis (Ed: D. L. Marmaduke), Nova Publishers, San Diego, USA, **2008**, pp. 73-110.
- [9] a) G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall, J. Phys. Chem. B **2005**, 109, 17350; b) G. Glaspell, H. M. A. Hassan, A. Elzatahry, V. Abdalsayed, M. S. El-Shall, Isotopics Topics Catal. **2008**, 47, 22.
- [10] S. Besner, A. V. Kabashin, F. M. Winnik, M. Meunier, Appl. Phys. A **2008**, 93, 955.
- [11] A. Gedanken, Ultrason. Sonochem. **2004**, 11, 47.
- [12] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, J. Mater. Sci. **2004**, 39, 5143.
- [13] a) C. C. Koch, Nanostructured Mater. **1993**, 2, 109-129; b) C. C. Koch, Ann. Rev. Mater. Sci. **1989**, 19, 121.
- [14] J. Ding, Y. Shi, L. F. Chen, C. R. Deng, S. H. Fuh, Y. Li, J. Magn. Magn. Mater. **2002**, 247, 249, and references therein.
- [15] J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, R. Street, J. Mater. Sci. **1999**, 34, 5293, and references therein.
- [16] F. Rubio-Marcos, V. Calvino-Casilda, M. A. Banares, J. F. Fernandez, J. Catal. **2010**, 275, 288.
- [17] A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, K. Yoshida, P. L. Gai, A. A. Romero, Chem. Commun. **2010**, 46, 7825.
- [18] C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, P. L. Gai, R. Luque, Green Chem. **2010**, 12, 1281.
- [19] K. M. Cross, Y. Lu, T. Zheng, J. Zhan, G. McPherson, V. John, in Nanotechnology Applications for Clean Water (Eds: N. Savage, M. Diallo, J. Duncan), William Andrew, Norwich, USA, **2009**, 347-364.
- [20] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 6024.
- [21] a) T. Tuval, A. Gedanken, Nanotechnology **2007**, 18, 255601/1 -255601/7; b) L. T. Zhuravlev, Colloid Surf. A **2000**, 173, 1.
- [22] a) P. Kalita, N. M. Gupta, R. Kumar, J. Catal. **2007**, 245, 338; b) L. H. Little, Infrared Spectra of Adsorbed Species, Academic Press, London, UK, **1966**.

- [23] A. A. Romero, M. D. Alba, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5294.
- [24] J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2694.
- [25] C. González-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem* **2008**, 1, 746.

III.2.2. Supporting Information

A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials

Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Daniel Carmona, Francisco Balas, Jesús Santamaria, and Rafael Luque*

cssc_201100265_sm_miscellaneous_information.pdf

Supporting Information should be included here (for submission only; for publication, please provide Supporting Information as a separate PDF file).

CHARACTERISATION

Materials were characterised by means of several techniques including Nitrogen physisorption, X-Ray Diffraction (XRD), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Diffuse Reflectance Infrared FT-IR (DRIFTS).

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2010 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. The samples were outgassed for 2 h at 100 °C under vacuum ($p < 10^{-2}$ Pa) and subsequently analyzed. The linear part of the BET equation (relative pressure between 0.05 and 0.22) was used for the determination of the specific surface area. The pore size distribution was calculated from the adsorption branch of the N₂ physisorption isotherms and the Barret-Joyner- Halenda (BJH) formula. The cumulative mesopore volume V_{BJH} was obtained from the PSD curve.

XRD patterns were collected on a Siemens D-5000 diffractometer (40 kV, 30 mA) equipped with a Ni filter and a graphite monochromator, using Cu K α radiation ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Scans were performed on the 0.5 to 80° range (0.5 to 6° for low angle measurements and 10 to 80° for wide angle, respectively) at a step time of 0,5 to 1° min⁻¹.

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

DRIFT spectra were recorded on an ABB BOMEM MB 3000 Instrument equipped with an “environmental chamber” (Spectra Tech, P/N, 0030-100) placed in the diffuse reflectance attachment. The resolution was 16 cm^{-1} and 256 scans were averaged to obtain spectra in the $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ range. Samples were measured against KBr as reference. The differential spectrum was recorded using Al-SBA-15 support as reference. Prior to all measurements, samples were dried at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ during 48 h, then diluted with KBr to 10 wt%, placed in the environmental chamber and subsequently evacuated at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 h before collecting the spectra.

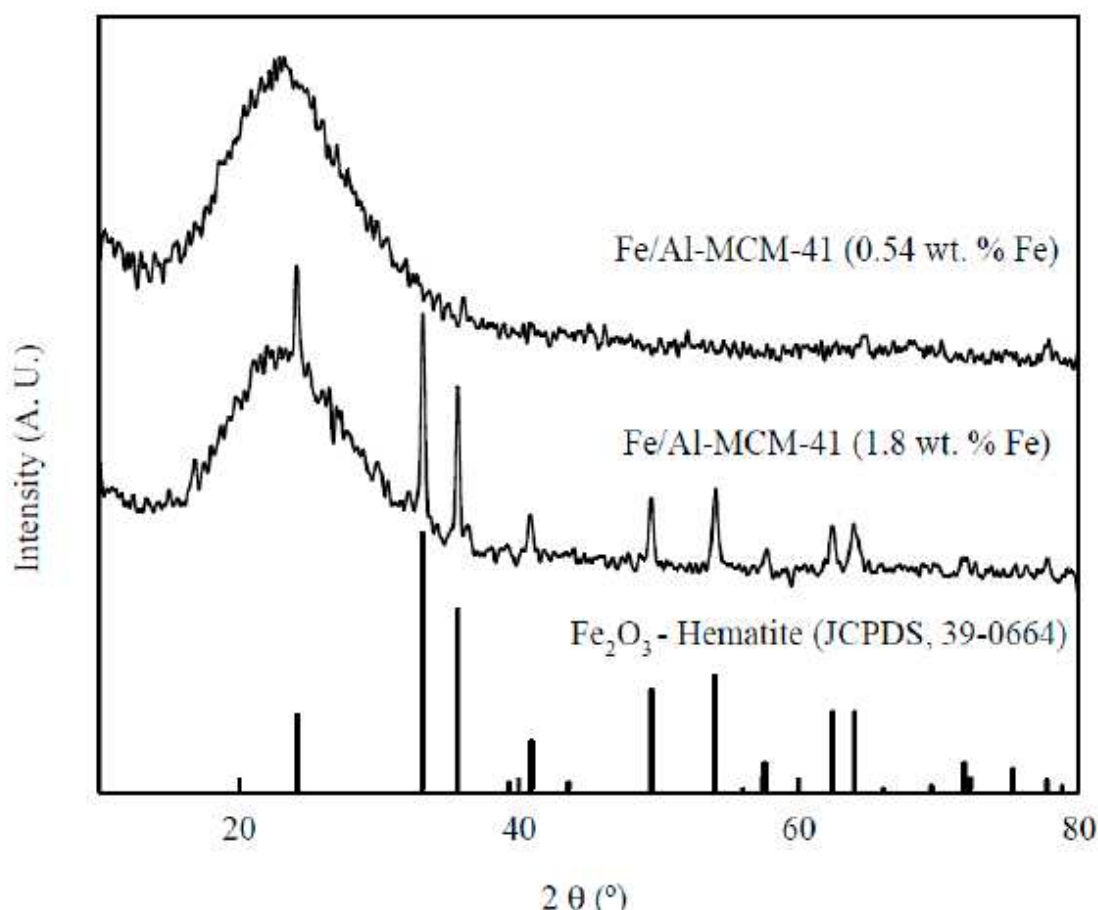


Figure S1. XRD patterns of Fe/Al-SBA-15 materials with different iron loadings and their comparison with the distinctive diffraction lines of hematite (Fe_2O_3 , bottom).

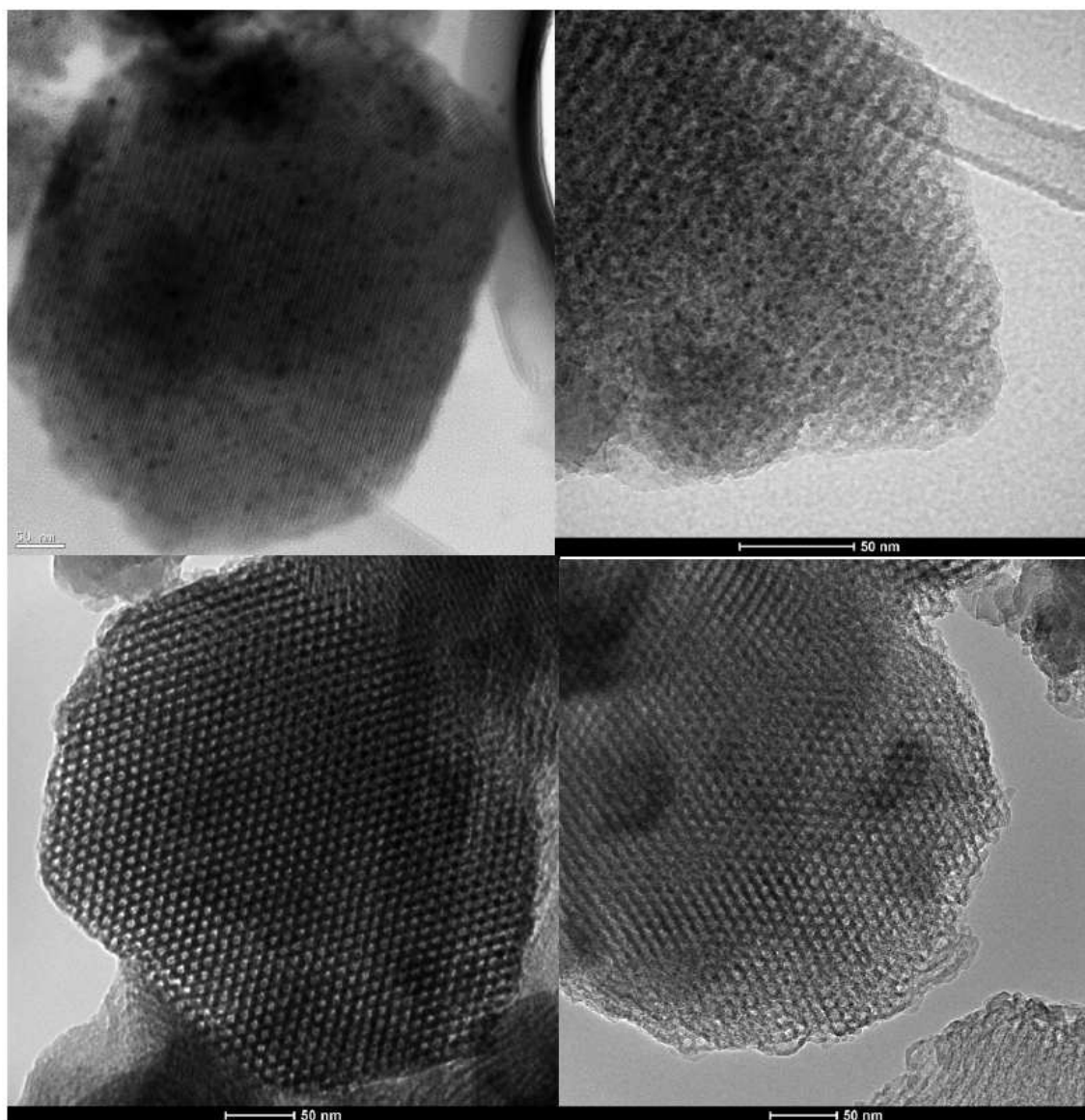


Figure S2. TEM micrographs of 650Fe/Al-SBA-15 (top left image), 350Fe/Al-SBA-15 (top right image), 350Fe/Al-SBA-15-HP (bottom left image) and 650Fe/Al-SBA-15-W (bottom right image). Iron oxide nanoparticles can be clearly seen in all presented materials.

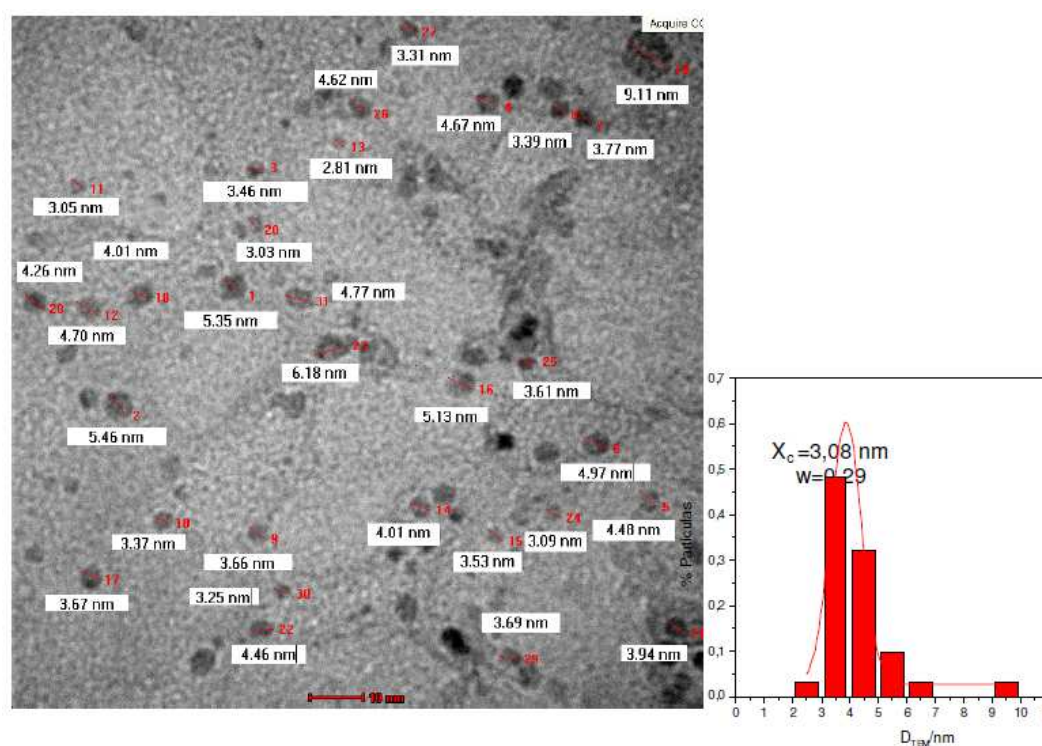


Figure S3. Nanoparticle distribution and size for a typical ball-milled Fe/Al-SBA-15 material (650Fe/Al-SBA-15-W).

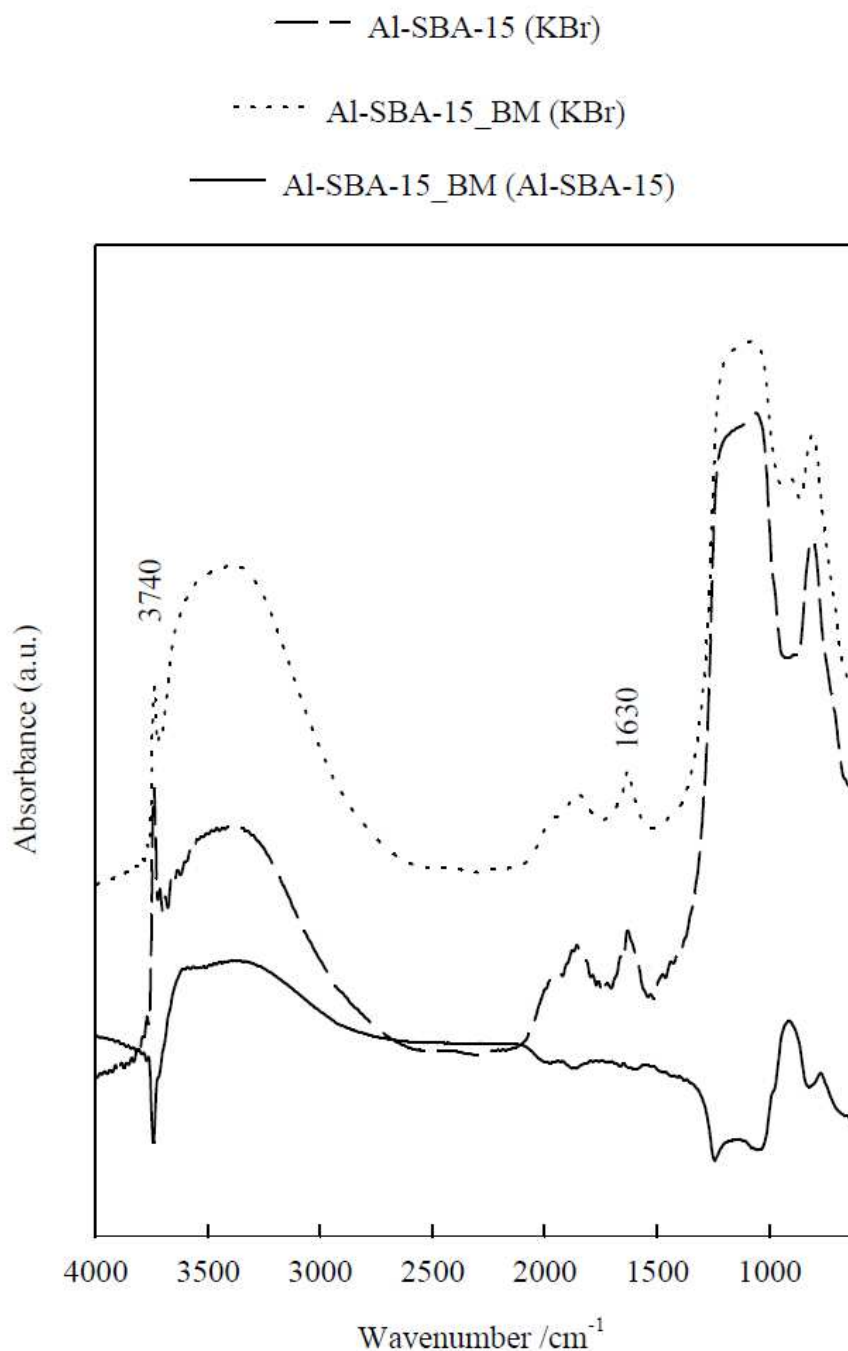


Figure S4. DRIFT spectra of Al-SBA-15 support (dashed line; Al-SBA-15 referenced against KBr) as compared to ball-milled treated Al-SBA-15 (dotted line, Al-SBA-15-BM referenced against KBr). The differential spectrum (Al-SBA-15-BM - Al-SBA-15) has also been represented as solid line at the bottom of the Figure, showing the clearly distinctive differences between the OH groups ($3740\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) as well as those taking place in the $1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ range due to structural changes in the material.

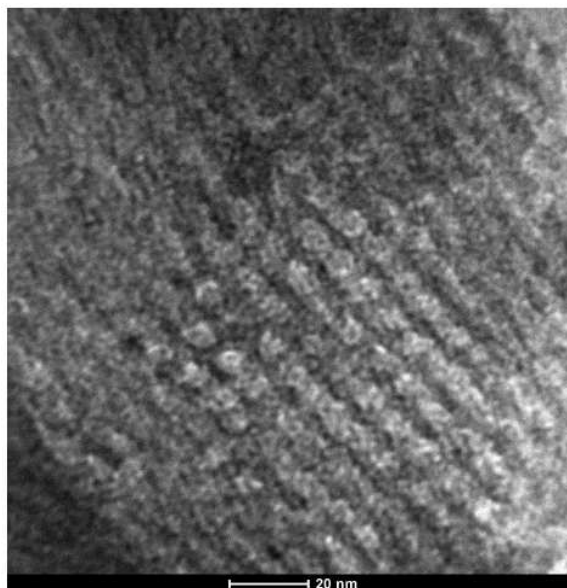


Figure S5. TEM micrographs of 350Fe/Al-SBA-15 prepared from anhydrous FeCl₃ as precursor. Some iron oxide nanoparticles can be seen in this material.

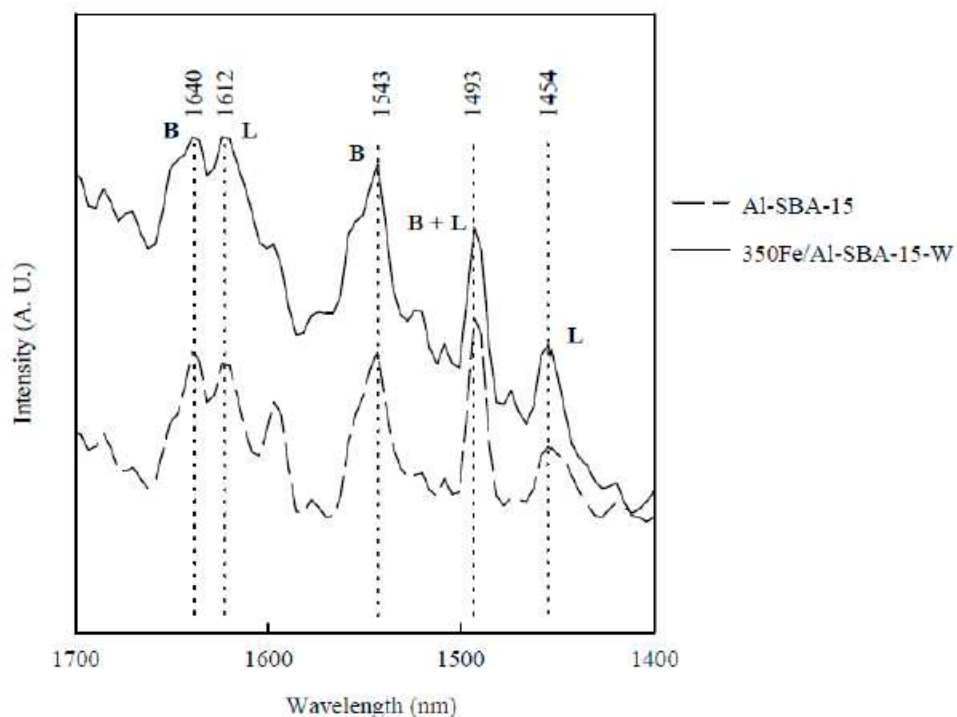


Figure S6. DRIFTs of Py adsorption on Al-SBA-15 (dashed line, bottom spectrum) and 350Fe/Al-SBA-15-W (solid line, top spectrum). An increase in Brønsted (B) and particularly Lewis (L) acidity in peaks at 1543 and 1454 cm⁻¹, respectively, can be clearly spotted in the DRIFTs spectra even at a remarkably low Fe loading for this particular material (0.04 wt%).

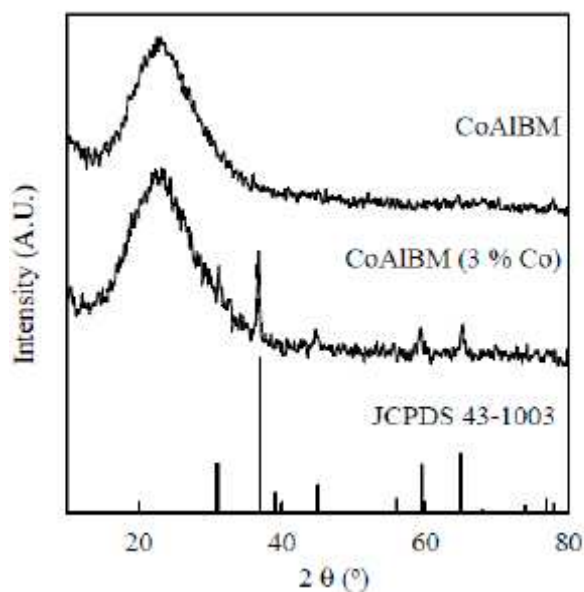


Figure S7. XRD patterns of Co₃O₄ supported nanoparticles on Al-SBA-15 at different loadings prepared using our novel dry milling approach in a planetary ball mill (0.5 wt% Co, CoAIBM; 3 wt% Co, CoAIBM (3% Co)). Bottom diffraction lines correspond to a pure Co₃O₄ phase (JCPDS 43-1003 card) added as comparison.

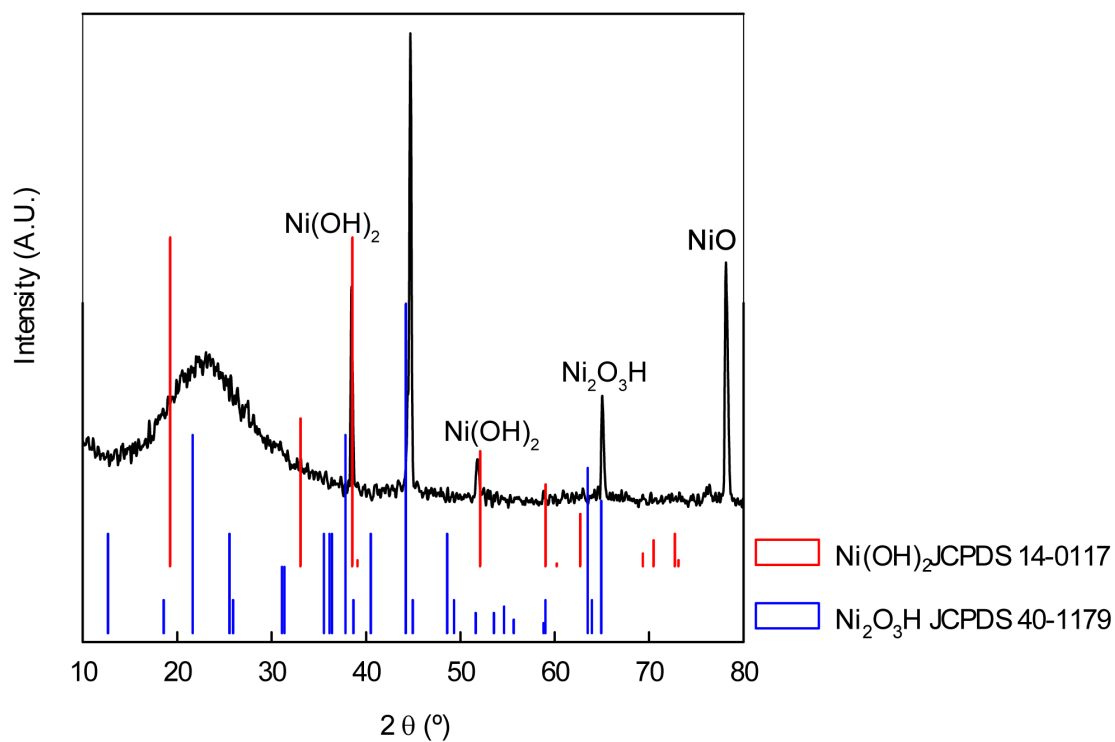


Figure S8. XRD patterns of Ni supported nanoparticles on Al-SBA-15 prepared using our novel dry milling approach in a planetary ball mill (2 wt% Ni). Diffraction lines of JCPDS files strongly suggest the existence of Ni(OH)₂ and Ni oxyhydroxy species (as well as NiO and Ni) which correlate well with our proposed mechanochemical mechanism.

High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates

Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan Manuel Campelo, Rafael Luque, Antonio Angel Romero, Juan Carlos Serrano-Ruiz

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeiA3, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, E-14014 Córdoba, Spain

Article history:

Received 25 July 2011

Received in revised form 11 January 2012

Accepted 8 February 2012

Available online 14 March 2012

Keywords: Supported nanoparticles, Iron oxide nanoparticles, Ball milling, Mechanochemistry, Alkylations.

Abstract

Low-load iron oxide nanoparticles on Al-SBA-15 prepared using a novel dry milling approach exhibited excellent activities in the microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl chloride (Lewis acids promoted reaction) and benzyl alcohol (Brønsted acids promoted reaction) as compared to the parent Al-SBA-15 and similar iron oxide nanoparticles supported on Al-MCM-41 materials. Materials prepared using the milling protocol possessed remarkably low iron loadings (<0.1 wt%) but featured highly accessible sites and small nanoparticle sizes that seemed to be related to the observed differences in activities in the systems.

III.3.1. Introduction

Supported nanoparticles on porous materials have attracted a great deal of attention in past years due to their interesting properties compared to bulk metals [1]. These include high surface areas and specificities which make them particularly suitable for various applications including sensors [2], biomedicine [3] and catalysis [1, 4]. In terms of catalytic applications, transition metal and metal oxide nanoparticles have been reported to be highly active and selective in a number of processes including redox [5-7] and C-C and C-heteroatom couplings [8, 9]. In particular, supported iron oxide nanoparticles have been the subject of most research endeavours from our group over the past years [8-12].

The most promising feature of such nanoentities is the bifunctional oxidative and acidic nature which in turn can be fine tuned to design highly active materials for both oxidation (e.g. alcohols, alkenes) [10] and acid-catalysed processes (e.g. alkylations) [11], as well as potentially in tandem acid/redox catalysed processes such as isomerisation-cyclisation/oxidation reactions. Apart from conventional impregnation/deposition protocols, several methodologies have been reported to prepare the aforementioned supported transition metal nanoparticles including co-precipitation [13], microwave irradiation [1, 4, 14], ultrasounds [15] and others [16].

We recently devised a novel dry milling approach to achieve the desired iron oxide nanoparticle decoration on the surface of mesoporous aluminosilicates [17]. This methodology involves simultaneous milling of the metal precursor (e.g. FeCl_2) and the mesoporous support (e.g. aluminosilicate), both in the solid phase, using a planetary ball mill. By means of this methodology, metal precursors undergo hydrolysis generating the corresponding hydroxides, which upon calcination subsequently form highly dispersed iron oxide nanoparticles on the surface of the support [17]. Despite their minimum Fe content (<0.2 wt% Fe), these materials were found to be highly active in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. Preliminary results were also obtained in the microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl chloride [17]. Comparatively, the aluminosilicate support was poorly active in both processes.

Following these preliminary results, herein we report a detailed study of the activity of ball-milled prepared supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates (Al-doped SBA-15 and MCM-41 with Si/Al ratio of 20 prepared as reported elsewhere [10]) in acid catalysed processes such as the alkylation of toluene with both benzyl chloride (Lewis acid-promoted) and benzyl alcohol (Bronsted acid-catalysed) under microwave irradiation and conventional heating conditions. These reactions generally require the utilisation of highly acidic materials as catalysts [18]. The catalytic properties of the ball-milled prepared materials in the aforementioned reactions were compared to those of similar materials prepared by microwave methods.

III.3.2. Experimental

III.3.2.1. Ball-milled assisted preparation of iron oxide nanoparticles

In a typical synthesis of ball-milled materials, 0.2 g Al-SBA-15 support was grinded with the adequate amount of iron precursor ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) to reach a theoretical 0.5 wt% iron 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 resulting materials (Fe/Al-SBA) were then subjected to two different conditioning methodologies to ensure the removal of all unreacted precursor species: (i) soaking with 2 mL water followed by a microwave treatment for 5 + 5 min in a domestic LG MS 19296/00 (maximum power 800 W). The final material (denoted hereafter as Fe/Al-SBA-W) was eventually thoroughly washed with 50 mL water and then calcined at 400 °C under air for 4 h. (ii) Soaking with 2 mL H_2O_2 , microwaved (5 + 5 min at the same conditions as with H_2O_2), thoroughly washed with 50 mL water and calcined at 400 °C for 4 h (Fe/Al-SBA-HP). Fe content of the catalysts was estimated by EDX. We note that Al-MCM-41 was not selected as support in ball-milling experiments due to its reduced stability under the ball milling preparation conditions as compared to Al-SBA-15. Consequently, an alternative microwavebased route was used to prepare the Fe/Al-MCM-41 as described below.

III.3.2.2. Microwave synthesized materials

These materials were prepared following a methodology previously reported [10, 19]. Briefly, the aluminosilicate support (Al-MCM-41, 0.2 g) and the desired quantity of iron precursor ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) to achieve a 1 wt% loading dissolved in a acetone/ethanol mixture (1:1, v:v) were placed on a pyrex vial and microwaved at two different power settings (150 and 300 W) for 15 min in a CEM-DISCOVER microwave reactor in closed-vessel (pressure controlled) and power controlled method (maximum temperature reached 100-120 °C). The resulting coloured materials was then filtered off, thoroughly washed with acetone, ethanol and water, dried overnight at 100 °C and calcined at 400 °C prior to its utilisation in the investigated reaction. The two materials prepared were denoted as Fe/Al-MCM-MW-150 (150 W power) and Fe/Al-MCM-MW-300 (300 W power).

III.3.2.3. Material characterisation

Pyridine (PY) and 2,6-dimethylpyridine (DMPY) titration experiments were conducted at 200 °C via gas phase adsorption of the basic probe molecules utilising a pulse chromatographic titration methodology [20, 21]. Briefly, probe molecules (typically 1-2 μL) were injected in very small amounts (to approach conditions of gas-chromatography linearity) into a gas chromatograph through a microreactor in which the solid acid catalyst was previously placed. Basic compounds are adsorbed until complete saturation from where the peaks of the probe molecules in the gas phase are detected in the GC. The quantity of probe molecule adsorbed by the solid acid catalyst can subsequently be easily quantified. In order to distinguish between Lewis and Brønsted acidity, the assumption that all DMPY selectively titrates Brønsted sites (methyl groups hinder coordination of nitrogen atoms with Lewis acid sites) while PY titrates both Brønsted and Lewis acidity in the materials was made. Thus, the difference between the amounts of PY (total acidity) and DMPY (Brønsted acidity) adsorbed should correspond to Lewis acidity in the materials.

Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared (DRIFT) spectra of adsorbed PY were carried out in an ABB IR-ATR instrument equipped with an environmental chamber. PY was adsorbed at room temperature for a certain period of time (typically

1 h) to ensure a complete saturation of the acid sites in the catalyst and then spectra were recorded at different temperatures according to the previously reported methodology [20]. With this purpose, the different types of acid sites in the materials (Brønsted and Lewis) could be measured and quantified.

Iron content in the materials was quantified by TEM-EDX and AAS or ICP/MS as previously reported [10, 17], showing consistent results between materials and samples.

III.3.2.4. Catalytic activity

III.3.2.4.1. Conventional heating

In a typical experiment, 10 mL of toluene and 1 mL of benzyl alcohol or benzyl chloride were pre-heated at 110 °C in a round bottomed flask for a few minutes and then 0.1 g of catalyst was added to the reaction mixture, which was further stirred at 110 °C for 10-12 h until reaction completion. The filtrate was analysed by GC and GC/MS Agilent 6890N fitted with a capillary column HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) and a flame ionisation detector (FID). The identity of the products was confirmed by GC-MS and ¹H and ¹³C NMR. The blank reaction showed the thermal effects in the reaction were negligible (less than 5% conversion was obtained after 24 h). Response factors of the reaction products were determined with respect to the substrates from GC analysis using standard compounds in calibration mixtures of specified compositions.

III.3.2.5. Microwave-assisted reactions

In a typical reaction, 2 mL toluene, 0.2 mL benzyl alcohol or benzyl chloride and 0.025 g catalyst were added to a pyrex vial and microwaved in a pressure-controlled CEM-Discover microwave reactor for 3 min at 300 W (110-120 °C, maximum temperature reached) under continuous stirring. Samples were then withdrawn from the reaction mixture and analysed in a similar way to that reported above. The microwave method was generally temperature controlled (by an infra-red probe) where the samples were irradiated with the required power output (settings at maximum power, 300 W) to achieve the desired temperature.

III.3.3. Results and discussion

As indicated in Section 2, the acid properties of the materials were measured using a pulse adsorption chromatographic mode using pyridine (PY) and 2,6-dimethyl pyridine (DMPY) as probe molecules [20]. A recent report by Anderson et al. discloses that DMPY has the ability to titrate some Lewis acid sites (mainly those on edges and imperfections originated by a low temperature calcination-200 °C) in silica-alumina systems [22]. However, the nature and synthetic protocol of the current systems is likely to minimise the presence of such claimed defects thus maximising DMPY adsorption on Brönsted sites and validating our protocol.

Results included in Table 1 show, in general, the remarkable differences in acidity of the synthesized materials (as compared to the parent aluminosilicate support) upon iron incorporation, mostly in terms of Lewis acidity (2-4 times the Lewis acidity of the support). Interestingly, Brönsted acidity also increased in some cases as compared to the parent support, especially for microwave materials in which a larger Fe content was present (ca. 0.5 wt%). Nevertheless, the observed increase in both Brönsted and Lewis acidity for extremely low loaded materials (e.g. Fe/Al-SBA-W containing only a 0.04 wt% Fe) is a remarkable feature of the proposed synthetic methodology which points to a synergetic effect Fe/Al in the materials, similar to that observed in previously reported oxidation reactions [10]. Ball milling and/or microwave irradiation of the aluminosilicate support did not originate any structural or acidity changes in the materials so that the Fe/Al synergetic effect in the materials (due to the deposition of the iron oxide nanoparticles) is believed to be the main reason for the enhanced acidity.

DRIFTS spectra of selected materials (microwave vs ball milled samples) are depicted in Fig. 1. An increase in Brönsted (B) and particularly Lewis (L) acidity in the characteristic peaks at 1543 and 1454 cm^{-1} , respectively, can be clearly spotted in the DRIFTS spectra even at remarkably low Fe loadings (0.04 wt%, Fe/Al-SBAW). These results were in general in good agreement with those obtained in the PY titration experiments (Table 1). Remarkably, materials possessed noticeable acidities (both Brönsted and Lewis) even at temperatures as high as 200-300 °C (Fig. 1, bottom, spectra d) for which the presence of these sites is still marginally distinguishable from

the background noise. This enhanced acidity is highly valuable for acid catalysed processes such as the alkylation of toluene.

Table 1

Surface acid properties measured via adsorption of PY and DMPY (200 °C) of supported iron oxide nanoparticles on various aluminosilicates.

Catalyst	Fe loading (wt%)	PY ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	DMPY ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Lewis acidity ^a ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Al-MCM-41	-	135	88	47
Fe/Al-MCM-MW-150	0.60	352	169	183
Fe/Al-MCM-MW-300	0.63	269	165	104
Al-SBA-15	-	80	36	44
Fe/Al-SBA-W	0.04	162	37	125
Fe/Al-SBA-HP	0.08	101	52	49

^a Lewis acidity obtained as the difference between DMPY and Py data.

Importantly, acidity measurements from both methodologies (PY DRIFTS and most importantly PY and DMPY pulse chromatography titration data) were generally in good agreement between them, supporting the validity of our assumption on DMPY adsorbing selectively on Brønsted acid sites.

Aromatic alkylation processes are among the most versatile and widely investigated processes which can grant access to a wide range of compounds as important intermediates, fragrances, agrochemicals and pharmaceuticals [23,24]. In particular, the alkylation of toluene with benzyl chloride or benzyl alcohol has been reported to be promoted by Lewis and Brønsted acid sites, respectively [18]. In this way, this test reaction is a promising approach to distinguish between Brønsted and Lewis sites in the materials.

Initially, the activity of the synthesized supported iron oxide nanoparticles in the alkylation of toluene with benzyl alcohol was screened under conventional heating. In general, all materials possessed comparatively improved activities compared to the parent support, with complete conversions obtained after 2-3 h of reaction (data not

shown) regardless of the method of preparation (ball milling or microwaves). The comparison of activity with time of reaction for the particular case of microwave prepared materials has been included in Fig. 2.

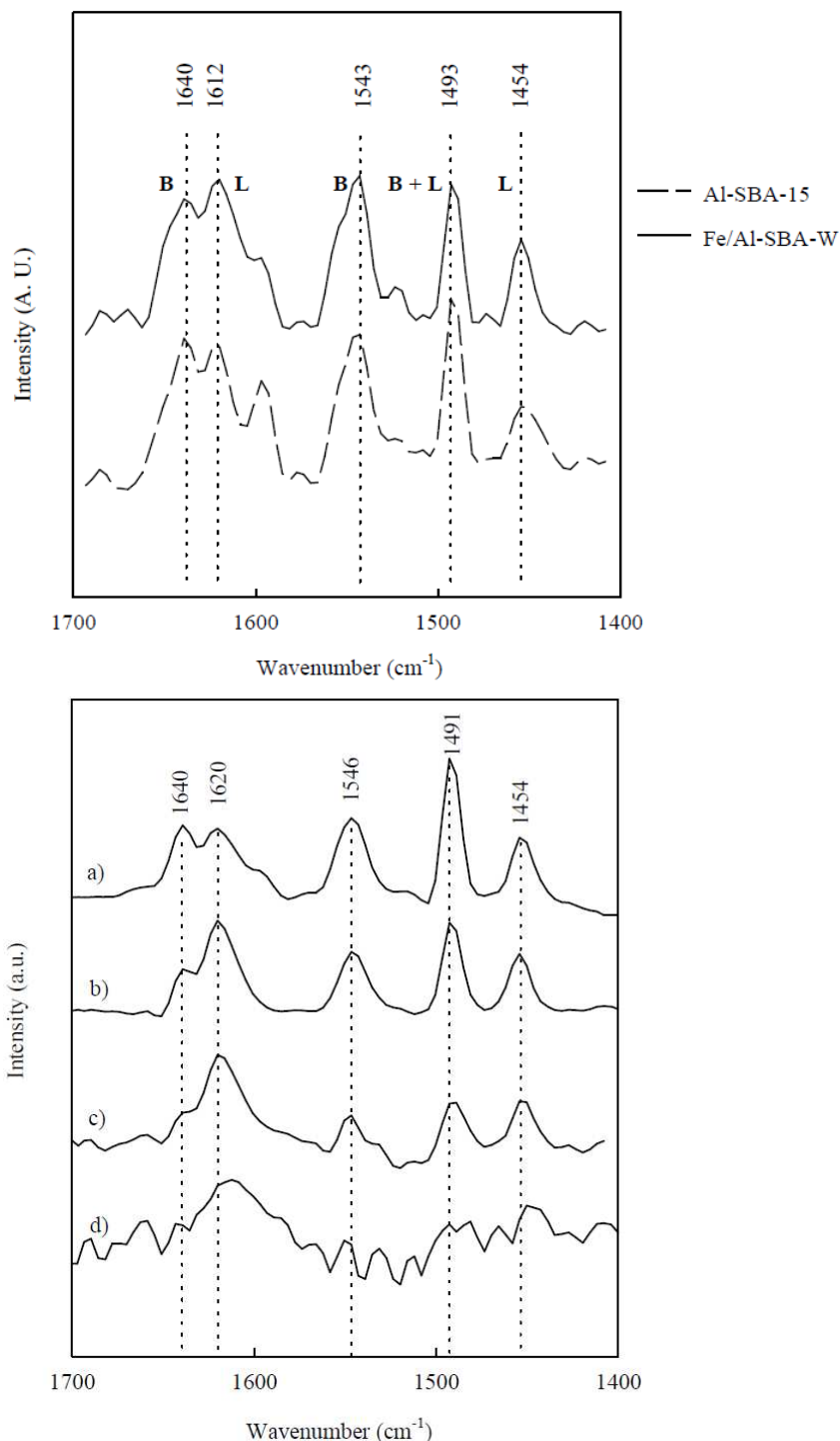


Fig. 1. DRIFTs of (top figure) PY adsorption on Al-SBA-15 (dashed line, bottom spectrum) and Fe/Al-SBA-W (solid line, top spectrum) and (bottom figure) Fe/Al-MCM-MW-300 material at different temperatures: (a) 100 °C; (b) 150 °C; (c) 200 °C; (d) 300 °C.

However, the striking differences in terms of activity were observed for microwave-assisted experiments. Microwaves have been reported as a highly useful tool to speed up rates of reactions in heterogeneously catalysed processes as well as often improving selectivities to the target products [25]. Reactions run under microwave irradiation are summarised in Table 2.

Table 2

Activity of Fe/Al-SBA-15 materials in terms of total conversion of starting material (X_T , mol%) and selectivity to 1-benzyl-2-methylbenzene (S_{F2} , mol%) in the alkylation of toluene with benzyl chloride and benzyl alcohol under microwave irradiation.

Catalyst	Benzyl chloride		Benzyl alcohol	
	X_T	S_{F2}^a	X_T	S_{F2}^a
Blank	- ^b	-	-	-
Al-MCM-41	-	-	27	49
Fe/Al-MCM-MW-150	81	53	62	46
Fe/Al-MCM-MW-300	60	52	65	50
Al-SBA-15	<10	50	<20	52
Fe/Al-SBA-15-W	>99	52	47	50
Fe/Al-SBA-15-HP	85	45	52	47

Reaction conditions: 2 mL toluene, 0.2 mL alkylating agent, 0.025 g catalyst, microwave irradiation, 300 W, 110-120 °C, 3 min reaction.

^a The remaining selectivity to 100 corresponds to the formation of 1-benzyl-4-methylbenzene.

^b No reaction.

In general, both ball-milling and microwave prepared materials provided remarkably superior activities to those of their respective supports in both the alkylation of toluene with benzyl chloride (Lewis promoted) and benzyl alcohol (Brønsted promoted). Nevertheless, ball-milled materials exhibited an unusual activity under microwave irradiation conditions despite their extremely low Fe loadings (<0.1 wt% Fe). Thus, an almost quantitative conversion of starting material was obtained for Fe/Al-SBA-W in the alkylation of toluene with benzyl chloride after 3 min reaction, as compared to a moderate 45% observed using benzyl alcohol as the alkylating agent (Table 2). These results are in good agreement with those previously reported in our

group with similar ball-milled Fe/Al-SBA materials in the microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl alcohol (50% conversion to alkylation product) [17]. Remarkably, as shown in Table 2, activities obtained for ball-milling materials for both alkylation reactions were at least comparable to those obtained for materials prepared under microwave irradiation, despite their significantly lower Fe content (0.5 wt% vs 0.04 wt%). Also, when compared with materials prepared by conventional impregnation techniques with ten times higher iron content, ball-milled Fe/Al-SBA materials showed higher activities in the alkylation of benzene with benzyl alcohol [17]. Ballmilled materials also showed superior activities compared with other SBA-15 based materials such as AlGa-SBA-15. The Ga-doped mesoporous materials showed low activities after 3 h (conversion <10%) in the conventional heating alkylation of benzene with benzyl chloride [27]. Reused Zr-SBA15 materials showed, however, higher activities than their Ga-counterparts (complete conversion after 1 h) at similar conditions [28]. Nevertheless, longer reaction times are generally required under conventional heating conditions (6-12 h) as compared to the 3-5 min required to achieve almost quantitative conversion of the starting material under microwave irradiation over Fe/Al-SBA (Table 2). This represents a great advantage in terms of time and energy consumption that, together with the simplicity of preparation of ball milled materials as compared with other protocols, give this approach a valuable green character.

The activity of microwave-prepared Fe materials generally correlated well with the acid properties of the materials (Table 1), in good agreement with the Lewis and Brønsted acid sites of the materials promoting the alkylation with benzyl chloride and alcohol, respectively. Comparatively, the high activity obtained (especially in the reactions run under microwave irradiation) for ball-milling synthesized materials does not particularly correlate well with their measured relatively low acidity, so there seem to be other important factors influencing the catalytic activity in these materials.

Acidity may in fact influence the activity in the materials but there are two key properties on ball milled materials that make them unique as compared to those obtained under microwave irradiation: the accessibility of the active sites (which has been maximised due to the presence of the iron oxide nanoparticles in the external surface of the supports [10, 17]) and the small nanoparticle sizes (typically 2-3 nm) of the iron oxide supported nanoparticles. These two properties have been already proved

to be crucial in other related chemistries for the transformation of bulky molecules [17, 26]. The presence of uniform and small nanoparticles supported in the aluminosilicates and the previously reported synergy observed between Fe and Al [10] may prevent the loss of metals as well as their sintering, therefore leading to an increase in activity. The small nanoparticle size distribution previously reported in ball-milling materials (2-3 nm) [17] as compared to that obtained for microwave prepared materials (4-6 nm) [10-12] might as well contribute to an uniform performance of the catalyst.

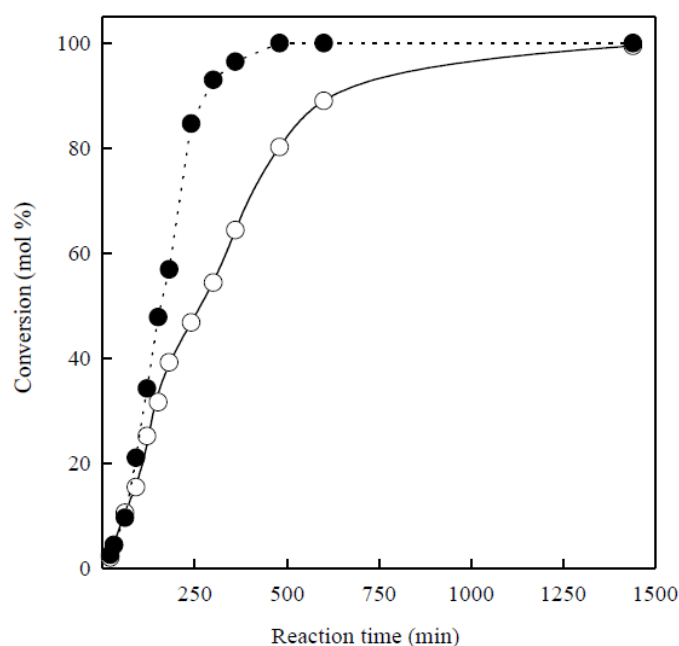


Fig. 2. Activity comparison of Al-MCM-41 (white symbols) and Fe/Al-MCM-41 (black symbols) (conversion vs time of reaction) in the alkylation of toluene with benzyl alcohol under conventional heating. Reaction conditions: 10 mL toluene, 1 mL benzyl alcohol, 0.1 g catalyst, 110 °C.

Furthermore, the presence of such small and homogeneously distributed nanoparticles on the external surface of the supports (being the ball-milling approach mainly a surface phenomenon) also improves the accessibility of the reactants to the active sites and may contribute to the observed increase in activity. In any case, the combination of these features turned ball-milling materials into highly active and better performing catalysts as compared to “classical” catalysts prepared by other conventional methods.

III.3.4. Conclusion

The alkylation of toluene with benzyl chloride and alcohol as alkylating agents has been investigated using different iron oxide nanoparticles supported on aluminosilicate materials (Al-MCM-41 and Al-SBA-15) prepared using two novel methodologies, namely microwave-assisted and dry milling deposition. Unexpected activities in the investigated reactions were obtained for low Fe content (<0.1 wt%) ball-milled materials, particularly under microwave irradiation. In spite of their low acidity as compared to other microwave-prepared materials, the presence of small and homogeneously distributed nanoparticles on the external surface of the supports is believed to contribute to the observed unexpected activities which were in all cases at least comparable to those of higher Fe content (>0.5 wt%).

Acknowledgments

RL gratefully acknowledges Ministerio de Ciencia e Innovacion, Gobierno de España for the concession of a Ramon y Cajal contract (ref. RYC-2009-04199) and Consejería de Ciencia e Innovacion, Junta de Andalucía for funding under the project P10-FQM-6711. Funding from projects CTQ-2010-18126 (MICINN) and P09-FQM-4781 (Consejería de Ciencia e Innovacion, Junta de Andalucía) are also gratefully acknowledged.

References

- [1] R.J. White, R. Luque, V. Budarin, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 481-494.
- [2] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1578.
- [3] N.T.K. Thanh, L.A.W. Green, *Nano Today* 5 (2010) 213.
- [4] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *ChemSusChem.* 2 (2009) 18-45.
- [5] R. Juarez, S.F. Parker, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Sci.* 1 (2010) 731-738.
- [6] S. Navalon, R. Martin, M. Alvaro, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010)

- 8403-8407.
- [7] D. Mendes, H. Garcia, V.B. Silva, A. Mendes, L.M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 430-439.
- [8] C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.* (2009) 1410-1412.
- [9] V. Budarin, R. Luque, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, R.J. White, *Green Chem.* 10 (2008) 382-387.
- [10] A.M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J.M. Campelo, P.L. Gai, R. Luque, A.A. Romero, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7825-7827.
- [11] C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, R. Luque, P.L. Gai, *Green Chem.* 12 (2009) 1281-1287.
- [12] F. Rajabi, S. Naresian, A. Primo, R. Luque, *Adv. Synth. Catal.* (2011), doi:10.1002/adsc.201100149.
- [13] C. Gonzalez-Arellano, A.M. Balu, D.J. Macquarrie, R. Luque, *Green Chem.* 12 (2010) 1995-2002.
- [14] G. Glaspell, H.M.A. Hassan, A. Elzatahry, V. Abdalsayed, M.S. El-Shall, *Top. Catal.* 47 (2008) 22.
- [15] A. Gedanken, *Ultrasound Sonochem.* 11 (2004) 47-55.
- [16] D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7852-7872.
- [17] A. Pineda, A.M. Balu, J.M. Campelo, A.A. Romero, D. Carmona, F. Balas, J. Santamaria, R. Luque, *ChemSusChem.* (2011), doi:10.1002/cssc.201100265.
- [18] P. Kalita, N.M. Gupta, R. Kumar, *J. Catal.* 245 (2007) 338-345.
- [19] K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P.L. Gai, *Appl. Catal. A* 379 (2010) 38-44.
- [20] R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.* 84 (2005) 11-20.
- [21] E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371-379.
- [22] I.S. Pieta, M. Ishaq, R.P.K. Wells, J.A. Anderson, *Appl. Catal. A* 390 (2010) 127-134.
- [23] K. Wilson, D.J. Adams, G. Rothenberg, J.H. Clark, *J. Mol. Catal. A* 159 (2000) 309-314.
- [24] T.W. Bastock, J.H. Clark, *Speciality Chemicals*, Elsevier, London, 1991.
- [25] C.O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1127-1139.
- [26] R. Luque, unpublished results.

- [27] M.J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A* 349 (2008) 148.
- [28] M.D. Gracia, A.M. Balu, J.M. Campelo, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A* 371 (2009) 85.

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:

1. Se han sintetizado sílices mesoporosas del tipo HMS y SBA-15, así como aluminosilicatos con estructuras MCM-41 y SBA-15, empleando el método sol-gel combinado con un tratamiento hidrotérmico. Así, se han empleado con éxito procedimientos de síntesis directa para la incorporación de metales (por sustitución isomórfica del Si por Al) en la estructura de dichos materiales.

2. Se han funcionalizado los materiales mesoporosos empleando procedimientos post-sintéticos convencionales tales como la impregnación hasta humedad incipiente y el anclaje de moléculas orgánicas (APTES), y otros más novedosos como el método de impregnación asistido por microondas. Asimismo, se ha desarrollado un nuevo

procedimiento mecanoquímico para la síntesis y estabilización de nanopartículas metálicas soportadas sobre los materiales porosos.

3. Los silicatos mesoporosos (HMS y SBA-15) funcionalizados con grupos aminopropilo han mostrado ser catalizadores básicos altamente activos y selectivos en la reacción de Knoevenagel entre la ciclohexanona y el cianoacetato de etilo consiguiéndose elevadas conversiones y selectividades al producto principal de reacción, a tiempos de reacción cortos, empleando condiciones de reacción suaves. Además, estos catalizadores han mostrado elevadas conversiones y una selectividad completa hacia el producto deseado en la reacción de adición de Michael de la 2-ciclohexen-1-ona y el nitrometano.

4. La naturaleza del proceso de activación mecanoquímica (como proceso superficial) conduce a nanopartículas de óxido de hierro altamente dispersas y accesibles sobre la superficie del catalizador, explicando de esta forma la actividad inusualmente alta obtenida para estos materiales a pesar de su bajo contenido en hierro (< 0,1%).

5. El tratamiento con agua o H_2O_2 estabiliza el hierro altamente activo de estos materiales, mientras que la calcinación directa o el tratamiento con ácido fórmico (reducción) provoca una disminución de la actividad catalítica de estos materiales, particularmente en relación a las reacciones de oxidación (asociado a un decrecimiento de las especies Fe_2O_3 en su fase hematites identificadas como activa en los procesos de oxidación).

6. La alquilación del tolueno con cloruro de bencilo y alcohol bencílico como agentes alquilantes se ha llevado a cabo sobre diferentes catalizadores conteniendo nanopartículas de hierro soportadas sobre aluminosilicatos del tipo MCM-41 y SBA-15. El material obtenido por el método mecanoquímico, a pesar de su baja acidez y contenido en hierro (< 0,1%), muestra una actividad catalítica inesperada con respecto al material obtenido por impregnación asistida por microondas y, en cualquier caso, a los obtenidos para materiales con un mayor contenido en hierro (> 0,5%). La presencia de nanopartículas de hierro pequeñas y distribuidas uniformemente sobre la superficie externa del soporte explicaría estos resultados.

7. Por último, cabe destacar la gran versatilidad demostrada por los materiales basados en nanopartículas de hierro soportadas sobre los aluminosilicatos del tipo MCM-41 y SBA-15, con aplicaciones tanto en procesos catalizados por centros redox como por centros ácidos.

V. RESUMEN

V. Resumen

En la presente Memoria de Tesis Doctoral se muestra el gran potencial que los materiales mesoporosos tienen en el campo de la catálisis heterogénea, permitiendo ser funcionalizados por síntesis directa o mediante procedimientos post-síntesis. La funcionalización de los materiales mesoporosos permite el empleo de estos como catalizadores en una gran variedad de reacciones: catalizadas por centros ácidos, por centros básicos y por centros redox, como se demuestra en esta Memoria de Tesis Doctoral.

En primer lugar, en el trabajo "*Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions*", se han desarrollado silicatos mesoporosos funcionalizados con grupos aminopropilo para su aplicación en procesos catalizados por centros básicos, como las reacciones de adición de Michael y la condensación de Knoevenagel. Concretamente, se han sintetizado silicatos mesoporosos hexagonales HMS y SBA-15 con diferente contenido en grupos amino (de

5-30% en peso de grupos NH_2), caracterizados y, posteriormente, se ha investigado su actividad catalítica en la reacción de condensación de Knoevenagel de la ciclohexanona y el cianoacetato de etilo, así como en la reacción de adición de Michael entre la 2-ciclohexen-1-ona y el nitrometano, ambas asistidas por irradiación con microondas. Asimismo, se han optimizado los efectos de la masa de catalizador empleado en el proceso de reacción, así como los diferentes parámetros en el proceso asistido por microondas que incluyen la potencia, la temperatura y el tiempo de irradiación. En ambos procesos catalizados, se han obtenido actividades y selectividades elevadas a los productos deseados de condensación para tiempos cortos de irradiación por microondas. Las mejores actividades en estas reacciones se alcanzaron con los materiales HMS-5% NH_2 y SBA-15-20% NH_2 (mayor contenido en grupos NH_2). Este resultado experimental parece estar relacionado con el deterioro significativo observado en las propiedades texturales de los materiales HMS con contenidos en grupos NH_2 superiores al 10%.

Por otro lado, la preparación de las nanopartículas metálicas soportadas sobre materiales porosos es una técnica ampliamente utilizada para obtener catalizadores altamente activos y selectivos en catálisis heterogénea. Muchos soportes nanoestructurados con porosidad controlada y uniforme han servido para este propósito. De especial importancia, es el caso ampliamente estudiado de los silicatos mesoporosos con estructura hexagonal ordenada del tipo MCM-41 y SBA-15 como soportes de nanopartículas. Las técnicas existentes para llevar a cabo la estabilización de las nanopartículas metálicas son muy variadas, desde los procedimientos convencionales como, por ejemplo, la impregnación/reducción y coprecipitación así como la precipitación/deposición, a otros más novedosos como el uso de sonicación mediante ultrasonidos, la ablación por laser, la irradiación con microondas, etc.

En el trabajo "*A Dry Milling Approach for the synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Material*" se describe por primera vez la formación de nanopartículas de óxido de hierro sobre aluminosilicatos mesoporosos con estructura del tipo SBA-15 utilizando un procedimiento de molienda mecanoquímica. La actividad catalítica de los catalizadores así obtenidos se estudió en la oxidación selectiva del alcohol bencílico a benzaldehído asistida por microondas y se comparó con la actividad

catalítica de catalizadores análogos preparados por otros métodos ya establecidos, como la impregnación hasta humedad incipiente y la irradiación con microondas.

La síntesis de los materiales se lleva a cabo moliendo conjuntamente el soporte y la sal precursora del óxido metálico en un molino planetario de bolas. Los parámetros que se investigaron fueron la velocidad de giro (350 y 650 r.p.m.) y diferentes tratamientos llevados a cabo tras la molienda con distintos disolventes (agua, peróxido de hidrógeno y ácido fórmico) bajo irradiación con microondas.

Estudios de difracción de rayos-X pusieron de manifiesto que la forma alotrópica hematites del Fe_2O_3 es la fase correspondiente de las especies óxido de hierro soportadas en los materiales estudiados, salvo para el caso de los materiales tratados con ácido fórmico donde se encontró una fase de óxido de hierro FeO con trazas de magnetita (Fe_3O_4).

En términos generales, se observa que los materiales molidos a 350 r.p.m. conservan las propiedades estructurales y texturales, mientras que se observa cierto grado de deterioro estructural en los materiales molidos a 650 r.p.m..

El mecanismo de formación de las nanopartículas de óxido de hierro transcurre a través de la formación de especies intermedias de tipo hidróxido, formadas mediante un proceso de hidrólisis de la sal precursora de hierro durante el proceso de molienda. Las moléculas de agua responsables de dichos procesos de hidrólisis provienen de la deshidroxilación de grupos hidroxilo presentes en el soporte o de agua fisisorbida/chemisorbida en el soporte generadas en el proceso de molienda. Este mecanismo ha sido confirmado mediante los datos experimentales obtenidos de la espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) y los datos de difracción de rayos X (DRX).

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se estudió en la oxidación selectiva del alcohol bencílico a benzaldehído asistida por microondas. Los materiales sintetizados por molienda, a pesar de su bajo contenido en hierro, mostraron conversiones similares a los que han sido preparados por irradiación con microondas o

empleando el procedimiento convencional de impregnación, que poseen un mayor contenido en % en peso de Fe (hasta 10 veces superior).

Asimismo, se observó una mayor actividad catalítica para los materiales que, tras el proceso de molienda, habían sido tratados con agua y peróxido de hidrógeno, lo que parece apuntar a que estos tratamientos estabilizan y/o alteran de alguna forma las nanopartículas de óxido de hierro, haciéndolas más activas.

Una de las características más importantes de estas nanopartículas es que permiten diseñar catalizadores con naturaleza bifuncional. La alquilación del tolueno con el alcohol bencílico ha sido la segunda reacción en la que se ha confirmado la actividad catalítica de estos materiales. En el trabajo *“High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates”* se ha puesto de manifiesto la preparación de nanopartículas de óxido de hierro soportado sobre Al-SBA-15, con un bajo contenido en óxido de hierro, utilizando el procedimiento novedoso de molienda mecánica, estudiado anteriormente, ha dado lugar a catalizadores con excelentes actividades catalíticas en la alquilación de tolueno con cloruro de bencilo (catalizado por centros ácidos de Lewis) y con alcohol bencílico (catalizada por centros ácidos de Brønsted) asistidas por irradiación microondas, con respecto al soporte Al-SBA-15 y similar a los materiales de nanopartículas de óxido de hierro sobre Al-MCM-41 sintetizados mediante irradiación con microondas.

La caracterización de las propiedades ácidas superficiales empleando el método cromatográfico de pulsos mostró un incremento de la acidez de Lewis con respecto al soporte de partida tras la incorporación de las nanopartículas de hierro. En cuanto a la acidez de Brønsted se observa un mayor incremento de esta acidez para los materiales con mayor contenido en Fe, es decir, para los materiales que contienen las nanopartículas de óxido de hierro depositadas mediante irradiación con microondas. Estos resultados se pudieron confirmar mediante los DRIFTS de piridina adsorbida sobre los catalizadores objeto de estudio.

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se estudió en la reacción de alquilación del tolueno con alcohol bencílico y con cloruro de bencilo. En todos los

casos, como cabría esperar, se obtiene mayor conversión tras la incorporación de las nanopartículas de Fe_2O_3 con respecto a los respectivos materiales aluminosilicato utilizados como soporte.

A pesar de su bajo contenido en Fe (<0,1 % en peso), los materiales sintetizados por molienda mecanoquímica muestran elevadas conversiones, siendo estas comparables a las que se consiguen con los materiales sintetizados mediante la técnica de irradiación asistida por microondas, que poseen un contenido en Fe en torno al 0,5 % en peso. A pesar de su baja acidez (respecto a los materiales obtenidos mediante la técnica de microondas), esta elevada actividad catalítica del material obtenido por molienda mecánica puede justificarse por la presencia de nanopartículas pequeñas y distribuidas uniformemente sobre la superficie del soporte.

V. Summary.

The proposed Thesis Project highlights the significant potential of mesoporous materials in the field of heterogeneous catalysis, allowing a tuneable direct synthesis or post-synthetic functionalization. Functional synthesized mesoporous materials have been then successfully utilised as catalysts for a wide range of acid-base and redox processes as demonstrated in this work.

Firstly, in the work "*Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions*", mesoporous silicates have been functionalized with aminopropyl groups with the aim to develop highly active materials for base-catalysed processes such as Michael additions and Knoevenagel condensations. Hexagonal mesoporous silicates HMS and SBA-15 functionalized with different amino loadings (5-30 wt.% NH₂) have been synthesised and fully characterised using a range of analytical techniques and their catalytic activities have been subsequently investigated in the Knoevenagel condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate

as well as in the Michael addition between 2-cyclohexen-1-one and nitromethane, both under microwave irradiation. The effect of the amount of catalyst added in the reaction have been evaluated as well as the effect of microwave irradiation parameters including power, temperature and time of irradiation. High activities and selectivities towards main target products were reached in short times of reaction for both catalysed processes. The best catalytic activities were found for low loaded HMS-5%NH₂ and SBA-15-20%NH₂ (higher NH₂ loading). These experimental results can be correlated with the significant deterioration of the textural properties observed for HMS materials with NH₂ loadings larger than 10%.

The preparation of metal nanoparticles supported on porous materials is a widely utilized approach in catalysts synthesis. Several nanostructured supports with controlled and uniform porosity have been used for this purpose. Among them, MCM-41 and SBA-15 materials are typical ordered hexagonally structured silicates that have been extensively studied in recent years as nanoparticle supports. The existing methodologies for the stabilisation of metal nanoparticules on porous materials are varied. These include conventional protocols such as co-precipitation, impregnation and deposition-precipitation as well as a series of novel methodologies recently developed including ultrasounds, laser ablation, microwave irradiation, etc.

The manuscript, "*A Dry Milling Approach for the synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Material*" described a novel mechanochemical methodology for the incorporation of iron oxide nanoparticles on SBA-15 mesoporous aluminosilicates. The catalytic activity of the obtained catalysts was evaluated in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. The catalytic activity of mechanochemically designed materials was compared to that of analogous catalysts prepared by traditionally established methods including incipient wetness impregnation as well as a microwave irradiation protocol developed in our laboratories.

The synthesis of the materials is carried out by grinding together support and metal precursor (both in the solid state) in a planetary ball milling. Parameters evaluated in the synthetic process were milling speed (350 y 650 r.p.m.) and a range of distinct treatments after the milling process with different solvents (e.g. water, hydrogen peroxide and formic acid) under microwave irradiation.

X-ray diffraction proved that iron oxide nanoparticles of the hematite phase were found to be present in the materials in all cases, except for materials treated with formic in which reduced species (FeO with traces of Fe₃O₄) were observed.

Materials grinded at 350 r.p.m. generally preserve their textural and structural properties as compared to those milled at 650 r.p.m. in which an incipient structural deterioration could be observed.

The nanoparticles formation mechanism involved the formation of the respective hydroxides via hydrolysis of the metal precursor under milling conditions followed by generation of the metal oxide nanoparticles upon calcination. This mechanism has been confirmed by diffuse reflectance infrared spectroscopy (DRIFT) and XRD. The catalytic activity of the synthesised materials was studied in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. Despite the low iron loading of ball milled materials, these exhibited similar conversions to those of materials prepared by impregnation with typically higher Fe loadings.

The highest catalytic activity was observed for materials treated with water and hydrogen peroxide after the milling process, which could indicate that these treatments could stabilise and/or modify the iron oxide nanoparticles, making them more active in the investigated oxidations.

One of the most important features of these metal nanoparticles is the possibility to be designed with a bifunctional nature. The catalytic activity of these materials was further confirmed in acid-catalysed processes such as the toluene alkylation with benzyl chloride and benzyl alcohol. In the work *“High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates”*, studies revealed that the mechanochemical preparation of iron oxide nanoparticles supported on Al-SBA-15 with a low iron oxide loading also provided excellent catalysts for the microwave-assisted toluene alkylation with benzyl chloride (catalysed by Lewis sites) and benzyl alcohol (catalysed by Brønsted sites) as compared to those of respective support Al-SBA-15 and similar iron oxide nanoparticles supported on Al-MCM-41 synthesized by microwave-assisted irradiation.

The characterisation of the surface acid properties of the materials by gas-phase adsorption of basic probe molecules utilising a pulse chromatographic titration methodology showed an increase on Lewis acidity upon incorporation of the iron oxide nanoparticles. The increase in Brønsted acidity has been observed in materials with a higher metal loading, namely for iron oxide nanoparticles supported on Al-MCM-41 (synthesized by microwave-assisted irradiation). These results were confirmed by Pyridine-DRIFT adsorption studies of the investigated catalysts.

The catalytic activities of the synthesized materials were evaluated in the toluene alkylation with benzyl alcohol and benzyl chloride. Conversions were higher as expected, in all cases, as compared with their respective aluminosilicate supports.

In spite of their low Fe loading (< 0.1 wt.%), materials synthesized by mechanochemical grinding show high conversions, comparable to those obtained for materials synthesised by microwave irradiation with a Fe loading around 0.5 wt.%. The unexpected high catalytic activity observed in mechanochemically synthesized low loaded materials (despite of their low acidity with respect the materials prepared by microwave irradiation) can be justified by the presence of uniformly distributed, small highly accessible nanoparticles mostly present on the external surface of the support.

VI. INDICIOS DE CALIDAD

Clave	Comunicación
Título:	Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions
Autores	Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Rafael Luque
Nombre de la revista (Año, vol. pág.)	CATALYSIS COMMUNICATIONS (2013, 33, 1)
Editorial:	Elsevier Science SA
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR):	Si Base de datos SCI
Índice de Impacto:	2,91
Categoría:	CHEMISTRY, PHYSICAL
Lugar que ocupa la revista en la categoría:	46 de 134
Cuartil:	Segundo cuartil (Q2)

Clave	Artículo
Título:	A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials
Autores	Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, Antonio A. Romero, Daniel Carmona, Francisco Balas, Jesús Santamaría, Rafael Luque
Nombre de la revista (Año, vol. pág.)	CHEMSUSCHEM (2011, 4, 1561)
Editorial:	WILEY-V C H VERLAG GMBH
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR):	Si Base de datos SCI
Índice de Impacto:	6,83
Caregoría:	CHEMISTRY, MULTIDISCIPLINARY
Lugar que ocupa la revista en la categoría:	15 de 154
Cuartil:	Primer cuartil (Q1)

Clave	Artículo
Título:	High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates
Autores	Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan M. Campelo, Rafael Luque, Antonio A. Romero, Juan C. Serrano-Ruíz
Nombre de la revista (Año, vol. pág.)	CATALYSIS TODAY (2012, 187, 65)
Editorial:	Elsevier Science SA
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR):	Si Base de datos SCI
Índice de Impacto:	2,98
Caregoría:	CHEMISTRY, APPLIED
Lugar que ocupa la revista en la categoría:	11 de 71
Cuartil:	Primer cuartil (Q1)

VII. OTRAS APORTACIONES CIENTÍFICAS

VII. Otras publicaciones

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

A) Capítulos de libro:

1. A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, A. I. Carrillo, N. Linares, J. Garcia-Martinez, E. Serrano, R. Luque, A. A. Romero, V. Srivastava, **Supported Pd Nanoparticles: Methods and Applications**, *Palladium: Compounds, Production and Applications*, Ed. Nova Publishers, 2011.
2. C. Vargas, A. M. Balu, J. M. Campelo, M. D. Gracia, E. Losada, R. Luque, A. Pineda, A. A. Romero, **Microwave-Assisted Catalytic Asymmetric**

Transformations, *Focus on Catalysis Research: New Developments*, Ed. Nova Publishers, 2011.

3. R. Luque, A. M. Balu, J. M. Campelo, M. D. Gracia, E. Losada, A. Pineda, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, **Catalytic applications of mesoporous silica-based materials**, *Catalysis*, 2012, 24, 253-280.

B) Otras publicaciones que no forman parte de la Memoria de Tesis Doctoral.

1. A. M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J. M. Campelo, P. L. Gai, R. Luque, A. A. Romero, **Fe/Al synergy in Fe₂O₃ nanoparticles supported on porous aluminosilicate materials: excelling activities in oxidation reactions** *Chem. Commun.*, 2010, 46, 1-4.
2. R. Luque, A. Pineda, J. C. Colmenares, J. M. Campelo, A. A. Romero, J. C. Serrano-Ruiz, L. F. Cabeza, J. Cot-Gores, **Carbonaceous residues from biomass gasification as catalysts for biodiesel production**, *J. Nat. Gas Chem.*, 2012, 21, 246-250.
3. J. C. Serrano-Ruiz, A. Pineda, A. M. Balu, R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, J. M. Ramos-Fernández, **Catalytic transformations of biomass-derived acids into advanced biofuels**, *Catal. Today*, 2012, 195, 162-168.
4. M. Francavilla, A. Pineda, C. S. K. Lin, M. Franchi, P. Trotta, A. A. Romero, J. M. Campelo, R. Luque **Natural porous agar materials from macroalgae**, *Carbohydr. Polym.*, 2013, 92, 1550-1560.
5. A. Toledano, L. Serrano, A. Pineda, A. M. Balu, R. Luque, J. Labidi, **Fractionation of organosolv lignin from olive tree clippings and its valorisation to simple phenolic compounds**, *ChemSusChem*. 2013, 6, 529-536
6. A. Toledano, L. Serrano, J. Labidi, A. Pineda, A. M. Balu, R. Luque, **Heterogeneously catalysed mild hydrogenolytic depolymerisation of lignin under microwave irradiation using hydrogen-donating solvents**, *ChemCatChem*, 2013, 5, 977-985.
7. A. Toledano, L. Serrano, A. Pineda, A. A. Romero, R. Luque, J. Labidi, **Microwave-assisted depolymerisation of crude lignin via mild hydrogen-free hydrogenolysis: catalyst screening**, *Applied Catalysis B*, 2013, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.015>.

8. F. Rajabi, A. Pineda, S. Naserian, A. M. Balu, R. Luque, A. A. Romero, **Aqueous oxidation of alcohols catalysed by recoverable iron oxide nanoparticles supported on aluminosilicates**, *Green Chem.*, 2013, 15, 1232-1237.
9. A. Yepez, A. Pineda, A. Garcia, A. A. Romero, R. Luque, **Chemical transformations of glucose to added value products using Cu-based catalytic systems**, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, DOI:10.1039/C3CP50707F.
10. R. Luque, M. Ojeda, R. Campos, A. Garcia, C. Lastres, A. Pineda, A. A. Romero, A. Yepez, **Evaluation of biomass-derived stabilising agents for colloidal silver nanoparticles via Nanoparticle Tracking Analysis (NTA)**, *RSC Advances*, 2013, 3, 7119-7123.
11. M. Ojeda, V. Budarin, P. S. Shuttleworth, J. H. Clark, A. Pineda, A. M. Balu, A. A. Romero, R. Luque, **Simple preparation of novel metal-containing mesoporous Starches**, *Materials*, 2013, 6, 1891-1902.
12. A. Pineda, L. Gomez, A. M. Balu, V. Sebastian, M. Ojeda, M. Arruebo, J. Santamaria, R. Luque, **Laser-driven heterogeneous catalyst at room temperature: efficient amide formation catalysed by Au/SiO₂ systems**, *Green Chem.* 2013, DOI:10.1039/C3GC40166A.

C) Comunicaciones a congresos:

1. 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*, 7-8 de Febrero, 2013, Córdoba (España).
2. 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*, 7-8 de Febrero, 2013, Córdoba (España).
3. 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, 7-8 de Febrero, 2013, Córdoba (España).

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*, 7-8 de Febrero, 2013, Córdoba (España).
5. R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, A. Pineda, M. Ojeda, A. Yepez, 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 (Estados Unidos).
6. R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, A. Pineda, M. Ojeda, A. Yepez, C. M. Lastres, A. Franco, **Production of materials, chemicals and biofuels from waste valorisation**, *245th ACS Meeting*, Poster, 7-11 de Abril, 2013, Nueva Orleans (Estados Unidos).
7. A. Pineda, A. Toledano, L. Serrano, J. M. Campelo, A. A. Romero, R. Luque, J. Labidi, **Synthesis and characterisation of supported metal nanoparticles for the microwave assisted depolymerisation of crude lignin**, *CAT4BIO Advances in catalysis for biomass valorization*, Poster, 8-11 de Julio, 2012, Tesalonica (Grecia).
8. R. Luque, A. A. Romero, A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, J. M. Marinas, **Environmentally compatible nanomaterials for the production of energy and high-value added chemicals from biomass**, *4^{3rd} IUPAC World Chemistry Congress*, Oral, 30 de Julio - 5 de Agosto, 2011, San Juan (Puerto Rico).
9. A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Catalytic activity of Co₃O₄ nanoparticles supported on aluminosilicate materials**, *5th International FEZA Conference*, Poster, 3-7 de Julio, 2011, Valencia (España).
10. A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, **Síntesis de nanopartículas soportadas sobre materiales**

mesoporosos para su aplicación en catálisis heterogénea, *SECAT'11*, Oral, 29 Junio-1 Julio, 2011, Zaragoza (España).

11. A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, **Actividad Catalítica de nanopartículas de Co_3O_4 soportadas sobre aluminosilicatos SBA-15**, *SECAT'11*, Poster, 29 Junio-1 Julio, 2011, Zaragoza (España).
12. A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, **Novel supported nanoparticles on porous materials. Methods and catalytic applications**, *COST Action D36 Final Workshop, Internacional Conference on performance relationship in functional materials: catalysis, electrochemistry and surfactants*, Presentación oral, 17-20 Mayo, 2011, Fuengirola, Malaga (España).
13. A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, A. Garcia, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Nanopartículas soportadas sobre materiales mesoporosos para la síntesis de productos de alto valor añadido**, *NANOUCO III, Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, Oral, 10-11 de Febrero, 2011, Cordoba (España).
14. R. Luque, A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Green preparation of supported nanoparticles on porous materials: methods and applications**, *NANOUCO III, Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, Poster, 10-11 de Febrero, 2011, Cordoba (España).
15. A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Actividad catalítica de nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas sobre materiales mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 en reacciones de oxidación inducidas por microondas. Efecto sinérgico Fe/Al**, *NANOUCO III, Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia de Investigadores y Tecnólogos Andaluces*, Poster, 10-11 de Febrero, 2011, Cordoba (España).
16. R. Luque, A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, A. A. Romero, **Green preparation of supported nanoparticles on porous materials: Methods and Applications**, *PACIFICHEM 2010- 2010 International Chemical Congress of*

Pacific Basin Societies, Poster, 15-20 de Diciembre, 2010, Honolulu, Hawaii (Estados Unidos)

17. A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, C. Gonzales-Arellano, R. Luque, A. A. Romero, **Nanopartículas de óxido de hierro soportadas sobre materiales porosos: síntesis y actividad catalítica**, *VII SIMPOSIO Investigadores Jovenes RSEQ-SIGMA ALDRICH*, Oral, 10-12 de Noviembre, 2010, Valencia (España).
18. A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, **Supported iron oxide nanoparticles in the microwave-assisted selective oxidation of the alcohols and sulfides using hydrogen peroxide**, *9th Congress on catalysis applied to fine chemicals*, Oral, 13-16 de septiembre, 2010, Zaragoza (España).
19. A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Supported Fe oxide nanoparticles on Al-MCM-41 as active catalyst in the microwave- assisted selective oxidation of benzyl alcohol**, *16th International Zeolite Conference & 7th International Mesoporous Materials Symposium*, Oral, 4-9 de Julio, 2010, Sorrento (Italia).
20. A. Balu, R. Luque, A. Pineda, J. M. Campelo, C. Gonzales-Arellano, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Microwave-assisted heterogeneous catalysis using supported iron oxide nanoparticles**, *International Symposia on Advancing the Chemical Sciences (ISACS 3)*, Poster, 20-23 de Julio, 2010, Hong Kong (China).
21. A. M. Balu, A. Pineda, G. Ionita, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Supported Cu oxide nanoparticles on Al-MCM-41 as active catalyst in the microwave- assisted selective oxidation of benzyl alcohol**, *14th International Conference on Physical Chemistry ROMPHYSICHEM-14*, Poster, 2-4 de Junio, 2010, Bucarest (Rumania).
22. A. Pineda, A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, **Microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol using low loaded supported iron oxide nanoparticles on Al-MCM-41**, *NANOUCO II, Encuentro sobre Nanotecnología y Nanociencia en la Universidad de Córdoba*, , Póster, 14 de Enero, 2010, Córdoba (España).

ANEXO I:
TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Índice:

Preámbulo	175
AI.1. Métodos de síntesis de NPS	177
III.1.1. Microondas	177
III.1.2. Molienda mecanoquímica	182
AI.2. Porosimetría de Adsorción-Desorción de Nitrógeno	185
AI.3. Método cromatográfico de pulsos para la determinación de las propiedades ácidas superficiales	189
AI.4. Otras técnicas	193
AI.4.1. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-ATD)	193
AI.4.2. Difracción de rayos-X	194
AI.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM)	195
AI.4.4. Espectroscopia Infrarroja Reflectancia Difusa (DRIFT)	195
AI.4.5. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	197
A.5. Actividad catalítica	199
AI.5.1. Reacción en fase líquida utilizando calefacción convencional	199
AI.5.2. Reacción en fase líquida asistida por microondas	200
AI.5.3. Identificación y cuantificación de los reactivos y productos de la reacción empleando GC y GC/MS	200
AI.6. Referencias	203

Preámbulo

En este capítulo se describen, brevemente, las técnicas de síntesis, caracterización y determinación de la actividad catalítica utilizadas en la parte experimental de esta Memoria de Tesis Doctoral. Asimismo, se especifican los equipos y las condiciones detalladas utilizadas en cada caso.

Los materiales sintetizados han sido caracterizados empleando varias técnicas entre las que destacan la adsorción-desorción de N₂, la difracción de rayos-X (DRX), el análisis termogravimétrico y térmico diferencial (ATG-ATD), la microscopía electrónica de transmisión (HRTEM), la espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) y la resonancia magnética nuclear (RMN).

La actividad catalítica de los materiales sintetizados se ha evaluado a través de su utilización en diferentes reacciones mediante calentamiento convencional y/o asistidas por microondas. 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. Métodos de síntesis de NPS.

En la síntesis de las NPS, se han utilizado diferentes técnicas que van desde el procedimiento convencional de impregnación hasta humedad incipiente hasta los métodos de irradiación por microondas y molienda mecanoquímica desarrollados y optimizados por nuestro grupo de investigación.

AI.1.1. Microondas.

La utilización de la radiación microondas con fines sintéticos, ya sea en el desarrollo de nuevos materiales como en síntesis Química Orgánica está en continuo crecimiento [1]. Las microondas son ondas electromagnéticas cuyo rango de frecuencia se encuentra en el intervalo de 0,3 a 300 GHz. Este fenómeno depende del material o el reactivo y su habilidad en absorber microondas.

La componente de una onda electromagnética puede ser reflejada, transmitida o absorbida por los materiales. En función de cómo sea la interacción de las microondas con la materia encontramos:

Materiales transparentes: materiales con baja pérdida dieléctrica o aislantes como el vidrio (pyrex) que permiten que la onda atraviese el material con una pequeña atenuación.

Materiales absorbentes: es el caso de los materiales dieléctricos, son capaces de absorber la onda electromagnética y transformarla en calor (p. ej.: agua).

Materiales reflectantes: materiales conductores con electrones libres, como los metales, que reflejan la radiación y no permiten que la onda electromagnética atraviese el material.

En la actualidad, los equipos microondas científicos que están disponibles comercialmente son capaces de llevar a cabo un control de la temperatura y de la presión, así como, agitación magnética de la mezcla de reacción.

Los equipos de microondas pequeños están diseñados de forma que la cavidad, en la cual se coloca la muestra, posea la longitud de una sola onda. Estos instrumentos son denominados equipos de microondas focalizados. Colocando la muestra en medio de la cavidad, ésta puede irradiarse constantemente con la energía microondas (Figura AI.1.A). 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, generando zonas de alta energía y baja energía, ya que las ondas en movimiento se refuerzan o cancelan unas a otras. Estos equipos de microondas se denominan microondas no focalizados (“multimode microwave”, [Figura AI.1.B]). El campo de microondas no es uniforme en la cavidad microondas. Habrá zonas calientes y zonas frías, correspondiéndose con zonas de alta o baja energía, respectivamente. No obstante, cuando se lleva a cabo una reacción múltiple, el calentamiento es bastante uniforme siempre que las mezclas de reacción sean bastante similares, ya que las muestras en

movimiento son lo suficientemente grandes para absorber completamente la energía microondas.

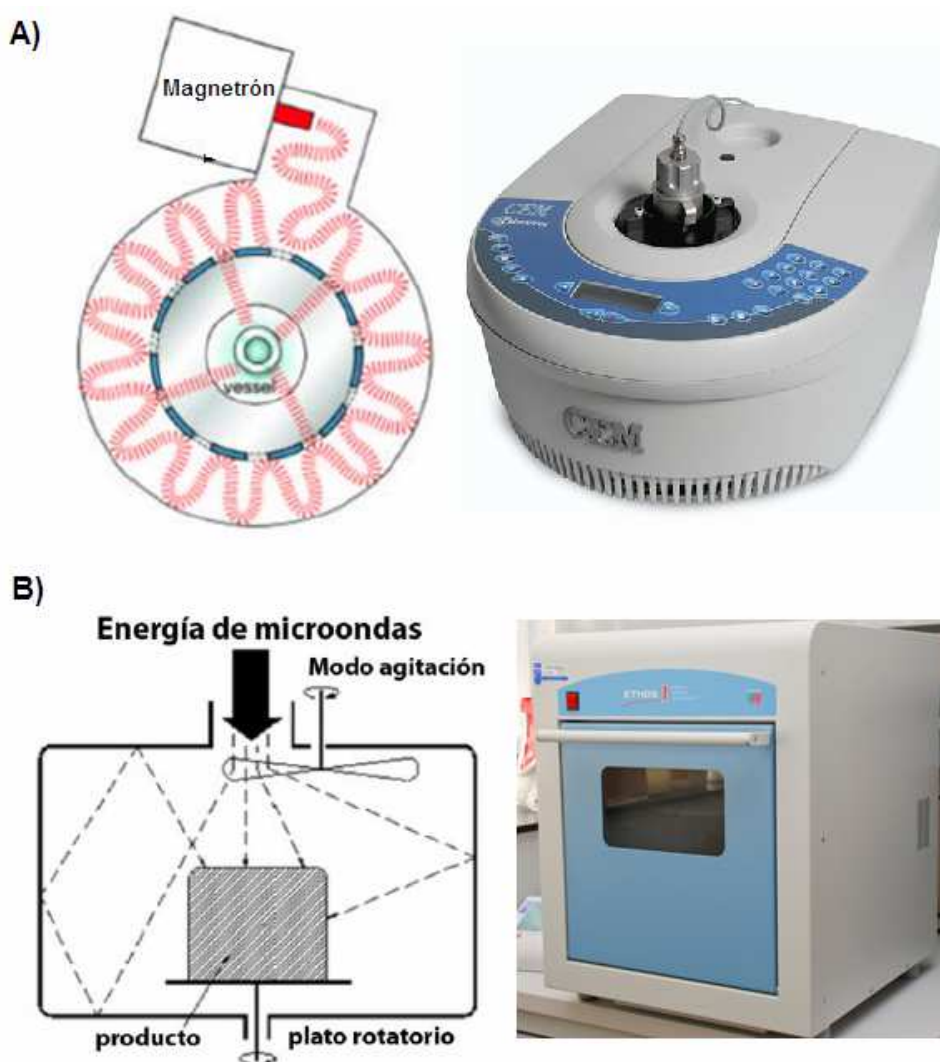


Figura AI.1. Equipos de microondas: A) focalizado, B) no focalizado.

El calentamiento mediante irradiación MW tiene lugar a nivel molecular, lo que explica porqué las reacciones inducidas por microondas son mucho más rápidas. Con la irradiación microondas, la energía está interaccionando con las moléculas a gran velocidad, 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 [2].

Comparativamente, el calentamiento mediante placa calefactora o baño de aceite o agua, tradicionalmente empleado en Química Orgánica, es una forma lenta e ineficaz de transferir calor a la muestra ya que depende de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de la mezcla de reacción. Además, también hay que tener en cuenta las paredes del reactor que pueden absorber parte del calor lo que hace que el calentamiento no sea tan eficiente. Estos gradientes térmicos conllevan que reactivos o productos puedan descomponer a lo largo del tiempo. Como consecuencia, las reacciones se desarrollan, frecuentemente, en un periodo de tiempo más largo que si utilizamos una calefacción inducida por microondas. Los procesos asistidos por microondas no solo van a ser más rápidos sino que también van a ser más eficientes, benignos con el medioambiente y seguros (Figura AI.2). 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 [3].

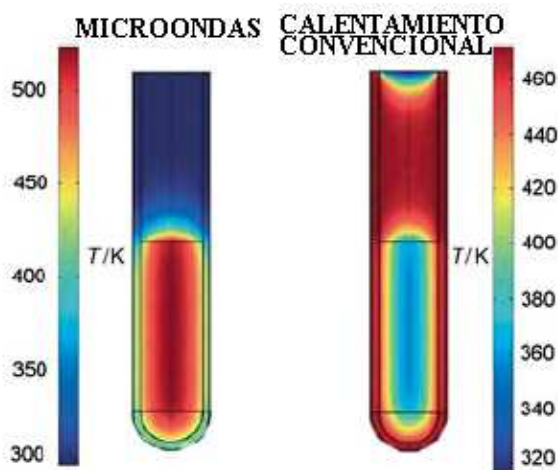


Figura AI.2. Gradiente de temperatura invertida en procesos asistidos por microondas con respecto a la calefacción convencional.

Los efectos microondas son normalmente efectos que no pueden obtenerse mediante calefacción convencional. Estos efectos microondas pueden considerarse térmicos o no térmicos. Los efectos térmicos surgen de la calefacción microondas que puede resultar en un régimen de temperaturas diferente, mientras los efectos no térmicos son efectos específicos originados por la interacción no térmica entre el substrato y las microondas. En las reacciones catalíticas heterogéneas, las diferencias entre las velocidades de reacción o selectividades bajo condiciones de calefacción microondas y convencional han sido explicadas por efectos térmicos.

Los efectos térmicos de la irradiación con microondas son generalmente atribuidos a:

- *Calentamiento rápido, volumétrico y selectivo.*
- *Radiación penetrante.*
- *Sobrecalentamientos.*
- *Enfriamiento simultáneo*

La utilización del calentamiento por microondas es consistente con los principios de la “Química Verde”. 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 tiene un comportamiento más parecido al de 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 llevar a cabo una reacción 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.

A la vista de estos precedentes, nuestro grupo de investigación ha desarrollado un procedimiento de síntesis de NPS basado en la irradiación con microondas.

Concretamente, las diferentes síntesis se han llevado a cabo en un microondas focalizado modelo CEM-Discover, controlado y monitorizado por un ordenador. En el dispositivo experimental se trabaja en el modo “Open Vessel” trabajando, por tanto, a presión atmosférica y controlando la potencia de irradiación con MW y la temperatura durante la síntesis de los materiales.

AI.1.2. Molienda mecanoquímica

Los procedimientos mecanoquímicos no son técnicas novedosas, si bien su aplicación a las estabilización de nanopartículas soportadas constituye una alternativa ventajosa frente a otras convencionalmente utilizadas, ya que evita el uso de disolventes y reduce el número de etapas necesarias para la preparación del catalizador.

El proceso mecanoquímico consiste en la fusión, deformación y fractura de una mezcla de reactantes de forma repetitiva en el proceso de molienda, normalmente sólidos. La reacción va a tener lugar en la interfase de las partículas de tamaño nanométrico, que se van a estar formando continuamente. Como consecuencia, el proceso no va a requerir ningún aporte de calor externo como suele ocurrir en las reacciones químicas convencionales o en procesos de formación de nanopartículas soportadas [4].

Algunos de los parámetros que tienen mayor influencia en la constitución final de las partículas son: tipo de molino, recipiente, tiempo y velocidad de molienda, tamaño de bola empleada para la molienda, llenado del recipiente de molienda, atmósfera en la cual se lleva a cabo el proceso, adición de un agente que controle el proceso y la temperatura de molienda [5].

El molino planetario de bolas (Figura AI.3) debe su nombre a que el movimiento que describe el recipiente donde tiene lugar el proceso de molienda es similar al de un planeta, es decir, realiza movimientos de rotación y translación. Se genera una fuerza centrífuga producida por el recipiente de molienda girando entorno a su propio eje

(rotación) y el movimiento producido por el disco rotatorio sobre el que está soportado (translación). Además, el recipiente de molienda y el disco rotatorio en el que se soporta se mueven en direcciones opuestas, por lo que la fuerza centrífuga actúa en el mismo sentido y el opuesto, alternativamente. Esto hace que las bolas choquen con gran fuerza con las paredes de la cámara, y el efecto de fricción hace que se pulverice el material sólido.

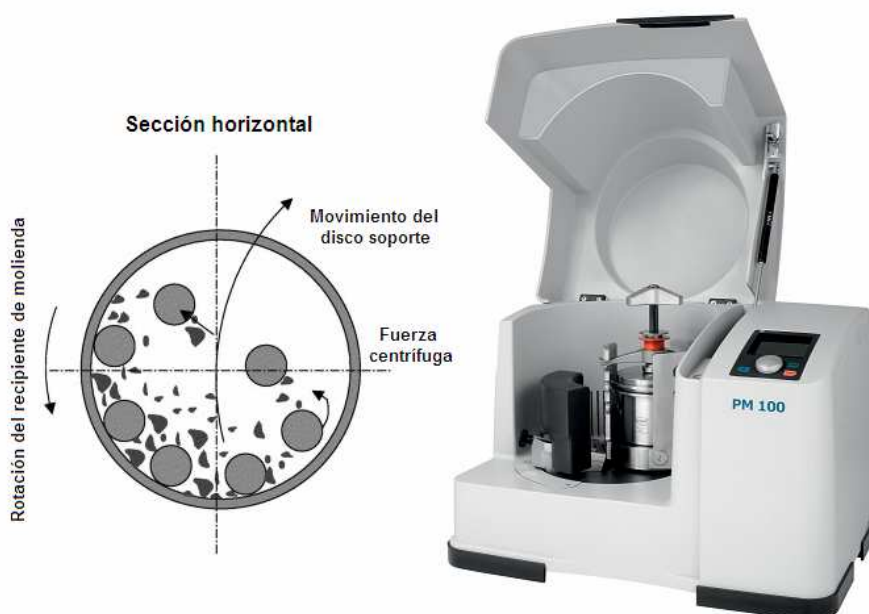


Figura AI.3. En la parte izquierda, esquema del movimiento de las bolas en el interior del recipiente de molienda y a la derecha, representación del molino planetario de bolas comercial RETSCH modelo PM-100 utilizado en el presente trabajo.

Tradicionalmente, los molinos planetarios de bolas se han utilizado para todas aquellas aplicaciones en las que se necesitan granulometrías muy finas. Además de realizar tareas clásicas de trituración y mezcla, cumplen con todas las exigencias técnicas del proceso de molienda coloidal y tienen el rendimiento energético necesario para efectuar aleaciones mecánicas.

La energía de la molienda está íntimamente relacionada con la velocidad y el tiempo de molienda, por tanto, es fácil entender que una mayor *velocidad de molienda* conlleva una mayor energía aplicada al material. Una limitación importante es que se puede alcanzar una elevada temperatura. Esta es favorable en los casos que se requiere la difusión de las especies, favoreciendo la homogeneización del material. Pero en otros casos, el incremento de temperatura puede ser contraproducente ya que acelera el

proceso de transformación, dando lugar a la descomposición del sólido o a una fase metaestable formada durante el proceso de molienda [6]. Durante la formación del nanocrystal, el tamaño medio del cristal aumenta y la tensión disminuye a elevadas intensidades de molienda debido a un aumento de la recristalización dinámica [7].

El *tiempo de molienda* es considerado como el parámetro más importante. Este debe ser seleccionado de tal manera que se alcance el estado estacionario entre fractura y fusión de las partículas del sólido. El tiempo requerido va a variar dependiendo del tipo de molino, la temperatura de molienda y la relación entre el tamaño de las bolas de molienda y el de las partículas del material que va a sufrir el proceso. No obstante, si el tiempo de molienda es más elevado de lo necesario podría aumentar la posibilidad de contaminación de la muestra y de que se formen fases no deseables [8].

En cuanto al mecanismo por el cual se produce el proceso, éste no es claro debido a la diversidad de tipos de reacción, condiciones y materiales que se emplean. La naturaleza heterogénea de las reacciones sólido-sólido, la dificultad para observar directamente los materiales que están sufriendo el proceso mecanoquímico a nivel microscópico o molecular, así como la falta de estudios de algunos tipos de reacciones son algunos de los principales factores que complican el conocimiento avanzado de este tipo de procesos con claridad [9].

En nuestro procedimiento experimental, la preparación de los materiales por molienda mecanoquímica se llevó a cabo en un molino planetario de bolas Restch, modelo PM-100. Este modelo permite variar la velocidad de giro, tiempo de molienda, así como invertir la dirección de giro. La capacidad del recipiente de la molienda empleado es de 125 mL y el diámetro de las bolas empleadas es 1 cm. Tanto las bolas como el recipiente donde se llevó a cabo la molienda son de acero inoxidable.

Para la preparación de los catalizadores de Fe_2O_3 soportado sobre aluminosilicatos con estructura tipo SBA-15 se añaden al recipiente de la molienda el soporte y la sal metálica precursora ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y se muelen conjuntamente a 350 r.p.m y 650 r.p.m. durante 10 minutos. Una vez finalizado el proceso de molienda el material obtenido se somete a diferentes tratamientos de estandarización.

AI.2. Porosimetría de Adsorción-Desorción de Nitrógeno.

La naturaleza porosa de los materiales HMS, MCM-41 y SBA-15 empleados como soporte para catalizadores en este trabajo hace que esta técnica de caracterización 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 absorbentes 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.4 [10].

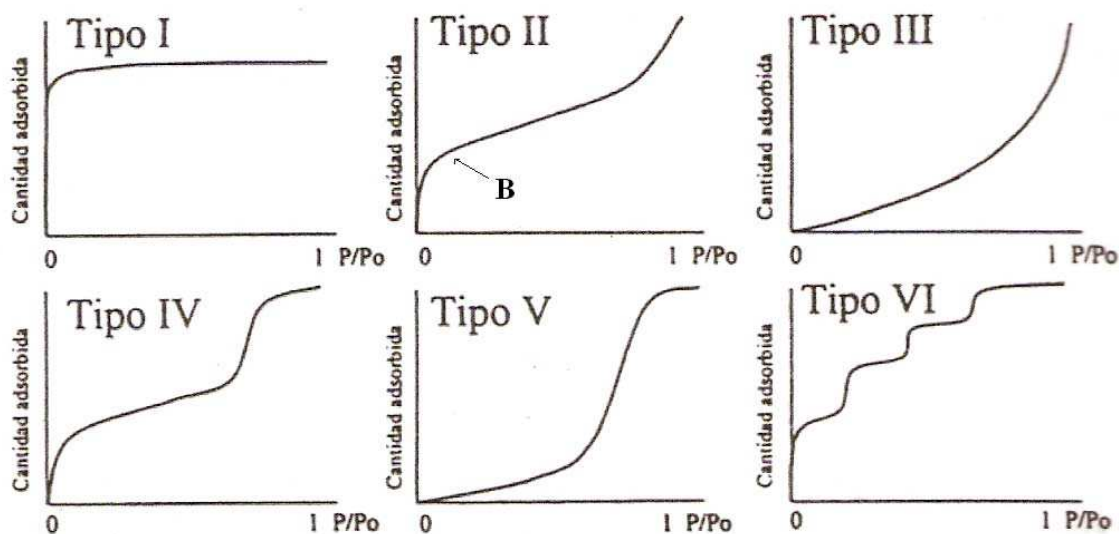


Figura AI.4. Clasificación de la IUPAC de los diferentes tipos de isothermas [10].

Las *isothermas del tipo IV* están asociadas a materiales mesoporosos. En estas, 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_o , la forma de la isoterma es similar al *tipo II*. Estas isothermas son típicas de adsorbentes y catalizadores industriales.

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 sobresimplificación del modelo en el cual se basa la teoría. La ecuación de BET, en su forma lineal, se expresa como:

$$P / [V (P_o - P)] = 1 / (V_m C) + (C - 1) P / (V_m C P_o)$$

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 capa monomolecular de adsorbato;
- P , la presión de equilibrio;
- P_o , la presión de saturación del adsorbato líquido utilizado;
- C , una constante relacionada con el calor de adsorción de la primera capa.

El valor de 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. 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 $P / [V (P_0 - P)]$ y p/p_0 , limitado a una parte de la isoterma, normalmente, en el intervalo de presiones relativas $P/P_0 = 0,05-0,30$.

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:

$$\ln P/P_0 = (-2\sigma V_m \cos \theta) / (r_K R T)$$

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

$$r_p = 2 V_g / S_g$$

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 entorno a 0,2 g que, previamente a las medidas, se desgasifica a 0,1 Pa a 373 K 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 Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [11].

AI.3. Método cromatográfico de pulsos para la determinación de las propiedades ácidas superficiales.

El estudio de las propiedades ácidas superficiales constituye un aspecto importante en la caracterización de catalizadores, ya que para muchos materiales es posible correlacionar directamente sus actividades catalíticas con dichas propiedades.

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

En conjunto, los catalizadores ácidos son importantes en diversas reacciones orgánicas catalizadas, tanto a nivel industrial como de laboratorio, entre los que se

incluyen el reformado catalítico de fracciones petrolíferas, craqueo, hidrocrqueo, isomerización, alquilación y desalquilación, deshidratación, transposición, etc. Por tanto, la medida de las características ácido-básicas superficiales proporciona una información de gran interés en el diseño y estudio de nuevos catalizadores, facilitando la predicción de su comportamiento catalítico.

El método en cuestión está basado en la adsorción gaseosa de moléculas sonda de carácter ácido o básico, permitiendo determinar la acidez y la basicidad superficial de los materiales bajo condiciones análogas a las que transcurren durante las reacciones catalizadas [12]. Para la determinación de la acidez superficial de los catalizadores de nanopartículas de Fe_2O_3 soportadas y sus respectivos soportes, se han elegido como bases valorantes a la piridina (PY) y a la 2,6-dimetilpiridina (DMPY), ya que se adsorben, esencialmente, sobre ambos tipos de centros ácidos, de Brönsted y de Lewis, y sobre centros ácidos de Brönsted, respectivamente. La PY, debido a su bajo impedimento estérico, se adsorbe inespecíficamente sobre ambos tipos de centros, mientras que, la DMPY, se adsorbe de forma específica sobre centros ácidos de tipo Brönsted, debido al elevado impedimento estérico originado por los grupos metilo. Sin embargo, Pieta y col. [13] han descrito recientemente la adsorción de DMPY sobre centros Lewis en geometrías imperfectas (en esquinas y defectos del material) de superficies de materiales sílice-alúmina amorfos originadas a bajas temperaturas de calcinación (573 K). Por tanto, parece razonable que, a elevadas temperaturas de calcinación (> 673 K), la presencia de estos defectos (y centros Lewis) sea mínima en nuestros sistemas, para la aproximación propuesta.

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

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

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

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

Siendo:

- C_a , la cantidad de base adsorbida, irreversiblemente, por gramo de catalizador ($\mu\text{mol g}^{-1}$),
- n , es el número de pulsos hasta la saturación de la muestra;
- C_0 , es la cantidad de base inyectada en cada pulso (μmol);
- C , es la cantidad de base no adsorbida en cada pulso (μmol);
- m , es la masa de catalizador (g).

En el presente estudio, la determinación de las propiedades ácidas superficiales se ha realizado a 573 K. Los pulsos se han efectuado por medio de un microinyector en el lecho catalítico a partir de una disolución ciclohexánica del agente valorante (0,989 M en PY y 0,686 M en DMPY, respectivamente). El catalizador se estandariza antes de cada valoración, en un flujo de nitrógeno (50 mL min^{-1}) deshidratado y desoxigenado (99,999% de pureza) a 573 K durante una hora. El catalizador utilizado ($\sim 0,030 \text{ g}$) se fija, mediante topes de lana de vidrio Pyrex, en el interior de un microreactor tubular de acero inoxidable de 4 mm de diámetro interno. La base inyectada se analiza por cromatografía de gases, con un detector de ionización de llama y utilizando una columna analítica de 0,5 m de longitud, conteniendo un 5%, en peso, de polifeniléter en Chromosorb AW-DMCS 80/100.

AI.4. Otras técnicas.

AI.4.1. Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (ATG-ATD).

La termogravimetría (ATG) se define según la ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) como una técnica en la que se determinan variaciones en el peso de una sustancia, en un ambiente específico, calentado o enfriado a velocidad controlada, que se registran en función del tiempo o de la temperatura. Esta técnica suministra información de una amplia variedad de investigaciones químicas entre las que se incluyen procesos de 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 del 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 [14].

El análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) se llevó a cabo en un sistema Setaram Setsys 12 o Netzsch 409 STA en presencia de aire como gas portador (40 mL/min). La muestra se carga en un crisol cerámico empleando α -Al₂O₃ como material de referencia, y un termopar de Pt/Pt-Rh(10%). La velocidad de calentamiento ha sido de 10 K/min, y el intervalo de temperaturas de 303-1273 K.

AI.4.2. Difracción de rayos-X.

En la caracterización estructural de los catalizadores desarrollados en esta Memoria de Tesis Doctoral se han aplicado distintas condiciones en función de las características particulares de la muestra a estudiar.

Para los materiales mesoporosos ordenados y/o con tamaño de poro regular, la utilización de difracción de rayos-X (DRX) permite la determinación de la estructura en el intervalo nano o micrométrico mediante la medida de la intensidad de la difracción a ángulos bajos. Los difractogramas obtenidos para los materiales MCM-41, HMS y funcionalizados han sido adquiridos en un difractómetro 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. Los difractogramas de los materiales con estructura tipo SBA-15 se han realizado en un difractómetro Bruker AXS empleando como fuente de radiación la línea K_α del Cu ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). En la Tabla AI.1 se muestran los parámetros utilizados en la adquisición de los diferentes diagramas de DRX.

Tabla AI.1. Parámetros utilizados en la adquisición de los DRX de las diferentes muestras investigadas en la presente Memoria de Tesis Doctoral.

Materiales	Intervalo de Barrido	Velocidad de Barrido
HMS	$0,5^\circ < 2\theta < 8^\circ$	$0,5 \text{ min}^{-1}$
SBA-15	$1,0^\circ < 2\theta < 8^\circ$	$1,75 \text{ min}^{-1}$
MCM-41	$1,8^\circ < 2\theta < 8^\circ$	$0,5 \text{ min}^{-1}$
Nanopartículas Soportadas	$10^\circ < 2\theta < 80^\circ$	$1,7 \text{ min}^{-1}$

AI.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (HRTEM).

La microscopía electrónica es una técnica que nos permite obtener información de una zona concreta de un material en estudio frente a otras que aportan información media de la muestra analizada. En la microscopía electrónica de transmisión, un haz de electrones de alta energía es transmitido a través de una fina lámina de muestra. Una fracción de los electrones van a ser dispersados mientras que otros van a ser transmitidos con un pequeño cambio en dirección o energía. La formación de la imagen se basa en la detección de las interacciones del haz de electrones con la muestra.

Las microfotografías que se incluyen en este trabajo se realizaron en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) empleando un microscopio FEI Tecnai G2 equipado con una cámara CCD. La resolución empleada fue entorno a 0,4 nm. Las muestras fueron suspendidas en etanol y depositadas en un portamuestras de cobre.

Para el análisis elemental de los materiales, se empleó el mismo equipo descrito anteriormente. El software permite el análisis cualitativo y semicuantitativo, el mapeado de elementos y la distribución elemental en una línea de barrido.

AI.4.4. Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Difusa (DRIFT).

La espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT) se utiliza para adquirir espectros de sólidos en polvo o mezclados con KBr. La radiación infrarroja se dirige sobre la muestra y se refleja especularmente sobre cada partícula. Como las partículas están orientadas al azar, la radiación se dispersa en todas las direcciones. La

radiación se dirige al detector mediante un espejo elipsoidal. Cuanto más homogéneo y pequeño sea el tamaño de las partículas, mejor será la calidad del espectro.

La técnica DRIFT en catálisis nos permite el estudio del propio catalizador, así como la identificación de las especies adsorbidas y la forma en que estas están quimisorbidas en la superficie del catalizador. En la presente Memoria, la técnica DRIFT se ha aplicado tanto en la caracterización estructural como en la determinación de las propiedades ácidas de los mismos. Se ha empleado la PY como molécula sonda en la determinación de la acidez de los materiales mediante DRIFT.

El estudio del mecanismo de formación de las nanopartículas de Fe_2O_3 en aluminosilicatos con estructura tipo SBA-15 se llevó a cabo en un dispositivo como el anteriormente mencionado. La resolución empleada fue de 8 cm^{-1} y 256 barridos de promedio en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, empleando KBr como referencia. Para la adquisición de los espectros diferenciales se han empleado los correspondientes soportes como referencia.

Los espectros de los materiales HMS y SBA-15 funcionalizados se realizaron en un espectrómetro infrarrojo ABB Bomem MB-Series equipado con una "cámara ambiental" Spectra Tech, P/N 0030-100 incluyendo un dispositivo de reflectancia difusa Spectra Tech, Collector a una resolución de 8 cm^{-1} y 256 barridos de promedio. Las muestras se prepararon realizando una disolución al 15 % en KBr. Las muestras, previamente a la adquisición del espectro, se mantuvieron a 423 K durante una hora.

Las medidas cualitativas de adsorción de piridina sobre los sistemas objeto de estudio, se han realizado mediante los correspondientes espectros infrarrojos de reflectancia difusa. Dichas medidas, se han llevado a cabo en un espectrofotómetro infrarrojo ABB MB 3000 equipado con una "cámara ambiental" Spectra Tech, P/N 0030-100, incluyendo un dispositivo de reflectancia difusa, con una resolución de 8 cm^{-1} y 256 barridos por término medio. La muestra es purgada con un flujo de nitrógeno (50 mL min^{-1} , deshidratado y desoxigenado) durante las medidas. Los espectros se han adquirido en un intervalo de número de onda de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$. En el procedimiento experimental, los sistemas se tratan térmicamente a 573 K durante 30 minutos antes de llevar a cabo los espectros de referencia. A continuación, se adquieren

los espectros de referencia a las temperaturas a las que se va realizar la medida del espectro. Seguidamente, la adsorción de la piridina se realiza a 423 K pasando, durante 1 h, un flujo de nitrógeno (50 mL min^{-1}) saturado de ésta. Este procedimiento permite la saturación de la superficie del catalizador. Finalmente, se obtienen los espectros característicos de las diferentes formas de la base retenida sobre el catalizador.

AI.4.5. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

En esta Memoria de Tesis Doctoral, los espectros de RMN de ángulo mágico (RMN-MAS) del ^{13}C se han utilizado para determinar el entorno químico del carbono en los materiales HMS y SBA-15 organofuncionalizados.

Los espectros RMN-MAS del ^{13}C se han realizado a 100,6 MHz, con un espectrómetro multinuclear Bruker AVANCE WB400 ubicado en la Unidad de RMN del Servicio Central de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Córdoba. El campo magnético externo utilizado ha sido de 9,4 Teslas. Todas las medidas se han llevado a cabo a temperatura ambiente con una sonda MAS estándar. Las muestras son empaquetadas en rotores de dióxido de circonio de 4 mm y son girados con un ángulo “mágico” de $54^{\circ}44'$, con respecto al campo magnético, y una velocidad de giro 8 kHz.

AI.5. Actividad catalítica.

AI.5.1. Reacción en fase líquida utilizando calefacción convencional.

Para las reacciones de Friedel-Crafts en fase líquida desarrolladas en este trabajo de investigación, se ha empleado un sistema de síntesis paralela múltiple modelo Carrusel Reaction Station TM (Radleys Discovery Technologies) para llevar a cabo las reacciones mediante calefacción convencional. El tubo de reacción, con un volumen de aproximadamente 45 mL, está equipado de agitación magnética. Para la toma de muestra del medio, se ha utilizado una jeringa, tomando una pequeña cantidad de muestra a través de un filtro acoplado para minimizar la extracción de catalizador sólido.

AI.5.2. Reacciones en fase líquida asistida por microondas.

Los ensayos realizados en fase líquida asistidos por la técnica de microondas han sido llevados a cabo en un microondas focalizado modelo CEM-Discover, controlado y monitorizado por un ordenador. En el dispositivo experimental se trabaja en el modo “Open Vessel”, por tanto, a presión atmosférica y en el modo “Discover”, empleando un dispositivo sensor de presión, controlando, en ambos casos la potencia de irradiación con MW y la temperatura durante el desarrollo de la reacción:

Modo “Open Vessel”: se ha empleado para la reacción de alquilación del tolueno con el cloruro de bencilo, con el objeto de evitar la acumulación del HCl generado en el interior del recipiente de reacción.

Modo “Discover”: se ha empleado para la reacción de alquilación de tolueno con alcohol bencílico y para la oxidación selectiva del alcohol bencílico, lo que permite un seguimiento de la evolución de la presión generada durante la evolución de la reacción.

AI.5.3. Identificación y cuantificación de los reactivos y productos de la reacción empleando GC y GC/MS.

En las reacciones de Knoevenagel y la reacción de adición de Michael, la mezcla de reacción se ha analizado por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890N equipado con una columna capilar DB-5 y un detector de ionización de llama (FID). La caracterización de los productos de reacción se ha realizado mediante patrones cromatográficos y espectrometría de masas. El orden de elución de los diferentes productos de la mezcla de reacción en las condiciones anteriormente mencionadas es:

Condensación de Knoevenagel: tolueno, ciclohexanona, cianoacetato de etilo, dodecano, producto de condensación.

Reacción de adición de Michael: nitrometano, 2-ciclohexen-1-ona, dodecano, producto de adición.

Los productos de la reacción de oxidación selectiva del alcohol bencílico se analizan por cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890N equipado con una columna capilar HP-5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm) y un detector de ionización de llama (FID). La caracterización de los productos de reacción se ha realizado mediante patrones cromatográficos y espectrometría de masas. El orden de elución de los diferentes productos de la mezcla de reacción en las condiciones anteriormente mencionadas es: acetonitrilo, benzaldehído, alcohol bencílico y ácido benzoico.

Los productos de la reacción de alquilación del tolueno empleando como agentes alquilantes el alcohol bencílico o el cloruro de bencilo fue analizada mediante cromatografía de gases en un cromatógrafo Agilent 6890N provisto de una columna capilar HP-5 (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) y un detector FID. La indentificación de los productos se confirmó mediante GC/MS y resonancia magnética nuclear del ^1H y ^{13}C . El orden de elución de los productos fue el siguiente:

Reacción de *alquilación del tolueno con el alcohol bencílico*: tolueno, alcohol bencílico, dibencil eter, 3-metil-difenilmetano, 2-metil-difenilmetano, 4-metil-difinilmetano.

Reacción de *alquilación del tolueno con el cloruro de bencilo*: tolueno, cloruro de bencilo, 3-metil difenilmetano, 2-metil-difenilmetano, 4-metil-difinilmetano.

Para la identificación de los productos de reacción mediante GC/MS se ha utilizado un cromatógrafo de gases Varian CP 3800 equipado con un detector de masas de cuadrupolo Varian QP 1200. A fin de conservar el orden de elución de los reactivos y productos, se han empleado las mismas columnas cromatográficas descritas anteriormente para cada reacción.

AI.6. Referencias.

- [1] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 27, 279.
- [2] M. Hajek, “*Microwave in Organic Synthesis*”, Ed. A. Loupy, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [3] B. Gutmann, D. Obermayer, B. Reichart, B. Prekodravac, M. Irfan, J. M. Kremsner, C. O. Kappe, *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 12182.
- [4] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *J. Mater. Sci.*, 2004, 39, 5143.
- [5] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, 2001, 46, 1.
- [6] S. D. Kaloshkin, I. A. Tomlin, G. A. Andrianov, U. V. Baldokhin, E. V. Shelekhov, *Mater. Sci. Forum*, 1997,- 235, 565.
- [7] C. Kuhrt, H. Schropf, L. Schultz, E. Arztz, “*Mechanical alloying for structural applications*”, Ed. J. J. deBarbadillo, ASM International, 1993, 269.
- [8] C. Suryanarayana, *Intermetallics*, 1995, 3, 153.

- [9] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, 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.
- [10] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- [11] E. P. Barrett, L. S. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.
- [12] T. Paryjczak, “*Gas Chromatography in Adsorption and Catalysis*”, Wiley, Nueva York, 1986.
- [13] I. S. Peita, M. Ishaq, R. P. K. Wells, J. A. Anderson, *Appl. Catal. A*, 2010, 390, 127.
- [14] M. E. Brown, “*Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*”, Eds. Chapman y Hall, New York, 1988.

ANEXO II:
COMPENDIO DE PUBLICACIONES

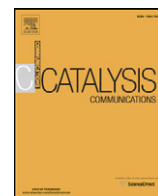
Índice:

AII.1. Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions.....	209
AII.2. A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials.....	217
AII.3. High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicatos	225

AII.1. Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions.

Este artículo se corresponde con el capítulo III.1 de la presente Memoria de Tesis Doctoral.

This article is corresponding with Chapter III.1 of this Thesis project.



Short Communication

Activity of amino-functionalised mesoporous solid bases in microwave-assisted condensation reactions[☆]Antonio Pineda, Alina Mariana Balu^{*,1}, Juan Manuel Campelo, Antonio Angel Romero, Rafael Luque

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, E-14014-Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2012
 Received in revised form 4 December 2012
 Accepted 6 December 2012
 Available online 14 December 2012

Keywords:

Knoevenagel condensation
 Michael addition
 SBA-15
 HMS
 Mesoporous functionalised silica catalyst

ABSTRACT

Aminopropylated functionalised hexagonal mesoporous silicas (HMS) and SBA-15 materials with different amino-loadings (5–30 wt.% NH₂) were synthesized, characterised and their catalytic activities were subsequently investigated in the microwave-assisted Knoevenagel condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate as well as in the Michael reaction between 2-cyclohexen-1-one and nitromethane. The effects of the quantity of the catalyst in the reaction as well as a variety of microwave parameters including the power, temperature and time of microwave irradiation were optimised. High activities and selectivities to the condensation product could be achieved at short times of microwave irradiation for both base-catalysed processes. The low loaded HMS-5%NH₂ and higher loaded SBA-15-20%NH₂ were found to give the best activities in the reactions. This observation seems to be related to the significant deterioration observed in textural properties of HMS materials at amino-loadings larger than 10%.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The development of more environmentally friendly methodologies has stimulated the search for solid bases in substitution of homogenous bases currently employed in many industrial processes [1,2]. In this sense, important C–C coupling organic reactions including Michael additions [3], Heck [4,5], Sonogashira [6] and Knoevenagel condensations [7–12] have been reported to be catalysed by solid bases.

Among them, the Knoevenagel condensations are interesting base-catalysed processes for the preparation of high added-value chemicals [2,7–12]. The reaction involves a nucleophilic addition of an active hydrogen compound to a carbonyl group followed by a dehydration reaction that generates an α,β -unsaturated carbonyl compound (Scheme 1). The Michael addition is another relevant reaction for the preparation of high-added value chemicals [13,14]. In this reaction, the nucleophilic addition of a carbanion to an alpha, beta unsaturated carbonyl compound takes place to give the cross-coupled product (Scheme 2).

A wide variety of heterogeneous catalysts have been reported for these particular reactions including AlPO₄–Al₂O₃ catalysts [10], clays

[11], hydrotalcites [12] and, more recently, aminopropylated functionalised silicas [13–17]. These catalysts have been reported as high efficient materials for condensation reactions, providing quantitative conversions of starting materials in a few hours of reaction.

Microwaves have been proved to be a very useful tool to accelerate conventionally heated reaction experiments which can be efficiently performed at reduced times of reaction under milder reaction conditions [18,19], often with the additional advantage of tuning the selectivity to product distribution by controlling different microwave parameters [20]. We have recently reported an efficient microwave assisted protocol for the Knoevenagel condensation reaction using alkali-modified SBA-1 materials as compared to a conventionally heated protocol. Quantitative conversion in the system could be achieved in less than 45 min reaction (around 3 h for the more challenging substrates) as compared to 4–24 h required under conductive heating [21].

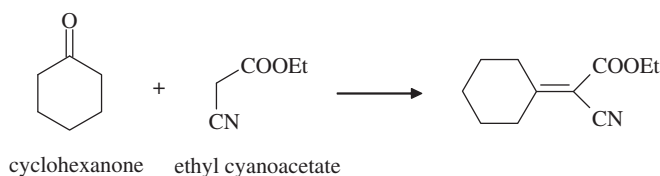
In continuation with the development of designer catalysts for heterogeneous catalysed processes, we report here the effect of microwave irradiation in the Knoevenagel condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate over amino-functionalised silica-based materials as well as in the Michael reaction between 2-cyclohexen-1-one and nitromethane (Schemes 1 and 2). Parameters such as the power irradiation, the exposure time and the temperature were monitored in order to obtain the optimum conditions leading to high yields for the condensation product. Different silica-based materials, with varying loadings of aminopropylated groups, were characterised by a number of techniques including N₂ adsorption, DRIFTS, XRD, and CP-MAS ¹³C and subsequently investigated in the aforementioned reaction.

[☆] In memoriam of Prof. Juan Manuel Campelo, inspiration and friend, who passed away in October 2012.

* Corresponding author. Tel.: +34 957211050; fax: +34 957212066.

E-mail addresses: alina.balu@aalto.fi, z82babaa@uco.es (A.M. Balu).

¹ Current address: Department of Forest Products Technology, Aalto University, P.O. Box 16300, FI-00014 Helsinki, Finland.



Scheme 1. Knoevenagel reaction of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate.

2. Experimental

2.1. Preparation of supports

n-Dodecylamine and Pluronic P123 were utilised as structure directing agents for the synthesis of hexagonal mesoporous silica (HMS) and SBA-15 mesoporous materials, respectively. The synthesis of HMS materials was performed following a previously reported methodology by Macquarrie et al. [22]. Briefly, 20.80 g of TEOS was added under stirring to a solution containing 5.10 g *n*-dodecylamine in 1:1 ACN/H₂O (50 g/50 g) at room temperature. After 18 h of stirring the solid formed is filtered off and dried for 1 h in an oven at 100 °C. In order to remove the template the sample was purified by extraction with ethanol for 8 h using an automatic FlexIKA extractor. The solid resulted was oven dried for 16 h at 100 °C.

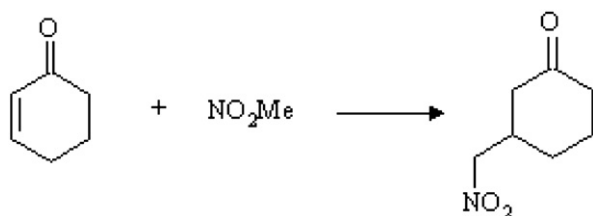
SBA-15 materials were prepared following the previously reported methodology by Bonardet et al. [23]. The triblock copolymer Pluronic P123 surfactant (0.41 mmol) was dissolved in water (1.25 mol) and HCl (2 M, 1.23 mol) with stirring at RT. On complete dissolution TEOS (25 mmol) is added drop wise to the above solution. The mixture was then allowed to be stirred for 24 h at RT. After that was subjected to a hydrothermal treatment at 100 °C for 48 h in an oven. The solid formed was filtered off and dried at 60 °C. The template was removed by calcination at 550 °C for 8 h.

2.2. Synthesis of functionalised materials

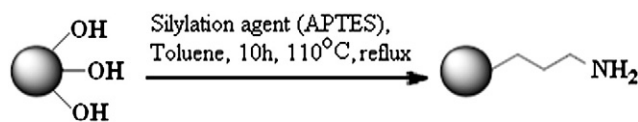
The synthesis of functionalised silicates was carried out by a grafting method using the amino reactant aminopropyltriethoxysilane (APTES) in different concentrations (5, 10, 20 and 30 wt.%) over the silica-based support. The required amounts of APTES to achieve these loadings were dissolved in 50 mL of toluene, stirred for 1 min for a better mixing and finally added to a round bottom flask containing the mesoporous material (1.5 g). The mixture was refluxed at 110 °C for 10 h under stirring, cooled to room temperature and filtered under vacuum to obtain the grafted solid. The final catalysts were washed at RT with acetone and toluene to ensure the removal of any physisorbed species on the materials prior to reaction. The schematic representation of the grafting of amino-moieties on the surface of HMS and SBA-15 materials has been included in Scheme 3.

2.3. Characterisation and kinetic experiments

The structure regularity of the samples was determined by XRD on a Siemens D-5000 (40 kV, 30 mA) using CuK α radiation. Scans were performed over the 2 θ range from 0.5 to 10.



Scheme 2. Michael reaction of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane.



Scheme 3. General pathway of mesoporous silica functionalisation via classical grafting method.

DRIFTS spectra for the catalysts were recorded in a Bomem MB-Series 100 FTIR spectrophotometer equipped with an environmental chamber (Spectra Tech, P/N 0030-100) that includes a diffuse reflectance device (Spectra Tech, Collector) at a resolution of 8 cm⁻¹ and 256 scans. Samples were prepared by mixing the powdered solids with KBr (15 wt.%). All materials were evacuated for 1 h at 150 °C in the environmental chamber prior to spectra acquisition at temperatures ranging from 50 to 150 °C. In all cases the spectra were obtained starting with the lowest temperature and subtracting the corresponding reference signal.

Thermogravimetric (TG) experiments were carried out in a Setaram Setsys 12 or Netzsch 409 STA derivatograph in a static air atmosphere. The sample was loaded in ceramic crucibles with α -Al₂O₃ as reference compound and a Pt/Pt-Rh (10%) thermocouple. The heating rate employed was 10 K min⁻¹ in all cases.

TG-IR measurements were conducted to quantify the amounts of aminopropyl loading in the materials. These were carried out on a Netsch STA409 interfaced to a Bruker Equinox-55 FTIR instrument equipped with a liquid N₂ cooled MCT detector.

Nitrogen adsorption measurements were carried out at 77 K using an ASAP 2000 volumetric adsorption analyzer from Micromeritics. Samples were previously degassed for 24 h at 110 °C 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 adsorption branch.

CP-MAS ¹³C experiments were conducted on a Bruker Avance 400 MHz, WB with a resonance frequency of 100.6 MHz. The spin rate of the sample was 8 kHz, the proton pulse length 2.5 μ s (90 flip) a 2.4 ms contact time and a 3 s repetition time.

Microwave experiments were carried out in a CEM-DISCOVER model with PC control. Experiments were performed on a closed vessel (pressure controlled) under continuous stirring. The microwave method was generally power-controlled where reactions mixture were irradiated with the maximum power output (300 W), achieving different temperatures in the 70–90 °C range, as measured by an infra-red probe.

In a typical Knoevenagel condensation reaction, 10 mmol (1.036 mL) of cyclohexanone and 1.2 mmol (0.123 mL) ethyl cyanoacetate were stirred together with the solid base (0.25–0.1 g) in 2 mL toluene for up to 30–45 min at 300 W. This reaction was selected on the basis of a challenging substrate (e.g. cyclohexanone as compared to more reactive aldehydes) for the formation of the Knoevenagel condensation product as test reaction for the synthesized solid base catalysts. Reaction reached completion for most catalysts after 30 min of microwave irradiation. Conversions at 15 min reaction have been included to establish a comparison of activities between catalysts.

Table 1

Textural properties of the HMS materials functionalised with various quantities of aminopropyl groups.

Sample	Mean pore size (nm)	Pore volume (mL g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Amino propyl loading (wt.%, TG-IR)
HMS	2.8	0.80	736	–
HMS-5%APTES	2.6	0.45	496	7
HMS-10%APTES	2.6	0.36	407	9.6
HMS-20%APTES	<2.0	0.39	550	8.2
HMS-30%APTES	<2.0	0.28	332	11.5

Table 2

Textural properties of the SBA-15 materials functionalised with various amounts of aminopropyl groups.

Sample	Mean pore size (nm)	Pore volume (mL g ⁻¹)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Aminopropyl loading (wt.%)
SBA-15	5.4	0.54	706	–
SBA-15-5%APTES	2.4	0.21	221	5.4
SBA-15-10%APTES	<2.0	0.35	256	7.0
SBA-15-20%APTES	<2.0	0.32	226	9.0
SBA-15-30%APTES	<2.0	0.21	239	8.6

In a typical Michael reaction, 10 mmol 2-cyclohexen-1-one and 2 mL nitromethane (35 mmol) were microwaved with the solid base (0.05–0.2 g) for 15–30 min at 300 W (100 °C, maximum temperature reached). Reaction reached completion for most catalysts after 45 min

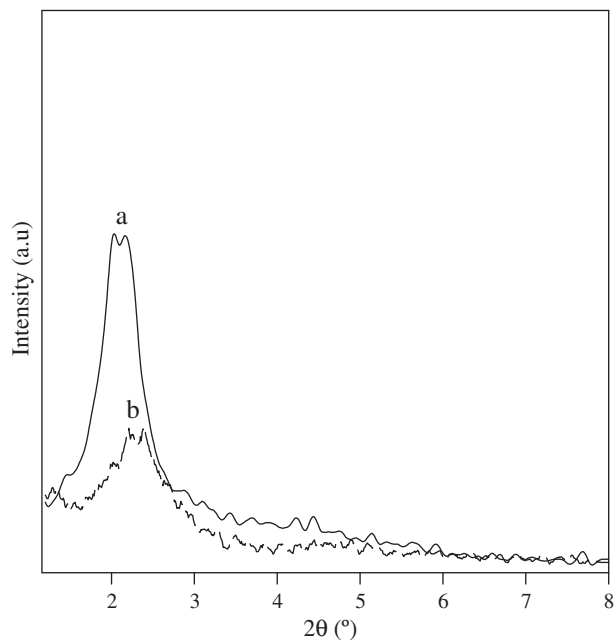
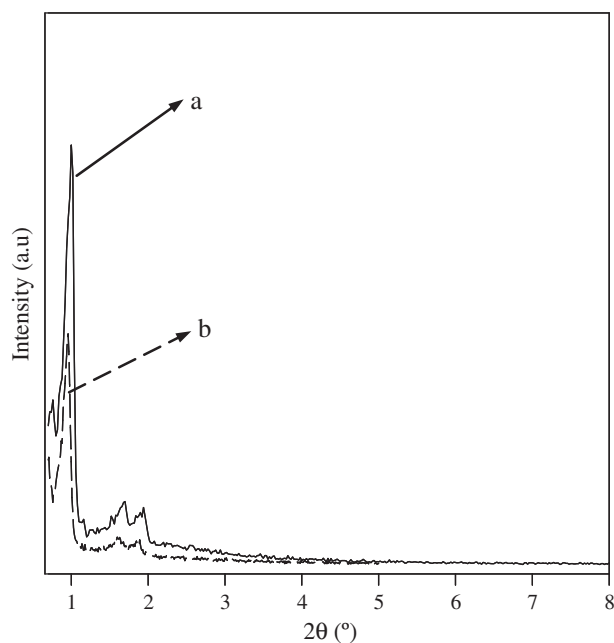


Fig. 1. XRD patterns of: a) SBA-15; and b) SBA-15-10%APTES (top) and a) HMS and b) HMS-10%APTES (bottom).

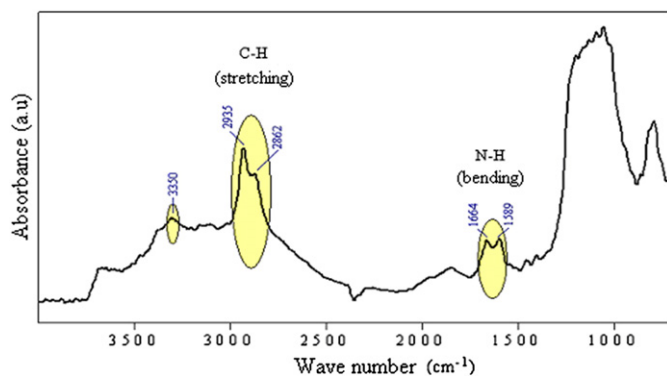
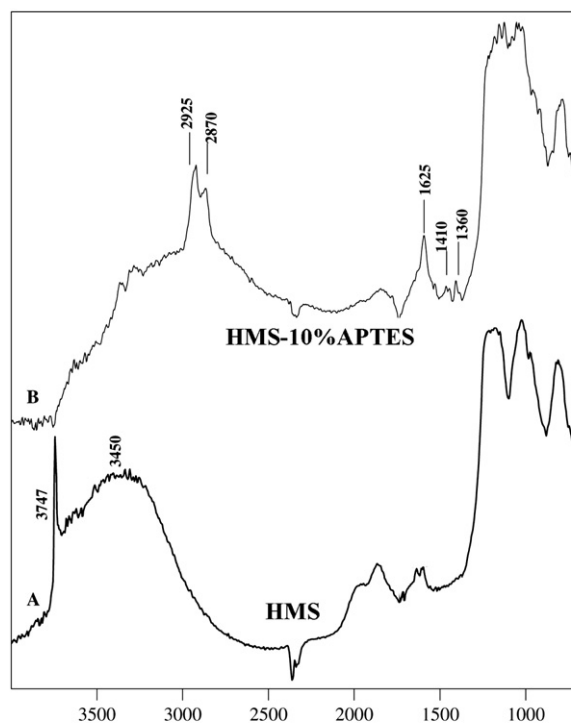


Fig. 2. DRIFT spectra of functionalised HMS (HMS-APTES-10%) as compared to the parent HMS support (top image), clearly showing the disappearance of the 3747 cm⁻¹ band. SBA-15-10%APTES spectra acquired at 473 K (reference KBr, bottom image).

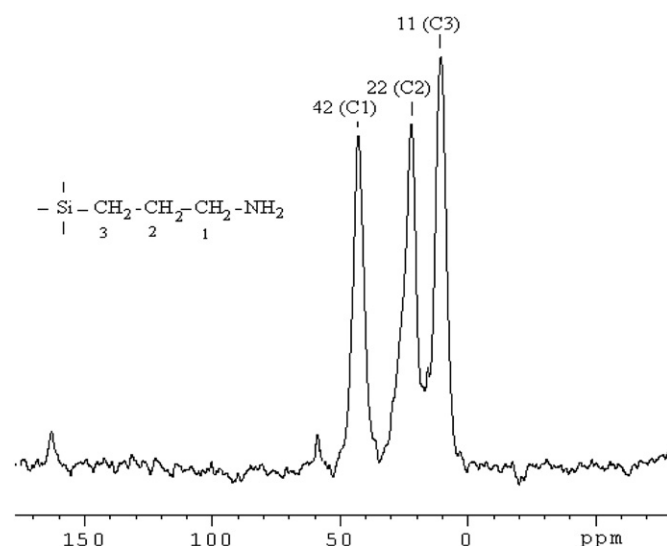


Fig. 3. Representative ¹³C CP-MAS NMR spectra of HMS-10%APTES, displaying the characteristic peaks of the C atoms in the aminopropyl groups (δ¹³C = 42, 22 y 11 ppm).

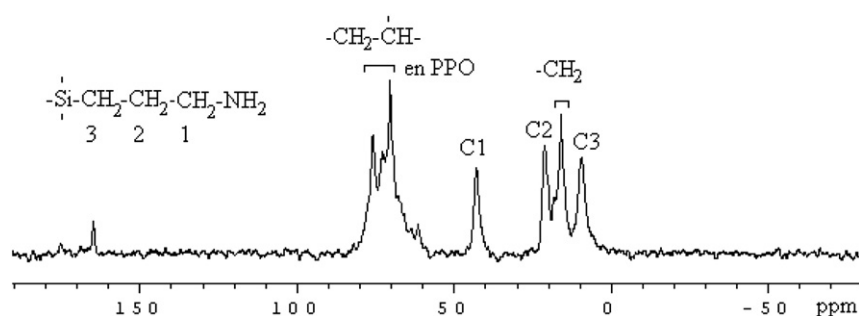


Fig. 4. Representative example of a CP-MAS ^{13}C NMR spectrum of an uncalcined P123-containing APTES functionalised SBA-15 material, showing the characteristic peaks of APTES ($\delta^{13}\text{C}=42, 21$ y 10 ppm) as well as bands correlated to the presence of P123 ($\text{CH}_2\text{-CH-}$ and $\text{-CH}_2\text{-}$ at $67\text{-}77$ ppm and ~ 15 ppm, respectively).

of microwave irradiation. Conversions at 15 min reaction have been included to establish a comparison of activities between catalysts and conditions.

Sampling aliquots for both chemistries were subsequently analyzed by GC/GC-MS using an Agilent 6890N GC model equipped with a 7683B series autosampler fitted with a DB-5 capillary column and an FID detector.

3. Results and discussion

N_2 adsorption–desorption isotherms of the synthesized materials (not shown) exhibited the characteristic type IV isotherms corresponding to mesoporous materials. Textural properties as well as aminopropyl loading (obtained by thermogravimetric analysis) of both HMS and SBA-15 functionalised materials have been summarised in Tables 1 and 2, respectively. It can be seen that, based on thermal analysis, the maximum content of amino groups in the samples reached around 10 wt.% of aminopropyl groups. The discrepancy between the nominal and actual aminopropyl content could be explain on the basis of saturation of the functionalisable groups on the surface and within the pores of the materials (free silanols) which may not allow a further chemical functionalisation in the materials. Aminopropyl moieties will be surely physisorbed in the materials during the functionalisation step but these are subsequently removed in the washing and filtration step as observed by the presence of N-containing groups in the washings (results not shown).

Results included in Tables 1 and 2 indicate that the grafting of aminopropyl groups also caused a partial blocking of the porosity in HMS and SBA-15 materials, as suggested by the simultaneous decrease in BET surface area and pore volume with aminopropyl loading. Interestingly, this decrease was generally more severe in the case of SBA-15-based materials (5 wt.% loading of aminopropyl already

produced a decrease in BET surface from 706 to $211\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ along with a drop in the mean pore size from 5.4 to 2.4 nm). These findings will have an important implication in terms of catalytic activity of SBA-functionalised materials (with generally reduced activities) compared to those of functionalised HMS (improved activities), as described in the section on catalytic results.

XRD patterns of the prepared HMS and SBA-15 materials are typical of hexagonal mesoporous silicas. As an example, Fig. 1 shows the XRD pattern of SBA-15 support vs SBA-15 functionalised materials (and their HMS analogues) with 10 wt.% amino groups. We note that diffractograms of HMS materials prepared by a neutral route using dodecylamine as template are not well resolved as compared to those of SBA-15, although patterns indicate that the materials present a hexagonal symmetry. SBA-15 showed broad diffraction peaks in the low angle region (2θ $0\text{-}5^\circ$) which is indicative of the long range hexagonal order. These include three well-resolved XRD diffraction peaks in the region of $2\theta = 0.5\text{-}2.5^\circ$, which can be indexed to the (100), (110) and (200) reflections, respectively [24]. As shown in Fig. 1, the peak intensity of the functionalised SBA-15 materials decreases at increasing amino loadings, implying a partial structural deterioration due to the aminopropyl groups bound to the surface (see also supporting information for all XRD patterns). This partial structure deterioration could also explain the severe change in textural properties observed for SBA-15 materials upon functionalisation (Table 2). In some cases, materials with over 20%APTES exhibited very low intensity and broad bands which correlated well with the reduction observed in both textural and surface properties (see Tables 1 and 2).

We performed Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) and ^{13}C CP-MAS NMR experiments aiming to check the efficiency of the grafting methodology used herein to functionalise HMS and SBA-15 materials. The DRIFT spectra of the HMS and SBA-15 supports exhibited in all cases the characteristic bands of amorphous silicas (not shown) with an intense band at 3747 cm^{-1} corresponding to the O–H stretching due to the superficial Si–OH groups. Remarkably, this band disappears completely in the case of functionalised materials (Fig. 2) confirming

Table 3

Catalytic activity [total conversion (X_T , mol%) and selectivity to Knoevenagel condensation product (S_K , %)] of basic mesoporous HMS–APTES type materials in the condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate under microwave irradiation.^a

Entry	Catalyst	Amount of catalyst (g)	X_T (mol%)	S_K (mol%)
1	HMS-5%APTES	0.025	35	>99
2		0.05	64	>99
3		0.1	>99	>99
4	HMS-10%APTES	0.025	26	>99
5		0.05	59	>99
6		0.1	77	>99
7	HMS-20%APTES	0.025	12	>99
8		0.05	29	>99
9		0.1	62	>99
10	HMS-30%APTES	0.025	38	>99
11		0.05	61	>99
12		0.1	>90	>99

^a 10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W and 15 min (max. temperature set at 150°C).

Table 4

Catalytic activity [total conversion (X_T , mol%) and selectivity to Knoevenagel condensation product (S_K , %)] of basic mesoporous SBA-15–APTES type materials in the condensation of cyclohexanone and ethyl cyanoacetate under microwave irradiation.^a

Entry	Catalyst	Amount of catalyst (g)	X_T (mol%)	S_K (mol%)
1	SBA15-5%APTES	0.05	30	>99
2		0.1	54	>99
3	SBA15-10%APTES	0.05	29	>99
4		0.1	70	>99
5	SBA15-20%APTES	0.05	31	>99
6		0.1	80	>99
7	SBA15-30%APTES	0.05	27	>99
8		0.1	57	>99

^a 10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W and 15 min (max. temperature set at 150°C).

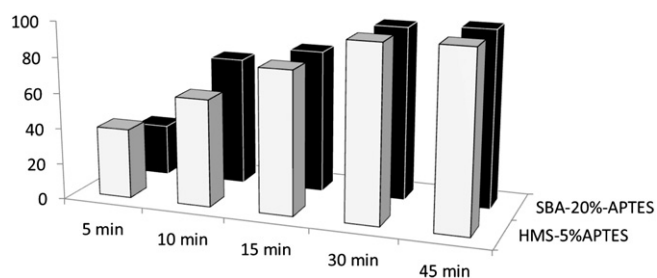


Fig. 5. Conversion of cyclohexanone as a function of time for HMS-5%APTES (front, white columns) and SBA-15-20%APTES (back, black columns) materials. Reaction conditions: 10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W and 0.1 g catalyst.

the grafting of aminopropyl groups on the mesoporous material. The presence of aminopropyl groups was further confirmed by the presence of bands at 2925 and 2870 cm^{-1} which correspond to stretching of C–H groups along with bands at 1664–1589 cm^{-1} ascribed to the N–H bending, which are more clearly observed operating at higher temperatures, in good agreement with previous literature results (Fig. 2) [25].

^{13}C CP MAS NMR spectrum of SBA-15 and HMS functionalised samples (Fig. 3 shows a representative spectrum for HMS-10%) clearly displayed three peaks at 10–11, 21–22 and 42 ppm respectively, corresponding to the C atoms on the Si–CH₂–CH₂–CH₂–NH₂ chain in sequence from left to right [26,27]. These results are relevant in that they demonstrate that the aminopropyl groups were not decomposed during the synthesis procedure and confirm the incorporation of such functionalities in the materials. The absence of any additional bands related to the surfactant indicated its complete removal upon calcination. In fact, a comparative spectrum of an unextracted template containing amino-functionalised SBA-15 material (Fig. 4) shows distinctive peaks in the 67–77 ppm range corresponding to the C species from P123 [28].

Tables 3 and 4 summarise the main catalytic data for the condensation of cyclohexanone with ethyl cyanoacetate under microwave irradiation using different loadings of amino moieties grafted on mesoporous silicas. Most catalysts provided quantitative conversion to the target Knoevenagel product after 30 min microwave irradiation (see supporting information) and results at 15 min reaction were only selected to establish an activity comparison between catalysts.

The use of microwave irradiation is beneficial in that it reduces reaction times (from over 12 h typically reported in literature [10–12,15] up to 15 min upon microwave heating) and increases at the same time conversions to products. Importantly, the blank reaction (in absence of the catalyst) gave no conversion in the systems under the investigated conditions. At optimised conditions, the microwave irradiated protocol afforded moderate to very good conversions of cyclohexanone with almost complete selectivities to the principal product of reaction. By comparison of Tables 3 and 4 it can be seen that, in general, aminopropyl functionalised-HMS materials showed higher activity than their counterparts supported on SBA-15 at the same conditions of power, temperature and catalyst loading. This result could be correlated with the higher surface area and pore volume of the HMS materials after functionalisation, as reported in Table 1. Aminopropyl loading could

Table 6

Total conversion (X_T) and selectivity to Michael addition product (S_M) of APTES functionalised HMS materials in the microwave-assisted Michael addition of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane.^a

Entry	Catalyst	Quantity of catalyst (g)	X_T (mol%)	S_M (mol%)
1	Blank (no catalyst)	–	– ^b	–
2	Blank (HMS support)	0.1	<5	–
3	HMS-5%APTES	0.05	<10	>99
4		0.1	35	>99
5		0.2	69	>99
6	HMS-10%APTES	0.05	<5	>99
7		0.1	12	>99
8		0.2	40	>99
9	HMS-20%APTES	0.05	<10	>99
10		0.1	26	>99
11		0.2	63	>99
12	HMS-30%APTES	0.05	– ^b	–
13		0.1	– ^b	–
14		0.2	<15	>99

^a Reaction conditions: 10 mmol 2-cyclohexen-1-one, 35 mmol (2 mL) nitromethane, 300 W and 15 min.

^b No reaction.

not be correlated directly with activity in the case of HMS materials since, for example, HMS-5%APTES (aminopropyl content 7 wt.%) and HMS-30%APTES (aminopropyl content 11.5 wt.%) showed similar activities at comparable conditions. In the case of SBA-15 based materials, whilst a catalyst loading of 0.05 g showed similar activity for all the materials, a positive trend of the activity with the aminopropyl content was found at catalyst loadings of 0.1 g, except for the material SBA-15-30%APTES. An excessive loading of aminopropyl groups that are not grafted to the surface (as indicated before) could lead to excessive blocking of porosity in this sample leading to the observed decrease in activity. For these samples, SBA-15-20%APTES exhibited the best catalytic results.

A variety of microwave parameters including power and time of microwave irradiation were investigated for the most active catalysts (HMS-5%APTES and SBA-15-20%APTES) in order to find the optimal conditions to run this condensation. As expected, an increase in power produced an enhancement of activity in all cases without affecting the selectivity to the condensation product, although a power increase above 200 W did not significantly improve conversion. In the case of reaction time, 15 min allowed to reach very high activity for both samples (Fig. 5), with slight increases at 30 min. Interestingly, an increase of the time of reaction above this time did not produce significant increase in conversion (Fig. 5). A comparison of our system with related literature reports showed the possibility to work under mild reaction conditions and low quantities of catalyst to achieve good conversions with complete selectivity to the target product under the investigated conditions. Similar reports gave as much as comparable yields under slightly milder conditions (entry 3, Table 5).

The base catalysts were subsequently investigated in another important base-catalysed process such as the Michael addition of 2-cyclohexen-1-one to nitromethane under microwave irradiation (Scheme 2). Optimised results for both HMS and SBA-15 functionalised materials have been summarised in Tables 6 and 7. In general, short

Table 5

Comparison between our solid base system and related literature work of the same reaction under similar conditions.

Catalyst	Reaction conditions	Temp. (°C)	Reaction time (h)	Product yield (%)	Reference
HMS-5%APTES	10 mmol cyclohexanone, 1 mmol ethyl cyanoacetate, 0.1 g cat., toluene (solvent)	80	0.3	>99	Current work
SBA-15-20%APTES	10 mmol cyclohexanone, 1 mmol ethyl cyanoacetate, 0.1 g cat., toluene (solvent)	70	0.3	80	Current work
Diamine-MCM-41	2 mmol cyclohexanone, 2 mmol ethyl cyanoacetate, 0.02 g cat., toluene (solvent)	50	0.3	81	[29]
Mg–Al-HT	2 mmol cyclohexanone, 2 mmol ethyl cyanoacetate, 0.05 g cat., DMF (solvent)	RT	1	33	[30]
Silica gel-APTMS	10 mmol cyclohexanone, 10 mmol ethyl cyanoacetate, 10 g cat., toluene (solvent)	RT	–	66	[31]
γ -Aminopropyl silica	20 mmol cyclohexanone, 20 mmol ethyl cyanoacetate, 0.25 g cat., cyclohexane (solvent)	82	1	98	[32]
AMS–HMS	20 mmol cyclohexanone, 20 mmol ethyl cyanoacetate, 0.25 g cat., toluene (solvent)	110	0.5	98	[33]

Table 7

Total conversion (X_T) and selectivity to Michael addition product (S_M) of APTES functionalised SBA-15 materials in the microwave-assisted Michael addition of 2-cyclohexen-1-one and nitromethane.^a

Entry	Catalyst	Quantity of catalyst (g)	X_T (mol%)	S_M (mol%)
1	Blank (no catalyst)	–	–	–
2	Blank (SBA-15 support)	0.2	<5	–
3	SBA-15-5%APTES	0.05	<10	>99
4		0.1	<20	>99
5		0.2	39	>99
6	SBA-15-10%APTES	0.05	<5	>99
7		0.1	<10	>99
8		0.2	28	>99
9	SBA-15-20%APTES	0.05	<20	>99
10		0.1	45	>99
11		0.2	72	>99
12	SBA-15-30%APTES	0.05	<5	>99
13		0.1	22	>99
14		0.2	39	>99

^a Reaction conditions: 10 mmol 2-cyclohexen-1-one, 35 mmol (2 mL) nitromethane, 300 W and 15 min.

times of reaction (typically 15 min) were selected to compare the activities between the different functionalised solid bases. Results clearly demonstrate HMS-5%APTES (69%) and SBA-15-20%APTES (72%) were once again the most active catalysts in the base-catalysed process, with remarkably different activities to those obtained for the other functionalised materials, with the exception of comparable activities observed for HMS-20%APTES (63% conversion). Both an increase in the quantity of catalyst (from 0.05 to 0.2 g) and time of reaction (from 15 to 45 min) had a dramatic increase in the activity of the systems (Tables 6 and 7, supporting information) as expected. Selectivity to the Michael addition product was found to be complete for all investigated catalysts under microwave irradiation at the studied conditions.

Catalyst recycling tests were also performed for both samples in both base-catalysed processes. Solids were isolated by filtration, washed and dried at a low pressure. Remarkably, no significant loss of activity was observed after 3 reuses in any of the two investigated chemistries under the studied conditions (Fig. 6, data included for the Knoevenagel condensation). Potential leaching leading to homogeneous catalysis under the reaction conditions used was discarded by stopping reaction at a low conversion level (15%), removing the catalyst in the hot solution and washing several times with toluene at 55 °C and allowing the reaction to proceed for another 24 h; no further conversion of the reactants into products was thus observed.

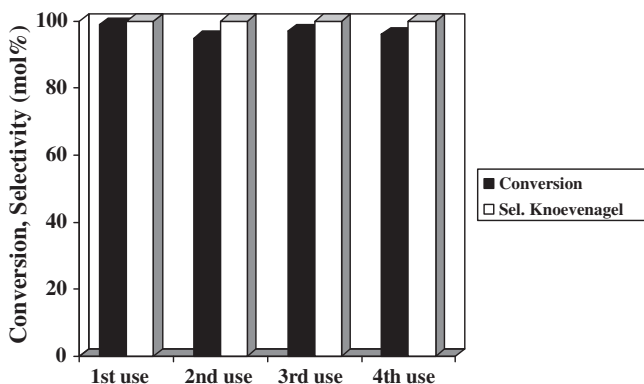


Fig. 6. Reusability experiments of HMS-5%APTES in the Knoevenagel condensation. Reaction conditions (for each cycle): 10 mmol cyclohexanone, 1.2 mmol ethyl cyanoacetate, 2 mL toluene, 300 W, 15 min reaction and 0.1 g catalyst.

4. Conclusions

Aminopropyl functionalised silica mesoporous materials have been found to be effective catalysts in the Knoevenagel condensation of cyclohexanone with ethyl cyanoacetate. Mild reaction conditions and short reaction times (typically 30–45 min) are the obvious advantages of the presented method which allowed excellent yields to target products with a complete selectivity. The investigated materials have been also found to be useful for a series of related chemistries (e.g. Michael additions) providing also excellent conversion and selectivities to target products under microwave-assisted conditions.

Acknowledgements

RL gratefully acknowledges support from Ministerio de Ciencia e Innovacion, Gobierno de España through a Ramon y Cajal contract (ref. RYC-2009-04199) and funding from Consejería de Ciencia e Innovacion, Junta de Andalucía (project P10-FQM-6711). Funding from projects CTQ-2010-18126 and CTQ2011-28954-C02-02 (MICINN) and are also gratefully acknowledged. The group is grateful to Dr. Juan Carlos Serrano-Ruiz for his useful comments and revisions in the preparation of this manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2012.12.005>.

References

- [1] Y. Ono, T. Baba, *Catalysis Today* 38 (1997) 321.
- [2] J.H. Clark, *Chemistry Review* 80 (1980) 429.
- [3] Y. Chi, S.H. Gellman, *Organic Letters* 7 (2005) 4253.
- [4] F. Chen, I. Lin, H. Li, G.J. Gan, K. Toh, L. Tham, *Catalysis Communications* 8 (2007) 2053.
- [5] X. Wu, W. Pei, *Chinese Journal of Organic Chemistry* 29 (2009) 584.
- [6] R. Luque, D.J. Macquarrie, *Organic and Biomolecular Chemistry* 7 (2009) 1627.
- [7] X. Zhang, E.S.M. Lai, R. Martin-Aranda, K.L. Yeung, *Applied Catalysis A: General* 261 (2004) 109.
- [8] C.O. Veloso, C.N. Perez, B.M. de Souza, E.C. Lima, A.G. Dias, J.L.F. Monteiro, C.A. Henriques, *Microporous and Mesoporous Materials* 107 (2007) 23.
- [9] M.B. Gawande, R.V. Jayaram, *Catalysis Communications* 7 (2006) 931.
- [10] J.A. Cabello, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, *Journal of Organic Chemistry* 49 (1984) 5195.
- [11] Y.V. Subba Rao, B.M. Choudhary, *Synthetic Communications* 21 (1991) 1163.
- [12] B.M. Choudhary, M.L. Kantam, A. Rahman, C.V.R. Reddy, *Journal of Molecular Catalysis A* 206 (2003) 145.
- [13] D.J. Macquarrie, K.A. Utting, D. Brunel, G. Renard, A. Blanc, *Studies in Surface Science and Catalysis* 142B (2002) 1473.
- [14] K.A. Utting, D.J. Macquarrie, *New Journal of Chemistry* 24 (2000) 591.
- [15] S.I. Hrubby, B.H. Shanks, *Journal of Catalysis* 263 (2009) 181.
- [16] S. Wang, *Catalysis Communications* 4 (2003) 469.
- [17] S. Cheng, X. Wang, S.Y. Chen, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 681.
- [18] C.O. Kappe, *Angewandte Chemie* 43 (2004) 6250.
- [19] D. Dallinger, C.O. Kappe, *Chemical Society Reviews* 107 (2007) 2563.
- [20] R. Luque, S.K. Badamali, J.H. Clark, M. Fleming, D.J. Macquarrie, *Applied Catalysis A: General* 341 (2008) 154.
- [21] M.D. Gracia, M.J. Jurado, R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Microporous and Mesoporous Materials* 118 (2009) 87.
- [22] D.J. Macquarrie, B.C. Gilbert, L.J. Gilbey, A. Caragheorghieopol, F. Savonea, D.B. Jackson, B. Onida, E. Garrone, R. Luque, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 3946.
- [23] B. Jarry, F. Launay, J.P. Nogier, V. Montouillout, L. Gengembre, J.L. Bonardet, *Applied Catalysis A: General* 309 (2006) 177.
- [24] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [25] A. Procopio, G. De Luca, M. Nardo, M. Oliviero, M. Paonessa, *Green Chemistry* 11 (2009) 770.
- [26] X. Wang, K.S.K. Lin, J.C.C. Chan, S. Cheng, *Chemical Communications* (2004) 2762.
- [27] H.H.P. Yiu, P.A. Wright, N.P. Booting, *Journal of Molecular Catalysis B* 15 (2001) 81.
- [28] O.H. Han, Y.K. Bae, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 29 (2008) 911.
- [29] B.M. Choudary, M.L. Kantam, P. Sreekanth, T. Bandopadhyay, F. Figueras, A. Tuel, *Journal of Molecular Catalysis* 142 (1999) 361.
- [30] M.L. Kantam, B.M. Choudary, C.V. Reddy, K.K. Rao, F. Figueras, *Chemical Communications* (1998) 1033.
- [31] E. Angeletti, C. Canepa, G. Martinetti, P. Venturello, *Tetrahedron Letters* 29 (1988) 2261.
- [32] D.J. Macquarrie, J.H. Clark, A. Lambert, J.E.G. Mdoe, A. Priest, *Reactive and Functional Polymers* 35 (1997) 153.
- [33] D.J. Macquarrie, *Green Chemistry* 1 (1999) 195.

AII.2. A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials.

Este artículo se corresponde con el capítulo III.2 de la presente Memoria de Tesis Doctoral.

This article is corresponding with Chapter III.2 of this Thesis project.

DOI: 10.1002/cssc.201100265

A Dry Milling Approach for the Synthesis of Highly Active Nanoparticles Supported on Porous Materials

Antonio Pineda,^[a] Alina M. Balu,^[a] Juan M. Campelo,^[a] Antonio A. Romero,^[a] Daniel Carmona,^[b] Francisco Balas,^[b] Jesús Santamaria,^[b] and Rafael Luque^{*[a]}

The challenges for materials science and catalysis in the 21st century are the development of readily available, cheaper, and efficient materials as alternatives to traditional catalysts.^[1] The combination of nanoparticles (NPs) and nanoporous supports for the preparation of highly dispersed supported nanoparticles is one such example, which has been successfully demonstrated to open up novel methods to exceptional nanomaterials with a wide range of applications, including medicine, sensors, and catalysis.^[1b,2-5] Recent research efforts have been directed to the preparation of cheap, widely available, and relatively non-toxic nanoparticles (e.g., iron oxides) in particular.^[1,2,6,7] The stabilisation of these NPs on high-surface-area supports improves both dispersion and particle growth phenomena and, therefore, their activities in heterogeneously catalysed processes.^[1b,8] Several methodologies have been attempted to achieve the deposition of transition metal NPs onto nanoporous supports.^[1b,2,8] Some of the most appealing and recently developed alternatives include microwave irradiation (MWI),^[9] laser ablation (LA),^[9b,10] and ultrasound (US),^[11] for which the type and stability of NPs can be tuned to design well-dispersed, small-size nanomaterials for enhanced catalytic applications.^[2,6]

Mechanochemical protocols, including mechanical milling and alloying, have also been developed for the preparation of a range of nanomaterials.^[12] These methodologies were found to efficiently allow the synthesis of nanostructures in the as-milled powder because of the process of welding, particle deformation, and fracture generated by repeated ball–powder collisions. These collisions can also generate high temperatures, which can reach several thousand degrees Celsius, on a microscale on the surfaces involved.^[13] The combination of both features under air (multiple-collision-induced high temperatures) is optimal to render fine nanoparticles/nanopowders of various materials, including a wide range of metallic (alloys,^[14] metal,^[12,15] and metal oxide^[12,16]) and inorganic [carbonate and sulphide (e.g., CdS)^[12]] nanoparticles. Chemical reactions have been reported to sometimes occur at the interfaces of nanometer-sized particles under continuous change

during the milling process. However, proof and/or the nature of these mechanochemical processes remain largely unexplained and unsupported by critical data and/or proposed mechanisms.^[12]

In continuation of our research efforts devoted to developing highly active supported nanoparticles on porous materials, we report here the design of a novel dry milling-assisted strategy devised to grant access to supported transition metal oxide nanoparticles (e.g., Fe, Co, Pd) on porous materials through mechanochemistry. Iron oxide NPs were initially targeted because of their excellent catalytic properties in a range of catalytic processes, including oxidation^[17] and alkylation-type processes,^[18] as well as various processes dealing with environmental remediation.^[19] To the best of our knowledge, this is the first report of a facile and efficient one-step mechanochemical approach to the synthesis of highly active and well-dispersed nanoparticles supported on mesoporous aluminosilicates (e.g., Al-SBA-15, with a ratio of Si/Al = 15) with low loadings. The catalytic activity of the synthesised materials is investigated in the microwave-assisted oxidation of benzyl alcohol and the alkylation of toluene using benzyl alcohols as test reactions. Activities are also compared to those of similar materials prepared in our group under microwave irradiation.^[17]

The proposed dry milling approach successfully rendered orange/reddish coloured materials. Table 1 summarises textural and surface properties of the various materials synthesised in this work. Various parameters were investigated in the synthesis of the nanomaterials, namely the milling speed (350 and 650 rpm) and different treatments conditions [water, formic acid (FA), and hydrogen peroxide (HP) washing under microwave irradiation], to further demonstrate that mechanochemical deposition of iron oxide NPs occurred on the Al-SBA-15 materials.

Table 1. Textural properties of iron oxide NPs supported on mesoporous materials prepared in a planetary ball mill.

Catalyst	Surface area [m ² g ⁻¹]	Pore size [nm]	V _{BHJ} ^[a] [mL g ⁻¹]	Fe loading ^[b] [wt %]
Al-SBA-15	757	7.1	0.43	–
350Fe/Al-SBA-15	560	6.5	0.41	0.68
350Fe/Al-SBA-15-W	613	7.1	0.36	0.04
350Fe/Al-SBA-15-HP	597	6.9	0.33	0.08
350Fe/Al-SBA-15-FA	604	6.7	0.38	0.29
650Fe/Al-SBA-15	423	6.9	0.29	0.65
650Fe/Al-SBA-15-W	417	7.0	0.31	0.18
650Fe/Al-SBA-15-HP	445	7.0	0.32	0.06

[a] Determined by using the Barrett–Joyner–Halenda method. [b] Determined by using EDX.

[a] A. Pineda, A. M. Balu, Prof. J. M. Campelo, Prof. A. A. Romero, Dr. R. Luque
Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias
Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales
Marie Curie-C3 Building, Córdoba, 14014 (Spain)
E-mail: q62alsor@uco.es

[b] D. Carmona, Dr. F. Balas, Prof. J. Santamaria
Aragon Institute of Nanoscience, Universidad de Zaragoza
CIBER de Bioingeniería, Biomateriales y Nanomedicina CIBER-BBN
Zaragoza, 50018 (Spain)

Supporting Information for this article is available on the WWW under
<http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100265>.

XRD patterns of low-load iron materials did not show any distinctive peaks to ascertain the iron species present in the samples (see the Supporting Information, Figure S1). Furthermore, the hexagonal mesoporous SBA-15-type structure was well preserved under the investigated milling conditions, exhibiting a typical hexagonally ordered mesoporous structure.^[20] However, a high-load iron material (3 wt% theoretical iron loading) synthesised similarly exhibited a series of distinctive diffraction lines that could be correlated with the hematite (Fe_2O_3) diffraction pattern (see the Supporting Information, Figure S1), which was in good agreement with previous work.^[17,18] No other lines corresponding to other iron species were observed in the XRD experiments, except for formic acid-treated materials, for which reduced species (mainly FeO , with traces of Fe_3O_4) were present.

The most distinctive features of the materials prepared by ball milling were the highly preserved structures and textural properties (XRD patterns, high surface areas, pore sizes, and volumes) of samples milled at 350 rpm as compared to an incipient deterioration found for materials milled at 650 rpm. These observations are also evident in the TEM micrographs in Figure 1, which depict some amorphous silica domains present in the ball-milled materials.

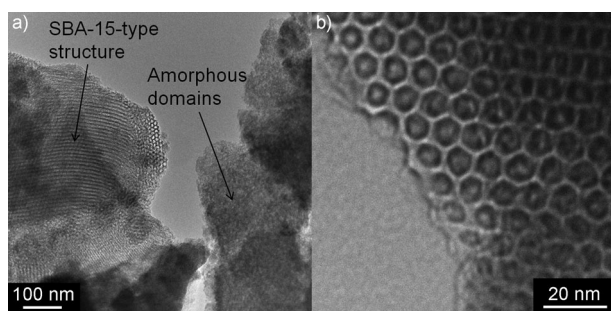


Figure 1. TEM micrographs of 350Fe/Al-SBA-15-HP. The images clearly depict a) an amorphous silica domain (right hand side) as compared to b) a hexagonal SBA-15-type structure.

In addition, the typical mesoporous honeycomb-like framework of Al-SBA-15 was clearly present in all materials, as shown in Figures 1 and 2 (350Fe/Al-SBA-15 and 650Fe/Al-SBA-

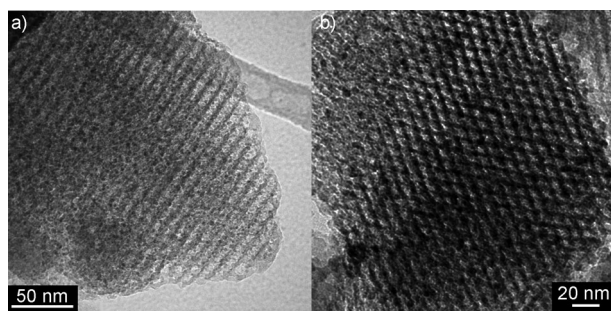


Figure 2. TEM micrographs of a) 350Fe/Al-SBA-15 and b) 650Fe/Al-SBA-15-FA.

15-FA). Highly dispersed and homogeneously distributed iron oxide NPs with a size of approximately 3 nm could be observed in ball-milled materials (Figure S2) as compared to typical 5–10 nm iron oxide NPs obtained in previous studies.^[6,10,18] Some of these iron species seemed to stem from the metal precursor, which did not react during the synthesis. Specimens submitted to water treatment (denoted as -W) had the mesoporous structure of Al-SBA-15, but iron oxide nanoparticles were found to be almost removed from the surface after the treatment, which was in good agreement with a reduction in the iron content measured by applying scanning transmission electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDX) analysis. Washing the materials with an oxidising reagent, such as H_2O_2 (materials denoted as -HP) also reduced the iron content. Interestingly, if the washing was performed in a reducing environment by using formic acid (denoted as -FA), the amount of iron was found to be larger compared to other washing procedures. Results of the STEM-EDX analysis are shown in Table 1. As an example, Figure S4 in the Supporting Information shows the STEM-EDX analysis of sample 650Fe/Al-SBA-15-W.

The deposition of iron oxide nanoparticles on Al-SBA-15 is believed to be attributable to a mechanochemical process occurring upon grinding. A plausible mechanism involves an activation of the surface of the silica material (which undergoes dehydroxylation) by the milling process,^[21] giving rise to water molecules in the reaction media. In the presence of water, the iron precursor FeCl_2 could be hydrolysed to iron hydroxides [mainly $\text{Fe}(\text{OH})_3$ because of the presence of air in the process], which are subsequently decomposed into tiny quantities of iron oxide NPs (because of the high temperatures achieved exclusively at localized spots during ball milling). Upon calcination, the iron hydroxide intermediates also turn into iron oxide NPs, which account for the majority of the observed NPs in the final materials. HCl is also obtained as byproduct in the decomposition reaction. Equation (1) presents the proposed mechanochemical reaction for the generation of iron oxide NPs on the surface of Al-SBA-15:



The proposed mechanochemical reaction for the deposition of iron oxide nanoparticles on Al-SBA-15 could be confirmed by using diffuse reflectance infrared Fourier transform analysis (DRIFT) of the materials before and after ball milling (Figure 3, Figure S5).

Silanols on the surface of silica-type materials are activated through sonication and/or grinding.^[21] Milling of Al-SBA-15 in the presence of an iron precursor induced interesting structural changes on the final material, as depicted in Figure 3 (Al-SBA-15 support, iron material, and a differential spectrum of these two). Despite the structural changes observed in the $\tilde{\nu} = 1300\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ region (see differential spectrum), we focused on three main spectral regions, those at $\tilde{\nu} = 3740\text{ cm}^{-1}$ (strong isolated silanol groups),^[22] the broad hydroxyl group contribution at $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, and the band at $\tilde{\nu} = 1640\text{ cm}^{-1}$ (indicative of the presence of the bending mode of water).^[23]

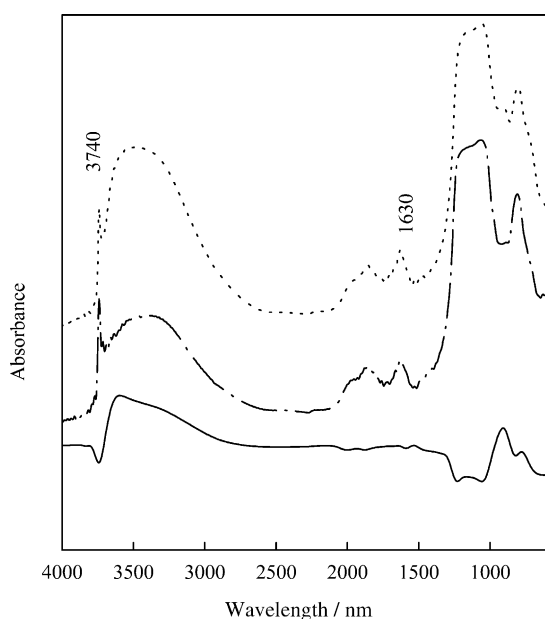


Figure 3. DRIFT spectra of Al-SBA-15 support (—) as compared to ball-milled as-synthesised untreated 350Fe/Al-SBA-15 (·····, Fe/Al-SBA-BM). The differential spectrum (— · — ·, Al-SBA-15 – 350Fe/Al-SBA-15) is also shown.

A significant decrease in the intensity in the isolated silanol species can be clearly seen in the Fe/Al-SBA-15 material (dotted line, see also negative peak in the differential spectrum), accompanied by an unexpected increase in the broad hydroxyl band (differential spectrum, broad band in the $\tilde{\nu} = 3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ range), which is related to the contribution in the $\tilde{\nu} = 3530\text{--}3480\text{ cm}^{-1}$ region (hydrogen-bonded silanol groups, see differential spectrum).^[24] Interestingly, the bands at $\tilde{\nu} = 1640\text{ cm}^{-1}$ are almost identical in both materials (differential spectrum shows no difference upon subtraction). The presence of hydroxide species was also confirmed by using XRD in the case of related mechanochemical materials, in which hydroxide and even oxyhydroxy intermediate species (from incomplete calcination of their respective hydroxides) could be clearly inferred from the diffraction lines of the XRD pattern (Figure S9).

These evidences strongly support the proposed dehydroxylation occurring in the materials (i.e., loss of isolated silanols), which would give rise to water molecules that could hydrolyse the iron precursor and generate iron hydroxides adsorbed on the Al-SBA-15 materials. The presence of these hydroxide species correlates well with the observed increase in intensity of the broad OH band in the milled samples^[24] and supports the proposed mechanism, in which hydroxide species are formed prior to the metal oxide nanoparticles. The low loadings obtained in the treated materials (washed with water, formic acid, and hydrogen peroxide) also confirm the presence of supported hydroxide intermediates, which may be washed-out upon conditioning because of their solubility in aqueous solutions. In addition, it is also confirmed that HCl is released during the hydro-

lysis of the iron precursor, as signs of some acid corrosion are found on steel balls (as opposed to stainless-steel balls) utilised for this purpose in a milling test. The proposed mechanism of hydrolysis of the precursor because of water molecules from the dehydroxylation of the support (rather than from the hydrated $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) is confirmed through the generation of similar supported iron oxide NPs from anhydrous FeCl_3 (Figure S6).

Interestingly, the selection of the support was also found to be critical for the formation of iron oxide nanoparticles on the materials. The use of commercial carbonaceous materials (e.g., a microporous activated carbon such as DARCO) and other supports lacking surface OH groups rendered materials with an almost negligible content of iron oxide NPs upon washing and calcination, regardless of the treatment of the material. Compared to these, starch and chitosan as supports provided interesting iron oxide NP loadings in the final materials despite their non-porous nature, which was in good agreement with results reported by our group.^[25] These evidences further support the proposed mechanochemical deposition of metal oxide nanoparticles and point to the critical role of the hydroxyl-rich support in the process.

The activities of the supported iron oxide NPs were subsequently investigated in two test processes (oxidation of benzyl alcohol and alkylation of toluene with benzyl alcohol under microwave irradiation) and compared with conventionally synthesised materials using a traditional impregnation methodology and some materials prepared by our group through microwave-assisted deposition.^[17,18] Despite the extremely low iron loading, ball-milled nanomaterials unexpectedly exhibited conversion values comparable with those of microwave-prepared, supported iron oxide NPs and impregnated materials, with a remarkably superior turnover frequency (TOF) values (Table 2).

The alkylation of toluene with benzyl alcohol was another test reaction for the synthesised supported iron oxide nanoparticles. This process was reported to be promoted by the

Table 2. Activities and selectivities to benzaldehyde ($S_{\text{Benzald.}}$) of iron NPs supported on mesoporous materials in the microwave-assisted oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde.^[a]

Catalyst	Fe loading [wt %]	Time of reaction [min]	Conversion [mol %]	$S_{\text{Benzald.}}$ [mol %]	TOF [h^{-1}]
blank	–	60	< 20	> 99	–
Al-SBA-15	–	60	25	> 99	–
350Fe/Al-SBA-15	0.68	3	48	95	3000
350Fe/Al-SBA-15-W	0.04	3	46	95	> 48 000
350Fe/Al-SBA-15-HP	0.08	3	49	91	> 25 000
350Fe/Al-SBA-15-FA	0.29	3	28	> 99	4300
650Fe/Al-SBA-15	0.65	3	40	96	2640
650Fe/Al-SBA-15-W	0.18	3	46	88	> 10 000
650Fe/Al-SBA-15-HP	0.06	3	52	90	> 34 000
650Fe/Al-SBA-15-FA	0.24	3	27	> 99	> 5000
MW-Fe/Al-SBA-15	0.63	3	51	89	3200
IMP-Fe/Al-SBA-15 ^[b]	0.78	5	42	95	1380

[a] Reaction conditions: 2 mmol benzyl alcohol, 0.3 mL H_2O_2 (50% v/v), 2 mL acetonitrile, 0.05 g catalyst, microwave irradiation, 300 W. [b] Catalyst prepared by using a conventional impregnation method.

presence of Brønsted acid sites.^[22a] A comparison between different materials has been included in Figure 4. Long reaction times are generally required under conventional heating conditions (6–12 h) as compared to the 3–5 min required to achieve almost quantitative conversion of the starting material under microwave irradiation. This test reaction demonstrated activities for ball-milled, supported iron oxide NPs with a loading of <0.1% comparable to higher loaded impregnated and/or microwave-prepared materials (Figure 4).

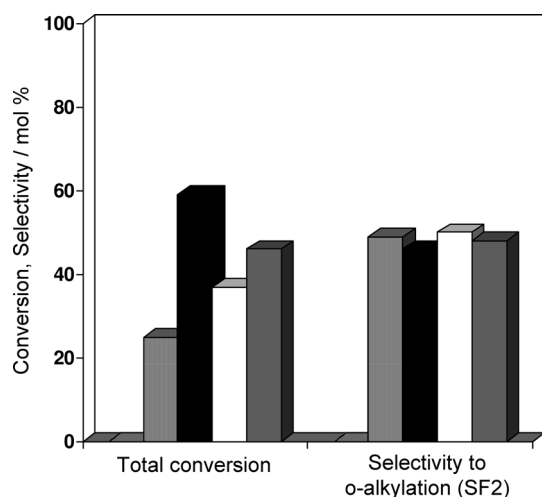


Figure 4. Comparison of the activity and selectivity of iron oxide NPs [iron on purely siliceous SBA-15 (Fe/Si-SBA-15, diagonally striped bars), Al-SBA-15 (perpendicularly striped bars), Al-SBA-15 prepared by using a microwave (MW-Fe/Al-SBA-15; 0.63% iron; black bars), IMP-Fe/Al-SBA-15 (0.78% Fe; white bars), and 350Fe/Al-SBA-15-HP (0.08% Fe; grey bars)] in the microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl alcohol. Reaction conditions: toluene (2 mL), benzyl alcohol (0.2 mL), catalyst (0.025 g), 300 W, 3 min, 110–120 °C (maximum temperature reached).

We believe that the nature of the mechanochemical activation (as a surface process) may lead to highly dispersed and accessible iron oxide NPs on the edges of the support (Figure S2) and thus account for the unusual activity obtained, particularly for W and HP materials (Table 2, Figure 4), despite their extremely low iron loadings. Water and H₂O₂ treatments seem to stabilise the highly active iron within the materials, whereas direct calcination and FA treatment (reduction) is detrimental for the high activity of the materials, particularly in relation to oxidation reactions (mainly associated with a decrease of Fe₂O₃ active species). For alkylation reactions, low quantities of iron are proven to be sufficient to remarkably change the acid-site distribution in the materials (Figure S7).

In conclusion, we have reported, for the first time, a simple and efficient mechanochemical protocol for the deposition of extremely low loaded and highly active and selective iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates. The dry-milling protocol was successfully extended to the preparation of related, catalytically active metal oxide NPs, including Co₃O₄ (see the Supporting Information, Figure S8), NiO and Ni (see the Supporting Information, Figure S9), and noble metal oxides

(e.g., PdO). Investigations into promising applications in redox chemistries are currently being explored in our laboratories.

Experimental Section

Materials Preparation

In a typical synthesis of ball-milled materials, the mesoporous aluminosilicate support (Al-SBA-15, 0.2 g), together with an appropriate amount of the iron precursor (FeCl₂·4H₂O) to reach a theoretical 1 wt% iron loading, was ground by using a Retsch PM-100 planetary ball mill with a 125 mL reaction chamber and 10 mm stainless steel balls. Milling was conducted at different speeds, namely 350 and 650 rpm, for 10 min. From these as-synthesised materials (350Fe/Al-SBA-BM or 650Fe/Al-SBA-BM; BM = ball milled), 0.075 g were weighed and submitted to various treatments to both ensure the complete removal of precursor remnants in the final materials and to investigate the effect of treatment conditions on the final NP content and, therefore, on the activity of the materials.

Treatment conditions for the as-synthesised materials

- 1) As-synthesised 350Fe/Al-SBA-BM or 650Fe/Al-SBA-BM were directly calcined at 400 °C under air for 4 h (350Fe/Al-SBA-15 or 650Fe/Al-SBA-15).
- 2) As-synthesised 350Fe/Al-SBA-BM or 650Fe/Al-SBA-BM were soaked with 2 mL water and subsequently microwaved for 5+5 min in a domestic LG MS 19296/00 (maximum power 800 W). The final material was thoroughly washed with 50 mL water, and then calcined at 400 °C under air for 4 h (350Fe/Al-SBA-15-W or 650Fe/Al-SBA-15-W materials).
- 3) Oxidative treatment: Similar to Treatment 2, but materials were in this case soaked with 2 mL H₂O₂, microwaved (5+5 min), thoroughly washed with 50 mL water and calcined at 400 °C for 4 h (350Fe/Al-SBA-15-HP or 650Fe/Al-SBA-15-HP materials).
- 4) Reductive treatment: The same as Treatments 2 and 3, but formic acid was used as treatment for the materials (350Fe/Al-SBA-15-FA or 650Fe/Al-SBA-15-FA materials).

Catalytic activity

Microwave-assisted oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde: In a typical reaction, benzyl alcohol (2 mmol), acetonitrile (2 mL), H₂O₂ (50% v/v, 3 mL), and the catalyst (0.05 g) were microwaved in a CEM-Discover microwave reactor at 300 W for 3–5 min. Samples were then withdrawn from the reaction mixture and analysed by using gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS) in an Agilent 6890N fitted with an HP-5 capillary column (30 m × 0.32 mm × 0.25 μm) and a flame ionisation detector (FID). Microwave experiments were conducted in a closed vessel (pressure controlled) under continuous stirring. In general, the microwave method was temperature controlled, for which the samples were irradiated with the required power output (settings at maximum power, 300 W) to achieve the desired temperature, which was measured by using an infra-red probe. Products were also identified by comparison with pure samples. Estimations of the turnover frequency (TOF) values were based on the approximation that all iron in low-load materials (those below 0.1 wt% iron) equally contributed to the catalytic activity of the systems. TOF of the higher-load catalysts (>0.6 wt%) were calculated in a similar fashion for comparative purposes.

Microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl alcohol: Toluene (2 mL), benzyl alcohol (0.2 mL), and the catalyst (0.025 g) were added to a Pyrex vial and microwaved in a CEM-Discover microwave reactor at 300 W for 3 min (maximum temperature reached: 110–120 °C). Samples were then analysed by using GC–MS using a microwave closed-vessel protocol identical to that of the oxidation reaction.

Acknowledgements

R.L. would like to thank the Ministerio de Ciencia e Innovacion for the concession of a Ramon y Cajal contract (RYC-2009–04199). The authors gratefully acknowledge funding from projects CTQ2010–18126 (MICINN), P09-FQM-4781, and P10-FQM-6711 (Consejería de Ciencia e Innovación, Junta de Andalucía). The authors would also like to thank Dr. Vitaliy Budarin from the Green Chemistry Centre of Excellence at the University of York for his useful comments and fruitful discussion during the development of this work.

Keywords: ball milling · iron · microwave chemistry · nanoparticles · supported catalysts

- [1] a) G. A. Ozin, A. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A chemical Approach to Nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, **2009**; b) R. J. White, R. Luque, V. Budarin, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 481.
- [2] *Nanoparticles and Catalysis* (Ed: D. Astruc), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**.
- [3] D. Cai, J. M. Mataraza, Z. H. Qin, Z. Huang, J. Huang, T. C. Chiles, D. Carnahan, K. Kempa, Z. Ren, *Nat. Methods* **2005**, *2*, 449.
- [4] X. Hu, S. Dong, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1279.
- [5] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 8062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.
- [6] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J. M. Basset, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3036–3075.
- [7] Z. Liu, B. Han, in *Handbook of Green Chemistry* (Ed: P. T. Anastas), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2010**, *4*, 369.
- [8] R. Luque, *Supported Metal Nanoparticles in Catalysis, in Progress in Heterogeneous Catalysis* (Ed: D. L. Marmaduke), Nova Publishers, San Diego, USA, **2008**, pp. 73–110.
- [9] a) G. Glaspell, L. Fuoco, M. S. El-Shall, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17350; b) G. Glaspell, H. M. A. Hassan, A. Elzatahry, V. Abdalsayed, M. S. El-Shall, *Isotopics Topics Catal.* **2008**, *47*, 22.
- [10] S. Besner, A. V. Kabashin, F. M. Winnik, M. Meunier, *Appl. Phys. A* **2008**, *93*, 955.
- [11] A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* **2004**, *11*, 47.
- [12] T. Tsuzuki, P. G. McCormick, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 5143.
- [13] a) C. C. Koch, *Nanostructured Mater.* **1993**, *2*, 109–129; b) C. C. Koch, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1989**, *19*, 121.
- [14] J. Ding, Y. Shi, L. F. Chen, C. R. Deng, S. H. Fuh, Y. Li, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *247*, 249, and references therein.
- [15] J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick, R. Street, *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 5293, and references therein.
- [16] F. Rubio-Marcos, V. Calvino-Casilda, M. A. Banares, J. F. Fernandez, *J. Catal.* **2010**, *275*, 288.
- [17] A. M. Balu, A. Pineda, J. M. Campelo, K. Yoshida, P. L. Gai, A. A. Romero, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7825.
- [18] C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, P. L. Gai, R. Luque, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1281.
- [19] K. M. Cross, Y. Lu, T. Zheng, J. Zhan, G. McPherson, V. John, in *Nanotechnology Applications for Clean Water* (Eds: N. Savage, M. Diallo, J. Duncan), William Andrew, Norwich, USA, **2009**, 347–364.
- [20] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- [21] a) T. Tuval, A. Gedanken, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 255601/1–255601/7; b) L. T. Zhuravlev, *Colloid Surf. A* **2000**, *173*, 1.
- [22] a) P. Kalita, N. M. Gupta, R. Kumar, *J. Catal.* **2007**, *245*, 338; b) L. H. Little, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London, UK, **1966**.
- [23] A. A. Romero, M. D. Alba, W. Zhou, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5294.
- [24] J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2898; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2694.
- [25] C. González-Arellano, J. M. Campelo, D. J. Macquarrie, J. M. Marinas, A. A. Romero, R. Luque, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 746.

Received: May 23, 2011

Published online on August 16, 2011

AII.3. High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates.

Este artículo se corresponde con el capítulo III.3 de la presente Memoria de Tesis Doctoral.

This article is corresponding with Chapter III.3 of this Thesis project.



High alkylation activities of ball-milled synthesized low-load supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates

Antonio Pineda, Alina M. Balu, Juan Manuel Campelo, Rafael Luque*, Antonio Angel Romero, Juan Carlos Serrano-Ruiz

Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeiA3, Edificio Marie Curie (C-3), Ctra Nnal IV-A, Km 396, E-14014 Córdoba, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 July 2011

Received in revised form 11 January 2012

Accepted 8 February 2012

Available online 14 March 2012

Keywords:

Supported nanoparticles

Iron oxide nanoparticles

Ball milling

Mechanochemistry

Alkylations

ABSTRACT

Low-load iron oxide nanoparticles on Al-SBA-15 prepared using a novel dry milling approach exhibited excellent activities in the microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl chloride (Lewis acids promoted reaction) and benzyl alcohol (Brønsted acids promoted reaction) as compared to the parent Al-SBA-15 and similar iron oxide nanoparticles supported on Al-MCM-41 materials. Materials prepared using the milling protocol possessed remarkably low iron loadings (<0.1 wt%) but featured highly accessible sites and small nanoparticle sizes that seemed to be related to the observed differences in activities in the systems.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Supported nanoparticles on porous materials have attracted a great deal of attention in past years due to their interesting properties compared to bulk metals [1]. These include high surface areas and specificities which make them particularly suitable for various applications including sensors [2], biomedicine [3] and catalysis [1,4]. In terms of catalytic applications, transition metal and metal oxide nanoparticles have been reported to be highly active and selective in a number of processes including redox [5–7] and C–C and C–heteroatom couplings [8,9]. In particular, supported iron oxide nanoparticles have been the subject of most research endeavours from our group over the past years [8–12].

The most promising feature of such nanoentities is the bifunctional oxidative and acidic nature which in turn can be fine tuned to design highly active materials for both oxidation (e.g. alcohols, alkenes) [10] and acid-catalysed processes (e.g. alkylations) [11], as well as potentially in tandem acid/redox catalysed processes such as isomerisation–cyclisation/oxidation reactions. Apart from conventional impregnation/deposition protocols, several methodologies have been reported to prepare the aforementioned supported transition metal nanoparticles

including co-precipitation [13], microwave irradiation [1,4,14], ultrasounds [15] and others [16].

We recently devised a novel dry milling approach to achieve the desired iron oxide nanoparticle decoration on the surface of mesoporous aluminosilicates [17]. This methodology involves simultaneous milling of the metal precursor (e.g. FeCl₂) and the mesoporous support (e.g. aluminosilicate), both in the solid phase, using a planetary ball mill. By means of this methodology, metal precursors undergo hydrolysis generating the corresponding hydroxides, which upon calcination subsequently form highly dispersed iron oxide nanoparticles on the surface of the support [17]. Despite their minimum Fe content (<0.2 wt% Fe), these materials were found to be highly active in the microwave-assisted selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. Preliminary results were also obtained in the microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl chloride [17]. Comparatively, the aluminosilicate support was poorly active in both processes.

Following these preliminary results, herein we report a detailed study of the activity of ball-milled prepared supported iron oxide nanoparticles on mesoporous aluminosilicates (Al-doped SBA-15 and MCM-41 with Si/Al ratio of 20 prepared as reported elsewhere [10]) in acid catalysed processes such as the alkylation of toluene with benzyl chloride (Lewis acid-promoted) and benzyl alcohol (Brønsted acid-catalysed) under microwave irradiation and conventional heating conditions. These reactions generally require the utilisation of highly acidic materials as catalysts [18]. The catalytic properties of the ball-milled prepared materials in

* Corresponding author.

E-mail address: q62alsor@uco.es (R. Luque).

the aforementioned reactions were compared to those of similar materials prepared by microwave methods.

2. Experimental

2.1. Ball-milled assisted preparation of iron oxide nanoparticles

In a typical synthesis of ball-milled materials, 0.2 g Al-SBA-15 support was grinded with the adequate amount of iron precursor ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) to reach a theoretical 0.5 wt% iron 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 resulting materials (Fe/Al-SBA) were then subjected to two different conditioning methodologies to ensure the removal of all unreacted precursor species: (i) soaking with 2 mL water followed by a microwave treatment for 5 + 5 min in a domestic LG MS 19296/00 (maximum power 800 W). The final material (denoted hereafter as Fe/Al-SBA-W) was eventually thoroughly washed with 50 mL water and then calcined at 400 °C under air for 4 h. (ii) Soaking with 2 mL H_2O_2 , microwaved (5 + 5 min at the same conditions as with H_2O_2), thoroughly washed with 50 mL water and calcined at 400 °C for 4 h (Fe/Al-SBA-HP). Fe content of the catalysts was estimated by EDX. We note that Al-MCM-41 was not selected as support in ball-milling experiments due to its reduced stability under the ball milling preparation conditions as compared to Al-SBA-15. Consequently, an alternative microwave-based route was used to prepare the Fe/Al-MCM-41 as described below.

2.2. Microwave synthesized materials

These materials were prepared following a methodology previously reported [10,19]. Briefly, the aluminosilicate support (Al-MCM-41, 0.2 g) and the desired quantity of iron precursor ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) to achieve a 1 wt% loading dissolved in a acetone/ethanol mixture (1:1, v:v) were placed on a pyrex vial and microwaved at two different power settings (150 and 300 W) for 15 min in a CEM-DISCOVER microwave reactor in closed-vessel (pressure controlled) and power controlled method (maximum temperature reached 100–120 °C). The resulting coloured materials was then filtered off, thoroughly washed with acetone, ethanol and water, dried overnight at 100 °C and calcined at 400 °C prior to its utilisation in the investigated reaction. The two materials prepared were denoted as Fe/Al-MCM-MW-150 (150 W power) and Fe/Al-MCM-MW-300 (300 W power).

2.3. Material characterisation

Pyridine (PY) and 2,6-dimethylpyridine (DMPY) titration experiments were conducted at 200 °C via gas phase adsorption of the basic probe molecules utilising a pulse chromatographic titration methodology [20,21]. Briefly, probe molecules (typically 1–2 μL) were injected in very small amounts (to approach conditions of gas-chromatography linearity) into a gas chromatograph through a microreactor in which the solid acid catalyst was previously placed. Basic compounds are adsorbed until complete saturation from where the peaks of the probe molecules in the gas phase are detected in the GC. The quantity of probe molecule adsorbed by the solid acid catalyst can subsequently be easily quantified. In order to distinguish between Lewis and Brønsted acidity, the assumption that all DMPY selectively titrates Brønsted sites (methyl groups hinder coordination of nitrogen atoms with Lewis acid sites) while PY titrates both Brønsted and Lewis acidity in the materials was made. Thus, the difference between the amounts of PY (total acidity) and DMPY (Brønsted acidity) adsorbed should correspond to Lewis acidity in the materials.

Diffuse Reflectance Fourier-Transform Infrared (DRIFT) spectra of adsorbed PY were carried out in an ABB IR-ATR instrument equipped with an environmental chamber. PY was adsorbed at room temperature for a certain period of time (typically 1 h) to ensure a complete saturation of the acid sites in the catalyst and then spectra were recorded at different temperatures according to the previously reported methodology [20]. With this purpose, the different types of acid sites in the materials (Brønsted and Lewis) could be measured and quantified.

Iron content in the materials was quantified by TEM-EDX and AAS or ICP/MS as previously reported [10,17], showing consistent results between materials and samples.

2.4. Catalytic activity

2.4.1. Conventional heating

In a typical experiment, 10 mL of toluene and 1 mL of benzyl alcohol or benzyl chloride were pre-heated at 110 °C in a round bottomed flask for a few minutes and then 0.1 g of catalyst was added to the reaction mixture, which was further stirred at 110 °C for 10–12 h until reaction completion. The filtrate was analysed by GC and GC/MS Agilent 6890N fitted with a capillary column HP-5 (30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm) and a flame ionisation detector (FID). The identity of the products was confirmed by GC-MS and ^1H and ^{13}C NMR. The blank reaction showed the thermal effects in the reaction were negligible (less than 5% conversion was obtained after 24 h). Response factors of the reaction products were determined with respect to the substrates from GC analysis using standard compounds in calibration mixtures of specified compositions.

2.5. Microwave-assisted reactions

In a typical reaction, 2 mL toluene, 0.2 mL benzyl alcohol or benzyl chloride and 0.025 g catalyst were added to a pyrex vial and microwaved in a pressure-controlled CEM-Discover microwave reactor for 3 min at 300 W (110–120 °C, maximum temperature reached) under continuous stirring. Samples were then withdrawn from the reaction mixture and analysed in a similar way to that reported above. The microwave method was generally temperature controlled (by an infra-red probe) where the samples were irradiated with the required power output (settings at maximum power, 300 W) to achieve the desired temperature.

3. Results and discussion

As indicated in Section 2, the acid properties of the materials were measured using a pulse adsorption chromatographic mode using pyridine (PY) and 2,6-dimethyl pyridine (DMPY) as probe molecules [20]. A recent report by Anderson et al. discloses that DMPY has the ability to titrate some Lewis acid sites (mainly those on edges and imperfections originated by a low temperature calcination–200 °C) in silica–alumina systems [22]. However, the nature and synthetic protocol of the current systems is likely to minimise the presence of such claimed defects thus maximising DMPY adsorption on Brønsted sites and validating our protocol.

Results included in Table 1 show, in general, the remarkable differences in acidity of the synthesized materials (as compared to the parent aluminosilicate support) upon iron incorporation, mostly in terms of Lewis acidity (2–4 times the Lewis acidity of the support). Interestingly, Brønsted acidity also increased in some cases as compared to the parent support, especially for microwave materials in which a larger Fe content was present (ca. 0.5 wt%). Nevertheless, the observed increase in both Brønsted and Lewis acidity for extremely low loaded materials (e.g. Fe/Al-SBA-W containing only a 0.04 wt% Fe) is a remarkable feature of the proposed synthetic methodology which points to a synergetic effect Fe/Al in

Table 1

Surface acid properties measured via adsorption of PY and DMPY (200 °C) of supported iron oxide nanoparticles on various aluminosilicates.

Catalyst	Fe loading (wt%)	PY ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	DMPY ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Lewis acidity ^a ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Al-MCM-41	–	135	88	47
Fe/Al-MCM-MW-150	0.60	352	169	183
Fe/Al-MCM-MW-300	0.63	269	165	104
Al-SBA-15	–	80	36	44
Fe/Al-SBA-W	0.04	162	37	125
Fe/Al-SBA-HP	0.08	101	52	49

^a Lewis acidity obtained as the difference between DMPY and PY data.

the materials, similar to that observed in previously reported oxidation reactions [10]. Ball milling and/or microwave irradiation of the aluminosilicate support did not originate any structural or acidity changes in the materials so that the Fe/Al synergistic effect in the materials (due to the deposition of the iron oxide nanoparticles) is believed to be the main reason for the enhanced acidity.

DRIFTS spectra of selected materials (microwave vs ball milled samples) are depicted in Fig. 1. An increase in Brönsted (B) and particularly Lewis (L) acidity in the characteristic peaks at 1543 and 1454 cm^{-1} , respectively, can be clearly spotted in the DRIFTS spectra even at remarkably low Fe loadings (0.04 wt%, Fe/Al-SBA-W). These results were in general in good agreement with those obtained in the PY titration experiments (Table 1). Remarkably, materials possessed noticeable acidities (both Brönsted and Lewis) even at temperatures as high as 200–300 °C (Fig. 1, bottom, spectra d) for which the presence of these sites is still marginally distinguishable from the background noise. This enhanced acidity is highly valuable for acid catalysed processes such as the alkylation of toluene.

Importantly, acidity measurements from both methodologies (PY DRIFTS and most importantly PY and DMPY pulse chromatography titration data) were generally in good agreement between them, supporting the validity of our assumption on DMPY adsorbing selectively on Brönsted acid sites.

Aromatic alkylation processes are among the most versatile and widely investigated processes which can grant access to a wide range of compounds as important intermediates, fragrances, agrochemicals and pharmaceuticals [23,24]. In particular, the alkylation of toluene with benzyl chloride or benzyl alcohol has been reported to be promoted by Lewis and Brönsted acid sites, respectively [18]. In this way, this test reaction is a promising approach to distinguish between Brönsted and Lewis sites in the materials.

Initially, the activity of the synthesized supported iron oxide nanoparticles in the alkylation of toluene with benzyl alcohol was screened under conventional heating. In general, all materials possessed comparatively improved activities compared to the parent support, with complete conversions obtained after 2–3 h of reaction (data not shown) regardless of the method of preparation (ball milling or microwaves). The comparison of activity with time of reaction for the particular case of microwave prepared materials has been included in Fig. 2.

However, the striking differences in terms of activity were observed for microwave-assisted experiments. Microwaves have been reported as a highly useful tool to speed up rates of reactions in heterogeneously catalysed processes as well as often improving selectivities to the target products [25]. Reactions run under microwave irradiation are summarised in Table 2.

In general, both ball-milling and microwave prepared materials provided remarkably superior activities to those of their respective supports in both the alkylation of toluene with benzyl chloride (Lewis promoted) and benzyl alcohol (Brönsted promoted). Nevertheless, ball-milled materials exhibited an unusual activity under microwave irradiation conditions despite their extremely low Fe

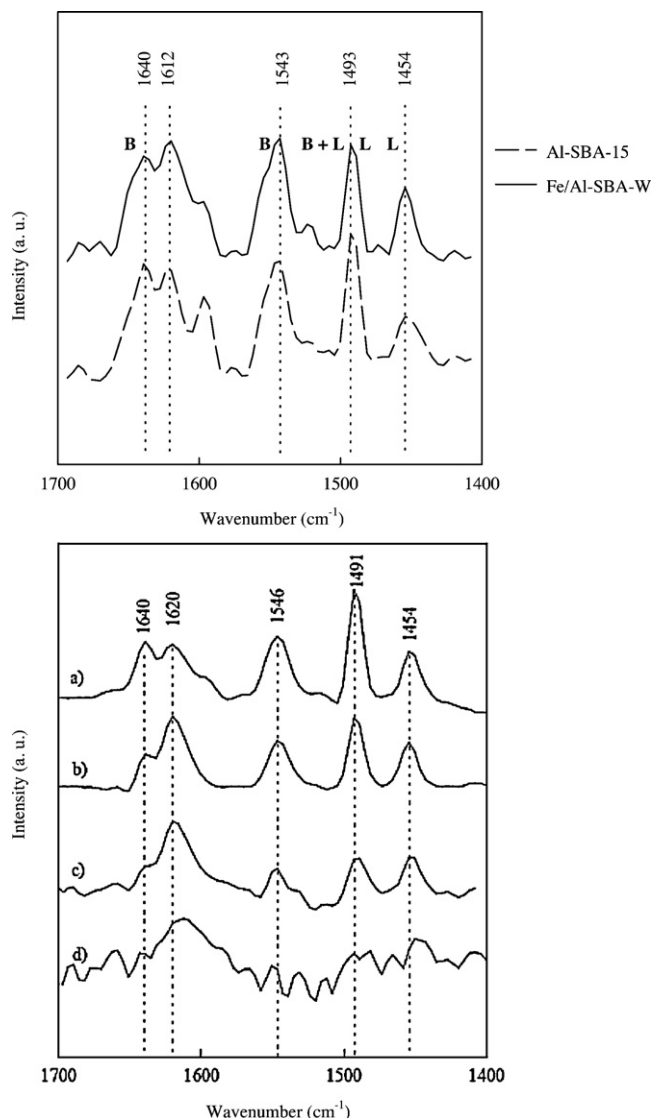


Fig. 1. DRIFTS of (top figure) PY adsorption on Al-SBA-15 (dashed line, bottom spectrum) and Fe/Al-SBA-W (solid line, top spectrum) and (bottom figure) Fe/Al-MCM-MW-300 material at different temperatures: (a) 100 °C; (b) 150 °C; (c) 200 °C; (d) 300 °C.

Table 2

Activity of Fe/Al-SBA-15 materials in terms of total conversion of starting material (X_T , mol%) and selectivity to 1-benzyl-2-methylbenzene (S_{F2} , mol%) in the alkylation of toluene with benzyl chloride and benzyl alcohol under microwave irradiation.

Catalyst	Benzyl chloride		Benzyl alcohol	
	X_T	S_{F2}^a	X_T	S_{F2}^a
Blank	– ^b	–	–	–
Al-MCM-41	–	–	27	49
Fe/Al-MCM-MW-150	81	53	62	46
Fe/Al-MCM-MW-300	60	52	65	50
Al-SBA-15	<10	50	<20	52
Fe/Al-SBA-W	>99	52	47	50
Fe/Al-SBA-HP	85	45	52	47

Reaction conditions: 2 mL toluene, 0.2 mL alkylating agent, 0.025 g catalyst, microwave irradiation, 300 W, 110–120 °C, 3 min reaction.

^a The remaining selectivity to 100 corresponds to the formation of 1-benzyl-4-methylbenzene.

^b No reaction.

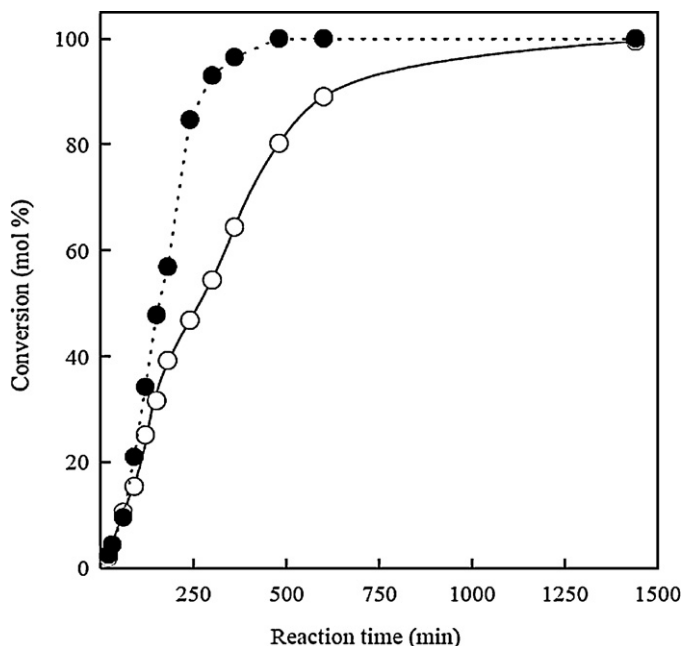


Fig. 2. Activity comparison of Al-MCM-41 (white symbols) and Fe/Al-MCM-41 (black symbols) (conversion vs time of reaction) in the alkylation of toluene with benzyl alcohol under conventional heating. Reaction conditions: 10 mL toluene, 1 mL benzyl alcohol, 0.1 g catalyst, 110 °C.

loadings (<0.1 wt% Fe). Thus, an almost quantitative conversion of starting material was obtained for Fe/Al-SBA-W in the alkylation of toluene with benzyl chloride after 3 min reaction, as compared to a moderate 45% observed using benzyl alcohol as the alkylating agent (Table 2). These results are in good agreement with those previously reported in our group with similar ball-milled Fe/Al-SBA materials in the microwave-assisted alkylation of toluene with benzyl alcohol (50% conversion to alkylation product) [17]. Remarkably, as shown in Table 2, activities obtained for ball-milling materials for both alkylation reactions were at least comparable to those obtained for materials prepared under microwave irradiation, despite their significantly lower Fe content (0.5 wt% vs 0.04 wt%). Also, when compared with materials prepared by conventional impregnation techniques with ten times higher iron content, ball-milled Fe/Al-SBA materials showed higher activities in the alkylation of benzene with benzyl alcohol [17]. Ball-milled materials also showed superior activities compared with other SBA-15 based materials such as AlGa-SBA-15. The Ga-doped mesoporous materials showed low activities after 3 h (conversion <10%) in the conventional heating alkylation of benzene with benzyl chloride [27]. Reused Zr-SBA15 materials showed, however, higher activities than their Ga-counterparts (complete conversion after 1 h) at similar conditions [28]. Nevertheless, longer reaction times are generally required under conventional heating conditions (6–12 h) as compared to the 3–5 min required to achieve almost quantitative conversion of the starting material under microwave irradiation over Fe/Al-SBA (Table 2). This represents a great advantage in terms of time and energy consumption that, together with the simplicity of preparation of ball milled materials as compared with other protocols, give this approach a valuable green character.

The activity of microwave-prepared Fe materials generally correlated well with the acid properties of the materials (Table 1), in good agreement with the Lewis and Brønsted acid sites of the materials promoting the alkylation with benzyl chloride and alcohol, respectively. Comparatively, the high activity obtained (especially in the reactions run under microwave irradiation) for ball-milling

synthesized materials does not particularly correlate well with their measured relatively low acidity, so there seem to be other important factors influencing the catalytic activity in these materials.

Acidity may in fact influence the activity in the materials but there are two key properties on ball milled materials that make them unique as compared to those obtained under microwave irradiation: the accessibility of the active sites (which has been maximised due to the presence of the iron oxide nanoparticles in the external surface of the supports [10,17]) and the small nanoparticle sizes (typically 2–3 nm) of the iron oxide supported nanoparticles. These two properties have been already proved to be crucial in other related chemistries for the transformation of bulky molecules [17,26]. The presence of uniform and small nanoparticles supported in the aluminosilicates and the previously reported synergy observed between Fe and Al [10] may prevent the loss of metals as well as their sintering, therefore leading to an increase in activity. The small nanoparticle size distribution previously reported in ball-milling materials (2–3 nm) [17] as compared to that obtained for microwave prepared materials (4–6 nm) [10–12] might as well contribute to an uniform performance of the catalyst.

Furthermore, the presence of such small and homogeneously distributed nanoparticles on the external surface of the supports (being the ball-milling approach mainly a surface phenomenon) also improves the accessibility of the reactants to the active sites and may contribute to the observed increase in activity. In any case, the combination of these features turned ball-milling materials into highly active and better performing catalysts as compared to “classical” catalysts prepared by other conventional methods.

4. Conclusion

The alkylation of toluene with benzyl chloride and alcohol as alkylating agents has been investigated using different iron oxide nanoparticles supported on aluminosilicate materials (Al-MCM-41 and Al-SBA-15) prepared using two novel methodologies, namely microwave-assisted and dry milling deposition. Unexpected activities in the investigated reactions were obtained for low Fe content (<0.1 wt%) ball-milled materials, particularly under microwave irradiation. In spite of their low acidity as compared to other microwave-prepared materials, the presence of small and homogeneously distributed nanoparticles on the external surface of the supports is believed to contribute to the observed unexpected activities which were in all cases at least comparable to those of higher Fe content (>0.5 wt%).

Acknowledgments

RL gratefully acknowledges Ministerio de Ciencia e Innovacion, Gobierno de España for the concession of a Ramon y Cajal contract (ref. RYC-2009-04199) and Consejería de Ciencia e Innovacion, Junta de Andalucía for funding under the project P10-FQM-6711. Funding from projects CTQ-2010-18126 (MICINN) and P09-FQM-4781 (Consejería de Ciencia e Innovacion, Junta de Andalucía) are also gratefully acknowledged.

References

- [1] R.J. White, R. Luque, V. Budarin, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 481–494.
- [2] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1578.
- [3] N.T.K. Thanh, L.A.W. Green, *Nano Today* 5 (2010) 213.
- [4] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *ChemSusChem* 2 (2009) 18–45.
- [5] R. Juárez, S.F. Parker, P. Concepcion, A. Corma, H. Garcia, *Chem. Sci.* 1 (2010) 731–738.

- [6] S. Navalon, R. Martin, M. Alvaro, H. Garcia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 8403–8407.
- [7] D. Mendes, H. Garcia, V.B. Silva, A. Mendes, L.M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 430–439.
- [8] C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, D.J. Macquarrie, *Chem. Commun.* (2009) 1410–1412.
- [9] V. Budarin, R. Luque, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, R.J. White, *Green Chem.* 10 (2008) 382–387.
- [10] A.M. Balu, A. Pineda, K. Yoshida, J.M. Campelo, P.L. Gai, R. Luque, A.A. Romero, *Chem. Commun.* 46 (2010) 7825–7827.
- [11] C. Gonzalez-Arellano, K. Yoshida, R. Luque, P.L. Gai, *Green Chem.* 12 (2009) 1281–1287.
- [12] F. Rajabi, S. Naresian, A. Primo, R. Luque, *Adv. Synth. Catal.* (2011), doi:10.1002/adsc.201100149.
- [13] C. Gonzalez-Arellano, A.M. Balu, D.J. Macquarrie, R. Luque, *Green Chem.* 12 (2010) 1995–2002.
- [14] G. Glaspell, H.M.A. Hassan, A. Elzatahry, V. Abdalsayed, M.S. El-Shall, *Top. Catal.* 47 (2008) 22.
- [15] A. Gedanken, *Ultrasound Sonochem.* 11 (2004) 47–55.
- [16] D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 7852–7872.
- [17] A. Pineda, A.M. Balu, J.M. Campelo, A.A. Romero, D. Carmona, F. Balas, J. Santamaria, R. Luque, *ChemSusChem.* (2011), doi:10.1002/cssc.201100265.
- [18] P. Kalita, N.M. Gupta, R. Kumar, *J. Catal.* 245 (2007) 338–345.
- [19] K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P.L. Gai, *Appl. Catal. A* 379 (2010) 38–44.
- [20] R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Microporous Mesoporous Mater.* 84 (2005) 11–20.
- [21] E.P. Parry, *J. Catal.* 2 (1963) 371–379.
- [22] I.S. Pieta, M. Ishaq, R.P.K. Wells, J.A. Anderson, *Appl. Catal. A* 390 (2010) 127–134.
- [23] K. Wilson, D.J. Adams, G. Rothenberg, J.H. Clark, *J. Mol. Catal. A* 159 (2000) 309–314.
- [24] T.W. Bastock, J.H. Clark, *Speciality Chemicals*, Elsevier, London, 1991.
- [25] C.O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1127–1139.
- [26] R. Luque, unpublished results.
- [27] M.J. Gracia, E. Losada, R. Luque, J.M. Campelo, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A* 349 (2008) 148.
- [28] M.D. Gracia, A.M. Balu, J.M. Campelo, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Appl. Catal. A* 371 (2009) 85.