

Química sostenible y fotocatalisis: nanopartículas metálicas como fotocatalizadores para la síntesis de compuestos orgánicos

María González-Béjar

Resumen: Este artículo ofrece una breve reflexión acerca del interés general de la fotocatalisis, en el ámbito de la química sostenible, para transformar energía solar en energía química y obtener así productos o procesos que están térmicamente prohibidos o tienen lugar con bajo rendimiento. Se incluye una introducción básica a la fotocatalisis y, seguidamente, se describen las propiedades de las nanopartículas metálicas y los procesos que tienen lugar tras su irradiación. Finalmente, se incluyen ejemplos ilustrativos de su uso en fotocatalisis para síntesis de compuestos orgánicos con especial énfasis en la utilización de nanopartículas soportadas en sólidos para fotocatalisis heterogénea.

Palabras clave: Química sostenible, fotocatalisis, luz solar, nanopartículas metálicas.

Abstract: This article offers a brief discussion about the general interest of photocatalysis, in the field of sustainable chemistry, aiming to transform solar energy into chemical energy in order to obtain products or processes that are thermally forbidden or take place with low yield. An introduction of general concepts in photocatalysis is included, followed by a brief description of the main characteristics of metallic nanoparticles and their capabilities as photocatalysts upon irradiation. Finally, some representative examples of syntheses of organic compounds have been included to illustrate these capabilities, with special emphasis on supported metallic nanoparticles for heterogeneous photocatalysis.

Keywords: Sustainable chemistry, photocatalysis, sunlight, metallic nanoparticles.

INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA SOSTENIBLE

Nos encontramos en un momento de confrontación entre los escépticos ante Cambio Climático y aquellos que trabajan para encontrar una solución al respecto.^[1]

Asimismo, aunque centramos nuestros esfuerzos en destacar la incuestionable contribución de la Química a la mejora de nuestro bienestar y calidad de vida, no le faltan críticas negativas en el ámbito social.^[2] Algunas de ellas, más que justificadas, son debidas a la falta de ética profesional (contaminación, armas químicas, etc.) mientras que otras están basadas en la ignorancia (campañas contra vacunación, engaños en el campo de la medicina, etc.). Indudablemente, la industria química ha contribuido al desarrollo de nuevas tecnologías que ofrecen bienestar y comodidad en la sociedad actual (textil, automóviles, comunicación, etc.) gracias a la elaboración de nuevos materiales y compuestos (tejidos, plásticos,

fármacos, pinturas...)^[3]. Dicha contribución ha influido notablemente en el aumento de la esperanza de vida en el último siglo desde los 45 a los 83 años.

Es por tanto crucial tener en consideración la máxima del Código de Conducta publicado por la American Chemical Society: nuestra responsabilidad profesional ha de servir al interés público, y al avance del conocimiento científico, así como de preocuparse por la salud y el bienestar de la sociedad. Para ello, debemos comprender y anticiparnos a las consecuencias medioambientales de nuestro trabajo, evitar la polución y proteger el medioambiente.^[4]

Dada la influencia indiscutible de la Química en aspectos medioambientales, económicos y sociales, esta ciencia puede aportar una solución (o parte de ella) a algunos de los grandes problemas actuales. Entre ellos destacan: i) el cambio climático relacionado con el incremento de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, metano, dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno^[5]; ii) la disminución de la capa de ozono; iii) la necesidad de sustituir el petróleo como fuente primaria de compuestos químicos y combustibles y iv) remediar la contaminación en agua, suelo y alimentos.

Hace 30 años (1987), la Comisión de Medio Ambiente y Desarrollo de Naciones Unidas elaboró el Informe Brundtland y definió el concepto de Desarrollo Sostenible como el modelo de desarrollo que, cubriendo las necesidades del presente preserva la posibilidad de que las



Instituto de Ciencia Molecular
Departamento de Química Orgánica
Universidad de Valencia
C/ Catedrático José Beltrán, 2
C-e: maria.gonzalez@uv.es

M. González-Béjar

Recibido: 03/11/2017. Aceptado: 21/02/2018.

generaciones futuras satisfagan las suyas propias. Desde entonces hasta ahora son numerosas las disciplinas que incorporan este concepto: economía sostenible, arquitectura sostenible, etc.^[6]

En este contexto, desde la década de 1990 se ha desarrollado una nueva disciplina química denominada Química Verde que enmarca las directrices aconsejables para conseguir una Química Sostenible.^[7] Desde entonces, la comunidad científica está realizando un gran esfuerzo para desarrollar tanto procesos “más verdes”^[8,9] como programas de formación especializada en Química Sostenible.^[10] No se trata únicamente de mejorar procesos ya descritos, sino también de desarrollar otros nuevos que ofrezcan mejores beneficios a la sociedad.

La Química Verde se fundamenta en aspectos tecnológicos, medioambientales, económicos y sociales para conseguir el desarrollo de procesos químicos eficientes e inocuos para la salud humana y el medioambiente con la finalidad de minimizar, y evitar en la medida de lo posible, la utilización de un exceso de reactivos y energía, así como de cualquier riesgo para el planeta.^[8] El conjunto de directrices de diseño de la química verde se conoce como los Doce Principios.^[8,11] Estos son:

1. Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de remediarla.
2. Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso (economía atómica).
3. En la medida de lo posible, se deben diseñar metodologías de síntesis para el empleo y la generación de sustancias con escasa o nula toxicidad humana y ambiental.
4. Se deben diseñar productos químicos que, preservando la funcionalidad, presenten una toxicidad mínima.
5. Se debe prescindir o minimizar el uso de disolventes y auxiliares químicos.
6. Los métodos sintéticos deben llevarse a cabo a temperatura y presión ambiente si es posible (eficiencia energética en el diseño).
7. Se han de usar preferentemente materias primas renovables y no extinguidas.
8. Se debe evitar en la medida de lo posible la formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).
9. Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son mejores que los estequiométricos.
10. Los productos químicos han de ser diseñados de manera que sean biodegradables.
11. Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el seguimiento a tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.
12. Las sustancias y sus formas de uso deben seleccionarse de modo que minimicen la posibilidad de accidentes.

Situación actual y oportunidades de mejora

Es firme el compromiso adquirido por investigadores e innovadores para afrontar la ardua tarea de avanzar hacia un futuro más sostenible basado en el uso de combustibles renovables y reducir las emisiones netas de CO₂ a la atmósfera.^[12] El Acuerdo de París sobre el Cambio Climático aprobado en virtud de la Convención Marco de las Naciones Unidas consiguió el compromiso mundial de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) lo suficientemente rápido como para mitigar el cambio climático y satisfacer la creciente demanda de energía.^[13] La firma del Acuerdo de París obliga a reducir entre un 80% y un 95% las emisiones contaminantes con respecto a los niveles de 1990 para mitad del siglo XXI. Lamentablemente, la opinión de la comunidad científica no ha frenado la decisión de los Estados Unidos de abandonar el acuerdo de París.^[1,14]

Cabe destacar que los tres pilares principales de la transición energética requerida en línea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas para el año 2030 son: el acceso a nuevos servicios energéticos y con bajo nivel de emisiones de carbono, una mayor eficiencia energética y aumento del uso de las energías renovables.^[15] Aunque este escenario de respuesta al cambio climático depende principalmente de la eliminación de dióxido de carbono del aire,^[13] el uso de la energía y las emisiones de CO₂ deben desligarse sin lugar a duda. Es más, por ejemplo en nuestro país, tres cuartas partes de esas emisiones proceden de usos energéticos.

Para desligar las emisiones del uso de energía existen cuatro opciones: energía nuclear, captura y almacenamiento de carbono (CCS, por sus siglas en inglés), eficiencia energética y energía renovable.^[15] La gran desventaja de la energía nuclear respecto a las otras soluciones es la magnitud de los problemas sociales y medioambientales causados tras grandes accidentes (Chernobyl, Fukushima), el almacenamiento y confinamiento de los residuos nucleares y la escasez de uranio.^[15]

Por otra parte, la CCS puede aplicarse en el sector de la energía, pero su elevado coste y la disponibilidad de alternativas limpias más baratas, como el uso de fuentes renovables, está frenando su aplicación y no hay ningún proyecto operando a gran escala por falta de rentabilidad e incentivos para las empresas que desarrollan la tecnología. Además, debe evaluarse la viabilidad y los riesgos ambientales del almacenamiento de dióxido de carbono a gran escala ya que la CCS lo retira de la atmósfera pero no lo elimina.^[13] ¿Cuál es el riesgo de que el CO₂ escape de los depósitos?. Dos de las principales técnicas propuestas para CCS son la forestación y la bioenergía con CCS (BECCS, por sus siglas en inglés). Esta última consiste en utilizar las plantas para capturar CO₂ y luego quemarlas para generar energía (o refinarlas en combustibles líquidos como el etanol) y capturar las emisiones de carbono resultantes. Se ha de tener en cuenta que esto podría afectar a los ecosistemas y la biodiversidad porque requeriría plantar cultivos y franjas de bosques aproximadamente en un tercio del total de las tierras cultivables del planeta.^[13] Parece lógico inten-

tar evitar tanto la competencia directa entre la bioenergía y la producción de alimentos como la costosa infraestructura que necesitaría la CCS.

Una aproximación más adecuada es la de aprovechar el CO₂ como fuente sostenible de carbono para generar compuestos^[16] de valor añadido^[17] (p. ej. cemento^[18] o combustibles^[19]). La reducción fotocatalítica de CO₂ es una estrategia prometedora para la producción de combustibles y productos químicos.^[20]

Ahora bien, el primer principio de la Química Verde se basa en la prevención, e indica que es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de limpiar tras su formación.^[8,9] Por lo tanto, nuestra acción estratégica debería centrarse en reducir urgentemente las emisiones y no en “emitirlas ahora y eliminarlas después”.^[13] En este contexto, resulta crucial conseguir mayores eficiencias energéticas y desarrollar energías renovables.^[21]

En la producción de energía, más de la mitad de la capacidad de generación que se adiciona anualmente proviene de fuentes renovables, lo que supone una participación del 23% del suministro de energía en 2014.^[15,22] Afortunadamente, los costes de muchas tecnologías basadas en energías renovables, incluyendo la energía solar y el viento, han disminuido significativamente en los últimos años.^[23] Aunque las instalaciones solares tanto fotovoltaicas (celdas solares) como termosolares (energía solar concentrada para calentamiento) no producen emisiones contaminantes, aún es necesario encontrar el modo de disminuir sus costes de inversión y se debe realizar una cuidadosa evaluación del impacto medioambiental que producirán en la zona en la que se construya.^[24]

Sobre esta base, se ha constituido una coalición formada por 121 países (en la que España “país del Sol” clama por su ausencia) denominada Alianza Solar Internacional (ISA, por sus siglas en inglés) para promocionar la energía solar y reducir nuestra dependencia de los combustibles fósiles.^[25] Esta iniciativa se centra en el fomento de capacidades, la promoción, la financiación, la tecnología y el acceso a la energía, así como en la formulación de proyectos y programas en el ámbito de la energía solar. La Alianza tiene como objetivo alcanzar inversiones de un billón de dólares para acelerar el despliegue de la energía solar fotovoltaica en los países tropicales.

Supuestamente, a partir de marzo del 2018, en España se aprobará en Consejo de Ministros las directrices para cumplir con los objetivos de reducción de emisiones netas de CO₂ a la atmósfera marcados por la Unión Europea para el año 2020, detalladas en el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima.^[26]

Actualmente se están diseñando dispositivos para aprovechar la energía de la luz solar (la mayoría para conseguir electricidad aunque aún es complicado almacenarla), y sería ideal poder transferir los conocimientos adquiridos en el campo de la tecnología fotovoltaica y los concentradores solares, para llevar a cabo procesos químicos.^[27,28] De hecho, el aprovechamiento de la luz solar para su uso en síntesis química es un sueño que la comunidad química tiene desde hace tiempo.^[29]

Fotocatálisis

Hace menos de 20 años que Ryōji Noyori (Premio Nobel en química de 2001) destacó la necesidad de sintetizar compuestos de interés con un 100% de rendimiento y selectividad para evitar la producción de residuos. En este contexto, la catálisis ha sido y seguirá siendo uno de los temas de investigación más importantes, ya que es el único modo racional de producir compuestos de forma ambientalmente benigna, económica y además ahorrando energía.^[3] También señaló que hay muchas reacciones que no funcionan bajo condiciones térmicas y, que para potenciar nuevas rutas sintéticas, es necesario explorar más a fondo la fotocatalisis ya que permite transformaciones que de otro modo están energéticamente prohibidas.^[3]

Se ha de tener en cuenta que la fotoquímica comenzó a principios del siglo xx y ha demostrado ser adecuada para llevar a cabo reacciones más verdes.^[30,31] Hoy en día, las aplicaciones fotoquímicas y fotofísicas son fundamentales para el desarrollo de productos en la vida cotidiana: tecnología de la información, nanotecnología, tecnologías sostenibles (limpieza de aguas residuales, etc.), dispositivos analíticos y de seguridad (hologramas, sensores), cosméticos (tintes, etc.) e iluminación (LED).^[32]

En este contexto, la luz también se puede utilizar para obtener especies catalíticas activas. Este proceso se conoce como fotocatalisis y la especie que absorbe la luz es el fotocatalizador.^[33-35] Es decir, la fotocatalisis es la aceleración de una reacción química producida gracias a la absorción de luz por un fotocatalizador. En los últimos 15 años, el interés por la fotocatalisis solar ha crecido de forma sorprendente (Figura 1). Es muy gratificante observar este auge ya que potencia su aplicabilidad en otras áreas de la química que, aún siendo afines, se consideraban completamente distintas. De hecho, la fotocatalisis está experimentando un gran desarrollo en el campo de la química verde^[36] para disociación del agua,^[37,38] fotovoltaica, desarrollo de superficies autolimpiables^[39] y el área de síntesis química^[8,31,40,41] entre otros ejemplos.

La razón principal es la posible utilización de luz solar para generar energía térmica (calor) o química, es decir, para permitir procesos químicos, que son térmicamente inalcanzables o pueden ser mejorados evitando condiciones de reacción severas.^[33,40,42] La fotosíntesis es de por sí el

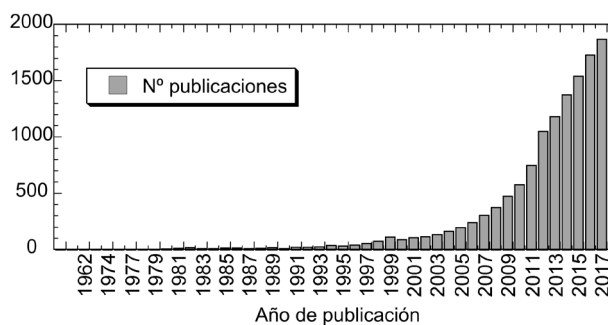


Figura 1. Histograma representativo de la evolución de artículos publicados con el término fotocatalisis solar

proceso fotoquímico natural que ayuda a mantener la vida en la tierra y por ello, es fuente de inspiración para diseño de fotosíntesis artificial, la cual pretende transformar dióxido de carbono y agua en carbohidratos y en oxígeno imitando la fotosíntesis natural de las plantas, basándose en una combinación apropiada de fotocatalizadores, catalizadores y luz.^[43]

La fotocatalisis se ha relacionado mayoritariamente con la degradación de contaminantes^[44] (procesos de oxidación avanzados)^[45] y la esperanza de explotar la energía solar para la generación de combustible.^[32,34] En esta línea, la “fotocatalisis positiva” tiene como objetivo generar nuevos productos y no sólo degradarlos,^[46] es decir, se refiere a la síntesis de compuestos químicos.^[35,47]

Para que la fotocatalisis tenga lugar, el fotocatalizador debe absorber luz de la fuente de iluminación (preferiblemente luz visible ya que es la zona de mayor emisión del espectro solar y además la más inocua para nuestro organismo) o dicho de otra forma, solamente la luz con la longitud de onda apropiada puede activar selectivamente un fotocatalizador de interés para generar especies reactivas que a su vez pueden iniciar procesos que no podrían ocurrir bajo condiciones térmicas o que requerirían condiciones de reacción extremas.^[33,48] Indudablemente, la luz solar (gratuita y abundante) es el reactivo más verde para llevar a cabo procesos catalíticos.

La Figura 2 muestra el espectro electromagnético y el espectro de la radiación solar de la atmósfera terrestre. Si se compara el espectro electromagnético con el espectro solar se observa que el rango del UV que abarca UVC (200-280 nm), UVB (280-300 nm), y UVA (320-400 nm), solo supone un 5%. Las longitudes de onda desde 400 a 760 nm corresponden al rango del visible (donde la luz solar tiene las máximas intensidades) y longitudes de onda por encima de 760 nm corresponden a IR cercano. Se puede irradiar con luz a diferentes longitudes de onda para obtener el efecto catalítico deseado.

Cabe destacar que la fotocatalisis cumple algunos de los 12 principios de la química verde y puede diseñarse para satisfacer los demás.^[40,49] Así, cumple con la prevención de residuos (reacciones selectivas o destrucción de contami-

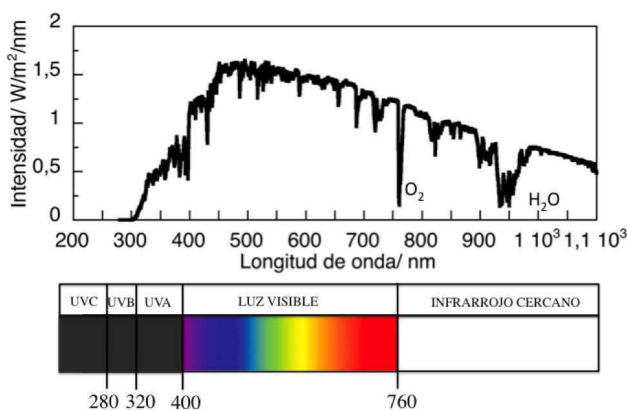


Figura 2. Espectro de la radiación solar en la atmósfera terrestre medida con un espectroradiómetro de Luzchem Inc., y una fracción del espectro electromagnético. Se indican los mínimos del espectro solar debidos a la absorción del oxígeno y del agua en la atmósfera terrestre^[48]

nantes); uso de reactivos catalíticos que hacen que la reacción sea más rápida; reduce el consumo de energía ya que las reacciones se llevan a cabo normalmente a temperatura ambiente y también, mejora la economía atómica en reacciones de acoplamiento.

Por tanto, los procesos químicos inducidos por la luz solar evitarían o al menos disminuirían el consumo de combustibles fósiles. Esto reduciría las emisiones de CO₂ y, en consecuencia, el uso de energía a nivel mundial. Además, la contaminación que no pueda evitarse podría reducirse mediante aproximaciones fotoquímicas como purificaciones de aire y agua. A pesar de las ventajas medioambientales de las reacciones inducidas con luz visible, el uso de luz solar directa es, hasta la fecha, extremadamente raro.^[27]

En cualquiera de estas aplicaciones el fotocatalizador ideal debe ser estable bajo las condiciones de reacción, reutilizable, capaz de realizar reacciones selectivamente y tener baja toxicidad. Además, los fotocatalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos, dependiendo si son solubles en la mezcla de reacción o no. Entre los homogéneos se encuentran los compuestos orgánicos y complejos organometálicos mientras que semiconductores inorgánicos como óxidos de titanio o zinc,^[33,48] semiconductores de naturaleza orgánica como polímeros orgánicos conjugados porosos^[50] o semiconductores híbridos como MOFs,^[51] se han utilizado como fotocatalizadores en sistemas heterogéneos.

Nanopartículas metálicas como fotocatalizadores

En particular, la nanocatálisis coloidal heterogénea se refiere a aquellas reacciones que ocurren en la superficie de las nanopartículas.^[52] El sitio activo en reacciones catalíticas heterogéneas es una colección de átomos superficiales que adsorben los reactivos y facilitan las transformaciones de los enlaces químicos.^[53]

El tamaño nanométrico de las nanopartículas metálicas (MNP, por sus siglas en inglés) de oro (AuNP), plata (AgNP) y cobre (CuNP) varía el nivel de Fermi de las mismas y da lugar a un potencial de reducción menor del metal en su superficie. Además, en las nanopartículas también ha aumentado la superficie disponible en comparación con la del sólido extendido, lo que se traduce en un mayor rendimiento catalítico.^[54]

Las MNP presentan una banda de absorción característica (habitualmente en el visible) conocida como Banda de Plasmón Superficial (SPB, por sus siglas en inglés) y depende del tamaño y forma de la nanopartícula y de su composición (entre otros factores).^[55] Esto se debe a que los electrones libres de la banda de conducción en la superficie de las MNP oscilan en resonancia con la onda electromagnética incidente.

Se puede seleccionar el método de síntesis para obtener el tamaño, la morfología y composición deseados según las necesidades experimentales. Gracias a la SPB, las MNP pueden absorber luz en una amplia gama del espectro de luz solar.^[56,57] Por eso, se utilizan MNP como

fotocatalizadores iluminándolas en el rango de longitud de onda de su SPB. Es lo que se conoce como catálisis mediada por plasmón (PMC, por sus siglas en inglés).^[38,55,58] La energía adicional que la irradiación de luz confiere a una nanopartícula metálica genera un campo eléctrico local muy intenso que puede favorecer la inducción de procesos de transferencia de energía, electrónica y de calor.^[58] Las MNP tienen propiedades ópticas y capacidades catalíticas que las hacen ideales para la fotocatalisis verde (es decir, fotocatalisis que utiliza una parte importante del espectro solar).^[59]

La utilización de PMC con fines sintéticos es aún muy reciente pero prometedora.^[38,56,57,60] Con esta estrategia, se transforma la energía de la luz en energía química debido a la creación de electrones energéticos con un tiempo de vida muy corto y a aumentos de campos eléctricos generados en la superficie (o muy cerca de la superficie) de las nanopartículas.^[38] Gracias a la combinación de estos efectos se están descubriendo nuevos procesos fotocatalíticos.

Las MNP interactúan con los reactivos en su superficie. Esto es extremadamente importante para aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas, ya que una nanopartícula puede interactuar con muchos reactivos simultáneamente (comparativamente, las moléculas orgánicas o los complejos organometálicos sólo permiten interacciones mol a mol).^[61] Por lo tanto, la velocidad de reacción dependerá del número de electrones de conducción y de moléculas de reactivos sobre la superficie de la nanopartícula según la afinidad entre la superficie MNP y los reactivos.^[56,57] Una de las limitaciones de PMC es que el efecto resonante limita el ancho de banda de absorción (típicamente ≈ 50 nm o menor para nanoesferas uniformes) aunque se pueden usar nanopartículas más heterogéneas.^[62] La otra es que el coeficiente de absorción suele ser bajo debido a la fuerte dispersión de la luz.^[62]

Por ejemplo, para las nanopartículas de plata (AgNP), se observa un desplazamiento en la banda de absorción de plasmón de 400 a 670 nm cuando la forma varía de una esfera a un cubo.^[38,63] Se ha demostrado que la forma influye en el resultado de la catálisis (p. ej. en la oxidación catalítica del estireno a óxido de estireno^[64]). Las AgNP actúan como fotocatalizadores en la hidrogenación de carbonilos

a través de la absorción de luz visible a presión atmosférica (Esquema 1A).^[65]

De manera similar a las nanopartículas de plata, la SPB de las nanopartículas de oro (AuNP) esféricas presentan una absorción máxima alrededor de los 510-530 nm dentro de la región visible del espectro electromagnético.^[67,68] Las AuNP fotocatalizan eficazmente la oxidación de alcoholes bencílicos en presencia de H_2O_2 a los correspondientes carbonilos (Esquema 1B).

La utilización de diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) como fuente de excitación es una manera sencilla y económica de iniciar reacciones fotoquímicas, frente a las fuentes de excitación de luz visible más habituales, tales como láseres, lámparas de Xe y fotorreactores.

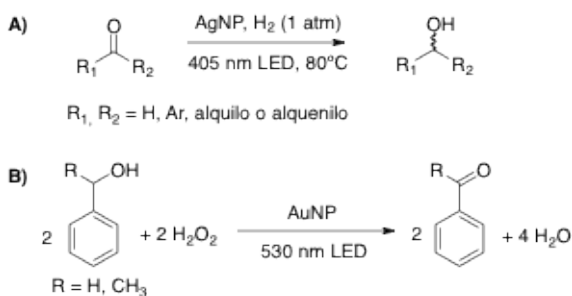
Aunque la fotocatalisis con AuNP supone la implementación de un método más verde de oxidación de alcoholes, las AuNP coloidales no son reciclables. Por este motivo, los soportes sólidos están siendo ampliamente utilizados para fijar las MNP con el fin de mejorar su estabilidad y como consecuencia su reciclabilidad, ya que los fotocatalizadores heterogéneos son más fáciles de eliminar de la mezcla de reacción (por ejemplo, por filtración o centrifugación). Además, el soporte puede ayudar a realizar el proceso fotocatalítico gracias a la generación de un efecto sinérgico debido a la asociación entre el soporte y la nanopartícula. Así pues, las reacciones fotoinducidas que utilizan MNP soportadas son muy prometedoras. Por ejemplo, la oxidación de alcoholes se puede llevar a cabo con AuNP soportadas en distintos materiales tales como TiO_2 , Al_2O_3 , o hidrotalcita (HT).^[68]

La capacidad fotocatalítica de las MNP soportadas estará dictada tanto por el tamaño de las MNP como por las interacciones MNP/soporte,^[69] ya que el soporte en sí no puede verse exclusivamente como un componente inerte del catalizador heterogéneo. De hecho, el mecanismo de las reacciones fotocatalíticas para MNP soportadas en aislantes es diferente al de las soportadas en semiconductores.^[56]

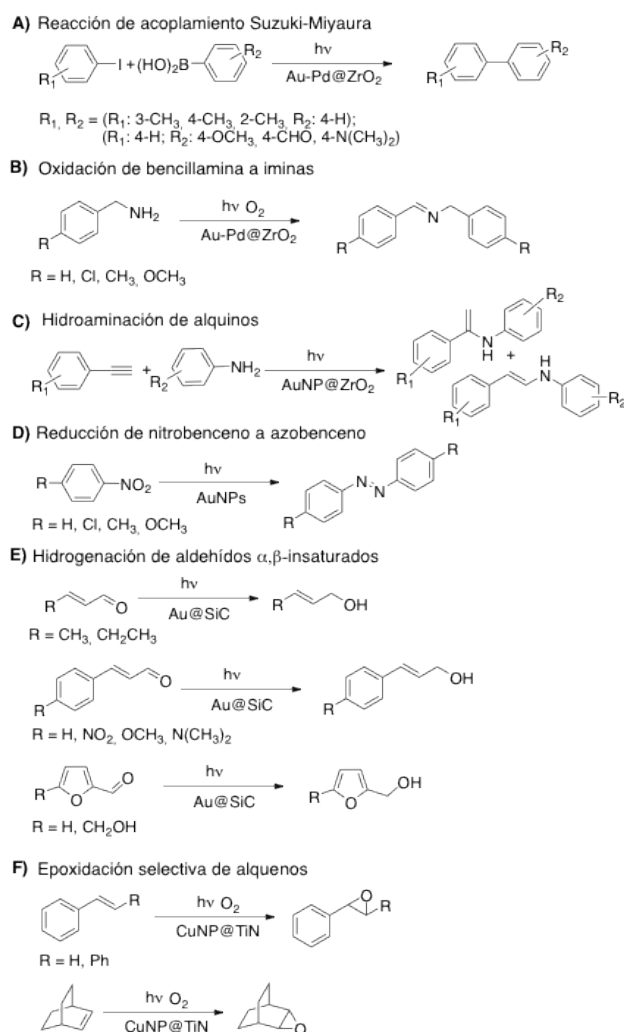
Dada la variedad de mecanismos posibles gracias a la combinación de MNP con soportes de distinta naturaleza química, encontramos diversos ejemplos de aplicación de estos fotocatalizadores para síntesis de azo compuestos por acoplamiento reductor de derivados nitro aromáticos^[70]; oxidación de alcoholes^[68,71] y metano;^[72] y de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura^[71] entre otros.^[65,71]

En el Esquema 2 se muestran algunos ejemplos ilustrativos de fotocatalisis con luz visible basados en MNP o aleaciones y seguidamente se detallan en el texto algunos de ellos, p. ej. oro-paladio (Au-Pd) soportadas en otros materiales, para destacar las ventajas que ofrecen frente a procesos convencionales.

Las NP de aleación Au-Pd soportadas en ZrO_2 (Au-Pd @ ZrO_2) absorben la luz visible y mejoran la conversión de varias reacciones a temperatura ambiente tales como la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura (Esquema 2A), la oxidación de bencilaminas a iminas (Esquema 2B), y la oxidación selectiva de alcoholes aromáticos a los aldehídos y cetonas correspondientes y la oxidación



Esquema 1. A) Esquema de reacción para la reducción de carbonilos fotocatalizada por AgNP.^[65] B) Esquema de reacción para la oxidación de alcoholes bencílicos fotocatalizada por AuNP.^[66]



Esquema 2. Otros ejemplos de reacciones fotocatalizadas con nanopartículas metálicas soportadas: A) Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura^[71]; B) Oxidación de bencilamina a iminas^[71]; C) Hidroaminación de alquinos^[71]; D) Reducción de nitrobenzeno a azobenceno^[70,71]; E) Hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados^[73]; F) Epoxidación selectiva de alquenos (lineales, aromáticos, terminales y conjugados)^[74]

de fenol.^[71] La relación molar Au/Pd de las NP de aleación determina tanto la heterogeneidad electrónica como la distribución de sitios Pd en la superficie NP y por ello, tiene un impacto importante en el rendimiento de la fotocatalisis (Figura 3). Por ejemplo, la mejor conversión para la PMC en la reacción de acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura (Esquema 2A; $R_1:3\text{-CH}_3, R_2:4\text{-H}$), fue 96% frente a un 37% lograda térmicamente a 30°C con una relación Au/Pd de 1: 1.86.^[71]

Un buen ejemplo de efecto sinérgico entre el soporte y la nanopartícula es el de la síntesis de propargilaminas (a partir de aldehído, una amina y un alquino) fotocatalizada por AuNP soportadas en óxido de zinc (AuNP@ZnO).^[75] La síntesis se lleva a cabo en tan solo 2 horas de exposición LED en el visible (532 nm) a temperatura ambiente gracias a la excitación selectiva de las AuNP (Figura 4).

Estas son las condiciones de reacción más suaves reportadas hasta la fecha para este tipo de reacción de acoplamiento comparado con las condiciones térmicas típi-

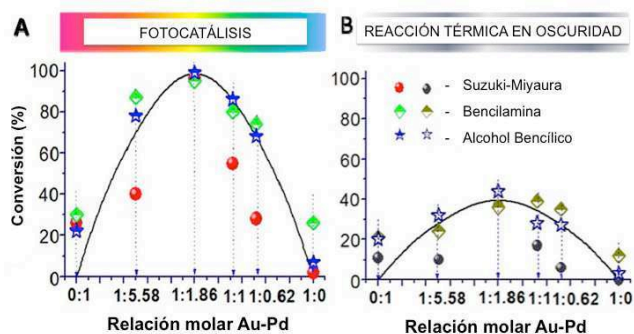


Figura 3. Dependencia del rendimiento de Au-Pd@ZrO₂ en la relación molar Au-Pd de las NP de aleación en (A) la reacción fotocatalítica (longitud de onda de excitación 400-750 nm) y (B) la reacción térmica (30°C) en la oscuridad para tres reacciones distintas: acoplamiento cruzado Suzuki-Miyaura, oxidación de bencilamina, y oxidación de alcohol bencílico.^[71] Adaptada con permiso de la American Chemical Society

cas en las cuales se emplean alrededor de 100°C y tiempos de reacción en el rango de 8-16 h.^[76] El mecanismo propuesto podría implicar tanto procesos de transferencia electrónica como térmicos pero, indudablemente, la utilización de ZnO como soporte ha sido fundamental por su interacción con el fenilacetileno para obtener rendimientos de reacción óptimos.^[75] En primer lugar, los grupos alquino se adsorben en la superficie de AuNP debido a la alquinofilia de las especies de oro^[77] y en ZnO (debido tanto a su basicidad como al posible aumento de la eficacia de síntesis por la presencia Zn²⁺).^[78] Entonces, la enamina formada entre el aldehído y la amina interactúa con el complejo alquinilo-[Au@ZnO] para dar lugar a la propargilamina.^[75]

La oxidación de metano es otro ejemplo de fotocatalisis con nanopartículas de plata soportadas en ZnO bajo irradiación con luz solar simulada a temperatura ambiente a presión atmosférica. El ZnO puede fotocatalizar eficientemente la oxidación pero la decoración con AgNP mejora aún más la actividad fotocatalítica.^[72] Las AgNP extienden la utilización de la luz visible y actúan como receptor de electrones que reduce la recombinación de electrones y huecos en la superficie de ZnO.^[72]

Gracias a la fotocatalisis con AuNP soportadas en carburo de silicio (SiC) se ha logrado hidrogenar una gran

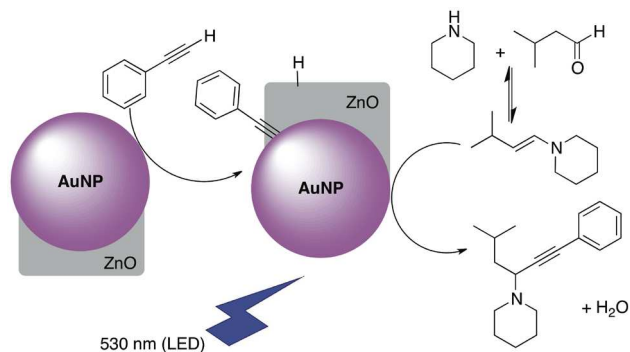


Figura 4. Mecanismo propuesto para el acoplamiento ternario entre isovaleraldehído, piperidina y fenilacetileno mediado por AuNP@ZnO con luz visible (LED 532 nm).^[75] Adaptada con permiso de la Royal Society of Chemistry

variedad de aldehídos α,β -insaturados a los alcoholes correspondientes bajo irradiación con luz visible a 20°C (Esquema 2E).^[73] Comparativamente, la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados (p. ej. cinamaldehído: compuesto responsable del sabor y del olor característico de la canela) es especialmente difícil mediante catálisis heterogénea, debido a que la hidrogenación del doble enlace C=C es mucho más favorable que la del grupo carbonilo (termodinámica y cinéticamente).^[79]

Por otro lado, la aplicación de CuNP está dificultada normalmente por su inestabilidad en aire. Aún así, se pueden diseñar fotocatalizadores heterogéneos en los que las CuNP permanecen en el estado metálico. Por ejemplo, las CuNP soportadas en nitruro de titanio (CuNP@TiN), además de ser estables en el aire, fotocatalizan la epoxidación selectiva de varios alquenos (lineales, aromáticos, terminales y conjugados) con O₂ o incluso aire bajo irradiación en visible a temperaturas moderadas (Esquema 2F).^[74]

CONCLUSIONES

Es crucial conseguir selectividad y buenos rendimientos en la síntesis de compuestos químicos de la forma más eficiente en términos energéticos. En este contexto, el aprovechamiento de la luz solar (gratuita y abundante) para fotocatalisis permite llevar a cabo (o mejorar) procesos químicos térmicamente inalcanzables evitando condiciones de reacción severas. Así, prevenimos la formación de residuos y contribuimos a reducir las emisiones. Indudablemente, estamos presenciando un crecimiento en el número de trabajos sobre nuevas reacciones fotocatalíticas inducidas con luz visible aunque debemos hacer un esfuerzo para conseguir ampliar los resultados al uso de luz solar directa.

Las nanopartículas metálicas pueden absorber la luz solar y generar energía térmica (calor) o química y han demostrado su utilidad en procesos fotocatalíticos muy diversos. Su versatilidad para combinarse con otros soportes sólidos, ofrece además sinergias que permiten nuevas reactividades tanto para fotocatalisis positiva (nuevas herramientas para la síntesis orgánica) como para fotodegradaciones (p. ej. purificaciones de aire y agua).

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece el apoyo económico de la Fundación Ramón Areces y del Ministerio de Ciencia e Innovación (programa Ramón y Cajal). Gracias también al profesor Miguel Ángel Sierra (Departamento de Orgánica de la UCM) y a la revista *Anales de Química* por la invitación. Fotografía/retrato: Toni Balanzà.

BIBLIOGRAFÍA

^[1] R. Hodson, *Nature* **2017**, *550*, S53-S53.

^[2] J. Barluenga, *An. Quím.* **2011**, *107*, 10-16; B. Herradón, *An. Quím.* **2012**, *108*.

^[3] R. Noyori, *Nature* **2009**, *1*, 5-6.

^[4] The Chemical Professional's Code of Conduct, ACS, 2016.

^[5] D. A. Lashof, D. R. Ahuja, *Nature* **1990**, *344*, 529-531.

^[6] T. Das, H. Cabezas, *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2018**, *37*, 73-81; R. Eires, A. Camoes, S. Jalali, *Mater. Sci. Forum* **2008**, *587-588*, 908-912.

^[7] R. Mestres, *Educ. Quím.* **2013**, *24*, 103-112.

^[8] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301-312.

^[9] E. S. Beach, Z. Cui, P. T. Anastas, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1038-1049.

^[10] B. Altava, M. I. Burguete, S. V. Luis, *Educ. Quím.* **2013**, *24*, 132-138.

^[11] P. T. Anastas, J. C. Warner, Oxford University Press, New York, **1998**, p. 30; S. Tang, R. Bourne, R. Smith, M. Poliakoff, *Green Chem.* **2008**, *10*, 268-269.

^[12] D. King, *Science* **2016**, *351*, 107.

^[13] P. Williamson, *Nature* **2016**, *530*, 153-155.

^[14] M. A. Sierra, *An. Quím.* **2017**, *113*, 74.

^[15] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 117-120.

^[16] J. A. Castro-Osma, *An. Quím.* **2016**, *112*, 207-215.

^[17] Red temática sobre "Valorización Química Sostenible de CO₂" (www.valco2.unican.es).

^[18] K. Vance, G. Falzone, I. Pignatelli, M. Bauchy, M. Balonis, G. Sant, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 8908-8918.

^[19] Red de excelencia para desarrollo de combustibles solares (fotofuel.org).

^[20] F. Fresno, P. Jana, P. Reñones, J. M. Coronado, D. P. Serrano, V. A. de la Peña O'Shea, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 17-23.

^[21] Niels Berghout, Machteld van den Broek and Ernst Worrell (Utrecht University); Dolf Gielen, Deger Saygin and Nicholas Wagner (IRENA) IRENA (2017), "Synergies between renewable energy and energy efficiency, a working paper based on REmap", International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi, www.irena.org/remap

^[22] RETHinking Energy: Renewable Energy and Climate Change (International Renewable Energy Agency, 2015); <http://go.nature.com/98eHfe>

^[23] Renewable Power Generation Costs in 2014 (International Renewable Energy Agency, 2015); <http://go.nature.com/5Vp2l5>

^[24] R. R. Hernandez, M. K. Hoffacker, M. L. Murphy-Mariscal, G. C. Wu, M. F. Allen, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2015**, *112*, 13579-13584.

^[25] isolaralliance.org

^[26] Disposición 9067 del BOE núm. 180 de 2017.

^[27] D. Cambié, F. Zhao, V. Hessel, M. G. Debije, T. Noël, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1050-1054.

^[28] M. Oelgemöller, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9664-9682.

^[29] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385-394.

^[30] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785-9789.

^[31] S. Protti, M. Fagnoni, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 1499-1516.

^[32] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice*, 1ST ed. ed., Wiley-Blackwell, **2009**.

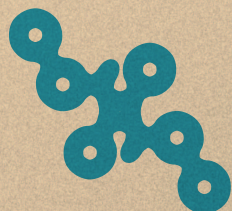
^[33] R. E. Galian, J. Pérez-Prieto, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1488-1498.

^[34] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999-2011.

^[35] G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano, *Chem. Commun.* **2007**, 3425-3437.

^[36] *Green Chemistry and Sustainable Technology* (Eds.: J. C. Colmenares, Y.-J. Xu), Springer, **2016**.

- [37] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37-38; A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253-278; Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* **2001**, *414*, 625-627; E. Borgarello, J. Kiwi, E. Pelizzetti, M. Visca, M. Gratzel, *Nature* **1981**, *289*, 158-160; R. M. Navarro Yerga, M. C. Álvarez Galván, F. del Valle, J. A. Villoria de la Mano, J. L. G. Fierro, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 471-485.
- [38] S. Linic, P. Christopher, D. B. Ingram, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911-921.
- [39] A. Kafizas, S. Kellici, J. A. Darr, I. P. Parkin, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2009**, *204*, 183-190; S. Giulio, P. Faraldi, N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 2265-2273; A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, *172*, 27-34.
- [40] T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 527-532.
- [41] D. G. Nocera, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 993-995.
- [42] A. Albini, L. Germani, in *Handbook of Synthetic Photochemistry* (Eds.: A. Albini, M. Fagnoni), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2010**.
- [43] C. Casadevall, A. Call, Z. Codolà, F. Acuña-Parés, J. Lloret-Fillol, *An. Quím.* **2016**, *112*, 133-141.
- [44] M. L. Marin, L. Santos-Juanes, A. Arques, A. M. Amat, M. A. Miranda, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1710-1750.
- [45] A. R. Khataee, M. Fathinia, in *Recent Advances in Photocatalytic Processes by Nanomaterials* (Ed.: S. L. Sun), Elsevier Science Ltd., United Kingdom, **2013**, pp. 267-288; M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69-96.
- [46] A. Corma, V. Fornés, H. García, M. A. Miranda, J. Primo, M. J. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2276-2280; A. Corma, H. García, *Chem. Commun.* **2004**, *13*, 1443-1459.
- [47] S. Protti, M. Fagnoni, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 1499-1516; P. Esser, B. Pohlmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2009-2023.
- [48] M. González-Béjar, J. Pérez-Prieto, J. C. Scaiano, in *Green Chemistry* (Ed.: R. Luque), Nova Science Publishers, Inc., **2012**, pp. 112-132.
- [49] A. Marinas Aramendía, *An. Quím.* **2007**, *103*, 30-37; J. C. Colmenares, R. Luque, J. M. Campelo, F. Colmenares, Z. Karpíński, A. A. Romero, *Materials* **2009**, *2*, 2228-2258.
- [50] M. Liras, M. Iglesias, F. Sánchez, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1666-1673; M. Liras, M. Pintado-Sierra, M. Iglesias, F. Sanchez, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 17274-17278.
- [51] M. Álvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés i Xamena, H. García, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5106-5112.
- [52] M. A. Mahmoud, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1795-1805.
- [53] S. Linic, P. Christopher, H. Xin, A. Marimuthu, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1890-1899.
- [54] A. Eppler, G. Rupprechter, L. Guzzi, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9973-9977.
- [55] M. Sun, in *Catalysis by Nanoparticles* (Ed.: S. L. Sun), Elsevier Science Ltd., United Kingdom, **2013**, pp. 473-487.
- [56] S. Sarina, E. R. Waclawik, H. Zhu, *Green Chem.* **2013**, *15*, 1814-1833.
- [57] K. Ueno, H. Misawa, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2013**, *15*, 31-52; P. Wang, B. Huang, Y. Dai, M.-H. Whangbo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9813-9825.
- [58] X. Zhang, Y. L. Chen, R.-S. Liu, D. P. Tsai, *Rep. Prog. Phys.* **2013**, *76*, 016201.
- [59] M. González-Béjar, in *Silver Nanoparticle Applications: In the Fabrication and Design of Medical and Biosensing Devices*, Springer International Publishing, Cham, **2015**, pp. 71-92.
- [60] C. J. Bueno-Alejo, A. Arca-Ramos, J. L. Hueso, G. Barbillon, in *Nanoplasmonics - Fundamentals and Applications*, InTech, Rijeka, **2017**, p. Ch. 14.
- [61] H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1362-1395.
- [62] F. Tan, N. Wang, D. Y. Lei, W. Yu, X. C. Zhang, *Adv. Optical Mater.* **2017**, *5*, 1701017.
- [63] K. G. Stamplecoskie, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1825-1827.
- [64] R. J. Chimentão, I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J. E. Sueiras, *Chem. Commun.* **2004**, 846-847; R. Xu, D. Wang, J. Zhang, Y. Li, *Chem. Asian J.* **2006**, *1*, 888-893.
- [65] M. J. Landry, A. Gellé, B. Y. Meng, C. J. Barrett, A. Moores, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6128-6133.
- [66] G. L. Hallett-Tapley, M. J. Silvero, M. González-Béjar, M. Grenier, J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10784-10790.
- [67] P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7729-7744; K. L. McGilvray, M. R. Decan, D. Wang, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15980-15981.
- [68] G. L. Hallett-Tapley, M. J. Silvero, C. J. Bueno-Alejo, M. González-Béjar, C. D. McTiernan, M. Grenier, J. C. Netto-Ferreira, J. C. Scaiano, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12279-12288.
- [69] J. M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 18-45; A. Corma, H. García, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2096-2126.
- [70] H. Zhu, X. Ke, X. Yang, S. Sarina, H. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9657-9661.
- [71] S. Sarina, H. Zhu, E. Jaatinen, Q. Xiao, H. Liu, J. Jia, C. Chen, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5793-5801.
- [72] X. Chen, Y. Li, X. Pan, D. Cortie, X. Huang, Z. Yi, *Nat. Commun.* **2017**, *7*, 12273.
- [73] C.-H. Hao, X.-N. Guo, Y.-T. Pan, S. Chen, Z.-F. Jiao, H. Yang, X.-Y. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9361-9364.
- [74] Y. Huang, Z. Liu, G. Gao, G. Xiao, A. Du, S. Bottle, S. Sarina, H. Zhu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4975-4985.
- [75] M. González-Béjar, K. Peters, G. L. Hallett-Tapley, M. Grenier, J. C. Scaiano, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1732-1734.
- [76] G. Shore, W.-J. Yoo, C.-J. Li, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 126-133; Y. Zhou, T. He, Z. Wang, *Arkivoc* **2008**, *xiii*, 80-90; B. Sreedhar, A. S. Kumar, P. S. Reddy, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1891-1895; M. L. Kantam, V. Balasubrahmanyam, K. B. S. Kumar, G. T. Venkanna, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7332-7334; B. Sreedhar, P. S. Reddy, C. S. V. Krishna, P. V. Babu, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7882-7886.
- [77] K. Zhang, J. I. Cutler, J. Zhang, D. Zheng, E. Auyeung, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15151-15153; S. Zhang, K. L. Chandra, C. B. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4876-4877.
- [78] C.-J. Li, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 581-590; L. Zani, C. Bolm, *Chem. Commun.* **2006**, 4263-4275; E. Ramu, R. Varala, N. Sreelatha, S. R. Adapa, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7184-7190.
- [79] J. Shi, M. Zhang, W. Du, W. Ning, Z. Hou, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 3108-3112.



XXVII Reunión Bienal de Química Orgánica

www.biqos2018.com

Santiago de Compostela
20-22/06/2018

INVITED SPEAKERS

Manuel Alcarazo

Georg-August-Universität
Göttingen, Germany

Gonzalo Blay

Universidad de Valencia

Romen Carrillo

IPNA-CSIC, Tenerife

Aitziber L. Cortajarena

CIC biomaGUNE, San Sebastián

Arjan W. Kleij

ICIQ, Tarragona

Rodolfo Lavilla

Universitat de Barcelona

Luis A. López

Universidad de Oviedo

Belen Martín-Matute

Stockholm University, Sweden

Emilio M. Pérez

IMDEA Nanociencia, Madrid

Uwe Pischel

CIQSO, Huelva

Félix Serratosa Medal 2018

Ignacio Ribas Medal 2018

PLENARY SPEAKERS

Takuzo Aida

School of Engineering
The Univ. of Tokyo, Japan

Mercedes Amat

Universitat de Barcelona, Spain

Jeffrey Bode

ETH Zurich, Switzerland

Cynthia Burrows

The University of Utah, USA

Scott Miller

Yale University, Connecticut, USA

