

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

MÁSTER EN QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE

**CATALIZADORES Pd/LÍQUIDO IÓNICO SOPORTADOS
EN MATERIALES DE CARBONO: DISEÑO,
PREPARACIÓN Y APLICACIÓN EN REACCIONES DE
FORMACIÓN DE ENLACE CARBONO-CARBONO**



Instituto Nacional del Carbón

CARMEN MENÉNDEZ VÁZQUEZ

TRABAJO FIN DE MÁSTER

JUNIO 2012

EDUARDO JOSÉ GARCÍA SUÁREZ, Investigador Programa Clarín (PRI Asturias),
Instituto Nacional del Carbón (CSIC)

MARÍA ESTHER GARCÍA DÍAZ, Catedrático de Química Inorgánica,
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo

CERTIFICAN:

Que la memoria titulada **Catalizadores Pd/Líquido iónico soportados en materiales de carbono: diseño, preparación y aplicación en reacciones de formación de enlace carbono-carbono** corresponde al estudio realizado por **Carmen Menéndez Vázquez** bajo su dirección y autorizan su presentación para que le sea calificada como **Trabajo Fin de Master**.

Dr. Eduardo J. García Suárez

Dra. María Esther García Díaz

Carmen Menéndez Vázquez

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a los doctores Ana Beatriz García Suárez y Eduardo José García Suárez por su confianza, dedicación, apoyo y ayuda a la hora de resolver dudas, interpretar resultados y corregir este Trabajo Fin de Máster.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitirme llevar a cabo este trabajo en las instalaciones del Instituto Nacional del Carbón.

A la Dra. María Esther García Díaz por su comprensión y calidad humana.

A mis compañeros Nacho, Roberto y Alberto por la ayuda recibida y esos momentos de desconexión que todos necesitamos.

Y por último, y no menos importante, a vosotros, los que siempre estuvisteis ahí, mi familia y mis amigos, porque sin vosotros, las cosas no serían como son.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Catalizador: concepto, actividad y tipos	1
1.2. Catálisis homogénea vs heterogénea	3
1.3. Disolventes orgánicos vs agua	4
1.4. Reacción de Suzuki-Miyaura	5
1.5. Catalizadores heterogéneos en la reacción de Suzuki-Miyaura.....	8
1.6. Líquidos iónicos (ILs).....	15
1.7. Líquidos iónicos inmovilizados (SILP)	17
1.7.1. Procesos catalíticos	18
1.7.2. Procesos de separación	19
1.7.3. Métodos de inmovilización y preparación de catalizadores	20
1.8. Materiales de carbono como soporte de catalizadores.....	21
1.9. Objetivos.....	23
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
2.1. Propiedades de los materiales de carbono	26
2.2. Características de los catalizadores: Pd(IL)/MB, Pd(IL)/MB-LTA y Pd/MB.....	31

2.3. Actividad catalítica de los sistemas híbridos.....	33
2.3.1. Conversión/actividad en función del tiempo de reacción.....	34
2.3.2. Influencia del soporte.....	37
2.3.3. Influencia del líquido iónico.....	39
2.4. Reciclado de los sistemas híbridos	41
2.4.1. Influencia del soporte.....	43
2.4.2. Influencia del líquido iónico.....	43
2.5. Perspectivas de futuro.....	44
3. PARTE EXPERIMENTAL	45
3.1. Reactivos y disolventes.....	46
3.2. Materiales de carbono soportes.....	46
3.2.1. Selección y preparación.....	46
3.2.2. Caracterización superficial.....	47
3.3. Catalizadores heterogéneos	48
3.3.1. Preparación: inmovilización de BMIM-BF ₄ y Pd(OAc) ₂ en el material de carbono.....	48
3.3.2. Caracterización superficial.....	49
3.4. Reacción de Suzuki-Miyaura	50
3.4.1. Calibración mediante el método del estándar interno.....	51
4. CONCLUSIONES	53
5. BIBLIOGRAFÍA	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	<i>Parámetros texturales de los materiales de carbono</i>	26
Tabla 2.2.	<i>Análisis XPS de carbono y oxígeno en la superficie de los materiales de carbono (% atómico).....</i>	28
Tabla 2.3.	<i>Contenido en Pd y bmim-BF₄ en los catalizadores</i>	31
Tabla 2.4.	<i>Conversión de la reacción en el intervalo 1-6 horas en presencia de los catalizadores diseñados</i>	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	<i>Efecto del catalizador en una reacción termodinámicamente favorable</i>	2
Figura 1.2.	<i>Estructura del catalizador Pd/PANI desarrollado por Kantam y col</i>	9
Figura 1.3.	<i>Estructura del sistema híbrido Pd/IL/SiO₂ desarrollado por Wei y col.</i>	10
Figura 1.4.	<i>Estructura del catalizador híbrido desarrollado por Jin y col. .</i>	11
Figura 1.5.	<i>Soporte de alúmina funcionalizada diseñada por Hagiwara y col.</i>	12
Figura 1.6.	<i>Ejemplos de cationes orgánicos comunes presentes en líquidos iónicos</i>	16
Figura 1.7.	<i>a) Adsorción física y b) Anclaje covalente</i>	20
Figura 2.1.	<i>Distribución de tamaño de poro de los soportes (DFT)</i>	27
Figura 2.2.	<i>Material MB: espectro XPS general (a), espectro XPS alta resolución del pico C1s (b) y deconvolución del pico C1s (c) ...</i>	29

Figura 2.3.	<i>Material MB-LTA: espectro XPS general (a), espectro XPS alta resolución del pico C1s (b) y deconvolución del pico C1s (c)</i>	30
Figura 2.4.	<i>Curvas TG de los catalizadores Pd(IL)/MB, Pd(IL)/MB-LTA y Pd/MB.....</i>	32
Figura 2.5.	<i>Conversión vs tiempo en presencia de los catalizadores diseñados</i>	34
Figura 2.6.	<i>TOF vs tiempo para los catalizadores diseñados</i>	36
Figura 2.7.	<i>Influencia del soporte en la actividad catalítica de los sistemas híbridos</i>	38
Figura 2.8.	<i>Influencia del líquido iónico en la actividad catalítica de los sistemas híbridos</i>	39
Figura 2.9.	<i>Conversión vs n° de ciclo para los catalizadores preparados...</i>	42
Figura 3.1.	<i>Recta de calibrado para el bromobenceno</i>	51

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura</i>	6
Esquema 1.2.	<i>Mecanismo de la reacción de Suzuki-Miyaura.....</i>	7
Esquema 1.3.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura en presencia del catalizador Pd/PANI</i>	9
Esquema 1.4.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura con el sistema híbrido Pd/IL/SiO₂</i>	10
Esquema 1.5.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura con el sistema híbrido Pd/IL/MFI</i>	11
Esquema 1.6.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura con el sistema híbrido de Hagiwara y col.</i>	12
Esquema 1.7.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura en presencia del catalizador Pd/MCM-41 propuesto por Das y col.</i>	13
Esquema 1.8.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura con el catalizador Pd/Sepiolita desarrollado por Shimizu y col.</i>	13
Esquema 1.9.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura con el catalizador Pd/NaY diseñado por Durgun y col</i>	14
Esquema 1.10.	<i>Reacción de Suzuki-Miyaura con el catalizador Pd/C diseñado por Putta y col.</i>	15

Esquema 2.1.	<i>Reacción Suzuki-Miyaura empleando como catalizador el sistema híbrido Pd(IL)/material de carbono</i>	33
Esquema 2.2.	<i>Formación del Pd-carbeno descrita por Park y col.</i>	40

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Catalizador: concepto, actividad y tipos

La utilización de catalizadores se remonta a la fabricación de productos alimenticios tan básicos como el vino, el queso o el pan. Sin embargo, no es hasta 1835 cuando Berzelius emplea por primera vez el término *fermento* para designar a aquella sustancia que, en muy pequeñas proporciones, provocaba cambios en los compuestos con los que se ponía en contacto. Años más tarde, Ostwald introdujo el concepto de catalizador para designar una sustancia capaz de acelerar la velocidad de una reacción química sin consumirse durante el proceso. En la actualidad, se define como catalizador a una sustancia que afecta únicamente a la velocidad de reacción, acelerando o ralentizando la formación de determinadas especies, y que emerge de ésta inalterada.¹

El efecto que produce un catalizador en una reacción química es cinético y no afecta al equilibrio químico. Por lo general, el catalizador modifica la velocidad de reacción promoviendo un mecanismo alternativo con un estado de transición de menor energía, es decir, mucho más favorable energéticamente tal como se muestra en la **Figura 1.1**. En consecuencia, más colisiones moleculares alcanzan la energía necesaria para llegar al estado de transición. De ahí que el uso de catalizadores pueda mejorar el transcurso de reacciones que, aunque son termodinámicamente favorables, no tendrían lugar en ausencia de catalizador. Sin embargo, el catalizador no afecta a la energía libre global de la reacción o *Energía de Gibbs*.²

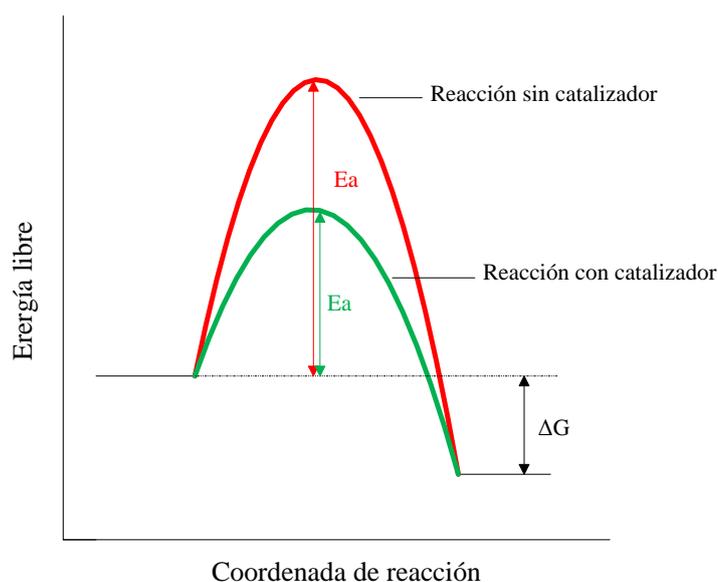


Figura 1.1. Efecto del catalizador en una reacción termodinámicamente favorable

Uno de los parámetros más importantes para valorar la eficiencia de un catalizador es su actividad. Ésta se puede expresar mediante el TON (*turnover number*) normalmente referido a moles de producto obtenido o de sustrato consumidos por mol de catalizador o el TOF (*turnover frequency*) que es el TON por unidad de tiempo. En consecuencia, se considera un buen catalizador aquel que presenta altos TON y TOF.

En cuanto al estado de un catalizador, éste puede ser líquido, sólido o gaseoso. Si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos y productos hablaremos de catálisis homogénea. Mientras que si por el contrario se encuentra en distinta fase, existirá catálisis heterogénea. El caso intermedio entre ambas sería la catálisis bifásica en la que una vez transcurrida la reacción, los productos se encuentran en una fase inmiscible con la de los reactivos y el catalizador.³

1.2. Catálisis homogénea vs heterogénea

Hasta el momento, el nivel alcanzado por los catalizadores en cuanto a sofisticación y eficiencia en transformaciones difíciles de conseguir bajo procedimientos estándar es altísimo. Sin embargo, la mayoría de los estudios se centran en catálisis homogénea ya que presenta importantes ventajas en cuanto a selectividad y actividad. Además, debido al desarrollo de las técnicas de caracterización de las especies catalíticas a nivel molecular, se puede establecer cual es la relación entre la estructura del catalizador y la actividad que presenta, así como la selección de ligandos eficientes y adecuados para la reacción catalizada.⁴

A pesar de sus importantes aplicaciones, los catalizadores homogéneos presentan una serie de inconvenientes, principalmente, en cuanto a su separación y/o recuperación del medio de reacción y posterior reutilización. En lo se refiere a la separación del catalizador, hay que destacar también el grave problema que supone la contaminación por residuos metálicos de los intermedios de reacción lo que limita su aplicación a larga o media escala, especialmente en la industria farmacéutica en la que el contenido en metales de los productos está estrictamente controlado. Debido normalmente al alto coste del catalizador metálico utilizado, su recuperación y reciclaje, tanto desde el punto de vista económico como del medioambiental, suponen hoy en día uno de los retos más importantes e interesantes en catálisis.⁴

Teniendo en cuenta estas demandas, la inmovilización del catalizador en un soporte sólido (catálisis heterogénea) parece una buena alternativa puesto que permite su separación del medio de reacción por simple filtración y por tanto su recuperación,

además de proporcionar productos sin contaminación por metal.⁵ Por tanto, en los últimos años se han publicado numerosos trabajos científicos sobre posibles materiales que presenten características adecuadas para ser utilizados como soportes de catalizadores en diferentes tipos de reacciones. En concreto, por lo que a reacciones de síntesis orgánica se refiere, la investigación se ha centrado en reacciones de alquilación,⁶⁻⁸ hidrogenaciones,⁷⁻⁸ metátesis de olefinas,⁹ reacciones de oxidación,¹⁰ y acoplamiento carbono-carbono.^{11,12}

1.3. Disolventes orgánicos vs agua

La síntesis orgánica es uno de los pilares básicos en muchas disciplinas científicas que van desde la química básica hasta la ciencia de los materiales. En los últimos años, la síntesis orgánica ha experimentado un grado de sofisticación tal que permite la obtención de casi cualquier compuesto. En este sentido, la catálisis ha jugado un papel vital en su desarrollo. Sin embargo, en los procesos catalíticos convencionales, el medio de reacción generalmente usado es un disolvente orgánico lo que conlleva grandes gastos en seguridad, salud y medioambiente debido a su carácter en general inflamable, tóxico y volátil.¹³

En las últimas décadas, se ha puesto de manifiesto la importancia de la búsqueda de nuevas rutas de síntesis respetuosas con el medioambiente. Parámetros antes desconocidos como las “12 Pautas de la *Green Chemistry*”,¹⁴ han experimentado una creciente relevancia para considerar un proceso químico como sostenible, y entre ellas,

los disolventes son una de las principales claves. Por tanto, para el diseño de un proceso químico sostenible, la mejor alternativa es la ausencia de disolvente, y en caso de utilizarse, se deben considerar aquellos medioambientalmente menos perjudiciales.¹³

En general, cuando es necesario el uso de un disolvente, el agua es la mejor opción debido a que presenta numerosas ventajas frente a los disolventes orgánicos convencionales. Entre ellas, se pueden destacar: su abundancia en la tierra así como su bajo coste, ausencia de toxicidad e inflamabilidad, y sus propiedades únicas de solvatación de moléculas orgánicas que proporciona efectos beneficiosos. Otra de las ventajas adicionales que presenta el agua en procesos catalíticos es que facilita la separación del catalizador y su posterior reciclado a través de un sistema bifásico debido a su baja miscibilidad con la mayoría de disolventes orgánicos.¹³

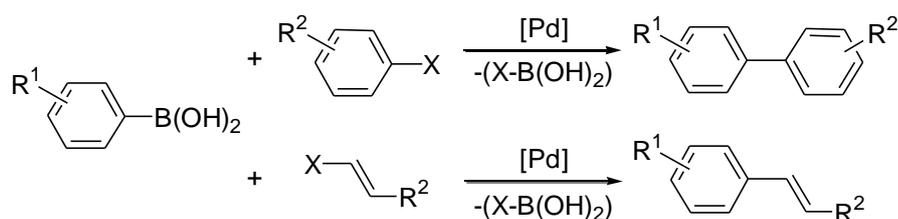
1.4. Reacción de Suzuki-Miyaura

Las reacciones de formación del enlace carbono-carbono son uno de los grupos de reacciones más ampliamente estudiado en síntesis orgánica debido a que los compuestos formados tienen una elevada demanda, particularmente como intermedios en la industria farmacéutica. Dentro de este grupo de reacciones cabe destacar y por ello requieren especial atención, las reacciones de Heck-Mizoroki, Suzuki-Miyaura y Sonogashira. En todas ellas se emplean generalmente catalizadores de paladio en presencia o no de ligandos. La relevancia de estas reacciones se pone de manifiesto tanto en el elevado número de publicaciones científicas en los últimos años como en la

consecución por sus descubridores R. F. Heck, E.-I. Negishi y A. Suzuki del premio Nobel de Química en el año 2010.

En concreto, la reacción de Suzuki-Miyaura es una de las más versátiles y ampliamente utilizada en la formación selectiva de enlaces carbono-carbono y particularmente en la formación de biarilos asimétricos. Debido a su utilización en numerosas rutas sintéticas, algunas de ellas a nivel industrial como la producción de Losartan, una droga antidepresiva comercializada por Merck, se están llevando a cabo en los últimos años numerosos trabajos con la finalidad de optimizar las condiciones de reacción en cuanto a temperatura, disolvente, ligandos, recuperación, reciclaje del catalizador, etc.

La reacción de Suzuki-Miyaura se produce entre un ácido arilborónico y un haluro de arilo o vinilo generalmente en un disolvente orgánico (THF), y en presencia de un catalizador de Pd(0) o Pd(II) tal como se muestra en el **Esquema 1.1**.

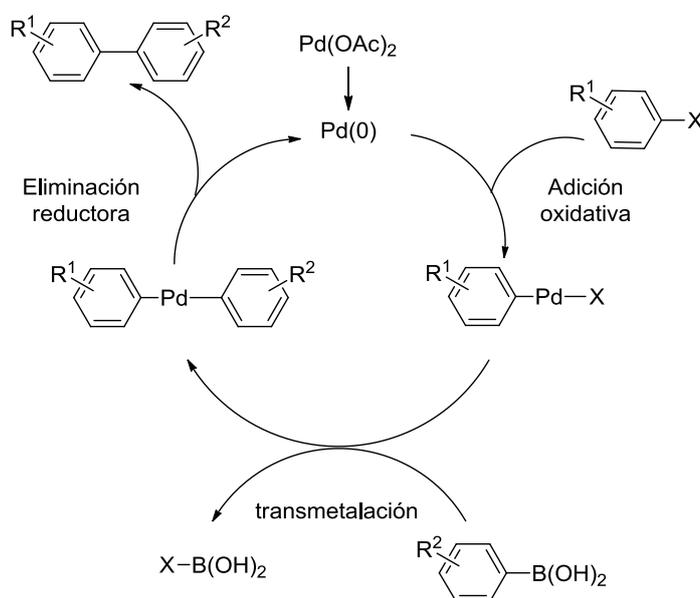


Esquema 1.1. Reacción de Suzuki-Miyaura

Otra de las importantes ventajas de esta reacción es el uso como sustrato de ácidos arilborónicos debido a su gran abundancia, disponibilidad comercial, bajo coste,

baja toxicidad y fácil separación de los subproductos que contienen boro del producto de reacción.

El ciclo catalítico clásico propuesto para la reacción de Suzuki-Miyaura que se encuentra en los libros de texto de química orgánica implica un catalizador de paladio que oscila entre dos estados de oxidación Pd(0) y Pd(II) durante el curso de la reacción. Generalmente, se parte de un pre-catalizador de Pd(II). El primer paso es la reducción “in situ” del pre-catalizador a Pd(0). A continuación, se produce la adición oxidante del haluro de arilo para formar el intermedio de Pd(II) mostrado en el **Esquema 1.2**. Posteriormente, tiene lugar la transmetalación del ácido arilborónico. Por último, se produce la eliminación reductora dando lugar al producto de reacción y la especie catalítica de Pd(0) que dará comienzo a un nuevo ciclo catalítico.



Esquema 1.2. Mecanismo de la reacción de Suzuki-Miyaura

A diferencia de otros tipos de reacciones de cross-coupling en las que también se produce un paso de transmetalación, la reacción de Suzuki-Miyaura requiere la utilización de una base para formar con el ácido borónico un intermedio rico electrónicamente que resulte más reactivo que el propio ácido borónico original, y de este modo, facilitar la transmetalación con el complejo de paladio.

1.5. Catalizadores heterogéneos en la reacción de Suzuki-Miyaura

En los últimos años, en un intento continuo de mejora de las condiciones de reacción en lo que se refiere a la recuperación y reciclaje del catalizador, se ha extendido el uso de catalizadores heterogéneos que se preparan mediante la inmovilización por infinidad de métodos del catalizador en soportes sólidos. El uso de catalizadores heterogéneos permite la separación de los productos por simple filtración o centrifugación además de recuperar el catalizador metálico, normalmente costoso y su posterior reciclaje, lo cual desde el punto de vista industrial y medioambiental supone una gran ventaja respecto a los catalizadores homogéneos.

El número de materiales empleado en la inmovilización de catalizadores con la finalidad de heterogeneizarlos es prácticamente ilimitado. Entre los más utilizados cabe destacar sílice,¹⁵ zeolitas,¹⁶ polímeros,¹⁷ soportes híbridos orgánicos-inorgánicos,¹⁸⁻¹⁹ óxidos metálicos²⁰ y materiales de carbono,^{21,22}

Los soportes orgánicos de naturaleza polimérica como por ejemplo la polianilina (PANI) se utilizan en la reacción de Suzuki-Miyaura (**Figura 1.2**).¹⁷ En este caso, la

preparación del catalizador de paladio se lleva a cabo por impregnación del soporte en una disolución del precursor de Pd(II). Se han estudiado cuatro precursores distintos de Pd(II), a saber Pd(OAc)₂, PdCl₂(PhCN)₂, PdCl₂(PPh₃)₂ y PdCl₂. Los diferentes catalizadores resultantes fueron usados por Kantam y colaboradores en acoplamientos entre distintos bromoarenos y ácidos borónicos en medio acuoso, con excelentes resultados, lográndose conversiones de hasta el 99 % (**Esquema 1.3**). Los estudios de reciclabilidad llevados a cabo en la reacción entre cloroarenos y ácidos borónicos demostraron que el catalizador Pd/PANI puede reutilizarse, al menos, cinco ciclos sucesivos sin que tenga lugar una disminución en su actividad.

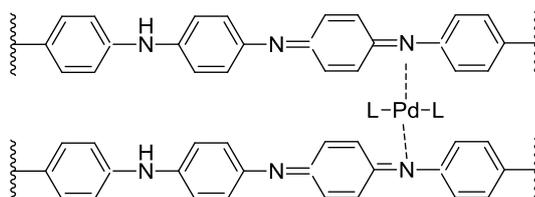
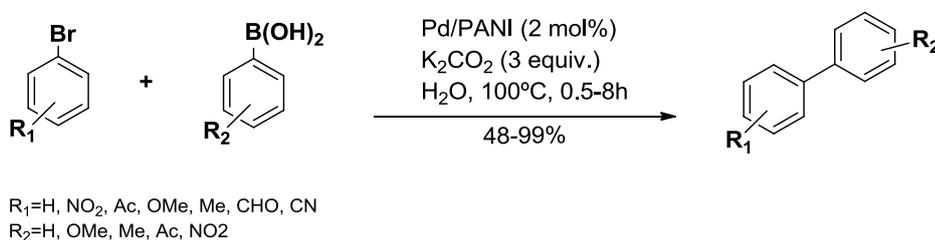


Figura 1.2. Estructura del catalizador Pd/PANI desarrollado por Kantam y col.¹⁷

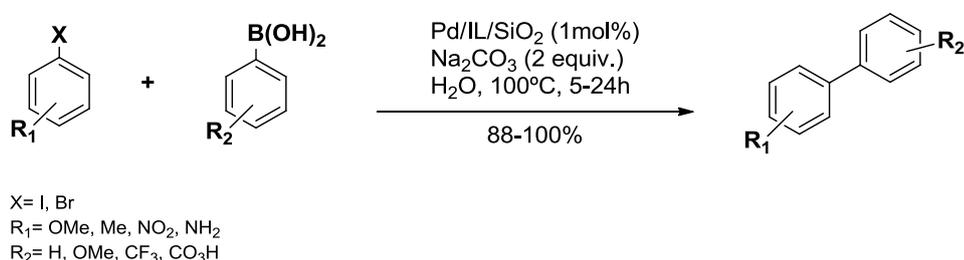


Esquema 1.3. Reacción de Suzuki-Miyaura en presencia del catalizador Pd/PANI¹⁷

Por otra parte, son numerosos los trabajos realizados utilizando los denominados soportes híbridos orgánicos-inorgánicos que se preparan inmovilizando líquidos iónicos en sílice, zeolita u óxidos metálicos.¹⁸⁻¹⁹ En este contexto, Wei y col.¹⁸ llevaron a cabo la inmovilización del complejo de $[Pd - EDTA]^{2-}$ y de una sal de diimidazol sobre sílice (**Figura 1.3**). La preparación se realizó mediante intercambio iónico entre el líquido iónico inmovilizado y una disolución de $[Pd-EDTA]^{2-}$. El catalizador resultante fue estudiado en el acoplamiento entre distintos arilos de yodo y bromo con ácidos borónicos en medio acuoso a 100°C, obteniéndose conversiones entre el 88 % y el 100 % (**Esquema 1.4**). Otra de las ventajas de este catalizador es la posibilidad de reutilizarlo hasta diez ciclos sin disminución de su actividad.



Figura 1.3. Estructura del sistema híbrido Pd/IL/SiO₂ desarrollado por Wei y col.¹⁸



Esquema 1.4. Reacción de Suzuki-Miyaura con el sistema híbrido Pd/IL/SiO₂¹⁸

Jin y colaboradores ²³ estudiaron la inmovilización de acetato de paladio y líquido iónico ([bmim][PF₆]) sobre zeolitas funcionalizadas (MFI) (**Figura 1.4**). La preparación del sistema catalítico se llevó a cabo por impregnación del soporte con una disolución de [bmim][PF₆] y Pd(OAc)₂ en THF. El catalizador preparado fue empleado en el acoplamiento entre bromoarenos y ácidos arilborónicos en medio acuoso a 65 °C (**Esquema 1.5**), lográndose altos rendimientos (84-98 %). Además de los excelentes resultados obtenidos, el sistema catalítico propuesto por Jin y colaboradores permitió su reciclado al menos cuatro veces sin perder eficiencia.

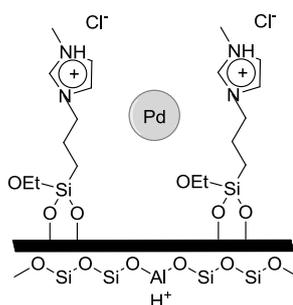
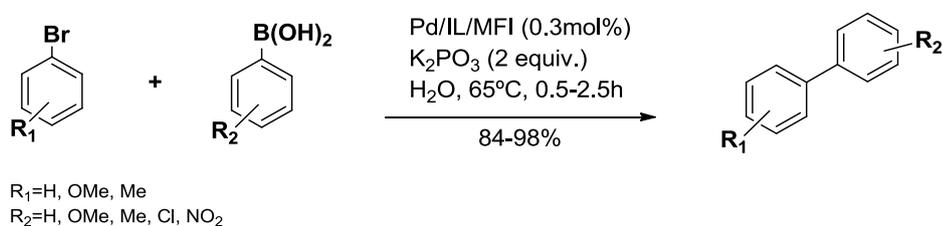


Figura 1.4. Estructura del catalizador híbrido desarrollado por Jin y col. ²³



Esquema 1.5. Reacción de Suzuki-Miyaura con el sistema híbrido Pd/IL/MFI ²³

El catalizador preparado mediante la inmovilización de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y el líquido iónico $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ en alúmina (**Figura 1.5**) fue estudiado por Hagiwara y col.¹⁹ para el acoplamiento entre bromoarenos y ácidos borónicos en medio acuoso (**Esquema 1.6**). Se lograron rendimientos de medios a altos (61-100 %). En este caso, la preparación del catalizador se realizó por impregnación de la alúmina con una disolución de $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ y $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en THF. De los estudios de reciclabilidad se concluyó que el sistema podía reutilizarse durante cinco ciclos.

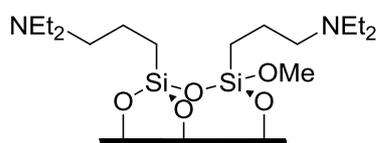
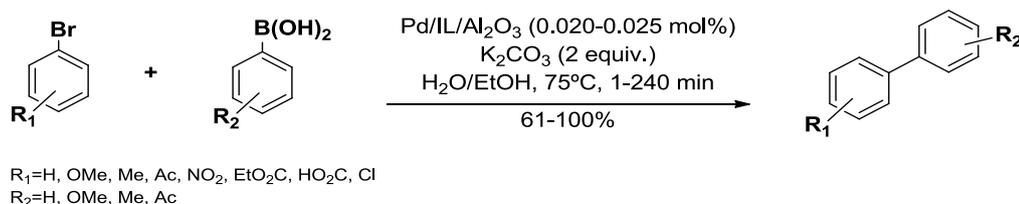


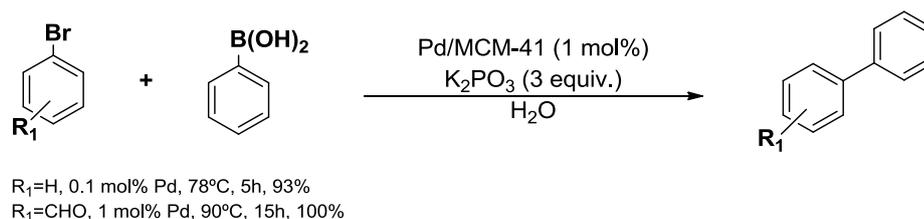
Figura 1.5. Soporte de alúmina funcionalizada diseñada por Hagiwara y col.¹⁹



Esquema 1.6. Reacción de Suzuki-Miyaura con el sistema híbrido de Hagiwara y col.¹⁹

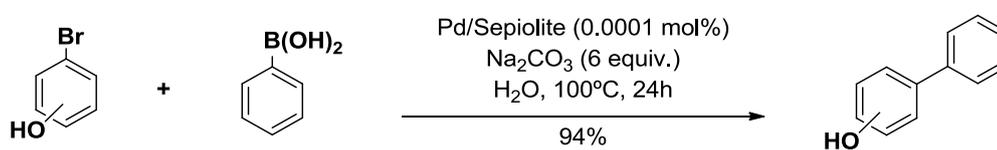
Entre los soportes de naturaleza estrictamente inorgánica destaca la utilización de la sílice mesoporosa tipo MCM-41. Por ejemplo, Das y col.¹⁵ prepararon el catalizador por impregnación del soporte con una disolución acuosa de PdCl_2 y lo

aplicaron en el acoplamiento de bromoarenos y ácido borónico en medio acuoso (**Esquema 1.7**), obteniendo altos rendimientos (93-100 %). Además, la actividad del catalizador Pd/MCM-41 se mantuvo durante cuatro ciclos.



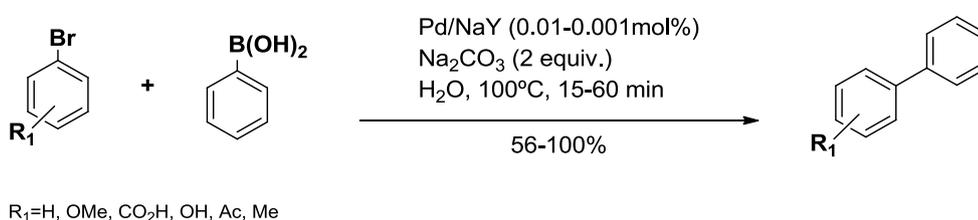
Esquema 1.7. Reacción de Suzuki-Miyaura en presencia del catalizador Pd/MCM-41 propuesto por Das y col.¹⁵

Otros materiales inorgánicos tales como la sepiolita fueron empleados por Shimizu y col.²⁰ como soportes de Pd para el acoplamiento de bromofenol con ácido borónico en medio acuoso. El catalizador fue preparado por intercambio iónico con una disolución acuosa de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ (**Esquema 1.8**). El sistema Pd/sepiolita mantuvo su actividad durante tres ciclos de reacción.



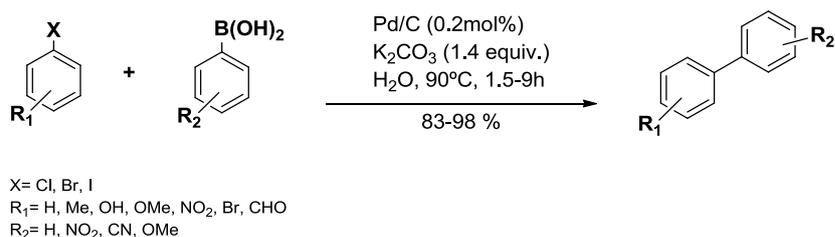
Esquema 1.8. Reacción de Suzuki-Miyaura con el catalizador Pd/Sepiolita desarrollado por Shimizu y col.²⁰

En el caso de las zeolitas, se obtuvieron medios y buenos resultados (56-100 %) para el acoplamiento entre distintos bromoarilos con ácido borónico en medio acuoso según el estudio de Durgun y col.¹⁶ (**Esquema 1.9**). La preparación del catalizador se lleva a cabo, al igual que el caso anterior, mediante intercambio iónico con una disolución acuosa de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Sin embargo, con este catalizador no se realizaron ensayos de ciclabilidad.



Esquema 1.9. Reacción de Suzuki-Miyaura con el catalizador Pd/NaY diseñado por Durgun y col.¹⁶

En cuanto al uso de materiales de carbono, cabe destacar el estudio llevado a cabo por Putta y col.²² en el que se utilizó un material de carbono con morfología esférica. La preparación del catalizador se realizó por impregnación de las esferas de carbono con una disolución de PdCl_2 . El catalizador diseñado se aplicó al acoplamiento de bromo y yodoarenos con una variedad de ácidos borónicos, obteniéndose buenos resultados (conversiones 83-95 %) en medio acuoso (**Esquema 1.10**). El sistema propuesto mantuvo su actividad durante cuatro ciclos.



Esquema 1.10. *Reacción de Suzuki-Miyaura con el catalizador Pd/C diseñado por Putta y col.*²²

1.6. Líquidos iónicos (ILs)

Pese a ser conocidos desde hace mucho tiempo su utilización como disolventes en procesos químicos no ha sido significativo hasta las últimas décadas. De acuerdo con el trabajo publicado por Walden²⁴ en 1914, el primer compuesto iónico líquido a temperatura ambiente con un punto de fusión de 12 °C, nitrato de etilamonio ([EtNH₃][NO₃]), fue obtenido mediante reacción de etilamina con ácido nítrico concentrado. Sin embargo, la revisión de Wilkes²⁵ sobre la historia de estos compuestos hace mención a un tipo de materiales, ya observados a mitad del siglo XIX, que actualmente se podrían considerar como líquidos iónicos.

Un líquido iónico puede considerarse como una nueva y sorprendente clase de disolvente o bien como un tipo de material con diferentes aplicaciones. De hecho, un líquido iónico es ambas cosas. Independientemente, lo que está totalmente claro es que en los últimos años han generado gran interés en diversos ámbitos de la ciencia. Éste

creciente interés se debe a su gran utilidad como disolventes en reacciones, materiales de proceso, medios de extracción e incluso como catalizadores en si mismos.²⁶

Por definición un líquido iónico es una sal con una temperatura de fusión por debajo de la temperatura de ebullición del agua. Entre las múltiples propiedades físico-químicas de los líquidos iónicos son de especial interés: baja presión de vapor, escasa inflamabilidad, alta estabilidad térmica y química y capacidad para disolver gran variedad de compuestos, incluso gases.²⁷

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos varían ampliamente dependiendo tanto de la parte aniónica como catiónica que lo conforman. Por regla general, la mayoría de los líquidos iónicos presentan un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico poliatómico. En la **Figura 1.6** se ilustran algunos de los cationes más comunes que presentan los líquidos iónicos.

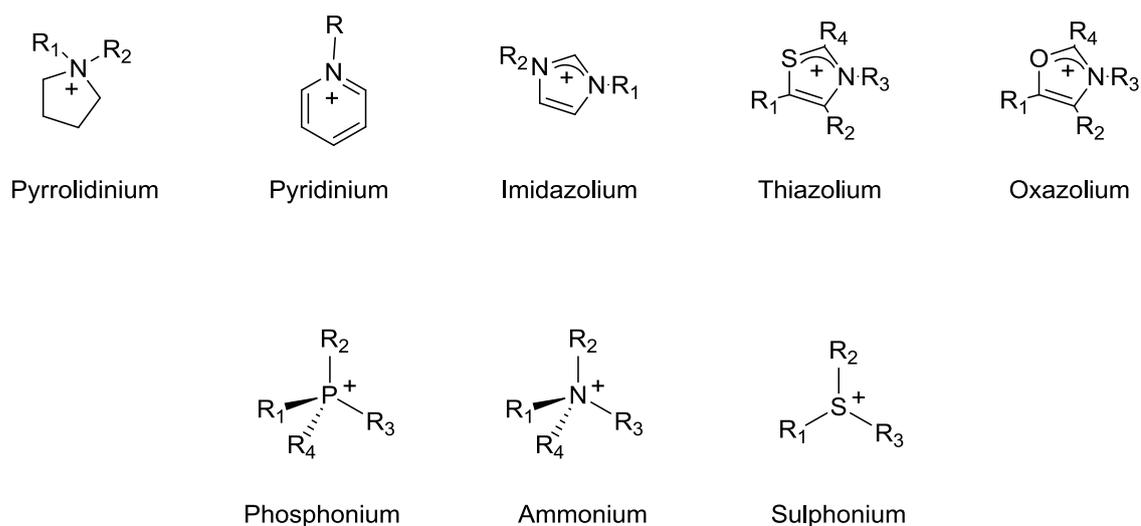


Figura 1.6. Ejemplos de cationes orgánicos comunes presentes en líquidos iónicos

En cuanto a la parte aniónica, existe gran variedad de aniones que pueden formar parte de los líquidos iónicos entre los que se pueden destacar $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{OTf}]^-$ y $[\text{NO}_3]^-$.²⁸

Entre las numerosas aplicaciones de los líquidos iónicos destaca su uso como disolventes en síntesis orgánica, organometálica y catálisis, electrolitos en electroquímica, en pilas solares y de combustible, lubricantes, fases estacionarias en cromatografía, matrices para espectrometría de masas o soportes para inmovilización de enzimas.²⁹

1.7. Líquidos iónicos inmovilizados (SILP)

El uso en procesos catalíticos de líquidos iónicos presenta ventajas significativas debido a sus propiedades descritas anteriormente (apartado 1.6), pero su alto coste y las grandes cantidades utilizadas hacen inviable o muy poco probable su aplicación a nivel industrial. Para intentar paliar estos inconvenientes se han propuesto varias alternativas encaminadas a disminuir la cantidad del líquido iónico reduciendo así considerablemente su coste: i) el anclaje covalente de una molécula organometálica a la cadena del líquido iónico (generalmente en la parte catiónica) para la producción de líquidos iónicos funcionalizados; ii) la inmovilización covalente de líquidos iónicos o líquidos iónicos funcionalizados en un soporte sólido en el que la capa de líquido iónico actúe como solvente del catalizador o como catalizador en si mismo. Estos dos procedimientos dan lugar a sistemas catalíticos estables.³⁰ Además, los ILs pueden

extenderse sobre la superficie interna de un material poroso, como por ejemplo un material de carbono, manteniendo la superficie específica y las propiedades mecánicas del material que actúa como soporte.³¹ El material híbrido resultante se conoce como *Supported ionic liquid phase* (SILP) término acuñado por Mehnert.³² Las aplicaciones más recientes de éstos materiales híbridos se pueden englobar en dos grandes bloques: procesos catalíticos³³⁻³⁴ y procesos de separación.^{31,35}

1.7.1. Procesos catalíticos

En cuanto a los procesos catalíticos, son múltiples las reacciones en las que se ha comprobado que los SILP son más activos y selectivos que los sistemas tradicionales.³⁶ La mayoría de los estudios en este campo se han centrado en el desarrollo de nuevos SILP para reacciones de hidroformilación, hidrogenación y acoplamiento carbono-carbono principalmente.³⁷ A modo de ejemplo, cabe destacar, la hidroformilación del 1-hexeno llevada a cabo por Mehnert y col.³² para la producción de n,i-heptanal en presencia del sistema [bmim][BF₄] soportado como catalizador. Este catalizador mostró una actividad (TOF) de 65 min⁻¹ frente a un TOF de solamente 23 min⁻¹ cuando se utilizó como catalizador un líquido iónico en un sistema bifásico. Ésta mejora de la actividad del sistema SILP se debe, según los autores, a la mayor concentración de especies activas en la interfase y a la elevada superficie externa del soporte en comparación con el sistema bifásico.

La combinación de un complejo catalítico bien definido, un IL no volátil y un material poroso, ofrece grandes ventajas respecto a los catalizadores tradicionales en medio acuoso o en disolventes orgánicos convencionales que están claramente limitados por la volatilidad del disolvente.³⁶

1.7.2. Procesos de separación

En cuanto a los procesos de separación se refiere, el uso de los SILP se centra en procesos de absorción de gases tales como las hidrodesulfuraciones, donde el SO₂ puede ser absorbido por el SILP debido a la gran capacidad como absorbentes que presentan algunos ILs unido a su alta selectividad por determinadas moléculas.³¹ Muestra de ésta capacidad absorbente es el trabajo llevado a cabo por Lee y col.³⁸ en él que se estudia la posibilidad de absorber SO₂ con distintos líquidos iónicos, todos ellos basados en un catión imidazolio, para su posterior aprovechamiento en la producción de hidrógeno. De acuerdo con los resultados de este trabajo, el enlace formado por el SO₂ con los líquidos iónicos [bmim][OAc] y [bmim][Cl] es firme, ya que la desorción que se produce es parcial incluso a 130 °C. En el caso de los demás líquidos iónicos estudiados, la desorción se produce totalmente concluyendo que la solubilidad del SO₂ en esta familia de líquidos iónicos está altamente influenciada por la parte aniónica.

Así mismo, también el CO₂ puede ser absorbido debido a que presenta alta solubilidad en algunos ILs. En el estudio de Sharma y col.³⁹ se pone de manifiesto que la solubilidad del CO₂ en líquidos iónicos basados en el catión imidazolio

funcionalizado con grupos amina dependerá, al igual que en el caso del SO_2 , de la naturaleza de la parte aniónica. Además, se han realizado estudios mecanísticos del proceso de absorción en los que se ha observado que el CO_2 reacciona con dos moléculas de líquido iónico. El CO_2 absorbido puede ser fácilmente desorbido del líquido iónico por calentamiento a $70\text{ }^\circ\text{C}$ o por aplicación de vacío, y ser posteriormente reutilizado.

1.7.3. Métodos de inmovilización y preparación de catalizadores

En términos generales, la inmovilización de ILs sobre los materiales porosos puede llevarse a cabo por simple fisisorción, también llamada adsorción física, o bien anclando de forma covalente uno de los iones que componen el IL en un soporte previamente funcionalizado (**Figura 1.7**).



Figura 1.7. a) Adsorción física y b) Anclaje covalente

Existen multitud de procedimientos para el anclaje de la fase activa al material que actúa como soporte, es decir, para preparar el catalizador. Hay que tener en cuenta

además que cada uno de los catalizadores puede prepararse por diferentes rutas. Existen cuatro rutas principales para la preparación de un catalizador: deposición, precipitación y co-precipitación, formación de gel y extracción selectiva.⁴⁰

Entre los métodos de deposición cabe destacar la impregnación por ser la técnica más empleada en la manufactura de catalizadores por razones prácticas y económicas. La impregnación se lleva a cabo mediante la puesta en contacto del material soporte con una disolución de la fase activa. La impregnación se considera seca cuando la cantidad de disolvente es la justa para llenar los poros del material, y húmeda cuando existe un exceso de disolvente. En el caso de impregnación húmeda, se requiere de una etapa posterior de evaporación de disolvente.⁴¹

1.8. Materiales de carbono como soporte de catalizadores

Los materiales de carbono constituyen un fascinante tipo de materiales que ofrecen gran flexibilidad como soporte de fases activas en la preparación de catalizadores heterogéneos. Entre sus propiedades físicas y químicas superficiales cabe destacar su gran superficie específica que facilita la dispersión de las fases activas, una distribución de poro adecuada tal que facilita la difusión de reactivos y productos hacia dentro y fuera de la superficie, y el carácter ácido–base necesario para obtener buenos rendimientos dependiendo de la demanda de la reacción catalítica de interés.⁴²

Entre la gran variedad de materiales de carbono usados como soportes de catalizadores destacan los carbones activos granulares y los *carbon blacks*, aunque en

las últimas décadas otros materiales de carbono, tales como fibras de carbón activo, nanotubos y nanofibras, han centrado el interés de la comunidad científica.⁴³

Pese a que los materiales de carbono no pueden usarse en reacciones llevadas a cabo bajo condiciones extremas, tales como hidrogenaciones a temperaturas superiores a 400 °C u oxidaciones por encima de 200 °C, muestran una serie de ventajas respecto de los materiales comúnmente usados como soportes de catalizadores que se destacan a continuación:⁴⁴

- Superficie resistente a medios ácidos y básicos.
- Estructura estable a temperaturas elevadas salvo las excepciones descritas anteriormente.
- Porosidad susceptible de ser modificada e incluso seleccionada si el precursor y la preparación se escogen adecuadamente. Además, se pueden preparar con diferentes morfologías, tamaños y resistencia mecánica (granulares, pellets, monolitos, discos, fibras, etc.)
- Propiedades de intercambio iónico que favorecen la adsorción del precursor y la dispersión de la fase activa.
- Propiedades químicas superficiales fácilmente modificables, permitiendo el control de la polaridad y la hidrofobicidad.
- Bajo coste en comparación con los soportes convencionales tales como alúmina, sílica o zeolita.

- Posibilidad de recuperación del catalizador metálico mediante la simple calcinación del soporte carbonoso.

1.9. Objetivos

El **Objetivo Global** de este *Trabajo Fin de Master* es la preparación de catalizadores heterogéneos paladio-líquido iónico/material de carbono y paladio/material de carbono que sean activos en reacciones de acoplamiento carbono-carbono para la formación de biarilos y que además se puedan reciclar.

Los **objetivos concretos** son:

- ✎ Seleccionar y/o preparar materiales de carbono con porosidad y química superficial adecuada para llevar a cabo la inmovilización del paladio-líquido iónico o paladio.
- ✎ Preparar sistemas catalíticos híbridos paladio/material de carbono y paladio-líquido iónico/material de carbono.
- ✎ Evaluar la actividad catalítica de los sistemas híbridos empleando reacciones test como la reacción de Suzuki-Miyaura.
- ✎ Estudiar la reciclabilidad de los catalizadores preparados.

- ✎ Estudiar la influencia tanto del material de carbono empleado como soporte como del líquido iónico en la actividad y reciclabilidad de los catalizadores preparados.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Propiedades de los materiales de carbono

Las parámetros texturales (área superficial y volumen de poro) de los materiales de carbono de partida (MB) y oxidado (MB-LTA) se muestran en la **Tabla 2.1**. MB tiene volúmenes de micro y mesoporo relativamente altos. La oxidación de este material con plasma de oxígeno básicamente no afecta ni al volumen de poro ni al área superficial. Así, se han determinado áreas superficiales de 1294 y 1251 m^2g^{-1} para MB y MB-LTA, respectivamente.

Tabla 2.1. Parámetros texturales de los materiales de carbono

Material	S_{BET} (m^2g^{-1}) ^a	V_t (cm^3g^{-1}) ^b	$V_{\text{DR}_{\text{N}_2}}$ (cm^3g^{-1}) ^c	V_{MESO} (cm^3g^{-1}) ^d
MB	1294	1,141	0,506	0,635
MB-LTA	1251	1,111	0,463	0,633

^aBET área superficial. ^bVolumen total de poro. ^cVolumen de microporo. ^dVolumen de mesoporo

Además, la distribución del tamaño de poro del material MB tampoco experimenta variaciones después de la oxidación, tal como se pueden observar en la **Figura 2.1**. Ambos materiales presentan una distribución bi-modal de tamaño de poro, con un tamaño de mesoporo centrado en aproximadamente 34 nm.

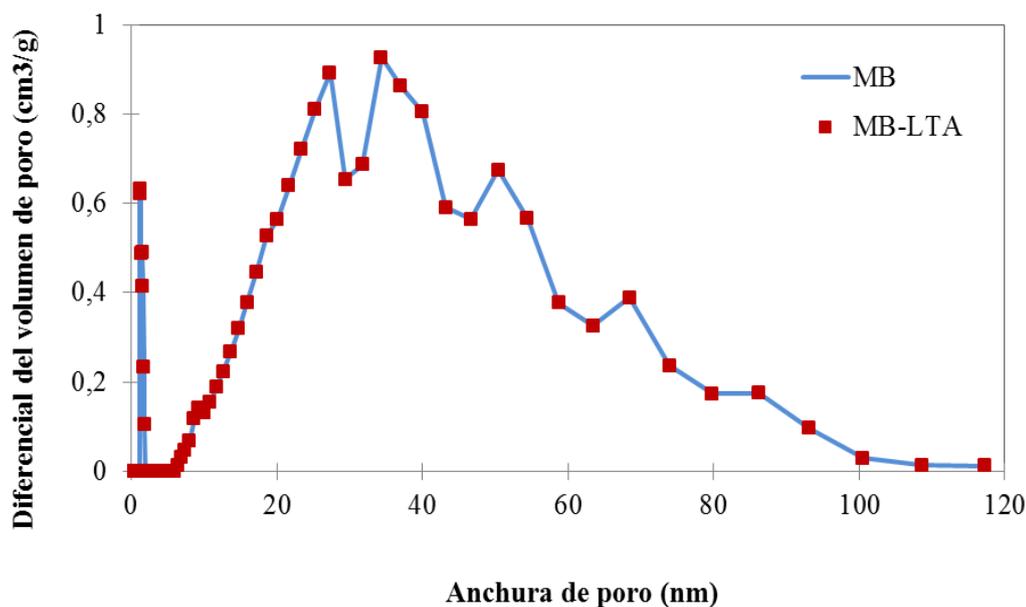


Figura 2.1. Distribución de tamaño de poro de los soportes (DFT)

Por el contrario, el análisis mediante XPS revela importantes diferencias en la composición química superficial de los materiales MB y MB-LTA (**Tabla 2.2**). La oxidación mediante plasma de oxígeno del soporte MB tiene como consecuencia un aumento importante del oxígeno en la superficie (de ~ 5 % atómico en MB a ~ 26 % atómico en MB-LTA) o lo que es lo mismo, de la cantidad de grupos oxigenados superficiales potencialmente disponibles para interactuar con el catalizador (**Tabla 2.2**). Por tanto, a priori, es de esperar que el material MB-LTA sea bastante más hidrófilo que MB. La distribución del oxígeno superficial en los diferentes grupos funcionales (C-OR, C=O y O=C-OR) que ha sido calculada a partir de la deconvolución del pico C_{1s} en el espectro de XPS de alta resolución (ver apartado 3.2.2) confirma este hecho (**Figura 2.2** y **Figura 2.3**). Como se puede apreciar en los resultados de dicha distribución en la

Tabla 2.2. el material MB-LTA tiene mucha mayor proporción de grupos carboxilo (O=C-OR) con fuerte carácter ácido que MB.

Tabla 2.2. Análisis XPS de carbono y oxígeno en la superficie de los materiales de carbono (% atómico)

Material	C _T	O _T	O _{C-OR}	O _{C=O}	O _{O=C-OR}
MB	91.5	5.0	2.4	1.1	1.5
MB-LTA	70.4	25.8	7.8	6.0	12.0

C_T y O_T: Carbono y oxígeno total en la superficie.

OC-OR, OC=O, OO=C-OR: Distribución del oxígeno en grupos funcionales,

R: H, alquil or aril

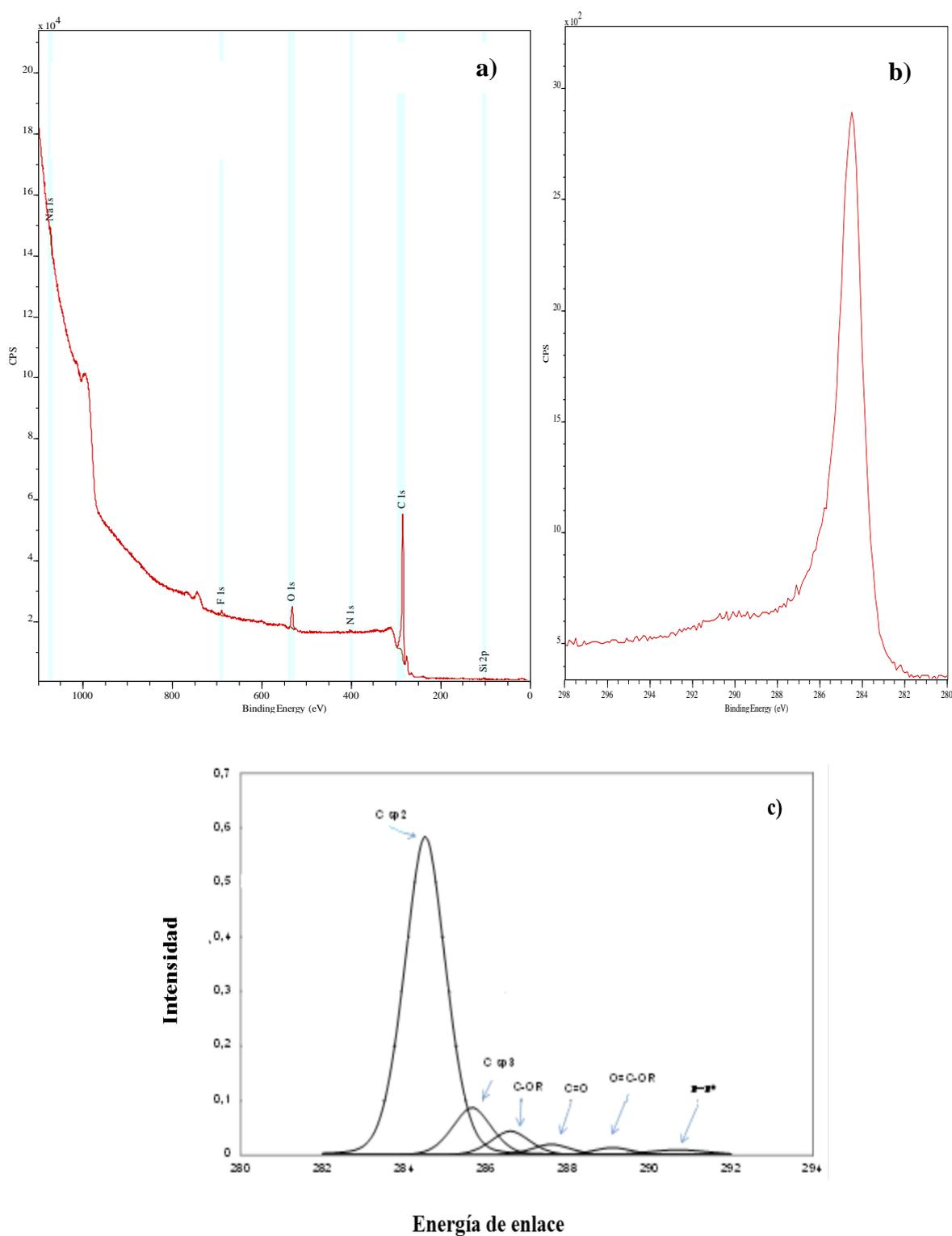


Figura 2.2. Material MB: espectro XPS general (a), espectro XPS alta resolución del pico C_{1s} (b) y deconvolución del pico C_{1s} (c)

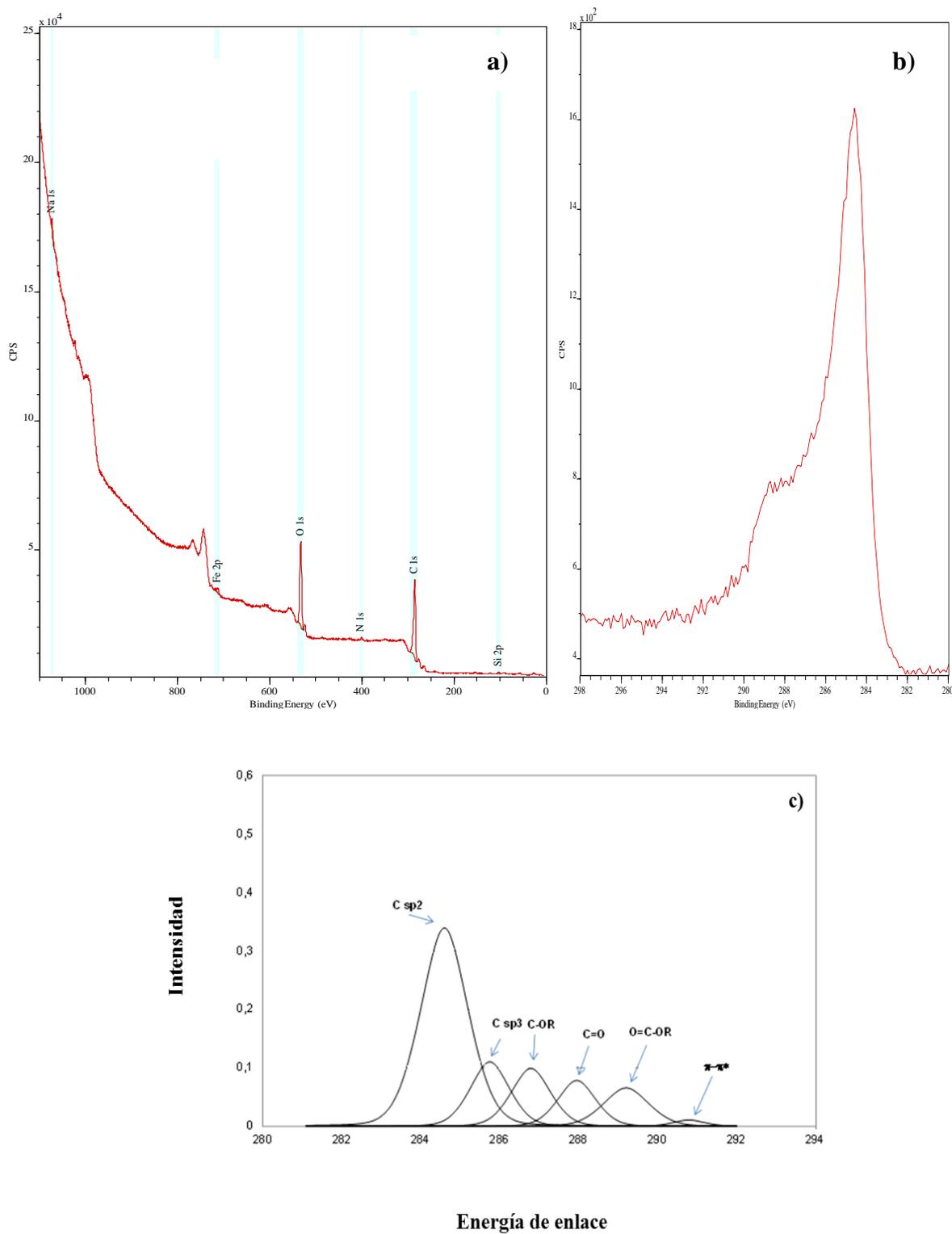


Figura 2.3. Material MB-LTA: espectro XPS general (a), espectro XPS alta resolución del pico C_{1s} (b) y deconvolución del pico C_{1s} (c)

2.2. Características de los catalizadores: Pd(IL)/MB, Pd(IL)/MB-LTA y Pd/MB

Los contenidos de paladio y líquido iónico, tanto teóricos como determinados experimentalmente, en cada uno de los sistemas híbridos catalíticos preparados se recogen en la **Tabla 2.3**. Por lo que respecta al Pd, el valor experimental (contenido real) es ligeramente superior en el catalizador preparado con el material MB como soporte (2,9 % en peso en Pd(IL)/MB frente a 2,5 % en peso en Pd(IL)/MB-LTA). Puesto que esta diferencia no es significativa, la cantidad de paladio inmovilizada parece depender más del área superficial disponible en los materiales (ligeramente mayor en MB, ver **Tabla 2.1**) que de la presencia o no de mayor número de grupos oxigenados superficiales (mucho mayor en MB-LTA, ver **Tabla 2.2**).

Tabla 2.3. Contenido en Pd y bmim-BF₄ en los catalizadores

Catalizador	Pd (% peso) ^t	Pd (% peso) ^e	IL (% peso) ^e	IL (% peso) ^t
Pd(IL)/MB	3,2	2,9	6,7	8,6
Pd(IL)/MB-LTA	3,2	2,5	7,4	8,6
Pd/MB	3,2	3,0	-	-

^tTeórico

^eExperimental

En cuanto al contenido en IL en los catalizadores Pd(IL)/MB y Pd(IL)/MB-LTA, el valor denominado experimental se ha determinado indirectamente a partir de la pérdida de peso de los catalizadores en el análisis TG (ver curvas en la **Figura 2.4**)

teniendo en cuenta el contenido real de Pd como acetato. Como se puede observar, los valores teóricos y experimentales presentan ligeras diferencias, siendo el contenido en líquido iónico superior en el material MB-LTA con mayor número de grupos funcionales con oxígeno en superficie (**Tabla 2.2**). Este hecho más que a errores experimentales, se debe a las interacciones débiles, tipo puente de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, entre dichos grupos y el líquido iónico que favorecen su inmovilización sobre el soporte.

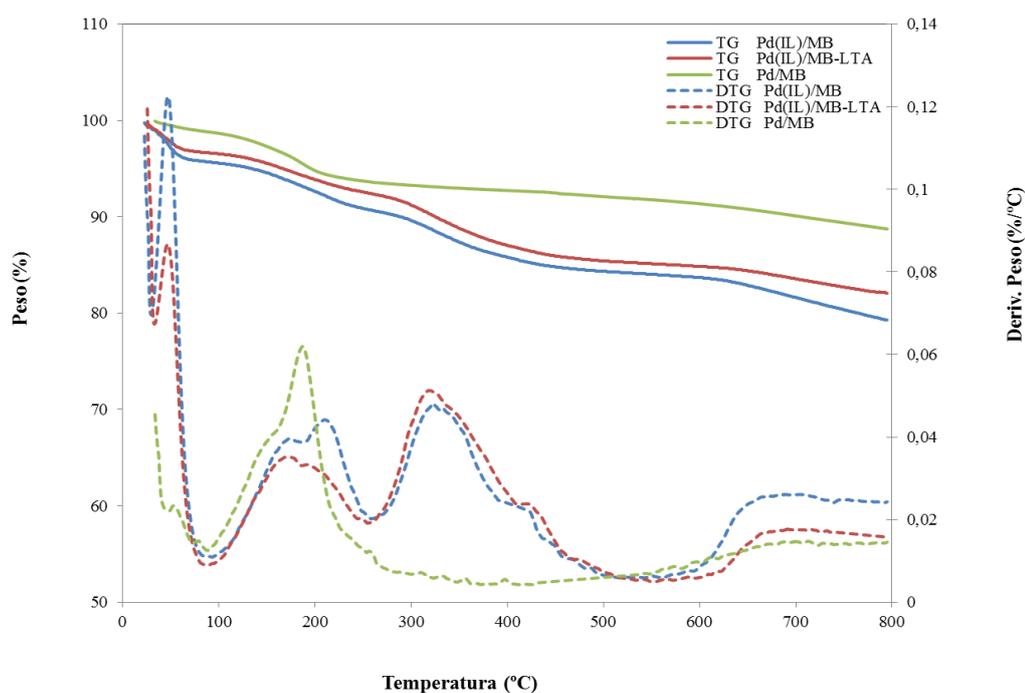


Figura 2.4. Curvas TG de los catalizadores Pd(IL)/MB, Pd(IL)/MB-LTA y Pd/MB

A nivel macroscópico los sistemas híbridos que contienen IL presentan un brillo característico que les confiere el propio líquido iónico que contrasta con el color negro

mate del material de partida. Además la presencia del líquido iónico les da a estos sistemas híbridos un aspecto gomoso.

2.3. Actividad catalítica de los sistemas híbridos

Los sistemas híbridos preparados (Pd(IL)/MB, Pd(IL)/MB-LTA, Pd/MB) fueron utilizados como catalizadores en la reacción de Suzuki-Miyaura entre bromobenceno y ácido fenilborónico para la obtención de bifenilo, utilizando como base hidróxido de sodio y como medio de reacción agua destilada (ver apartado 3.4). Las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente (25 °C) y a tiempos de reacción comprendidos entre 1 y 24 horas. Se muestra el **Esquema 2.1** de la reacción:



Esquema 2.1. Reacción de Suzuki-Miyaura empleando como catalizador el sistema híbrido Pd(IL)/material de carbono

En este apartado se pretende estudiar la influencia tanto del soporte [Pd(IL)/MB vs Pd(IL)/MB-LTA] como de la presencia o no de líquido iónico [Pd(IL)/MB vs

Pd/MB] en la actividad catalítica de los sistemas preparados en la mencionada reacción de Suzuki-Miyaura que ha sido seleccionada como reacción test. Para ello, y en primer lugar, se llevó a cabo un estudio de la cinética de la reacción (conversión/actividad en función del tiempo) a fin de estimar el tiempo mínimo necesario para alcanzar la máxima conversión posible en cada caso, especialmente con vistas al posterior estudio de reciclado de los sistemas híbridos.

2.3.1. Conversión/actividad en función del tiempo de reacción

En la *Figura 2.5* se representa la conversión de la reacción en función del tiempo con los diferentes catalizadores estudiados.

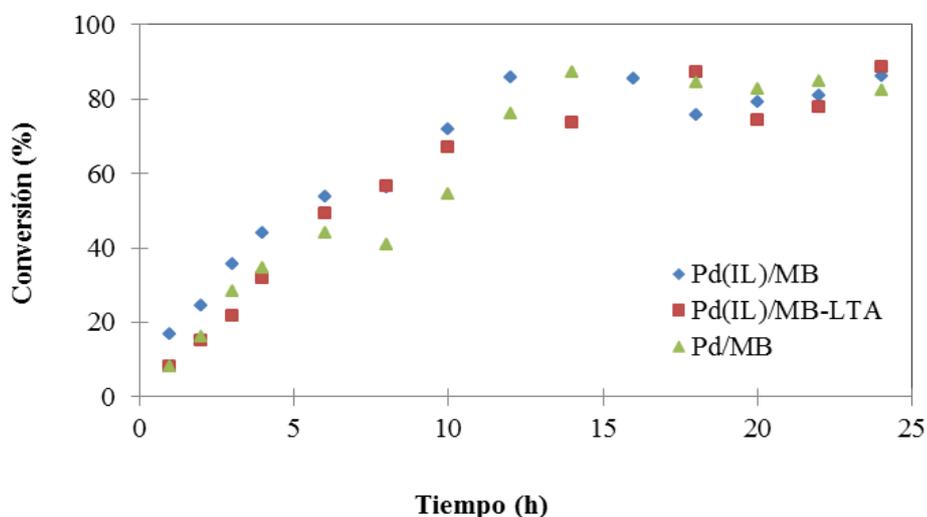


Figura 2.5. Conversión vs tiempo en presencia de los catalizadores diseñados

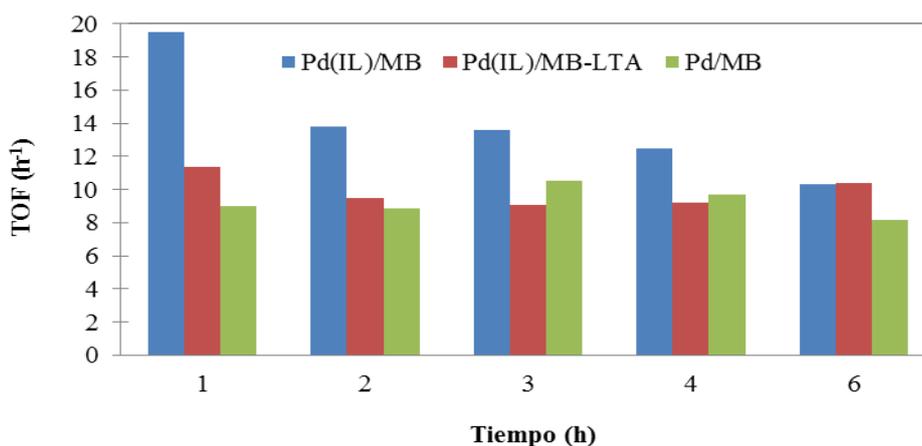
A la vista de los resultados experimentales, el comportamiento cinético que presentan los tres sistemas catalíticos estudiados se puede dividir en dos etapas consecutivas y diferenciadas. Una primera etapa, hasta aproximadamente 6 h de reacción, durante la cual la conversión aumenta de forma prácticamente lineal (~ 10 % por hora de reacción) con el tiempo, y una segunda etapa en la cual la conversión sigue creciendo siguiendo una tendencia general exponencial hasta llegar a alcanzar un valor constante o de equilibrio que dependiendo del catalizador varia entre 12 h de reacción en el caso del sistema catalítico Pd(IL)/MB y 18 h cuando se utiliza Pd(IL)/MB-LTA. Bajo estas condiciones, se han obtenido conversiones máximas de reacción de $82,3 \pm 3,9$ %; $81,9 \pm 2,8$ % y $84,4 \pm 1,6$ % con los catalizadores Pd(IL)/MB, Pd(IL)/MB y Pd/MB, respectivamente.

Las diferencias entre los diferentes sistemas catalíticos, se observan únicamente a tiempos de reacción de ≤ 6 horas (**Figura 2.5**). En estas condiciones, el catalizador Pd(IL)/MB presenta mayor actividad que los otros dos objeto de estudio como se puede ver claramente en los resultados que aparecen en la **Tabla 2.4** y la **Figura 2.6**. Así, después de 4 h, las conversiones son 44 %, 35 % y 32 % en presencia de Pd(IL)/MB, Pd/MB y Pd(IL)/MB-LTA, respectivamente.

Tabla 2.4. Conversión de la reacción en el intervalo 1-6 horas en presencia de los catalizadores diseñados

t(h)	Pd(IL)/MB		Pd(IL)/MB-LTA		Pd/MB	
	Conversión (%)	σ (%)	Conversión (%)	σ (%)	Conversión (%)	σ (%)
1	17,0	1,3	8,2	1,6	8,1	1,1
2	24,4	2,6	15,1	1,4	16,2	3,1
3	35,6	1,2	21,7	0,5	28,2	3,9
4	44,0	0,3	31,9	2,2	34,7	2,9
6	53,8	4,1	49,3	4,3	43,9	5,6

Las diferencias más significativas se observan en la primera hora de reacción. En concreto, la conversión con el sistema híbrido Pd(IL)/MB (17 %) es el doble que en presencia de Pd(IL)/MB-LTA o Pd/MB. Algo similar se puede observar cuando se comparan las actividades (TOF) de estos catalizadores en la **Figura 2.6**.

**Figura 2.6.** TOF vs tiempo de los catalizadores diseñados

2.3.2. Influencia del soporte

Tal y como se ha discutido el apartado 2.1, la principal y básicamente única diferencia entre los materiales de carbono empleados en este trabajo como soportes radica en su química superficial, y más específicamente, en la cantidad y distribución de los grupos oxígeno superficiales (**Tabla 2.2**) lo que determina que MB-LTA sea un material mucho más hidrófilo que MB, y por tanto con mayor afinidad por el agua en la cual se lleva a cabo la reacción de Suzuki-Miyaura en la que se evalúa la actividad de los catalizadores. Esta mayor afinidad por el agua del material MB-LTA puede retardar la reacción porque dificulta la migración del bromobenceno que es insoluble en agua desde el seno de la disolución hacia la superficie del catalizador para interactuar con las especies activas, lo que explicaría la mayor actividad catalítica del sistema Pd(IL)/MB con respecto al Pd(IL)/MB-LTA durante las primeras horas hasta que se alcance el equilibrio (**Figura 2.7**).

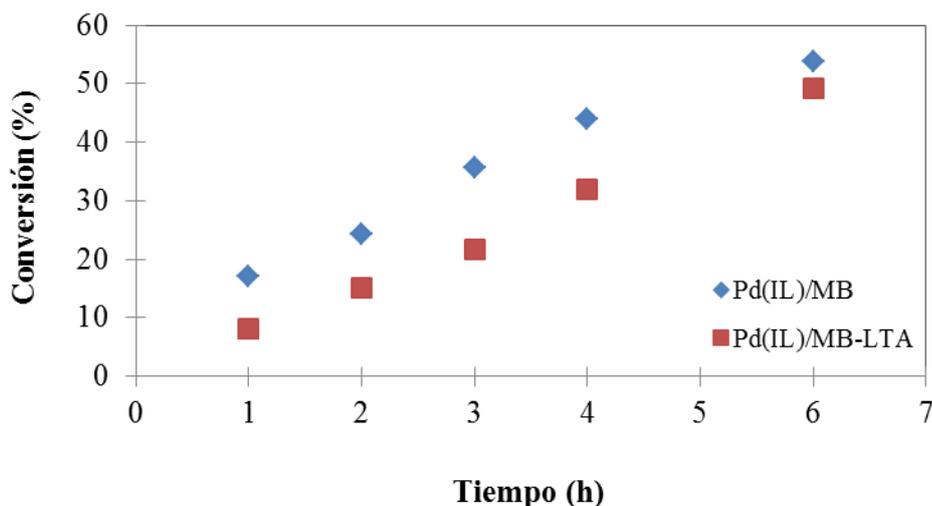


Figura 2.7. Influencia del soporte en la actividad catalítica de los sistemas híbridos

La influencia de la polaridad del soporte del catalizador en su actividad en la reacción de Suzuki-Miyaura ha sido previamente observada por Soomro y col. ²¹. En dicho estudio, se llevó a cabo una comparación entre catalizadores inmovilizados sobre un soporte hidrófilo (Pd/Al₂O₃) y otro hidrófobo (Pd/C) y al igual que en los resultados de este trabajo, los catalizadores sobre soportes hidrófobos presentaron mayor actividad en reacciones de acoplamiento de varios bromo y cloro arenos con ácido fenilborónicos. A modo de ejemplo de estas diferencias, para el acoplamiento de la cloroacetofenona con ácido fenilborónico en agua a 65 °C y 4 h, la conversión obtenida con el sistema Pd/C es de un 95 % mientras que en el caso del Pd/Al₂O₃, bajo las mismas condiciones, la conversión cae hasta valores del 13 %.

2.3.3. Influencia del líquido iónico

Como se ha visto al comparar la actividad catalítica de los sistemas híbridos preparados, la presencia de líquido iónico mejora los resultados de la reacción durante las primeras horas. Además, en este caso, las diferencias se aprecian durante las 12 primeras horas de reacción (**Figura 2.8**).

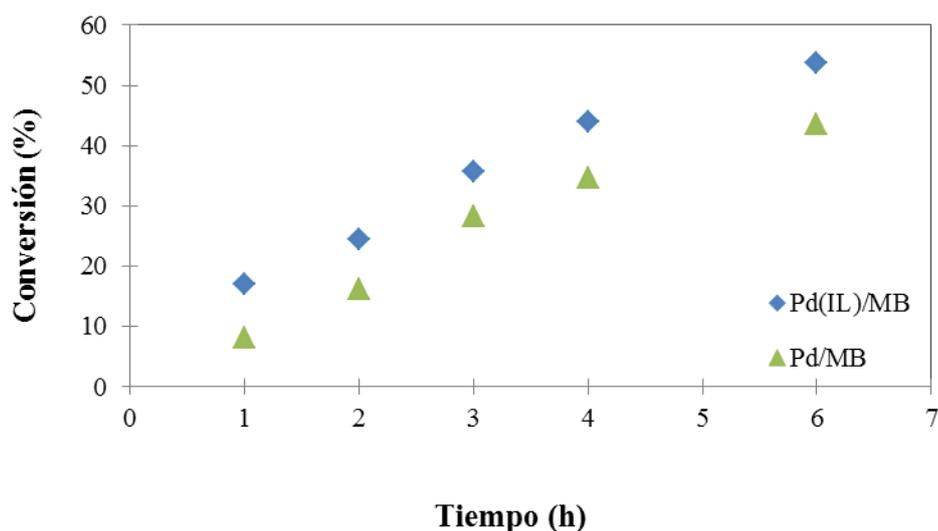
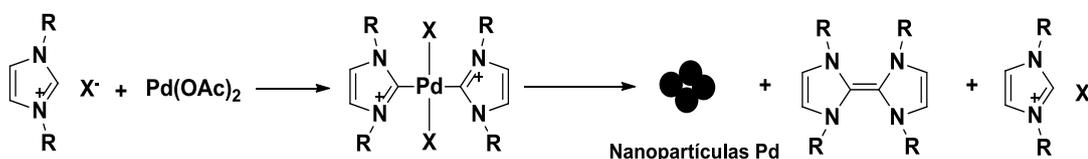


Figura 2.8. Influencia del líquido iónico en la actividad catalítica de los sistemas híbridos

En consecuencia, los datos experimentales obtenidos muestran que la presencia de líquido iónico tiene un efecto positivo en la actividad catalítica de los sistemas propuestos en la reacción de referencia. Esta diferencia positiva observada en la actividad catalítica por la presencia del líquido iónico (**Figura 2.8**), puede deberse a la formación del carbeno correspondiente al arrancar el protón ácido del catión imidazolio,

ya que la reacción se lleva a cabo en presencia de NaOH y por consiguiente, en medio básico. Este carbeno, puede formar con el Pd especies catalíticas con muy buena actividad en la reacción de Suzuki-Miyaura. La formación del Pd-carbeno por reacción de este tipo de líquidos iónicos con catión imidazolio y el precursor de paladio Pd(OAc)₂ fue observada por Park y col.⁴⁵ proponiendo el mecanismo descrito en el **Esquema 2.2**. De acuerdo con dicho mecanismo, se producen nanopartículas de Pd cuya aglomeración tal como han sugerido dichos autores podría causar la disminución de la actividad de este tipo de catalizadores híbridos, explicando así que los catalizadores Pd(IL)/MB y Pd/MB den lugar a la misma conversión al aumentar el tiempo de reacción (ver **Figura 2.5**).



Esquema 2.2. Formación del Pd-carbeno descrita por Park y col.

2.4. Reciclado de los sistemas híbridos

Como se ha explicado en la introducción, uno de los puntos más importantes a tener en cuenta en el diseño y preparación de los catalizadores es su reciclado y posterior recuperación, específicamente cuando se trata de catalizadores que contienen metales, en algunos casos de elevado coste. Con este importante objetivo en mente, se ha llevado a cabo el estudio de reciclabilidad de los tres sistemas híbridos preparados en este trabajo, y al igual que en el anterior apartado se pretenden estudiar la influencia tanto del soporte como del líquido iónico en su proceso de reciclado. Teniendo en cuenta los resultados discutidos en el apartado 2.3, para este estudio se ha seleccionado un tiempo de reacción de 24 horas, ya que en estas condiciones se consiguieron buenas conversiones, en torno al 80 %, con todos los sistemas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se lleva a cabo el protocolo de reciclado descrito en la parte experimental de este trabajo. En la **Figura 2.9** aparecen las conversiones obtenidas en cada ciclo de reacción para los sistemas catalíticos.

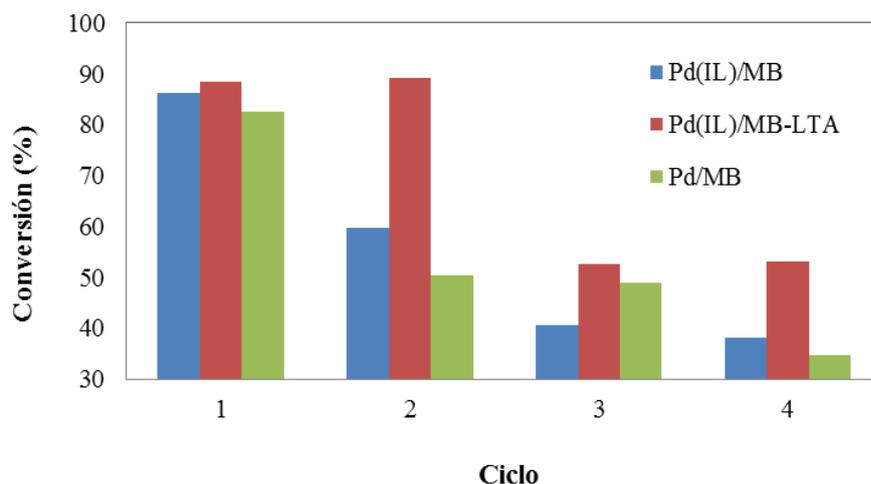


Figura 2.9. Conversión vs n° de ciclo para los catalizadores preparados

Como se puede observar en la **Figura 2.9**, ninguno de los sistemas diseñados se pudo utilizar más de dos ciclos de reacción consecutivos sin pérdida de actividad catalítica. En concreto, la actividad de los sistemas híbridos Pd(IL)/MB y Pd/MB, disminuye de forma acusada; de modo que la conversión cae de $\sim 83\%$ en el primer ciclo a $\sim 60\%$ y $\sim 50\%$ en el segundo ciclo de reacción, respectivamente. Por el contrario, el sistema híbrido Pd(IL)/MB-LTA mantuvo su actividad durante los dos primeros ciclos con conversiones de $\sim 89\%$ y $\sim 89\%$ en el primero y segundo ciclo. Sin embargo, en el tercer y cuarto ciclo se observa una caída importante de la actividad de este catalizador, pero presentando, no obstante, mayor actividad que los otros dos sistemas catalíticos soportados en el material de carbono MB.

2.4.1. Influencia del soporte

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, pese a que la presencia de mayor cantidad de oxígeno en la superficie del material MB-LTA no implica una mejora en la actividad catalítica del sistema híbrido Pd(IL)/MB-LTA (**Tabla 2.1**), desde el punto de vista del reciclaje, sí que supone una clara ventaja (**Figura 2.9**). La presencia de una mayor proporción de grupos oxigenados en la superficie favorece la interacción con el líquido iónico mediante fuerzas débiles de Van der Waals y/o puentes de hidrógeno⁴⁶ haciendo más difícil la desinmovilización del líquido iónico en el que están inmersas las especies catalíticas, y evitando o dificultando, al mismo tiempo, el leaching del catalizador de Pd.

2.4.2. Influencia del líquido iónico

La presencia o no del líquido iónico como se puede observar a tenor de los resultados obtenidos (**Tabla 2.1**), no afecta de forma significativa al reciclaje de los sistemas híbridos preparados al menos en el tiempo de reacción seleccionado para la reacción test. Las pequeñas diferencias observadas podrían ser debidas a la interacción del líquido iónico, específicamente, de la cadena alifática del catión con el material MB, confiriendo de esta manera mayor estabilidad al sistema catalítico.

2.5. Perspectivas de futuro

A la vista de los resultados de este trabajo, todo parece indicar que la actividad de los catalizadores diseñados decae durante el proceso de reciclado debido al leaching de la fase activa del catalizador. Por tanto, el siguiente paso de este trabajo que ya se está llevando a cabo, es analizar la fase activa de los catalizadores después de la reacción para constatar si realmente se está produciendo el leaching del paladio y en qué magnitud. Una vez estudiado/constatado este punto, se tratará de solventarlo puesto que si bien los catalizadores diseñados presentan excelente actividad en la reacción test seleccionada, su reutilización/reciclado es un objetivo más que importante con vistas a su implantación. Puesto que como se ha visto, la inmovilización del paladio sobre soportes funcionalizados y en presencia de líquido mejora el comportamiento del catalizador durante el proceso de reciclado, manteniendo su actividad durante mayor número de ciclos de reacción, el trabajo futuro se va a centrar en los siguientes puntos:

- ✎ Diseño y preparación de materiales de carbono con alto contenido de grupos funcionales superficiales para aumentar las interacciones soporte-paladio.
- ✎ Diseño y preparación de líquidos iónicos que interaccionen tanto con el material de carbono soporte y como con el catalizador.
- ✎ Llevar a cabo la inmovilización covalente del catalizador en los materiales de carbono funcionalizados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos y disolventes

Los reactivos y disolventes que aparecen en este trabajo: 1-butil-3-metilimidazol terafluoroborato (bmim-BF₄), hidróxido sódico (NaOH), ácido fenilborónico (Ph-B(OH)₂), bromobenceno (Ph-Br), decano (C₁₀H₂₂), acetato de paladio (Pd(OAc)₂) y acetato de etilo (C₄H₈O₂) fueron suministrados por Sigma-Aldrich y utilizados sin ningún tipo de purificación. Además, se empleó agua de calidad mili-Q.

3.2. Materiales de carbono soportes

3.2.1. Selección y preparación

Como soporte de partida se empleó un material de carbono mesoporoso (MB) con tamaño del partícula en el rango de 500-1000 μm y forma esférica. Se trata de un material de carbono activado comercial derivado de una resina fenólica. El material MB se oxidó mediante un tratamiento con plasma de oxígeno producido por energía de radiofrecuencia (13.56 MHz) a una potencia de 75 W, en un reactor Emitech K1050X. El tiempo total de exposición del material al plasma fue de 30 min en intervalos sucesivos de 10 min, llevándose a cabo la agitación del material de forma manual entre

los intervalos para asegurar una oxidación homogénea de la superficie. El material soporte resultante se denominó MB-LTA.

3.2.2. Caracterización superficial

El área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de los dos materiales de carbono soportes (MB, MB-LTA) se determinan a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ llevadas a cabo a -196 °C en un equipo volumétrico de adsorción Micromeritics ASAP 2420. Antes de la medida, los materiales fueron desgasificados durante la noche a vacío y a una temperatura de 250 °C. El área superficial específica (S_{BET}) se calcula aplicando el método de Brunauer-Emmett-Tellett (BET), tomando 16.2 nm² para el área de sección transversal de la molécula de nitrógeno adsorbida. El volumen total de microporos ($V_{\text{DR}_{\text{N}_2}}$) se calcula mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) a los datos adecuados de adsorción. El volumen total de poro (V_{t}) se determina por la cantidad de N₂ adsorbido a $P/P_0=0.99$. Finalmente, la distribución de tamaño de poro de los materiales se obtiene aplicando DFT (Density Functional Theory) a las isothermas de adsorción de N₂.

El análisis de los materiales de carbono mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se realizó en un espectrómetro SPECS Phoibos 100, utilizando la radiación Mg K α X-rays (1486.6 eV) a una potencia de 120 W y en un vacío residual de 10⁻¹³ bar. Las medidas se efectuaron con el analizador en modo de transmisión fija y perpendicular al plano de la muestra. Para la obtención de los espectros generales, se

realizaron acumulaciones en la zona de 0-1100 eV con un paso de energía de 80 eV. La composición elemental atómica en la superficie (capas más externas, 10 nm aprox.) de los materiales se calcula a partir del espectro XPS general considerando las áreas integradas de los diferentes picos y los factores de sensibilidad de los elementos. Para el cálculo de la distribución del oxígeno en los grupos funcionales se llevó a cabo la deconvolución del pico C1s en el espectro XPS de alta resolución y se integraron las áreas de los picos obtenidos. Las bandas del espectro de XPS para cada uno de los componentes fueron ajustadas a funciones mixtas Gaussiana-Lorentziana en una proporción 80:20.

3.3. Catalizadores heterogéneos

3.3.1. Preparación: inmovilización de BMIM-BF₄ y Pd(OAc)₂ en el material de carbono

A una disolución de 100 mg de BMIM-BF₄ en 4 ml de diclorometano se le añaden 69 mg de Pd(OAc)₂. La mezcla se agita durante 10 min a temperatura ambiente y a continuación se mezcla con 1000 mg del correspondiente soporte (MB-LTA o MB). Con el fin de asegurar la entrada del líquido iónico y del precursor de Pd en el interior de los poros, se mantiene en agitación durante 3 h a 200 rpm. Seguidamente se lleva a cabo la evaporación del disolvente y posterior secado a temperatura ambiente a vacío (10^{-2} bar) durante 24 h. Los catalizadores así preparados se denominaron Pd(IL)/MB y Pd(IL)/MB-LTA. Además, y siguiendo el mismo procedimiento, se prepararon

catalizadores sin la presencia del líquido iónico que se denominaron Pd/MB y Pd/MB-LTA.

3.3.2. Caracterización superficial

El contenido de paladio en el catalizador se determina mediante análisis por espectrometría de absorción atómica (AAS) de la disolución obtenida después de su digestión en un reactor de microondas con peróxido de hidrogeno, ácidos nítrico y clorhídrico. El equipo utilizado es un Espectrómetro AA-6300 Shimadzu con corrección de fondo por el método de lámpara de deuterio (BGC-D2).

Los análisis termogravimétricos se llevan a cabo en una termobalanza SDT Q600 V20.9 Build 20 de TA Instruments Thermal Analysis desde RT hasta 800 °C con una rampa de calentamiento 10 °C min⁻¹ bajo atmosfera de N₂ en navecilla de alúmina. Previamente a su análisis, con el fin de evitar interferencias de agua, se mantienen las muestras en estufa a vacío para su completo secado. El contenido en líquido iónico de cada uno de los catalizadores se ha determinado indirectamente a partir de la pérdida de peso de los catalizadores en el análisis TG en el intervalo de temperaturas de 250-550 °C.

3.4. Reacción de Suzuki-Miyaura

La reacción se lleva a cabo en un Carrousel Reaction StationTM de Radleys Discovery Technologies. En un experimento tipo, el tubo de reacción se carga con 12.2 mg de catalizador conteniendo 0.8 mol % de Pd, 44.4 mg de NaOH (1.1 mmol), 48.7 mg de Ph-B(OH)₂ (0.4 mmol), 58.5 mg de Ph-Br (0.37 mmol), 29.5 mg de decano (0.21 mmol) que se utiliza como patrón interno y 3 ml de H₂O mili-Q. La mezcla se agita, a temperatura ambiente, durante el tiempo de reacción. A continuación, se lleva a cabo la extracción tanto del producto de reacción (bifenilo) como del bromo benceno con acetato de etilo (2 x 5 ml) y la disolución se analiza mediante CG en un cromatógrafo GC Agilent 6890N utilizando una columna capilar HP 5 con fase móvil de He y flujo de 20 mlmin⁻¹ y un detector FID que maneja flujos de H₂ de 2 mlmin⁻¹ y 60 mlmin⁻¹ de aire. La conversión de la reacción se calcula a partir de la cantidad de bromo benceno en la disolución citada. Por tanto, antes de llevar a cabo el análisis se realizó un calibrado, utilizando decano como estándar interno, que se describe a continuación. Además, con la finalidad de asegurar una correcta reproducibilidad de los resultados, cada reacción se lleva a cabo por cuadruplicado, analizándose cada una de ellas independientemente y calculándose el valor medio y la correspondiente desviación.

Para los experimentos de reciclado, una vez que se extrae el crudo de reacción, se lleva a cabo el lavado del catalizador repetidas veces con agua mili-Q/acetato de etilo y se almacena para su posterior reutilización eliminando el sobrenadante.

3.4.1. Calibración mediante el método del estándar interno

El programa seleccionado consta de las siguientes etapas: 5 min a temperatura constante de 40 °C, 25 min con una rampa de calentamiento de 10°C/min, y finalmente, 10 min a temperatura constante de 250 °C. Hay que destacar que la inyección se efectúa manualmente mediante microjeringas.

Para llevar a cabo el calibrado, se prepararon cinco disoluciones con relaciones milimolares Ph-Br/Decano en el intervalo de 0 a 2 mmol Ph-Br/mmol decano que se inyectan en el cromatógrafo determinándose la relación de las correspondientes áreas de los picos de estos compuestos. La recta del calibrado obtenida para el bromo benceno que se ajusta a una ecuación lineal $y = 0,6121x$ con un coeficiente de correlación $R^2 = 1,00$ se muestra en la **Figura 3.1**.

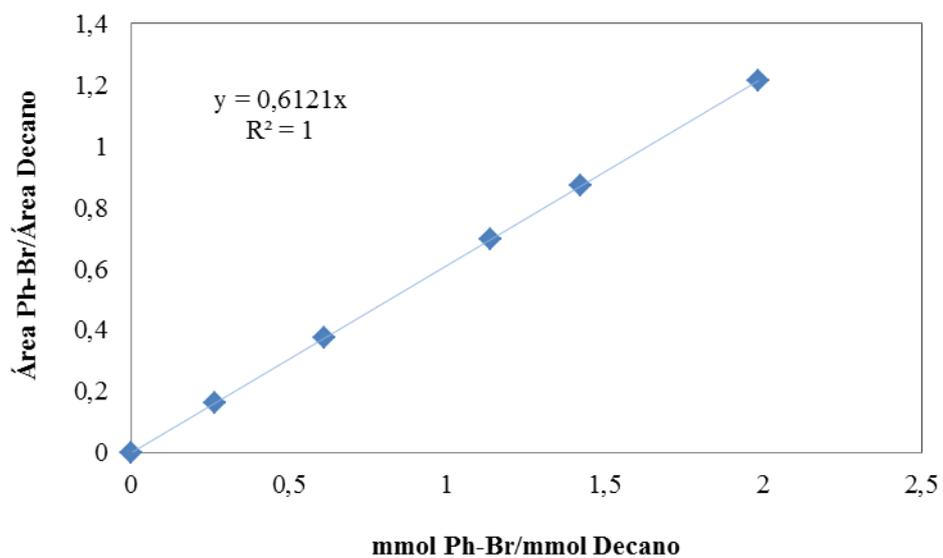


Figura 3.1. Recta de calibrado para el bromobenceno

Cabe destacar que las concentraciones máximas y mínimas de dicha recta se corresponden con las concentraciones máximas y mínimas que pueden obtenerse tras la reacción propuesta en cada una de las muestras que posteriormente se analizarán.

4. CONCLUSIONES

- Los catalizadores heterogéneos Pd(II) y Pd soportados en materiales de carbono que han sido diseñados y preparados en este trabajo se han aplicado con éxito en la producción de bifenilo mediante la reacción de Suzuki-Miyaura a temperatura ambiente y utilizando agua como disolvente, lográndose conversiones > 80 %.

- La presencia del líquido iónico mejora la actividad de los catalizadores diseñados mientras que por el contrario, una mayor proporción de grupos oxígeno en la superficie del material de carbono empleado como soporte ejerce un efecto negativo sobre la misma. En cualquier caso, las diferencias en la actividad de los diferentes catalizadores estudiados para la producción de bifenilo se centran en las primeras horas de reacción; de modo que una vez alcanzado el equilibrio las conversiones son comparables.

- La presencia o no del líquido iónico no afecta de forma significativa al reciclaje de los sistemas híbridos preparados al menos en el tiempo de reacción seleccionado para la reacción test. Sin embargo, la presencia de grupos superficiales oxigenados en el soporte del catalizador hace que el sistema pueda reutilizarse durante dos ciclos de reacción consecutivos sin pérdida de actividad.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Fogler, H. S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Second ed.; Prentice-Hall, Inc.: 1992; p 241-243.
2. Suárez, E. J. G. Palladium complexes containing diphosphine and sulfonated phosphine ligands for C-C bond forming reactions catalytic and mechanistic studies. Rovira i Virgili, Tarragona, 2007.
3. (a) Nuithitikul, K.; Winterbottom, M., Crucial parameters in the selective biphasic hydrogenation of cinnamaldehyde by biphasic Ru-TPPTS and RhCl(TPPTS)₃ catalysts. *Catalysis Today* **2007**, *128* (1-2), 74-79; (b) Chalid, M.; Broekhuis, A. A.; Heeres, H. J., Experimental and kinetic modeling studies on the biphasic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous water-soluble Ru-(TPPTS) catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, *341* (1-2), 14-21.
4. Lamblin, M.; Nassar-Hardy, L.; Hierso, J.-C.; Fouquet, E.; Felpin, F.-X., Recyclable heterogeneous palladium catalysts in pure water. Sustainable developments in Suzuki, Heck, Sonogashira and Tsuji-Trost reactions. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 33-79.
5. Gladysz, J. A., *Pure Appl. Chem* **2001**, *73*, 1319-1324.
6. Sartori, G.; Maggi, R., Use of solid catalysts in Friedel - Crafts acylation reactions. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (3), 1077-1104.
7. Park, K. C.; Yim, D. J.; Ihm, S. K., Characteristics of Al-MCM-41 supported Pt catalysts: Effect of Al distribution in Al-MCM-41 on its catalytic activity in naphthalene hydrogenation. *Catalysis Today* **2002**, *74* (3-4), 281-290.
8. Shyu, S. G.; Cheng, S. W.; Tzou, D. L., Immobilization of Rh(PPh₃)₃Cl on phosphinated MCM-41 for catalytic hydrogenation of olefins. *Chemical Communications* **1999**, (23), 2337-2338.
9. Ookoshi, T.; Onaka, M., A remarkable Mo catalyst for olefin metathesis: Hexagonal mesoporous silica-supported molybdenum oxide (MoO₃/HMS). *Chemical Communications* **1998**, (21), 2399-2400.

10. Zhang, D. H.; Li, H. B.; Li, G. D.; Chen, J. S., Magnetically recyclable Ag-ferrite catalysts: General synthesis and support effects in the epoxidation of styrene. *Dalton Transactions* **2009**, (47), 10527-10533.
11. Seki, M., Recent advances in Pd/C-catalyzed coupling reactions. *Synthesis* **2006**, 2975-2992.
12. Yin, L.; Liebscher, J., Carbon-carbon coupling reactions catalyzed by heterogeneous palladium catalysts. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107*, 133-173.
13. Liu, S.; Xiao, J., Toward green catalytic synthesis-transition metal-catalyzed reactions in non-conventional media. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 1-43.
14. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M., Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686-694.
15. Das, D. D.; Sayari, A., Applications of pore-expanded mesoporous silica 6. Novel synthesis of monodispersed supported palladium nanoparticles and their catalytic activity for Suzuki reaction. *Journal of Catalysis* **2007**, *246* (1), 60-65.
16. Durgun, G.; Aksin, Ö.; Artok, L., Pd-loaded NaY zeolite as a highly active catalyst for ligandless Suzuki–Miyaura reactions of aryl halides at low Pd loadings under aerobic conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *278* (1–2), 189-199.
17. Kantam, M. L.; Roy, M.; Roy, S.; Sreedhar, B.; Madhavendra, S. S.; Choudary, B. M.; De, R. L., Polyaniline supported palladium catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling of bromo- and chloroarenes in water. *Tetrahedron* **2007**, *63* (33), 8002-8009.
18. Wei, J.-F.; Jiao, J.; Feng, J.-J.; Lv, J.; Zhang, X.-R.; Shi, X.-Y.; Chen, Z.-G., PdEDTA Held in an Ionic Liquid Brush as a Highly Efficient and Reusable Catalyst for Suzuki Reactions in Water. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6283-6286.
19. Hagiwara, H.; Ko, K. H.; Hoshi, T.; Suzuki, T., Supported ionic liquid catalyst (Pd-SILC) for highly efficient and recyclable Suzuki-Miyaura reaction. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2007**, 2838-2840.

20. Shimizu, K.-i.; Maruyama, R.; Komai, S.-i.; Kodama, T.; Kitayama, Y., Pd-sepiolite catalyst for Suzuki coupling reaction in water: Structural and catalytic investigations. *Journal of Catalysis* **2004**, *227* (1), 202-209.
21. Soomro, S. S.; Roehlich, C.; Koehler, K., Suzuki Coupling Reactions in Pure Water Catalyzed by Supported Palladium: Relevance of the Surface Polarity of the Support. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 767-775.
22. Putta, C. B.; Ghosh, S., Palladium Nanoparticles on Amphiphilic Carbon Spheres: A Green Catalyst for Suzuki-Miyaura Reaction. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1889-1896.
23. Jin, M.-J.; Taher, A.; Kang, H.-J.; Choi, M.; Ryoo, R., Palladium acetate immobilized in a hierarchical MFI zeolite-supported ionic liquid: a highly active and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water. *Green Chem.* **2009**, *11*, 309-313.
24. Walden, P., In *Bull. Acad. Imper. Sci.*, St. Petersburg, 1914; Vol. 1800.
25. Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev. (Washington, D. C.)* **1999**, *99*, 2071-2083.
26. Wasserscheid, P.; Welton, T., *Ionic Liquids in Synthesis*. WILEY-VCH: 2007; Vol. 1.
27. Moriel, P.; García-Suárez, E. J.; Martínez, M.; García, A. B.; Montes-Morán, M. A.; Calvino-Casilda, V.; Bañares, M. A., Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources. *Tetrahedron Letters* **2010**, *51* (37), 4877-4881.
28. Dyson, P. J.; Geldbach, T. J., *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids*. Springer: 2005; Vol. 29.
29. Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341-350.
30. García-Suárez, E. J.; Moriel, P.; Menéndez-Vázquez, C.; Montes-Morán, M. A.; García, A. B., Carbons supported bio-ionic liquids: Stability and catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *144* (1-3), 205-208.

31. Zhang, Z.; Wu, L.; Dong, J.; Li, B.-G.; Zhu, S., Preparation and SO₂ Sorption/Desorption Behavior of an Ionic Liquid Supported on Porous Silica Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2142-2148.
32. Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M., Supported Ionic Liquid Catalysis - A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932-12933.
33. Ruta, M.; Laurenczy, G.; Dyson, P. J.; Kiwi-Minsker, L., Pd Nanoparticles in a Supported Ionic Liquid Phase: Highly Stable Catalysts for Selective Acetylene Hydrogenation under Continuous-Flow Conditions. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17814-17819.
34. Virtanen, P.; Mikkola, J.-P.; Toukoniitty, E.; Karhu, H.; Kordas, K.; Eränen, K.; Wärnå, J.; Salmi, T., Supported ionic liquid catalysts—From batch to continuous operation in preparation of fine chemicals. *Catalysis Today* **2009**, *147*, Supplement (0), S144-S148.
35. Ilconich, J.; Myers, C.; Pennline, H.; Luebke, D., Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125°C. *Journal of Membrane Science* **2007**, *298* (1–2), 41-47.
36. Lemus, J.; Palomar, J.; Gilarranz, M. A.; Rodriguez, J. J., Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports. *Adsorption* **2011**, *17*, 561-571.
37. Riisager, A.; Fehrmann, R.; Flicker, S.; van, H. R.; Haumann, M.; Wasserscheid, P., Very stable and highly regioselective supported ionic-liquid-phase (SILP) catalysis: Continuous-flow fixed-bed hydroformylation of propene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 815-819.
38. Lee, K. Y.; Gong, G. T.; Song, K. H.; Kim, H.; Jung, K.-D.; Kim, C. S., Use of ionic liquids as absorbents to separate SO₂ in SO₂/O₂ in thermochemical processes to produce hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33* (21), 6031-6036.

39. Sharma, P.; Park, S. D.; Park, K. T.; Nam, S. C.; Jeong, S. K.; Yoon, Y. I.; Baek, I. H., Solubility of carbon dioxide in amine-functionalized ionic liquids: Role of the anions. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *193–194* (0), 267-275.
40. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1257-306.
41. Anderson, J. A.; García, M. F., *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press: 2005.
42. Serp, P.; Figueiredo, J. L., *Carbon Materials for Catalysis*. WILEY: 2009.
43. Pham-Huu, C.; Ledoux, M.-J., Carbon nanomaterials with controlled macroscopic shapes as new catalytic materials. *Top. Catal.* **2006**, *40*, 49-63.
44. Patrick, J. W., *Porosity in carbons : characterization and applications* Edward Arnold, cop: London, 1995.
45. Park, M. J.; Lee, S.-g., Palladium catalysts supported onto the ionic liquid-functionalized carbon nanotubes for carbon-carbon coupling. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1925-1926.
46. (a) Rodriguez-Perez, L.; Coppel, Y.; Favier, I.; Teuma, E.; Serp, P.; Gomez, M., Imidazolium-based ionic liquids immobilized on solid supports: effect on the structure and thermostability. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7565-7568; (b) Han, D.; Row, K. H., Recent applications of ionic liquids in separation technology. *Molecules* **2010**, *15*, 2405-2426.