

Materiales funcionales híbridos: control de la morfología y química de nanoestructuras

Noemí Linares, Adela I. Carrillo, Elena Serrano, Javier García-Martínez

Resumen: Una de las estrategias más interesantes para controlar la morfología y la química de nanoestructuras es la incorporación de funcionalidad en sólidos nanoestructurados mediante la co-precipitación de un alcóxido metálico con un compuesto químico que posea grupos trialkoxisilano terminales. En este artículo se describe la extensión de este método, conocido como co-condensación o incorporación *in situ*, a un amplio abanico de materiales, tales como nanopartículas metálicas, complejos de coordinación o clústeres metálicos, entre otros. El efecto sobre la morfología de los sólidos producidos mediante esta metodología se describe mediante algunos ejemplos específicos.

Palabras clave: Nanomateriales, sílices mesoporosas, mesoestructuras, catálisis, inmovilización.

Abstract: One of the most interesting strategies to control both the morphology and the chemistry of nanostructures is the incorporation of chemical functionality into nanostructured solids by co-precipitation of a metal alkoxide with chemical compounds containing terminal trialkoxysilane groups. This article describes the extension of this method, known as co-condensation or *in situ* incorporation, to a wide range of materials such as metal nanoparticles, coordination complexes or metal clusters, among others. The effect on the morphology caused by this methodology is also described here with specific examples.

Keywords: Nanomaterials, mesoporous silica, mesostructures, catalysis, immobilization.

Introducción

En los últimos años, las exigencias impuestas por el alto nivel de desarrollo tecnológico en el que se encuentra inmersa la sociedad han llevado a que muchos de los materiales utilizados hasta el momento (metales, plásticos, cerámicas...) no alcancen para satisfacer las nuevas demandas. La nanociencia molecular ha puesto a nuestra disposición herramientas que nos permiten sintetizar, modificar y controlar algunas de las propiedades de los sólidos a escala nanométrica. Gracias a este control preciso en la fabricación de materiales, se ha conseguido preparar sólidos 'a la carta' en función de la aplicación a la cual vayan dirigidos.

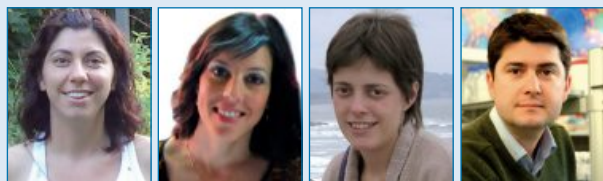
Una de las aportaciones más recientes de la nanociencia molecular, que está generando una extensa actividad científica, es la síntesis de materiales híbridos. A lo largo de estas páginas se describen nuevas técnicas sintéticas para la preparación de materiales funcionales nanoestructurados híbridos, basados en sílices mesoporosas que incorporan distintas funcionalidades a su red silícea. En este trabajo de revisión se describe también su aplicación en reacciones de interés

industrial destacando sus principales ventajas sobre métodos más tradicionales de preparación de materiales híbridos.

En el caso concreto de las sílices mesoporosas, el desarrollo de rutas sintéticas que permiten preparar materiales con morfologías determinadas, estrechas distribuciones de tamaño de poro y elevadas áreas superficiales, las ha hecho indispensables en un gran número de procesos químicos como son la separación de gases, la liberación controlada de medicamentos, adsorción, catálisis, técnicas de separación o sensores, entre otros. Tal y como Atluri describe, 'una buena taza de café no puede ser preparada sin utilizar un papel de filtro adecuado'.^{1a} Efectivamente, el filtro necesita unas características determinadas en cuanto a forma, tamaño o porosidad. Además, en el caso de aplicaciones catalíticas, a estas características físicas se le deben unir determinadas características químicas que hagan de nuestro 'filtro' un catalizador óptimo que aúne en su estructura las características físicas y las funcionalidades químicas necesarias para llevar a cabo una determinada reacción catalítica.

La utilización de sílices mesoporosas como catalizadores heterogéneos es, probablemente, la más importante en la actualidad, ya que el 90% de los productos químicos se obtiene mediante procesos que requieren el empleo de, al menos, una etapa en la que se utiliza un catalizador. Gracias al uso de catalizadores, industrias tan importantes como la petroquímica o la farmacéutica, según los datos remitidos por el 'Basic Energy Sciences Advisory Committee', suponen una cuarta parte del PIB de EEUU.^{1b} Por estas razones, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos catalizadores heterogéneos más selectivos para procesos químicos industriales reduciendo el impacto sobre el medioambiente y mejorando la rentabilidad de los procesos.

Uno de los aspectos más importantes de cara al futuro es la aplicación de la nanociencia a procesos químicos que resulten en la mejora del medio ambiente y la producción de energía limpia. En este sentido, uno de los objetivos centrales del Año



N. Linares

A. I. Carrillo

E. Serrano

J. García-Martínez

Laboratorio de Nanotecnología Molecular.
Universidad de Alicante, Dpto. Química Inorgánica.
Carretera Alicante-S. Vicente s/n, 03690 Alicante.
C-e: j.garcia@ua.es, www.nanomol.es

Recibido: 13/10/2011. Aceptado: 19/10/2011.

Internacional de la Química que ahora termina, es la contribución de esta ciencia a los Objetivos de Desarrollo del Milenio de Naciones Unidas.^{2,3} Este trabajo recoge algunos ejemplos concretos de cómo la preparación de materiales con mejores propiedades permiten avanzar en estos objetivos tan ambiciosos.

Materiales silíceos nanoestructurados: aspectos generales

La flexibilidad estructural de la sílice ha permitido en los últimos años la preparación de una gran variedad de materiales silíceos nanoestructurados con propiedades muy interesantes tales como, alta superficie específica, desarrollo de porosidad controlable y excelente estabilidad química y térmica. Estos materiales pueden, además, modificarse con facilidad mediante la funcionalización de su superficie con alcóxidos metálicos.

La síntesis de nanomateriales se lleva a cabo, principalmente, mediante dos estrategias en el rango de la nanoescala: técnicas descendentes (llamadas *top-down*) y técnicas ascendentes (llamadas *bottom-up*). La primera de ellas se basa en la reducción del tamaño de una o más de las dimensiones físicas de los materiales máscicos hasta límites nanométricos, mientras que la segunda permite la síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas, como moléculas o agregados de moléculas.³

Las técnicas ascendentes permiten la preparación de sólidos organizados a varias escalas con gran precisión. Como ejemplo de estas técnicas sintéticas destacan la de zeolitas (basada en el uso de plantillas), la de materiales mesoporosos (basada en el autoensamblaje molecular) y determinadas síntesis de nanopartículas y nanohilos (basadas en el uso de moldes).³

Sílices mesoporosas: control de la morfología

La aplicación del proceso sol-gel por los investigadores de la compañía Mobil en 1992 a la preparación de sólidos inorgánicos alrededor de estructuras micelares de surfactantes dio lugar a una nueva familia de materiales nanoestructurados porosos denominada M41S.⁴ La formación de la estructura hexagonal tipo MCM-41 está basada en el mecanismo de síntesis conocido como S⁺I (surfactante cargado positivamente y especies inorgánicas cargadas negativamente). El surfactante empleado en la síntesis de estos materiales es bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el cual se elimina normalmente mediante calcinación, siendo el precursor de sílice más utilizado el tetraetoxisilano (TEOS). A día de hoy se han desarrollado mecanismos alternativos para la síntesis de materiales mesoporosos, que han conducido a una gran variedad sintética. Ejemplo de esta variedad sintética son las distintas familias de sílices mesoporosas.⁵⁻⁸

En los últimos años, se han desarrollado rutas sintéticas para controlar la morfología de estos materiales, tales como, nanopartículas de sílice mesoporosa,⁹ esferas huecas,¹⁰ hélices mesoporosas¹¹ o incluso fibras de sílice mesoporosa.¹²

Entre las diferentes morfologías obtenidas, la esférica ha sido especialmente estudiada, debido a su potencial aplicación como materiales de empaquetamiento en columnas cromatográficas o en la liberación controlada de medicamentos. Típicamente, las esferas de sílice mesoporosa se han preparado utilizando el método de Stöber,¹³ el cual

está basado en la utilización de algún tipo de co-solvente, normalmente alcoholes, que puedan actuar, además, como surfactante. La concentración de alcohol en el gel de síntesis determina si éste actuará como co-solvente, co-surfactante o tendrá ambas funciones.

La obtención de esferas de sílice con mesoporosidad ordenada, tal como la presentada por los materiales tipo MCM-41 requiere, típicamente, la utilización de altas cantidades de surfactante y, en muchos casos, el uso de etanol o copolímeros como co-solventes/co-surfactantes. La síntesis de las primeras partículas esféricas de sílice con estructura tipo MCM-41 se atribuye al grupo del Prof. M. K. Grun.^{14a} Para ello utilizaron una relación molar 1 TEOS: 0,3 C₁₆TAB y etanol como co-surfactante. Desde entonces, numerosos grupos de investigación han orientado sus esfuerzos hacia la obtención de dicha morfología. En todos los casos, la relación molar CTAB/TEOS varía entre 0,12 y 0,30.^{9b,14,15}

Recientemente, se ha propuesto un proceso nuevo y eficiente para la obtención de esferas de sílice con mesoporosidad ordenada de tipo MCM-41, utilizando relaciones molares CTAB/TEOS de hasta diez veces menores de las encontradas en la bibliografía,^{9b,14,15} esto es, entre 0,015 y 0,03.¹⁶ Además de reducir significativamente la cantidad de surfactante empleado, no se requiere del empleo de co-solventes. Esta nueva vía de obtención de esferas de sílice con mesoporosidad ordenada, permite además obtener materiales con isothermas de adsorción tipo IV, y volúmenes de poro y superficies específicas de alrededor de 0,5 cm³/g y 500 m²/g, respectivamente, lo que posibilita su empleo como soporte catalítico, tal y como se verá más adelante. Dicha morfología se ha denominado ISS, del inglés '*Interconnected Silica Spheres*', y consiste en esferas encadenadas con un núcleo que presenta una estructura tipo MCM-41, poros ordenados en geometría hexagonal, y una delgada corteza con porosidad desordenada (Figura 1a).

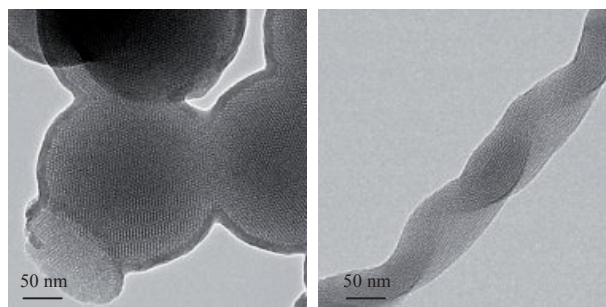


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los materiales: a) ISS, esferas de sílice mesoestructurada (composición molar del gel de síntesis de 1 SiO₂: 0,03 C₁₈TAB: 60 NH₄OH: 490 H₂O) y b) HMM, sílices helicoidales mesoestructuradas (composición molar del gel de síntesis 1 SiO₂: 0,12 C₁₆TAB: 90 NH₄OH: 490 H₂O).^{16,17a}

Otra de las morfologías ampliamente estudiada es la helicoidal. La conformación helicoidal que presentan algunas moléculas y materiales en la naturaleza, constituye una de las estructuras arquitectónicas más singulares, a nivel microscópico, de las que se conocen en la actualidad. Algunos ejemplos de este tipo de estructuras naturales son la doble hélice de ADN y algunos tipos de proteínas y polímeros.

Con el objetivo de crear artificialmente estas estructuras naturales, se han utilizado surfactantes quirales en presencia de precursores de sílice, obteniendo de esta forma, materiales mesoporosos quirales. Este tipo de materiales se pueden utilizar en reacciones para la producción de compuestos enantioméricamente puros o en procesos de separación. En los últimos años, la investigación en este campo se ha ampliado a la utilización de surfactantes aquirales.^{17b} La ventaja de utilizar surfactantes de este tipo radica fundamentalmente en su menor coste; sin embargo, presentan la desventaja de obtener materiales helicoidales sin una dirección de giro preferencial (véase Figura 1b). Tanto el ordenamiento hexagonal de los mesoporos como las propiedades texturales de la sílice tipo MCM-41 (volumen de poro entorno a 1 cm³/g y superficie específica alrededor de 900 m²/g) se mantienen en estos materiales.^{17a} Por lo tanto, el campo de aplicación de estos materiales se enfoca, fundamentalmente, a su empleo como plantillas para la obtención de nanopartículas o nanohilos metálicos y nanotubos de carbono que presenten magnetismo.^{17a,18}

Materiales funcionales híbridos: técnicas de incorporación *in situ*

Independientemente de la morfología obtenida, el empleo de sílices mesoporosas en procesos catalíticos hace necesaria la presencia de centros activos, los cuales pueden incorporarse durante la síntesis del sólido mesoporoso (técnicas de incorporación *in situ*) o mediante tratamientos post-síntesis (véase Figura 2). Tradicionalmente, la preparación de catalizadores basados en materiales mesoporosos se ha realizado mediante tratamientos post-síntesis, que consisten en la modificación de sólidos previamente preparados. El reto actual es la preparación de catalizadores heterogéneos que presenten actividad catalítica, al menos similar a los catalizadores homogéneos correspondientes, de manera que, además, se prevenga la aglomeración de los centros activos y pérdida del catalizador tras varios ciclos de reacción.

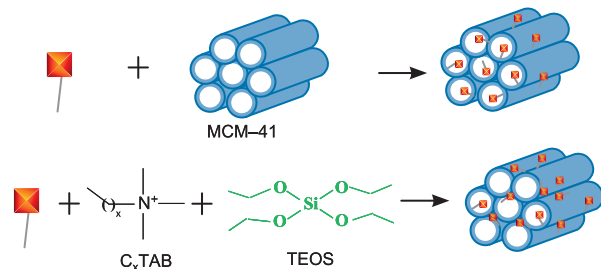


Figura 2. Representación esquemática del proceso de incorporación de los centros activos, en amarillo, mediante tratamientos post-síntesis del sólido mesoporoso final, en la superficie del sólido (arriba) o durante la síntesis del sólido mesofásico (técnicas de incorporación *in situ*), en la estructura del mismo (abajo).

El desarrollo de un método de síntesis cooperativo y en un solo paso, específico para incorporar a la estructura del material mesoporoso cada una de las unidades activas durante la síntesis del sólido, permite solventar la problemática actual. El método desarrollado, además, debe ser lo

suficientemente suave para que la estructura de los materiales no se vea afectada por la incorporación de sitios activos (Figura 2, abajo).

En la Figura 3 se muestran algunos ejemplos de funcionalidades químicas que se han incorporado en la estructura de sílices mesoporosas mediante la optimización de esta metodología.¹⁹ En esta sección se analizarán algunos de estos ejemplos.

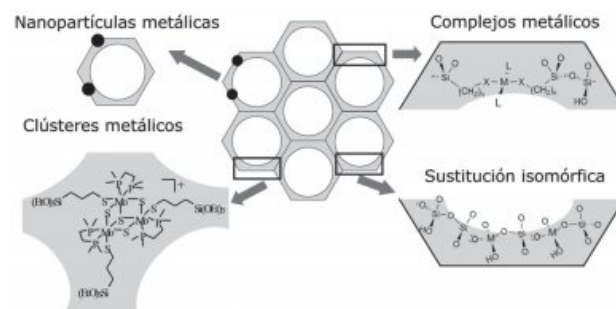


Figura 3. Inmovilización de distintas funcionalidades químicas en las paredes de sílices mesoestructuradas mediante la metodología de incorporación *in situ*.

Inmovilización de complejos en la estructura de sílices mesoporosas

Una de las principales aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos consiste en la heterogeneización de catalizadores homogéneos. La mayoría de los estudios en este sentido, se centran en la preparación de complejos de metales con diversos tipos de ligandos que permitan su incorporación en la superficie del material mesoporoso.

El método más utilizado hoy en día, es la funcionalización post-síntesis del material mesoporoso con especies orgánicas conteniendo trialcoxisilanos terminales. Se han inmovilizado multitud de complejos en materiales mesoporosos mediante la funcionalización superficial del soporte con uno o más ligandos del complejo, y la reacción posterior entre esos ligandos y el metal para, finalmente, obtener el catalizador deseado,²⁰ (véase Figura 4). Las principales limitaciones de este método son una baja dispersión de los complejos en el soporte y la dificultad para preparar y controlar ciertas estructuras así como para caracterizar el complejo final obtenido.

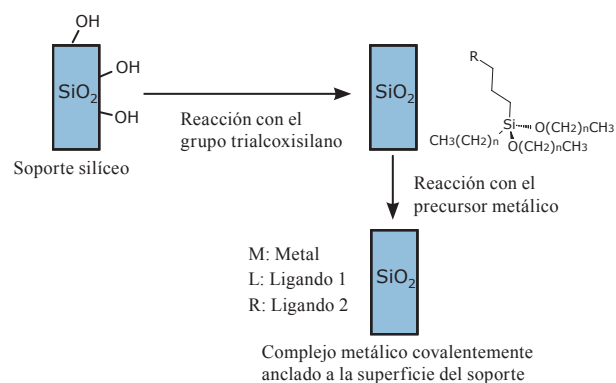


Figura 4. Representación esquemática del proceso de funcionalización superficial post-síntesis para el caso de la inmovilización de complejos metálicos en sílices.

Algo menos utilizado, y también más reciente, es el método de co-condensación en el que los ligandos con grupos trialcoxisilanos terminales se unen al material sílice nanoestructurado mediante reacción con el precursor de sílice durante la síntesis del material.²¹ Este método resuelve el problema de la dispersión del complejo en el material dando lugar a materiales con los ligandos más homogéneamente dispersos, además de evitar el uso de las grandes cantidades de disolvente orgánico necesarias durante la funcionalización superficial de la sílice. Sin embargo, el último paso en la preparación del catalizador es similar al método post-sintético, la reacción del precursor metálico con los ligandos anclados en el soporte y, por lo tanto, el problema del control de la estructura del complejo seguiría sin resolverse.

Para solventar este problema, se ha propuesto una metodología basada, en un primer paso, en la síntesis de los complejos metálicos deseados utilizando ligandos con grupos trialcoxisilanos terminales.^{22,23} Una vez totalmente caracterizados, la posterior co-condensación de estos complejos con el precursor de sílice durante la formación del material mesoporoso daría lugar a un material en el que el compuesto catalítico formaría parte de la red de sílice de manera similar a la familia de materiales periódicos organosilíceos (PMOs) (véase Figura 5).

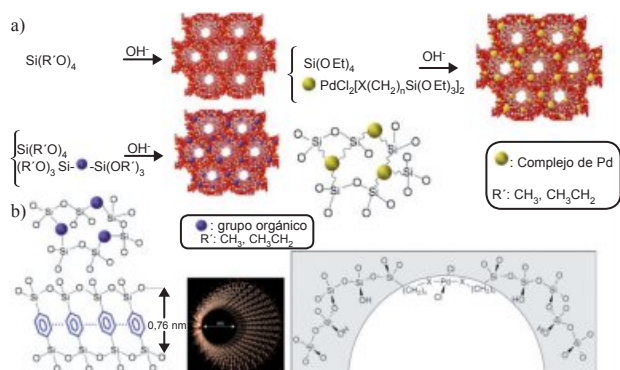


Figura 5. Incorporación de diferentes entidades en la red de una sílice mesoporosa. a) Incorporación de grupos orgánicos usando precursores organosilano puente (arriba) y esquema de la estructura de un organosilíce en concreto sintetizada con un puente bencénico (abajo). b) Incorporación de complejos de Pd(II) usando ligandos trialcoxisilano terminales (arriba) y esquema de un material poroso con un complejo de Pd(II) incorporado en su estructura (abajo).

Utilizando esta aproximación, se han incorporado complejos metálicos de Ru(II), Rh(I) y Pd(II) soportados en materiales mesoporosos de sílice y de organosilíce, usando un ligando de tipo difenilfosfina con grupos trietoxisilano terminales y un copolímero de bloque de tipo poli(óxido de etileno)-*b*-poli(óxido de propileno) como surfactante.²³ En los tres casos la síntesis se llevó a cabo utilizando un disolvente orgánico, como por ejemplo el THF. Los materiales así sintetizados exhiben similares actividades y selectividades que el catalizador homogéneo organometálico y mucho mayores en comparación con el correspondiente catalizador inmovilizado mediante funcionalización superficial.

El desarrollo de sistemas catalíticos que puedan operar en ausencia de disolventes orgánicos haciendo los procesos

más económicos y respetuosos con el medio ambiente es un campo especialmente deseable en catálisis heterogénea. La aportación de nuestro grupo de trabajo en este campo es la incorporación de complejos de Pd(II) con diferentes ligandos en la estructura de sílices mesoporosas preparadas a pH neutro y en ausencia de disolventes orgánicos (véase Figura 5b). Los ligandos seleccionados para la formación de los complejos son del tipo: (i) amina primaria, 3-aminopropiltriethoxisilano (APTS); (ii) piridina, 2-(4-piridiletil) trietoxisilano (PETS) y (iii) difenilfosfina, 2-(difenilfosfina) etiltriethoxisilano (PPETS), todos ellos conteniendo grupos trietoxisilano terminales. La síntesis aislada de los complejos, y su caracterización, se ha realizado en colaboración con el grupo de Materiales Moleculares Organometálicos de la Universidad de La Rioja. Ésta también se lleva a cabo en ausencia de disolventes orgánicos, reduciéndose así tanto el impacto medioambiental como el coste de los catalizadores.

La preparación del material híbrido se realiza en un solo paso, teniendo lugar la formación y co-condensación del complejo durante la formación del material mesoporoso. Cabe destacar que las condiciones de síntesis suaves en las que se prepara el material mesoporoso (temperatura ambiente, pH neutro, extracción del surfactante con EtOH) permiten que se preserve la integridad de los complejos de Pd(II) en la red de sílice, incluso en caso de usar ligandos débiles para el Pd(II) como pueden ser aminas primarias, tal y como se deduce de la comparación de los espectros de UV-Vis de los complejos antes y después de su incorporación en la sílice (Figura 6). En todos los materiales, además, se mantienen tanto la elevada superficie específica como el volumen de poro de la sílice control.²²

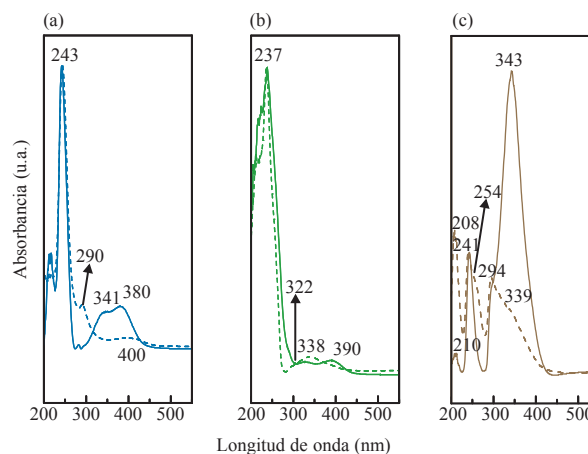


Figura 6. Espectros de UV-vis de reflectancia difusa de los materiales mesoporosos con complejos de Pd(II) incorporados en su estructura (1% masa nominal de Pd:SiO₂) (línea discontinua) en comparación con los espectros de los monómeros de los complejos (línea continua) para los complejos: a) [PdCl₂(APTS)₂] (azul), b) [PdCl₂(PETS)₂] (verde) y c) [PdCl₂(PPETS)₂] (rojo).

La evaluación de la actividad catalítica de estos materiales se ha realizado en colaboración con la Prof. C. Nájera.²² Se ha escogido la reacción de Suzuki-Miyaura de acoplamiento del ácido fenilborónico con varios bromuros de arilo, usando sustratos líquidos y sólidos en ausencia de disolvente y a temperatura ambiente. Estos catalizadores presentan elevadas

conversiones y buena reproducibilidad, especialmente con el ligando fosfina, tanto con reactivos líquidos como sólidos. En catálisis heterogénea, cuando la reacción se lleva a cabo con reactivos líquidos o gases, resulta relativamente sencillo llevarla a cabo sin la adición de un disolvente que facilite el mezclado, pero cuando los sustratos son sólidos la accesibilidad de estos al catalizador puede limitar la velocidad y el rendimiento de la reacción, es en estos casos cuando las condiciones de reacción suelen ser más agresivas y se necesitan catalizadores más estables y accesibles a los reactivos.

La evaluación de estos materiales cuando se procede a la reacción de acoplamiento del reactivo sólido, 4'-bromoacetofenona, con ácido fenilborónico requiere necesariamente el uso de agitación en molino de bolas para obtener conversiones elevadas en ausencia de disolvente, habiéndose obtenido valores de conversión alrededor del 65% y 78% para el caso de los materiales silíceos basados en $[\text{PdCl}_2(\text{PETS})_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{PPETS})_2]$, respectivamente. Así, incluso con los problemas difusionales asociados a catalizadores silíceos nanoestructurados en reacciones con reactivos sólidos, el uso conjunto de agitación mecanoquímica y los complejos de Pd(II) incorporados en este tipo de sílices ofrece buenos niveles de conversión para el producto de acoplamiento de la reacción Suzuki-Miyaura. Además, se ha comprobado la reproducibilidad en los resultados, que es uno de los puntos débiles de los catalizadores heterogéneos cuando se llevan a cabo reacciones en estado sólido.²²

Inmovilización de nanopartículas metálicas en sílices mesoporosas

Entre los principales problemas que presenta el uso de nanopartículas metálicas cabe destacar su tendencia a la aglomeración y la dificultad que supone su recuperación del medio de reacción. Para eliminar estos inconvenientes, las partículas metálicas suelen soportarse en materiales porosos que limitan su aglomeración facilitando, además, su manejabilidad y posterior recuperación.²⁴

Se han soportado una gran variedad de nanopartículas metálicas sobre sílices nanoestructuradas mediante técnicas muy diversas, entre las que destacan el intercambio iónico, funcionalización química y posterior anclaje, por depósito químico en fase vapor e impregnación.²⁵ En todas ellas es necesaria la descomposición o reducción del precursor metálico sobre un soporte preexistente lo que, en ocasiones, puede causar poca homogeneidad en la dispersión de las nanopartículas, sobre todo si el tamaño de éstas es similar o mayor que el tamaño del poro. En estos casos, incluso si la dispersión es adecuada, las nanopartículas podrían aglomerarse ya que éstas se encuentran, principalmente, localizadas sobre la superficie del soporte (véase Figura 7, parte superior).

Como alternativa, las técnicas de incorporación *in-situ* permiten embeber las nanopartículas en la estructura interna del soporte, atrápanlas (al menos parcialmente) en las paredes de los poros, tal y como se esquematiza en la Figura 5. De esta manera, se evita, en gran medida, la aglomeración de las nanopartículas sin reducir la accesibilidad de los reactivos a la superficie de éstas (véase Figura 7, parte inferior).

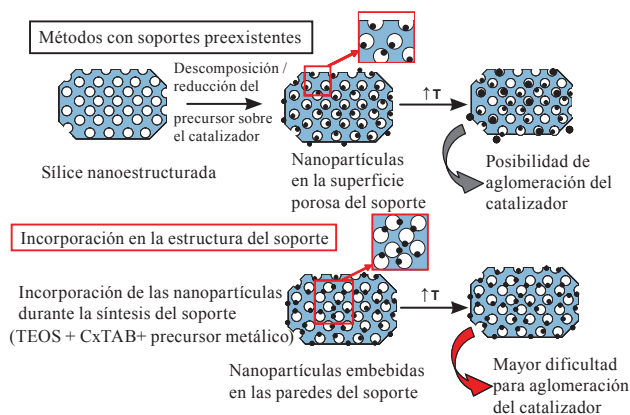


Figura 7. Esquema comparativo del método propuesto de incorporación de nanopartículas en soportes nanoestructurados (parte de abajo) en comparación con los métodos tradicionales en la preparación de catalizadores (parte de arriba).

Basándose en esta idea, en 2005 Corma y colaboradores²⁶ desarrollaron una nueva estrategia de síntesis para incorporar nanopartículas en materiales mesoporosos utilizando como ligando estabilizador *N*-(3-propiltrietoxisilano)-*O*-(2-dicetilmetilamonio) etiluretano. Esta molécula interactúa con las nanopartículas de oro a través de la amina cuaternaria, además de condensar conjuntamente con el precursor silíceo mediante los grupos trietoxisilano terminales, mientras las largas cadenas alquílicas muestran afinidad por el surfactante usado en la síntesis (CTAB).

Siguiendo esta metodología, se han incorporado nanopartículas de Pd en sílices de tipo MCM-41 previa funcionalización de las mismas.²⁷ La estrategia de síntesis empleada se ha llevado a cabo por dos vías:

(i) funcionalización de las nanopartículas con grupos catiónicos como réplicas metálicas de micelas de surfactantes que induzcan la formación del soporte silíceo a su alrededor, mediante un mecanismo similar al propuesto en la síntesis de materiales nanoestructurados con surfactantes catiónicos (S⁺I) (Figura 8a).

(ii) funcionalización de las nanopartículas metálicas con trietoxisilanos terminales enlazados covalentemente al metal por una parte y capaces de co-condensar con el precursor silíceo durante la síntesis del soporte, por otra (Figura 8b).

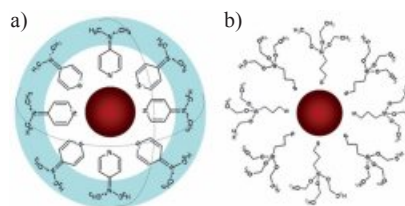


Figura 8. a) Funcionalización de nanopartículas como réplicas metálicas de surfactantes catiónicos y b) funcionalización de nanopartículas como precursores silíceos.

Ambas vías de funcionalización conducen a la obtención de sílices mesoporosas de tipo MCM-41 con una elevada dispersión de las nanopartículas y ordenamiento hexagonal de los

mesoporos (véase Figura 9). Las nanopartículas presentan diámetros de entre 3 y 5 nm, en función de la concentración inicial de precursor metálico. Las excelentes propiedades texturales de estos catalizadores, similares a la muestra control, corroboran la incorporación de dichas nanopartículas en la estructura del soporte, evitándose así el bloqueo de los poros.^{27a}

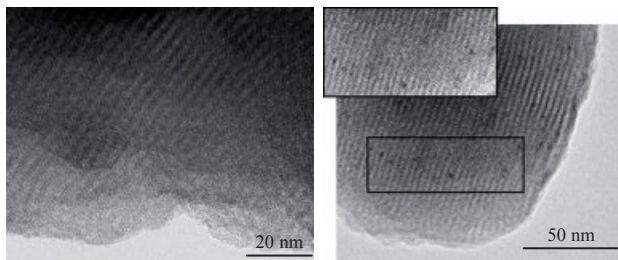


Figura 9. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de sílices tipo MCM-41 preparadas mediante incorporación de nanopartículas de Pd funcionalizadas con dimetilaminopiridina (3% masa Pd:SiO₂) antes (izquierda) y después (derecha) de la calcinación de los sólidos.

Inmovilización de clústeres metálicos en sílices mesoporosas

En la pasada década, se han inmovilizado una amplia variedad de complejos metálicos en sílices mesoporosas. Entre ellos, destaca la gran variedad de complejos de molibdeno mononucleares que se han soportado sobre MCM-41. Los materiales resultantes se han utilizado como catalizadores heterogéneos en varios procesos de síntesis orgánica, incluyendo epoxidación de olefinas, oxidación de sulfuros a sulfóxidos o sulfonas, apertura de anillos, deshidrogenación de metanol o hidroxilación de benceno. Sin embargo, la inmovilización de complejos de molibdeno polinucleares con enlaces metal-metal en estructuras de sílices mesoporosas, es todavía un campo prácticamente inexplorado. Se han descrito algunos ejemplos de incorporación de clústeres di-,^{28,29} tri- y polimetálicos³⁰ en sílices en el caso de sílices mesoporosas. En cuanto a los clústeres de molibdeno, existen algunos ejemplos de compuestos tipo cubano Mo₃S₄M' (M' = Ru, Rh, Ir, Pd y Pt) soportados sobre sílice amorfa o alúmina, los cuales se han usado como precursores de MoS₂, microcristalino o amorfo, después de sufrir una descomposición térmica.³¹

En contraste con la investigación realizada hasta ahora, la estrategia propuesta por nuestro grupo es la incorporación de clústeres metálicos, previa funcionalización del mismo con grupos trietoxisilano terminales que sirvan para heterogeneizar el compuesto, sobre la estructura de las sílices mesoporosas. Así, en colaboración con el grupo liderado por la Prof. R. Llúsar, se han incorporado clústeres de tipo cubano incompletos, Mo₃S₄, en sílices mesoporosas mediante dos vías: tratamiento post-síntesis y co-condensación durante la formación del sólido mesoporoso.³² El interés de estos materiales radica en la estructura incompleta del clúster, que puede actuar como un ligando metálico tridentado, de manera que se puede producir una segunda transición del compuesto, captando por ejemplo iones metálicos en aguas residuales o, mediante reacción, para generar las especies Mo₃M'S₄ heterobimetálicas.³³

El procedimiento de incorporación *in situ* consiste en la condensación del clúster, previamente funcionalizado, con el precursor silíceo, TEOS, durante la síntesis del material. Así, se obtienen sólidos mesoporosos con poros desordenados, debido a la utilización de metanol como co-solvente durante la síntesis de la sílice (véase Figura 10a). La incorporación del clúster en las paredes del sólido permite preservar las elevadas áreas específicas y volúmenes de poro de la muestra control (Figura 10b).³²

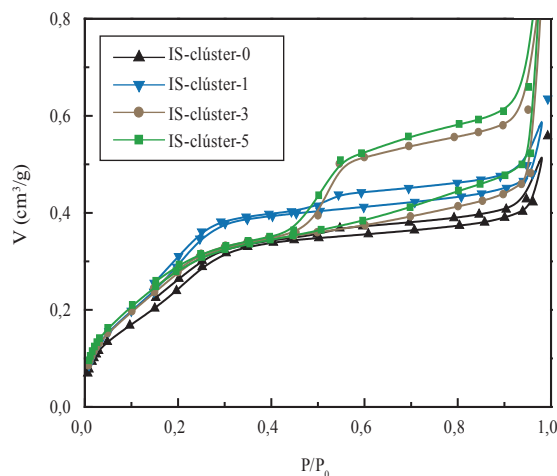
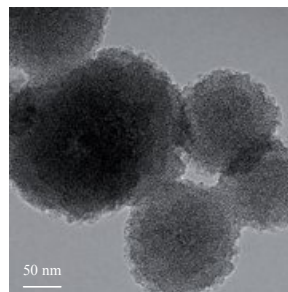


Figura 10. a) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (1% masa Mo:SiO₂, barra de escala de 50 nm) y b) isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de sílices preparadas mediante incorporación del clúster de molibdeno en su estructura. El número de la leyenda de b indica el % masa de molibdeno respecto de sílice.

El procedimiento post-síntesis, por el contrario, se realiza mediante la funcionalización de una sílice tipo MCM-41 previamente preparada. Con esta metodología, los materiales mantienen el orden hexagonal de los poros del material original (Figura 11a). Sin embargo, el clúster se incorpora en/sobre la superficie de los sólidos, bloqueando parcialmente los mesoporos, tal y como revela la disminución de las propiedades porosas con el aumento de la cantidad de clúster incorporado (Figura 11b).³²

En ambos casos la estructura del clúster se preserva tras su incorporación en los materiales silíceos, independientemente de la técnica de incorporación empleada. Estos resultados ponen de manifiesto la idoneidad de estos materiales como catalizadores heterogéneos debido a la alta dispersión de la fase activa y su elevada área superficial.

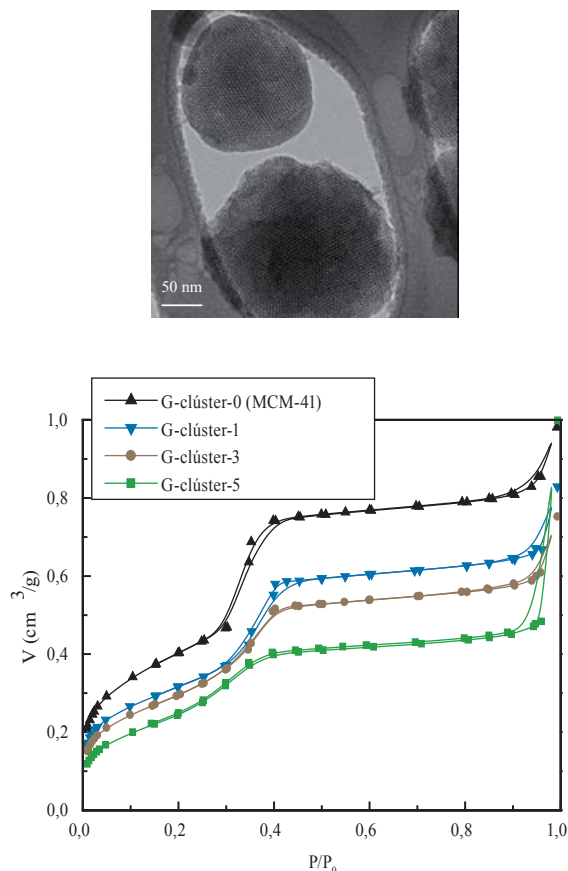


Figura 11. a) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (5% masa Mo:SiO₂, barra de escala de 50 nm) y b) isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los sólidos preparados mediante funcionalización post-síntesis de la sílice MCM-41 con el clúster de molibdeno tipo cubano. El número de la leyenda indica el % masa de molibdeno respecto de sílice.

Sustitución isomórfica en nuevas morfologías de sílice mesoporosa

La sustitución de Si(IV) por otros iones metálicos en la estructura de sólidos mesoporosos permite la modificación de sus propiedades químicas y la utilización de estos materiales en procesos catalíticos de interés industrial. El primer elemento distinto al silicio incorporado en materiales MCM-41 fue el aluminio.³⁴ Su incorporación permite introducir propiedades ácidas al material, por lo que éstos resultan activos en reacciones de interés en petroquímica o de química fina y en la síntesis de compuestos farmacéuticos.³⁵ Las principales desventajas de los catalizadores tipo Al-MCM-41 son su moderada acidez y menor estabilidad térmica e hidrotérmica en comparación con las zeolitas, lo que limita su empleo en procesos de craqueo catalítico. Por el contrario, los catalizadores mesoporosos ácidos encuentran su aplicación en procesos en los que los reactivos o productos sufran serias limitaciones difusionales en catalizadores convencionalmente zeolíticos. Este es el caso de muchas reacciones de interés en química fina, donde se trabaja con moléculas de alto peso molecular, necesiéndose elevadas conversiones y, sobre todo,

selectividades. La incorporación de otros iones de diferentes metales de transición (titanio, vanadio, manganeso, cromo, cobalto, etc.) ha permitido la aplicación de estos sólidos en reacciones de oxidación. De todos ellos el primero en incorporarse y el que, finalmente, ha resultado más prometedor es el titanio.³⁶ La sustitución isomórfica de iones silicio por aluminio depende tanto del precursor de aluminio como del método de preparación. En general, la incorporación de aluminio en las estructuras mesoporosas tipo MCM-41 conlleva la disminución del ordenamiento de la estructura del material, siendo este efecto tanto más acusado cuanto mayor es el contenido en aluminio.³⁷

En los últimos años se han preparado nuevas morfologías de sílice mesoporosa. Con el fin de dotarlas de propiedades que las hagan útiles como catalizadores heterogéneos, recientemente se han incorporado iones Al(III) en sílices helicoidales mesoporosas con ordenamiento hexagonal (Al-HMM).³⁸ Este es el primer ejemplo de incorporación de iones diferentes al silicio en sílices helicoidales encontrado en la bibliografía. Debido a la diferencia en la relación carga/radio entre el Si(IV) y el Al(III), la morfología helicoidal se pierde para contenidos de Al(III) mayor del 2% masa (véase Figura 12).

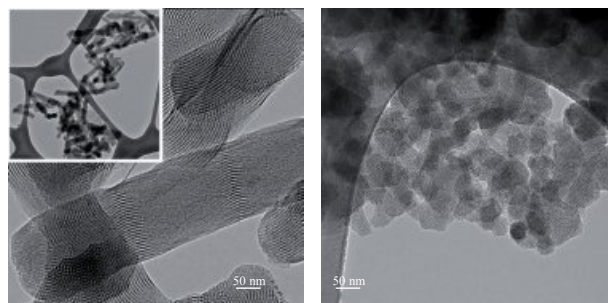


Figura 12. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los materiales Al-HMM conteniendo: a) 1% masa, escala del cuadro insertado 0,2 μm y b) 2% masa de aluminio respecto de silicio.

Estos materiales, Al-HMM, a pesar de su bajo contenido en Al(III), han resultado ser catalizadores altamente eficientes en la reacción de oxoacetilación de ciclohexanona asistida por microondas, realizada en colaboración de la Universidad de Córdoba. La actividad catalítica, en términos de conversión y selectividad, se ha comparado con otros catalizadores ácidos. Los resultados indican una actividad similar al ácido sulfúrico, como catalizador homogéneo, y superior a otros catalizadores heterogéneos comerciales (zeolitas y sílices mesoporosas dopadas con aluminio) pese a la menor cantidad de aluminio del material Al-HMM. Dicha actividad, además, se mantiene tras varios ciclos de reacción, lo cual supone un ahorro económico con respecto a los catalizadores homogéneos que, aunque son los que presentan, normalmente, la mayor actividad catalítica, son muy difíciles de recuperar tras la reacción.³⁸

Conclusiones

La combinación de técnicas tradicionales como sol-gel con otras novedosas, fundamentalmente provenientes de la nanociencia molecular, como el autoensamblaje molecular

con surfactantes ha permitido extender notablemente el arsenal de materiales con porosidad controlada. La funcionalización de estos sólidos mediante técnicas convencionales como la funcionalización de superficies presenta algunas limitaciones que pueden eliminarse, al menos en parte, gracias al uso de técnicas de síntesis *in situ* en las que la formación del sólido ocurre al mismo tiempo que la incorporación de la funcionalidad química a su estructura. En este trabajo de revisión se han descrito algunos ejemplos concretos de esta nueva estrategia y de las ventajas que presenta, fundamentalmente en catálisis heterogénea. Con el objetivo de mostrar la versatilidad de la metodología propuesta se han incorporado una gran variedad de funcionalidades químicas a la estructura de distintos materiales mesoporosos. En todos los casos, los materiales preparados mediante técnicas *in situ* han mostrado mejores resultados catalíticos, fundamentalmente en la reutilización y actividad de los materiales, observación que se ha relacionado con la mejor dispersión y anclaje de la fase activa en el sólido. Entre las líneas de investigación futuras destaca el uso de estos materiales en reacciones de interés comercial, tales como la valorización de biomasa y la incorporación de compuestos con actividad biológica en materiales de porosidad controlada.

Agradecimientos

Los autores agradecen a todos aquellos que han colaborado en el desarrollo de las líneas de investigación aquí descritas, especialmente a A. Sepúlveda y los Prof. J. Berenguer y E. Lalinde (Univ. La Rioja), I. Sorribes y la Prof. R. Llúsar (Univ. Jaume I), M. C. Pacheco y la Prof. C. Nájera (Univ. de Alicante), los Prof. A. Ribera y E. Coronado (ICMol, Univ. de Valencia), así como del Dr. R. Luque (Univ. de Córdoba). Este trabajo ha sido financiado por los proyectos ref. CTQ2005-09385-C03-02 (MEC), JCI-2008-2165 (MICINN), CTQ2011-28954-C02-01 (MICINN) y BEST2011/223 (GV). Nuestro agradecimiento, asimismo, a los SSTTI de la UA y al Prof. C. Untiedt (Univ. Alicante).

Bibliografía

- a) R. Atluri, Tesis Doctoral, Universidad de Uppsala, **2010**;
- b) J. M. White, J. Bercaw, *Opportunities for Catalysis in The 21st Century*, Basic Energy Sciences Advisory Committee Reports, Dpt. Energy USA, **2000**.
- J. García-Martínez, E. Serrano-Torregrosa Eds. *The Chemical Element. Chemistry's Contribution to Our Global Future*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**;
- b) E. Serrano, G. Rus, J. García-Martínez, *Renew. Sust. Energy Ren.* **2009**, *13*, 2373–2384.
- a) J. García-Martínez, *An. Quím.* **2006**, *102(1)*, 11–18;
- b) J. García-Martínez Ed. *Nuevas tecnologías para un desarrollo sostenible*, Pub. Univ. Alicante, Alicante, **2007**;
- c) J. García-Martínez Ed. *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, Pub. Univ. Alicante, Alicante, **2002**.
- C. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710–712.
- P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *267*, 865–867.
- S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, *269*, 1242–1244.
- Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1147–1160.
- S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature Materials* **2003**, *2*, 801–805.
- a) C. E. Fowler, D. Khushalani, B. Lebeau, S. Mann, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 649–652;
- b) Q. Cai, Z. S. Luo, W. Q. Pang, Y. W. Fan, X. H. Chen, F. Z. Cui, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 258–263.
- J. García-Martínez, P. Brugarolas, S. Dominguez-Dominguez, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, *100* 63–69.
- a) P. Yuan, L. Zhao, N. Liu, G. Wei, Y. Wang, G. J. Auchterlonie, J. Drennan, G. Q. Lu, J. Zou, C. Yu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1629–1637;
- b) T. Yokoi, K. Ogawa, D. Lu, J. N. Kondo, Y. Kubota, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2014–2016.
- F. Kleitz, U. Wilczok, F. Schüth and F. Marlow, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3486–3489.
- W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- a) M. K. Grun, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 254–257;
- b) H. B. S. Chan, P. M. Budd, T. V. Naylor, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 951–957;
- c) S. Liu, L. Lu, Z. Yang, P. Cool, E. F. Vansant, *Mater. Chem. Phys.* **2006**, *97*, 203–206.
- a) K. Suzuki, K. Ijari, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 462–463;
- b) Y. T. Shia, H. Y. Cheng, H. M. Nan, W. Chen, Q. Cai, B. H. Chen, X. D. Suna, Y. W. Yao, H. D. Li, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *120*, 193–198.
- A. I. Carrillo, N. Linares, E. Serrano, J. García-Martínez, *Mat. Chem. Phys.* **2011**, *129*, 261–269.
- a) A. I. Carrillo, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, **2011**;
- b) Y. Han, L. Zhao, J. Y. Ying, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2454–2459.
- a) Y. Battie, N. Destouches, L. Bois, F. Chassagneux, N. Moncoffre, N. Toulhoat, D. Jamon, Y. Ouerdane, S. Parola, A. Boukenter, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 1073–1082;
- b) R. Sayah, L. Nadar, F. Vocanson, Y. Battie, S. Reynaud, R. Vera, A. Boukenter, N. Destouches, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2011**, *139*, 45–51;
- c) Y. Horiuchi, Y. Shimizu, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6309–6314.
- N. Linares, E. Serrano, M. Rico, A. M. Balu, E. Losada, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Comm.* **2011**, *47*, 9024–9035.
- a) K. Sarkar, M. Nandi, M. Islam, M. Mubarak, A. Bhaumik, *Appl. Catal. A* **2009**, *352*, 81–86;
- b) J. M. Richardson, C. W. Jones, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *297*, 125–134;
- c) M. Lagasi, P. Moggi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182*–183.
- (a) T. Asefa, M. J. McLacchlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, *402*, 867–871;
- (b) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, *416*, 304–307;
- (c) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611–9614.
- N. Linares, A. E. Sepúlveda, M. C. Pacheco, J. R. Berenguer, E. Lalinde, C. Nájera, J. García-Martínez *New J. Chem.* **2011**, *35*, 225–234.
- a) X. Yang, F. Zhu, J. Huang, F. Zhang, H. Li, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4925–4933;
- b) J. Huang, F. Zhu, W. He, F. Zhang, W. Wang, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1492–1493.
- G. Ozin, A. Arsenault, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, London, **2005**.
- a) L. Barrio, J. M. Campos-Martín, M. P. Frutos-Escrig, J. L. G. Fierro, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *113*, 542–553;
- b) H. Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* **1998**, *42*, 73–83;
- c) Y. Wu, L. Zhang, G. Li, C. Liang, X. Huang, Y. Zhang, G. Song, J. Jia, C. Z. Hixiang, *Mater. Resear. Bull.* **2001**, *36*, 853–859.

26. C. Aprile, A. Abad, H. García, A. Corma, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4408–4413.
27. a) J. García-Martínez, N. Linares, S. Sinibaldi, E. Coronado, A. Ribera, *Microp. Mesop. Mat.* **2009**, *117*, 170–177; b) E. Coronado, A. Ribera, J. García-Martínez, N. Linares, L. M. Liz-Marzán, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5682–5688.
28. M. Pillinger, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, P. Ferreira, J. Rocha, G. Zhang, M. Schafer, O. Nuyken, F. E. Kuhn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 696–702.
29. K. Zama, Y. Imada, A. Fukuoka, M. Ichikawa, *Appl. Catal. A: Gen.* **2000**, *194–195*, 285–296.
30. a) K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, S. Yamanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7625–7628; b) A. C. Estrada, I. Santos, M. M. Q. Simoes, M. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, *392*, 28–35.
31. a) V. P. Fedin, J. Czyniewska, R. Prins, T. Weber, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *213*, 123–132; b) K. Herbst, M. Brorson, A. Carlsson, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *325*, 1–7; b) M. Hidai, S. Kuwata, Y. Mizobe, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46–52.
32. A. I. Carrillo, J. García-Martínez, R. Llusar, E. Serrano, I. Sorribes, C. Vicent, J. Alejandro Vidal-Moya, *Microp. Mesop. Mat.* **2011** (aceptado, DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.10.005).
33. a) R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271–1290; b) R. Hernandez-Molina, I. V. Kalinina, P. A. Abramov, M. N. Sokolov, A. V. Virovets, J. G. Platas, R. Llusar, V. Polo, C. Vicent, V. P. Fedin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 306–314; c) A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, J. A. Pino-Chamorro, I. Sorribes, C. Vicent, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3725–3735; d) M. Feliz, E. Guillaumon, R. Llusar, C. Vicent, S. E. Stiriba, J. Perez-Prieto, M. Barberis, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1486–1492.
34. J. C. Beck, C. Chu, I. D. Jhonson, C. T. Kresge, M. E. Leonovicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, WO, 9111390.
35. J. P. Lourenço, A. Fernandes, C. Henriques, M. F. Ribeiro, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *94*, 56–65.
36. J. García-Martínez en *Highlights of Chemistry. Nanostructured Porous Materials. Building matter from the bottom-up* (Ed. Bruno Pignataro) Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 47–72.
37. a) R. Ryoo, C. H. Ko, R. F. Howe, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1607–1613; b) A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147–148; c) K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1059–1060; d) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, *368*, 317–321; e) A. Sayari, C. Danumah, I. L. Moudrakovski, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 813–815.
38. A. I. Carrillo, E. Serrano, R. Luque, J. García-Martínez, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5163–5165.



4º CONCURSO DE QUÍMICA

Curso Académico 2011-2012

LA QUÍMICA EN MI CIUDAD

Dirigido a grupos de alumnos y profesores de ESO y Bachillerato de la provincia de Málaga

Tres categorías de premios

- para grupos de ESO
- para grupos de Bachillerato

En cada una de ellas los galardones serán

- Un primer premio de 600 €
- Un segundo premio de 400 €
- Un tercer premio de 200 €

Información y bases:

<http://www.rseqmalaga.uma.es>
rseqmalaga@uma.es

Dr. Juan T López Navarrete

Presidente de la Sección Territorial de Málaga de la RSEQ
 Dpto. de Química Física. Facultad de Ciencias.

Universidad de Málaga

Tlf: 952-132018; teodomiro@uma.es
 29071-MÁLAGA

Dr. Francisco Nájera

Secretario de la Sección Territorial de Málaga de la RSEQ
 Dpto. de Química Orgánica. Facultad de Ciencias.

Universidad de Málaga

Tlf: 952-132023; najera@uma.es
 29071-MÁLAGA

PATROCINA



COLABORAN



facultad de ciencias

