



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ciencias Químicas

Doctorado en Ciencias con Mención en Química

CATALIZADORES TIPO Co-M@SiO₂ (M = Ru, Rh o Pd) PARA

REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE NITROARENOS

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Doctor en Ciencias con mención en Química

Por:

TATIANA MARÍA BUSTAMANTE BETANCUR

Profesora Guía: Dra. Gina Pecchi Sánchez

Profesor Co-Guía: Dr. Cristian H. Campos Figueroa

Concepción, Agosto 2020



Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.



Los mejores lugares del mundo son personas.

Dedicado a mi Familia,

Los de sangre, mis grandes amores, mi madre, padre y hermano.

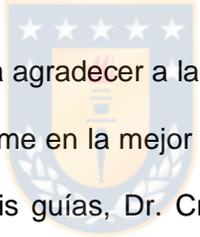
Y a mi familia elegida, los del camino, los de la vida:

Alejandra Mejía, Stiven Llano y Jazmín Osorio.

AGRADECIMIENTOS

La etapa que culminó con este documento ha sido una de las experiencias más enriquecedoras y fuertes de mi vida.

Quiero iniciar agradeciendo a la Universidad de Concepción por acogerme, formarme y apoyarme incondicionalmente desde que este camino comenzó hasta el final, a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT-ANID) por la beca de Doctorado Nacional 21190739, los apoyos para asistencias a eventos (2017-2019) y los proyectos FONDECYT 1170083 y 11170095 que financiaron mi trabajo de tesis doctoral.



Aprovechar estas palabras para agradecer a las personas que me guiaron y enseñaron desde la inspiración a convertirme en la mejor profesional, pero sobre todo en la mejor persona que pudiera ser. A mis guías, Dr. Cristian Campos y Dra. Gina Pecchi, les agradezco profundamente por tanto apoyo y aprendizajes, pero sobre todo por la cercanía y cariño que me brindaron. Ha sido un placer y un honor aprender de ustedes. A las muchas personas que hicieron parte de este proceso, mis profesores, compañeros y amigos, a mis familias de sangre: Bustamante y Betancur, por su amor y apoyo incondicional, muchas gracias. A mi familia elegida: Ale, Stiven y Jaz, gracias por enseñarme que el amor incluso no familiar puede trascender en el tiempo y el espacio, los amo. Por último, a las personas más importantes de mi vida: mami, papi y pipe, gracias a ustedes por ser mi motor y mi fuerza, y a mis padres gracias por enseñarme a soñar, pero sobre todo gracias por darme las herramientas para alcanzar sueños como este. Los amo.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
INDICE FIGURAS.....	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Hidrogenación de nitroarenos.....	1
1.2 Nanoestructuras tipo <i>core@shell</i>	6
1.3 <i>Core@shell</i> de cobalto	9
1.4 <i>Core@shell</i> de cobalto bimetálicos.....	13
2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS	16
2.1 Hipótesis.....	16
2.2 Objetivo general	17
2.3 Objetivos específicos.....	17
3. METODOLOGÍA.....	18
3.1 Síntesis de las nanoestructuras tipo <i>core@shell</i>	18
3.1.1 Preparación del core en base a nanopartículas de Co_3O_4	19
3.1.2 Incorporación del metal noble M^{+y} (M=Ru, Rh o Pd)	19
3.1.3 Recubrimiento con el shell de SiO_2 y tratamientos térmicos.....	19
3.2 Técnicas de caracterización	22
3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM y HR-TEM).....	22
3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	23
3.2.3 Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaños de poros	24
3.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR- H_2)	25
3.2.5 Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	26
3.2.6 Espectrometría de Plasma Inducido (ICP)	27
3.2.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	28
3.2.8 Potencial Z.....	29
3.3 Síntesis de las moléculas test NFM, NFM-F y NFM-Ona	30
3.3.1 Síntesis de 4-(4-nitrofenil) morfolina (NFM).....	30
3.3.2 Síntesis de 4-(2-fluoro-4-nitrofenil) morfolina (NFM-F)	30

3.3.3	Síntesis de 4-(4-nitrofenil) -3-morfolinona (NFM-Ona).....	31
3.4	Evaluación de la actividad catalítica.....	32
4.	RESULTADOS Y DISCUSION	36
4.1	Caracterización del precursor monometálico Co-Ox (Co ₃ O ₄ @SiO ₂)	36
4.1.1	Microscopía electrónica de transmisión.....	36
4.1.2	Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaño de poro	37
4.1.3	Difracción de rayos X	38
4.1.4	Reducción a temperatura programada	39
4.1.5	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X	40
4.2	Caracterización de los precursores bimetalicos xM ^{+y} Co ₃ O ₄ @SiO ₂ (M=Ru, Rh o Pd)	42
4.2.2	Espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo	43
4.2.3	Microscopía electrónica de transmisión.....	43
4.2.4	Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaño de poro	45
4.2.5	Difracción de rayos X.....	47
4.3	Efecto de la temperatura de reducción en la hidrogenación de NFM para los catalizadores mono y bimetalicos.....	52
4.4	Caracterización y evaluación catalítica de los sistemas bimetalicos en condiciones optimizadas	60
4.4.1	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	60
4.4.2	Difracción de rayos X.....	65
4.4.3	Reducción a temperatura programada (TPR H ₂ -red).....	68
4.4.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X	70
4.4.5	Magnetometría de muestra vibrante.....	74
4.4.6	Parámetros cinéticos en la hidrogenación de NFM	78
4.4.7	Estabilidad operacional en la hidrogenación de NFM.....	82
4.4.8	Actividad catalítica en NFM-F y NFM-Ona	86
5	CONCLUSIONES.....	89
6	PRODUCTIVIDAD.....	91
6.1	Publicaciones	91
6.2	Presentaciones en congresos.....	93
7	BIBLIOGRAFÍA.....	94
	ANEXOS.....	102

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Denominación utilizada para los materiales sintetizados	21
Tabla 2. Tiempo de retención de los reactivos y de los productos de reacción.	33
Tabla 3. Composición química (ICP), área superficial específica (SBET), tamaño de poro (dpore), tamaño de partícula (core), grosor de shell (dTEM) y consumo de hidrogeno (TPR-H ₂) para los precursores core@shell sintetizados.	45
Tabla 4. Resultados HR-TEM.	60
Tabla 5. Consumo de hidrógeno y grado de reducibilidad de los materiales reducidos...68	
Tabla 6. Resultados XPS, BE (eV) de Pd 3d5/2 y Co 2p3/2 y su relación porcentual en los catalizadores xPdCo-red a 400°C y xRhCo-red a 300°C.	71
Tabla 7. Magnetización de saturación (Ms) y coercitividad (Hc).	75
Tabla 8. Conversión y parámetros cinéticos para la hidrogenación de NFM en xPdCo-red y xRhCo-red	80
Tabla 9. Conversión y parámetros cinéticos para la hidrogenación de NFM-F y NFM-Ona en 1PdCo-red 400 y 1RhCo-red 300	86

INDICE FIGURAS

Figura 1. Ruta de síntesis: (a) Linezolid adaptado de y (b) Rivaroxabán.....	2
Figura 2. Catalizadores y agentes reductores para la reducción de nitroarenos.....	3
Figura 3. Posibles rutas de reacción en la hidrogenación de nitroarenos	4
Figura 4. Clasificación general de CSNs basado en el tipo de material y método de síntesis	7
Figura 5. Rutas de reacción propuestas de hidrogenación de 3-nitrostireno en Co@C NP con:(a) cobertura de capas de carbono;(b) cobertura defectuosa de capas de carbono.	12
Figura 6. Esquema de la síntesis de los materiales CS.....	18
Figura 7. Reactor Parr® 5513 donde se realiza la evaluación catalítica.....	32
Figura 8. Micrografías TEM de (a) NP-Co ₃ O ₄ ; (b) estructuras secas; (c) calcinadas de Co ₃ O ₄ @SiO ₂ . Distribución del tamaño del núcleo insertado.....	36
Figura 9. Isoterma de adsorción-desorción de N ₂ a -196.	37
Figura 10. Patrones de difracción para Co-Ox (a) sin reducir; (b) en función de la temperatura de reducción a 200°C, 300°C, 400°C, 500°C y 600°.....	38
Figura 11. Perfil TPR-H ₂ para Co-ox.....	40
Figura 12. Espectro XPS del precursor monometalico Co-ox en la región de energía de ligadura correspondiente a Co2p.	41
Figura 13. Representación esquemática de la polarización superficial de una partícula de óxido en función del pH de la solución	42
Figura 14. TEM precursores CS bimetalicos (a) 0.5PdCo-ox; (b) 1.0PdCo-ox; (c) 3.0PdCo-ox; (d) 0.5RhCo-ox; (e) 1.0RhCo-ox; (f) 3.0RhCo-ox; (g) 0.5RuCo-ox; (h) 1.0RuCo-ox y (i) 3.0RuCo-ox, (inset) la distribución de tamaño del core medido a 200 partículas.	44
Figura 15. Isotermas de adsorción-desorción precursores bimetalicos; (Interior) distribución de tamaño de poro determinado por el método DFT.	46
Figura 16. Patrones de difracción para las series: (a) xPdCo-ox, (b)RhCo-ox, (c) xRuCo-ox. Se incluyen los patrones de referencia.	48

Figura 17. Perfiles de reducción térmica programada para las series: (a)PdCo-ox, (b) xRhCo-ox, (c) xRuCo-ox.	49
Figura 18. Reacción de hidrogenación NFM a MAn.	52
Figura 19. Efecto de la temperatura de reducción en la actividad catalítica en función del tiempo para la reacción de hidrogenación de NFM a Man en Co-red. 300(●), 400(▲), (▼)500, 600 (◆). Se incluye el no reducido (■).....	53
Figura 20. Efecto de la temperatura de reducción en la conversión de NFM para: (a)0.5PdCo-red, (b)1.0PdCo-red, (c)3.0PdCo-red. Sin reducir(■), 300°C(●),400°C(▲), 500°C(▼), 600°C(◆).	55
Figura 21. Efecto de la temperatura de reducción en la conversión de NFM para: (a) 0.5RhCo-red, (b) 1.0RhCo-red, (c) 3.0RhCo-red, Sin reducir (■), 300°C (●), 400°C (▲), 500°C (▼).	56
Figura 22. Efecto de la temperatura de reducción en la conversión de NFM para: (a)0.5RuCo-red, (b)1.0RuCo-red, (c)3.0RuCo-red. Sin reducir (■), 300°C(●), 400°C(▲), 500°C(▼), 600°C(◆).	58
Figura 23. Resultados HR-TEM (a) Co-red 400°C (izquierda), Co-red 400°C line-scan(derecha) y zoom HR-TEM (abajo); (b) 0.5Pd Co-red 400°C (izquierda), 0.5Pd Co-red 400°C line-scan (derecha) y HR-TEM zoom (abajo); (c) 1.0Pd Co-red 400°C (izquierda), 1.0Pd Co-red 400°C line-scan (derecha) y zoom HR-TEM (abajo); (d) 3.0Pd Co-red 400°C (izquierda), 3.0Pd Co-red 400°C line-scan (derecha) y zoom HR-TEM (abajo).	62
Figura 24. Resultados HR-TEM (a) 0.5Rh Co-red 300°C (izquierda), 0.5Rh Co-red 300°C line-scan (derecha) y HR-TEM zoom (abajo); (b) 1.0Rh Co-red 300°C (izquierda), 1.0Rh Co-red 300°C line-scan (derecha) y zoom HR-TEM (abajo); (c) 3.0Rh Co-red 300°C (izquierda), 3.0Rh Co-red 300°C line-scan (derecha) y zoom HR-TEM (abajo).	64
Figura 25. Patrones de DRX con estándar de Si para (a) xPdCo-red; x = 0, 0.5, 1.0, 3.0 reducidos hasta 400°C durante 5 h de tratamiento isotérmico y posteriormente pasivados, (b) zoom para señales principales de difracción de Pd y Co.....	66
Figura 26. Patrones de DRX con estándar de Si para (a) xRhCo-red; x = 0, 0.5, 1.0, 3.0 catalizadores reducidos hasta 300°C durante 5 h de tratamiento isotérmico y posteriormente pasivados, (b) zoom para la señal principal de difracción de Co.	67
Figura 27. Espectros XPS Co 2p para (a) PdCo-red400°C, (b) 0.5PdCo-red 400°C, (c) 1.0PdCo-red400°C, (d) 3.0PdCo-red400°C, (e) 0.5RhCo-red300°C, (f) 1.0RhCo-red300°C, (g) 3.0RhCo-red300°C.	72
Figura 28. Espectros XPS para (a) Pd 3d xPdCo-red400°C, (b) Rh 3d xRhCo-red 300°C.....	73
Figura 29. Separación por imantación del catalizador del lecho de reacción.	74

Figura 30. Ciclos de histéresis magnética para los catalizadores (a)Co-red, (b) 0.5 PdCo-red, (c)1.0 PdCo-red, y (d)3.0PdCo-red reducidos hasta 400°C durante 5 h de tratamiento isotérmico y posteriormente pasivado.	76
Figura 31. Ciclos de histéresis magnética para los catalizadores (a)Co-red, (b)0.5 RhCo-red, (c)1.0 RhCo-red, y (d)3.0RhCo-red reducidos hasta 300°C durante 5 h de tratamiento isotérmico y posteriormente pasivados.	76
Figura 32. Ajuste pseudo primer orden para los catalizadores (a) xRhCo-red 300°C; y (b) xPdCo-red400°C x: 0.0 (■), 0.5(●), 1.0(▲) y 3.0(▼) en la reacción de hidrogenación de NFM	79
Figura 33. Reciclos catalíticos para (a) 1.0PdCo-red 400°C y (b) 1.0RhCo-red 300°C; al interior se muestra el %Co determinado por ICP para los catalizadores sin regenerar y regenerados después del 5to ciclo.	83
Figura 34. Micrografías TEM para (a) 1.0PdCo-red 400 sin regenerar después del 4to ciclo, (b) 1.0PdCo-red 400 con regeneración después del 5to ciclo, (c) 1.0RhCo-red 300 sin regenerar después del 5to ciclo, (d) 1.0RhCo-red 300 con regeneración después del 3er ciclo.	84
Figura 36. Conversión de (a)NFM-F y (b) NFM-Ona sobre 1.0PdCo-red400°C (●) y 1.0RhCo-red 300°C (▲).	87



LISTA DE ABREVIATURAS

CS	<i>core @shell</i>
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
DRX	Difracción de rayos-X
EDX	Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
ICP	Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo
NFM	4-(4-nitrofenil)-morfolina
NFM-F	4-(2-fluoro-4-nitrofenil)-morfolina
NFM-Ona	4-(4-Nitrofenil)-3-morfolinona
NPs	Nanopartículas
PVP	Polivinil-pirrolidona
PZ	Potencial z
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller
STEM	Escaneo por Microscopía electrónica de transmisión
TCD	Detector de conductividad térmica
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

TEOS	Tetraetil ortosilicato
TOF	<i>turn over frequency</i>
TPR-H ₂	Reducción a temperatura programada de hidrógeno
TPR-H ₂ (cal)	Reducción a temperatura programada de hidrógeno realizada a los precursores calcinados
TPR-H ₂ (red)	Reducción a temperatura programada de hidrógeno realizada a los catalizadores reducidos
VSM	Magnetometría de muestra vibrante
XPS	Espectroscopía foto electrónica de rayos-X



RESUMEN

Esta tesis doctoral describe la síntesis y caracterización de catalizadores tipo *core@shell* de cobalto-sílice y dopados con Ru, Rh o Pd. Los *core@shell* son nanoestructuras que se caracterizan por poseer un núcleo (*core*) recubierto por una o más capas (*shell*) de otro material, y tienen como característica principal mejorar las propiedades de los materiales en comparación al desempeño de las nanopartículas individuales. El *core* de Co_3O_4 se preparó por síntesis hidrotermal, posteriormente se doparon con Ru, Rh o Pd por inmovilización del precursor iónico del metal noble sobre las Co_3O_4 -NPs y finalmente se recubrieron con un *shell* de sílice mesoporosa.

Los resultados de caracterización por HR-TEM, TPR- H_2 , DRX, XPS y VSM indican que la adición del metal noble promovió la reducción del núcleo de Co_3O_4 durante el tratamiento con H_2 , generando en forma de agregados heterogéneos, especies metálicas del metal noble y Co en el *core*. Se encontró una dependencia entre la cantidad de Co^0 en superficie con la temperatura de reducción ($300\text{ }^\circ\text{C}$ - $600\text{ }^\circ\text{C}$), naturaleza (Rh, Pd y Ru) y contenido (0.5, 1.0, 3.0 %) de metal noble, lográndose obtener un 80% de Co^0 en superficie.

El desempeño catalítico mejorado de los catalizadores bimetálicos en la reacción de hidrogenación de nitroarenos es atribuido a influencia de Pd^0 y Rh^0 en las propiedades electrónicas y estructurales del Co^0 : ambos metales nobles presentan un efecto promotor estructural al Co al producir un aumento en la adsorción y reacción de H_2 y generar una mayor cantidad de sitios activos de Co^0 . Adicionalmente el Rh actúa como un promotor electrónico al Co, regulando la re-oxidación, disminuyendo su desactivación con el tiempo y mejorando su estabilidad operacional.

ABSTRACT

This doctoral thesis describes the synthesis and characterization of cobalt-silica core@shell catalysts doped with Ru, Rh or Pd. The core@shell are nanostructures characterized by having a core covered by one or more layers (shell) of other material. Some of their main characteristic is to improve the properties of the materials compared to the catalytic performance of the individual nanoparticles. The core was prepared based on Co_3O_4 nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis. Subsequently they were doped with Ru, Rh or Pd by immobilization of the ionic precursor of the noble metal on the Co_3O_4 -NPs and finally coated with a mesoporous silica shell.

The characterization by HR-TEM, TPR- H_2 , XRD, XPS and VSM techniques indicate that the addition of the noble metal promoted the reduction of the Co_3O_4 core during the treatment with H_2 , generating heterogeneous aggregate form of metallic species of the noble metal and cobalt in the core. An important dependence of the surface amount of metallic cobalt (Co^0) with the reduction temperature (300 °C, 400 °C 500 °C, 600 °C), nature (Rh, Pd) and loading (0.5, 1.0, 3.0 %) of the incorporated noble metal was detected. For the 3.0%Rh catalyst reduced at 300 °C, a 80% of Co^0 was achieved.

The improved catalytic performance of bimetallic catalysts in the nitroarene hydrogenation reaction is attributed to the influence of Pd^0 and Rh^0 on the electronic and structural properties of Co^0 : both noble metals exhibit a structural promoter effect on Co by producing an increase in H_2 adsorption reaction and generate more Co^0 active sites. Furthermore, Rh acts as an electronic promoter to Co, regulating reoxidation, decreasing its deactivation over time and improving its operational stability.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Hidrogenación de nitroarenos

Los nitroarenos son compuestos orgánicos aromáticos que contienen en su estructura uno o más grupos funcionales nitro (-NO₂). [1]. Estos sustratos poseen una gran demanda industrial ya que son el punto de partida de una amplia gama de productos como colorantes, insecticidas, textiles, medicamentos entre otros [2]. En particular, en la industria farmacéutica son utilizados como “bloques de construcción” para la síntesis de aminas aromáticas a través de la reducción selectiva del grupo nitro (-NO₂) [3]. Estas aminas aromáticas son intermedios nitrogenados de gran importancia en la síntesis de una gran variedad de productos biológicamente activos con aplicaciones farmacéuticas [4].

En particular, dos procesos que involucran la hidrogenación de nitroarenos, mostrados en la Figura 1, han sido determinantes en la formulación de esta tesis doctoral e involucran la síntesis de Linezolid (a) y Rivaroxabán (b), medicamentos con acción antibiótica y anticoagulante, respectivamente. Para la obtención de ambos medicamentos se observa una etapa en común dentro de su síntesis enmarcada en rojo, que corresponde a la hidrogenación selectiva del grupo (-NO₂) en la molécula 4-(2-fluoro-4-nitrofenil)-morfolina (NFM-F) y 4-(4-Nitrofenil)-3-morfolinona (NFM-Ona) para producir la respectiva amina aromática.

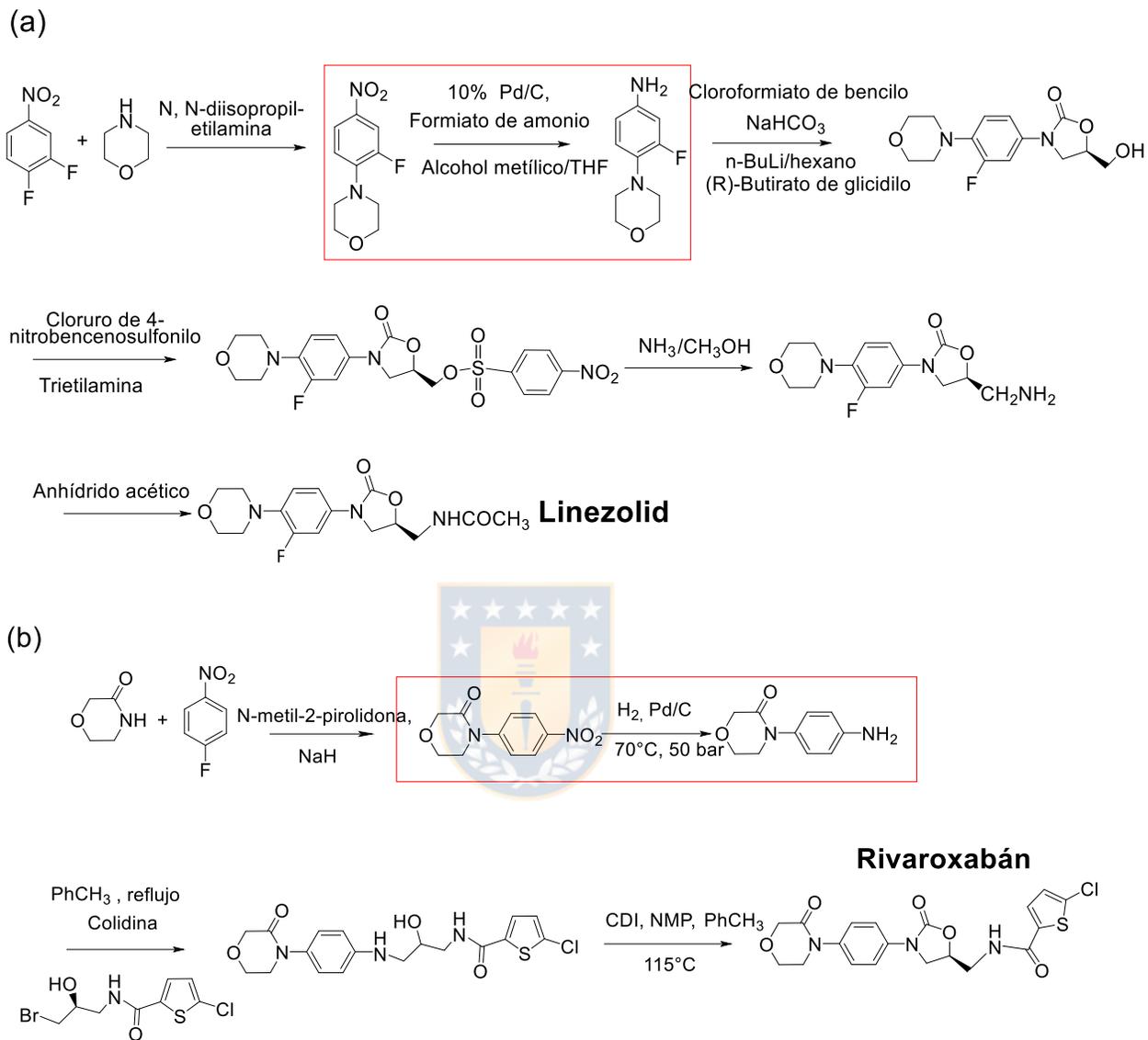


Figura 1. Ruta de síntesis para Linezolid adaptado de [5] (a) y Rivaroxabán extraído de [6] (b)

En algunas patentes y publicaciones de la síntesis y preparación de ambos medicamentos, destaca el uso de catalizadores a base Pd como fase activa en la etapa de hidrogenación del grupo (-NO₂) [7-9]. En este contexto, las rutas catalíticas más reportadas en las últimas décadas [10] son la hidrogenación catalítica y la transferencia

de hidrógeno proveniente de un donador adecuado tal como se indica en la Figura 2. Los principales inconvenientes que han mostrado las rutas catalíticas mediadas por transferencia de hidrógeno son el uso de agentes reductores en exceso, tóxicos y caros, la reutilización limitada cuando se emplean nanopartículas metálicas estabilizadas o sistemas que operan en fase homogénea y en algunos casos empleo de disolventes poco amigables con el medio ambiente [11, 12]. En contraste, la hidrogenación catalítica se ha destacado por ser un proceso químico versátil que permite obtener alta selectividad, eficiencia, es ambientalmente amigable y de menor costo en comparación con algunos procedimientos en fase homogénea al permitir la recuperación del catalizador [3, 13].

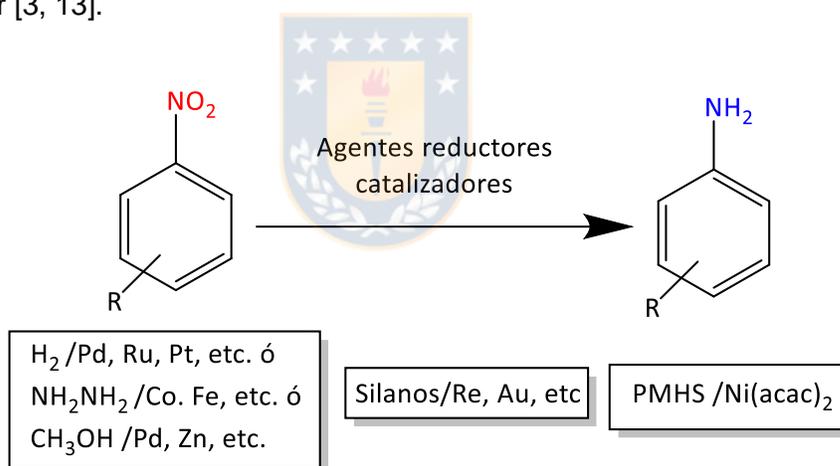


Figura 2. Catalizadores y agentes reductores para la reducción de nitroarenos extraído de [14].

Otro factor importante para considerar en la hidrogenación selectiva de los nitroarenos son las posibles rutas de reacción. Un mecanismo de reacción ampliamente aceptado (Figura 3) fue propuesto por Haber (1898) de los resultados de su trabajo en la reducción electroquímica del nitrobenzono [15]. Por lo general, sólo los productos iniciales nitroareno (1), nitroso (2), hidroxilamina (3) y anilina (4) se detectan en solución, lo que

recientemente fue confirmado por varios estudios cinéticos mediante la aplicación de técnicas espectroscópicas Raman e IR por Corma y col. El intermedio nitroso (2) se presenta típicamente en concentraciones muy pequeñas, y la concentración de hidroxilamina (3) varía considerablemente dependiendo de factores tales como la estructura del sustrato, la temperatura de reacción, la presión de hidrógeno, los solventes, los catalizadores y el valor del pH [16].

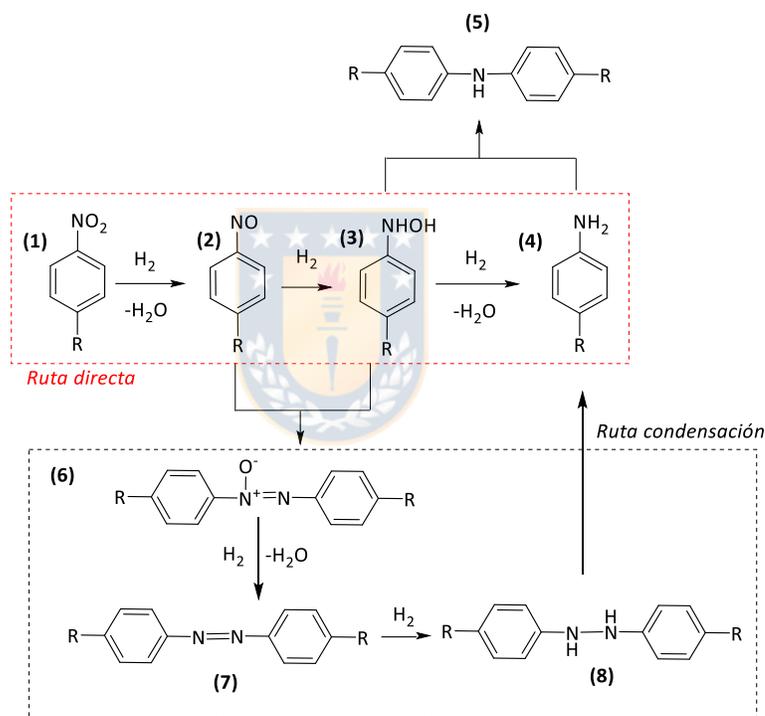


Figura 3. Posibles rutas de reacción en la hidrogenación de nitroarenos, adaptado de [16]

El perfil de reacción indica una reducción rápida del grupo nitro (1) a nitroso (2) el cual se adsorbe muy fuertemente en la superficie del metal y se hidrogena a hidroxilamina (3). La hidrogenación de hidroxilamina (3) a anilina (4) es el paso determinante de la velocidad de la reacción [3, 17].

En la ruta de condensación se ha encontrado que si los intermediarios (3), (6) y (7) se acumulan en el lecho catalítico favorecen reacciones de recombinación altamente exotérmicas que pueden generar una explosión al interior del lecho catalítico [18]. Debido a esto, el catalizador utilizado debe favorecer la ruta de reacción directa, evitando la formación de intermediarios provenientes de la ruta de condensación y/o la formación de los intermedios nitroso-aril (2) o aril-hidroxilamina (3).

En los últimos años diversas investigaciones se han enfocado en producir catalizadores heterogéneos metálicos soportados de Pd [19], Au [20], Pt [21], Ru [22], Ir [23] y Ni [24] y másicos como Ni-Raney [25] para llevar a cabo la hidrogenación selectiva de nitroarenos. Todos esos metales como fase activa son capaces de quimisorber disociativamente a la molécula H_2 para, posteriormente por medio de un ataque nucleofílico al grupo ($-NO_2$), producir la adición sucesiva de H al átomo de N, con la consecuente eliminación de H_2O para obtener el grupo $-NH_2$ [13, 26].

Sin embargo, el alto costo y poca disponibilidad de los metales nobles hace que el diseño de catalizadores heterogéneos considere el empleo de fases activas en base a metales no-nobles en una configuración adecuada para conseguir que sean comparables en actividad, selectividad y estabilidad en las condiciones de operación utilizadas con los metales nobles. Una de las formas de abordar este reto consiste en la preparación de materiales a escala nanométrica.

Un nanomaterial tiene por definición una o más dimensiones en la escala nanométrica (≤ 100 nm) y, debido principalmente a su pequeño tamaño y aumento en la cantidad de átomos en la superficie de la nano-arquitectura sobre las de su interior, nuevas y mejoradas propiedades en comparación con los materiales a macro-escala [27]. Dentro

de los nanomateriales se pueden mencionar las nanopartículas, nanoesferas, nanotubos, nanovarillas, entre otras [28], donde las denominadas nanopartículas del tipo *core@shell* (CS) han recibido mucha atención en numerosas investigaciones [29], especialmente en el ámbito de la catálisis heterogénea debido a que permiten ajustar el tamaño, la forma y el microambiente dentro de las nanoestructuras logrando mejoras en la actividad, selectividad y estabilidad operacional [29, 30].

1.2 Nanoestructuras tipo *core@shell*

Las nanoestructuras tipo *core@shell* (CSNs por sus siglas en inglés) son estructuras que se caracterizan por poseer un núcleo (*core*) recubierto por una o más capas (*shell*) de otro material, las cuales pueden presentar diversas formas. Estas estructuras fueron desarrolladas inicialmente durante la década de 1990 como nanopartículas (NPs) de múltiples capas semiconductoras concéntricas, las cuales lograron mejorar las propiedades de algunos materiales en comparación al desempeño de las nanopartículas individuales, posteriormente se adoptó la terminología *core@shell* [31, 32].

En general, las nanopartículas simples están hechas de un sólo material; mientras que, como su nombre lo indica, partículas compuestas y estructuras tipo *core@shell* están constituidos de dos o más materiales, lo que implica una gran disponibilidad de diferentes estructuras CSNs. A la fecha, una de las clasificaciones más utilizada se basa en la naturaleza de sus componentes del *core* y del *shell* como: i) orgánico-inorgánico; ii) inorgánico-orgánico; iii) inorgánico-inorgánico. Los materiales orgánicos están relacionados con el carbono (principalmente polímeros), mientras que la clase 'inorgánica' incluye nanopartículas de metal, metaloide y sales metálicas [33]. Algunos

métodos de preparación para CSNs con relación a la naturaleza de su composición se muestran en la Figura 4.

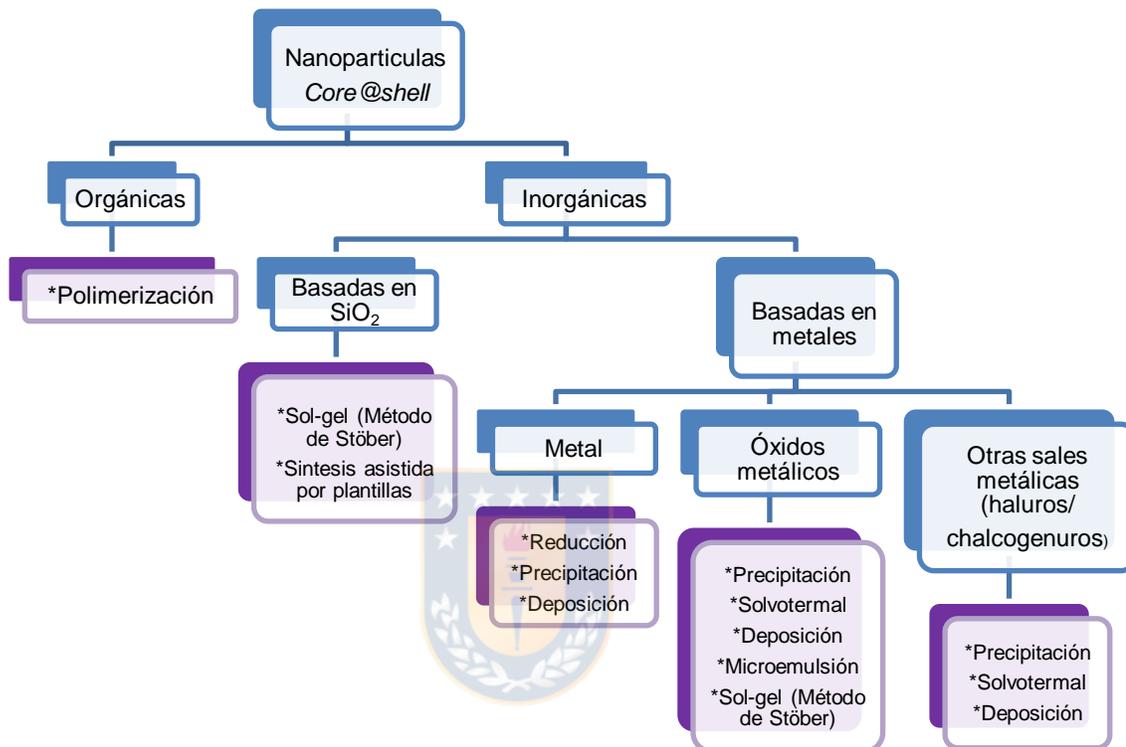


Figura 4. Clasificación general de CSNs basado en el tipo de material y método de síntesis, adaptado desde [33].

Una revisión en la literatura muestra claramente una mayor cantidad de reportes enfocados en materiales inorgánicos, y son particularmente los *core@shell* inorgánicos basados en metales (óxidos o metaloides) el enfoque de este trabajo.

La síntesis de los CS de óxidos metálicos o metaloides pueden a su vez ser clasificados en dos categorías: i) gas-sólido; ii) líquido-sólido [34]. En la metodología gas-sólido, la deposición de vapor químico (CVD por sus siglas en inglés) y la deposición de pulso láser (PLD por sus siglas en inglés) son las técnicas más utilizadas. En general, para la

metodología líquido-sólido las técnicas de sol-gel y precipitación son los métodos más utilizados para la síntesis de nanopartículas de óxido de metal o metaloide.

Uno de los métodos más versátil para para síntesis de CSNs es aquel que se denomina sol-gel. El método sol-gel se basa en la hidrólisis y policondensación de precursores moleculares, generalmente alcóxidos metálicos o cloruros, que conducen a la formación gradual de una red en fase sólida [35]. Esta forma de preparación de materiales permite un alto grado de control de las propiedades estructurales tales como la porosidad y la morfología de las nanopartículas obtenidas [36]. Los ejemplos más comunes para la modificación de la porosidad del shell son el uso de una plantilla directora de porosidad como un surfactante iónico (CTAB [37] o dodecilsulfato sódico [38]), así como también un tratamiento químico con ácido/sal inorgánica (HF, NaF) [39] o alguna base inorgánica (NaOH, NH₄OH/H₂O₂) [40, 41]. La gran mayoría de los óxidos de silicio [42] y titanio [43] se sintetizan preferentemente mediante el método de sol-gel.

Entre los sistemas reportados en base al empleo de *core* metálicos, muchos investigadores han estudiado los metales nobles tales como Au [44], Pd [45], Ag [46] en catálisis heterogénea. También se han estudiado diferentes metales de transición tales como Ni [47], Fe [48] y Cu [49]. Fases activas de Fe y Ni son los más extensamente estudiados del grupo de metales de transición para reacciones de hidrogenación debido principalmente, a la estabilización de las nanopartículas en términos de protección en procesos de sinterización y oxidación al estar recubierto con un shell.

Con relación al cobalto, este metal de transición presenta propiedades físicas y químicas similares al Ni, Fe y Cu [50], y en la última década se ha potenciado su uso en aplicaciones nanotecnológicas debido a sus propiedades magnéticas, destacándose su

alta temperatura de Curie (1111 °C), su comportamiento ferro-, para o superparamagnético y el aumento en la coercitividad con respecto al material en tamaño macroscópico [51, 52]. Adicionalmente, se ha informado que el Co es una alternativa prometedora y de bajo costo para la hidrogenación de nitroarenos. El Co metálico puede actuar como un aceptor de hidrógeno debido al estado deficiente de electrones de su superficie, generando la ruptura de la molécula H₂, su activación en el Co metálico y posterior ataque nucleofílico al grupo -NO₂ adsorbido en la superficie [17, 53]. Un factor crítico para mejorar el rendimiento de Co metálico como fase activa en la hidrogenación de nitroarenos, es la capacidad de controlar la química de la superficie de estos materiales para aumentar la actividad, la selectividad y la estabilidad operativa. Para este propósito, algunos informes recientes en la literatura se centran en generar nanocatalizadores *core@shell* basados en Co.

1.3 *Core@shell* de cobalto

Se dispone en bibliografía información sobre la correlación estructural de materiales tipo *core@shell* de cobalto con su desempeño en diferentes aplicaciones catalíticas [53-56] y diferentes rutas de síntesis, que abarcan gran parte de las metodologías mostradas en la Figura 4.

Aslam y colaboradores [57], reportan una forma simple para fabricar nanopartículas de Co-SiO₂ tipo *core@shell* magnéticas estables y bien dispersas estabilizadas con citrato a partir de la reducción convencional de CoCl₂ con NaBH₄. Posteriormente con aminopropilsilano (APS) se consigue la funcionalización de la superficie de las nanopartículas de Co y finalmente, el precursor del shell de sílice tetraetilortosilicato

(TEOS) consigue la formación de la estructura CS. Los autores reportaron la formación de estructuras tipo *core@shell* de cobalto utilizando como variables la relación citrato:Co para el *core* y APS:TEOS para el shell, encontrando que cuando la relación APS:TEOS es 1:3 con $[\text{citrato}]/[\text{Co}] = 0.2$, se observa un tamaño de *core* de 70 nm y un shell de 60 nm, en comparación, cuando la relación APS:TEOS es 1:9, el espesor del shell aumenta a 110 nm con un tamaño de *core* aproximado a 25 nm.

Análogamente Xie y colaboradores [55], prepararon nanopartículas de Co-SiO₂ tipo *core@shell* uniformes en tamaño y morfología por un tratamiento solvotermal de la sal precursora de Co en presencia de poli-vinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante y empleando etanol absoluto como solvente. Las nanopartículas de Co₃O₄ estabilizadas con PVP, se recubren con un shell de sílice usando el método de Stöber [42], y con la incorporación de una plantilla orgánica se les proporciona porosidad al shell.

Uno de los retos en el entendimiento de las estructuras *core@shell* de cobalto, es el estudio de la superficie de este metal de transición, cuando se encuentra en el *core*. En este sentido, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) es tal vez una de las técnicas de caracterización más importantes para estos tipos de materiales, pues permite estudiar el ambiente químico superficial de las especies de interés y hacer relaciones importantes entre ellas. En la investigación de Aijaz y colaboradores [58], los autores mostraron la presencia de C, N, O y Co en el compuesto y en acuerdo con otras investigaciones [55, 56, 59], lograron caracterizar las energías de ligadura correspondiente a las especies oxidadas y reducidas de cobalto en el *core*.

Otro estudio de la superficie de un *core* de cobalto en una estructura *core@shell*, es reportado por Corma y colaboradores [53] en nanopartículas *core@shell* de cobalto

recubierto con carbono (Co@C NP) para ser utilizados como catalizadores en la hidrogenación de nitrocompuestos. La sencilla obtención del material consiste en la descomposición térmica de un complejo de Co-EDTA, seguido de un proceso térmico de reducción y re-oxidación para generar especies parcialmente oxidadas en la superficie del core de Co. Combinando experimentos de adsorción IR *in situ* y micrografías TEM, los autores proponen el mecanismo de reacción que se muestra en la Figura 5 en el que se puede observar el importante rol del cobalto metálico y el efecto negativo de CoOx en esa reacción de hidrogenación selectiva.

La Figura 5.a muestra que la hidrogenación quimioselectiva del grupo $-\text{NO}_2$ puede ser dividida en los siguientes pasos: (1) la difusión de H_2 desde la fase gas a la superficie de la NP de cobalto, (2) la activación de H_2 , (3) la adsorción del nitro compuesto y (4) la transferencia de H desde la NP de Co al grupo $-\text{NO}_2$. En la Figura 5.b se muestra presencia de parches de Co_3O_4 después de remover una parte de las capas de carbono, y en la cual la hidrogenación de los grupos $-\text{NO}_2$ y $\text{C}=\text{C}$ consisten en los siguientes pasos: (1) la difusión de H_2 desde la fase gas a la superficie de la NP de cobalto, (2) la activación de H_2 , (3) la transferencia de H y (4) la hidrogenación de ambos grupos $-\text{NO}_2$ y $\text{C}=\text{C}$.

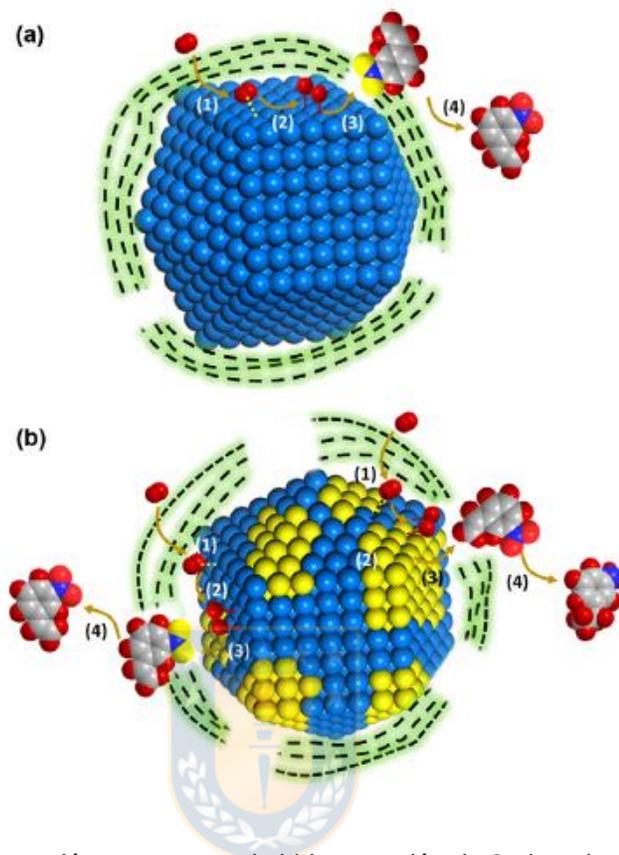


Figura 5. Rutas de reacción propuestas de hidrogenación de 3-nitrostireno en Co@C NP con: (a) cobertura de capas de carbono; (b) cobertura defectuosa de capas de carbono [53].

Por lo tanto, de lo discutido previamente se puede presentar como esquema general para la síntesis de estructuras tipo *core@shell* de cobalto la siguiente secuencia de pasos: i) obtención de nanopartículas de cobalto como *core*, ii) funcionalización/formación del *shell*, iii) un tratamiento térmico en atmósfera reductora u oxidante para obtener las fases deseadas del *core* y/o *shell*, donde la elección del precursor de Co, la forma de obtención de las nanopartículas y la formación del *shell*; juegan un papel fundamental en las propiedades finales del material.

1.4 Core@shell de cobalto bimetálicos

El Co, al igual que sus análogos Ni, Fe y Cu, muestra inestabilidad respecto a la oxidación, lo cual puede representar un problema para llevar a cabo la reacción de interés (hidrogenación de nitroarenos) especialmente en fase acuosa. En este sentido se ha estudiado que la adición de otro metal como Ni [60], o un metal noble [61-63], en una cantidad minoritaria respecto al Co, logra promover mejoras estructurales y/o electrónicas tal como se ha reportado para sistemas tradicionales de Co-soportado en óxidos inorgánicos. Los promotores estructurales aumentan la formación de sitios activos y mejoran su estabilidad sin influir en la selectividad de productos. Por otro lado, los promotores electrónicos modifican el ambiente electrónico de un sitio activo de cobalto mediante la donación o abstracción de densidad electrónica. Esto causa incrementos en la actividad normalizada por número de sitios activos y cambios en la selectividad de productos; además, disminuye la desactivación por re-oxidación y aumenta la estabilidad en general. Es importante mencionar que este tipo de promoción se presenta únicamente cuando hay una interacción química directa entre el elemento promotor y la fase activa [64].

Un aspecto importante respecto al uso de nanocatalizadores tipo *core@shell*, es lograr con la nanoestructura, mejorar las propiedades del material en comparación a sus homólogos preparados en forma convencional. En este sentido Shen y colaboradores [65] reportan una estrategia de modelado de los Metal-Organic Framework (MOF) para preparar nanopartículas *core@shell* de Co@Pd/NC (NC: matriz de carbono dopado con N) utilizando moldes de NP de Co derivados de MOF como plantilla de sacrificio para reducir Pd(NO₃)₂ acuoso a través de la reacción de reemplazo galvánico.

Particularmente cuando se usa en la hidrogenación de nitrobenzeno, el nanocatalizador Co@Pd/NC mostró una actividad de hidrogenación aún más alta que los catalizadores convencionales de metales nobles soportados sobre MOFs. Los autores proponen que la alta actividad lograda por el *core@shell* bimetálicos se debe a la ultradelgada capa de Pd que pudo obtenerse sobre el *core* de Co con la nano arquitectura utilizada. Adicionalmente los autores mostraron que Co@Pd/NC-X con diferentes contenidos de Pd logró actividades catalíticas similares a las obtenidas con los metales nobles para esta reacción, lo que indica su excelente eficiencia y aplicabilidad. Después de la reacción, Co@Pd/NC se separó fácilmente de la solución de reacción por el imán, lo que implica sus buenas propiedades magnéticas. Finalmente, el catalizador Co@Pd/NC pudo regenerarse y reutilizarse al menos siete veces en la reacción posterior sin disminuciones significativas en la actividad catalítica y la selectividad.

Por otro lado, Pang y colaboradores [66] reportaron la síntesis de catalizadores bimetálicos de Ru-Co y recubiertos con un shell de SiO₂. La estrategia del diseño del catalizador redujo efectivamente la sinterización de metales a la temperatura de reacción (140°C). La distribución uniforme de Ru a través de la síntesis hidrotérmica resultó en una interacción más directa de Co-Ru, lo que causó que los *core* de Co fueran bastante resistentes a la re-oxidación, mejorando las propiedades catalíticas en función de la actividad, selectividad y estabilidad operacional.

Recientemente, Zhou y colaboradores [67] reportaron la síntesis de NPs Rh@Co las cuales fueron transformadas en nanoestructuras heteroagregadas de Rh-Co₂O₃/Al₂O₃ después de un proceso de calcinación. Las nanoestructuras compuestas demostraron un rendimiento catalítico mejorado para la hidrogenación de varios nitroarenos

sustituidos con respecto a un catalizador de Rh/Al₂O₃ tradicional y mostraron una alta estabilidad catalítica durante los experimentos de reciclaje para reacciones de hidrogenación de o-nitrofenol. La mejora del rendimiento catalítico de los nanocatalizadores Rh-Co₂O₃/Al₂O₃ es atribuido a las interfaces Rh-Co₂O₃ donde la interacción entre el metal noble y el óxido de cobalto no sólo evita la aglomeración de las partículas Rh activas, sino que también promueve el rendimiento de la hidrogenación catalítica.

Finalmente, se puede afirmar que nanopartículas *core @shell* bimetálicas de cobalto no sólo combinan las propiedades de sus componentes individuales, sino que también muestran propiedades únicas que son superiores a las de los materiales convencionales. En este sentido, se espera que la incorporación de metales nobles como Ru, Rh o Pd como promotor al *core* de Co y recubiertos con SiO₂ en una estructura *core @shell* muestren un efecto beneficioso en la actividad, selectividad y estabilidad operacional en la hidrogenación catalítica de los nitroarenos de interés farmacéutico: 4-(4-nitrofenil)-morfolina (NFM) y los derivados 4-(2-fluoro-4-nitrofenil)-morfolina (NFM-F) y 4-(4-Nitrofenil)-3-morfolinona (NFM-Ona). Cabe destacar que la hidrogenación de los sustratos NFM-F y NFM-Ona ha sido reportado principalmente en investigaciones de síntesis orgánica y medicina [2, 9, 68, 69], por lo tanto la presente tesis doctoral representa un estudio novedoso en la aplicación de los materiales CS propuestos y pretende demostrar la correlación entre las propiedades fisicoquímicas de las nanoestructuras y la hidrogenación catalítica de las moléculas de interés.

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis

En la estructura *core @shell* de Co-M@SiO₂, la incorporación de un metal noble (Ru, Rh o Pd) como promotor a la fase activa mejorará sus propiedades catalíticas en función de la actividad, selectividad y estabilidad operacional como consecuencia de la modificación del ambiente electrónico del Co⁰ en la reacción de hidrogenación selectiva de nitroarenos.



2.2 Objetivo general

Sintetizar catalizadores tipo Co-M@SiO₂ modificados con un metal noble (Ru, Rh, Pd) y SiO₂ mesoporosa, para ser utilizados en la reacción de hidrogenación selectiva de 4-(4-nitrofenil)-morfolina y los derivados 4-(2-fluoro-4-nitrofenil)-morfolina y 4-(4-Nitrofenil)-3-morfolinona.

2.3 Objetivos específicos

- Sintetizar nanocatalizadores tipo Co-M@SiO₂ (M= Ru, Rh, Pd) utilizando un método solvotermal para el *core* y el método de Stöber modificado para el *shell*.
- Estandarizar las condiciones óptimas de operación de la reacción de hidrogenación de 4-(nitrofenil)-morfolina.
- Evaluar la actividad, selectividad y estabilidad operacional de los catalizadores en la reacción de hidrogenación selectiva de 4-(4-nitrofenil)-morfolina.
- Caracterizar los sistemas preparados durante las etapas intermedias de síntesis y posterior a su uso en la reacción catalítica.
- Estudiar la hidrogenación de los sustratos 4-(2-fluoro-4-nitrofenil)-morfolina y 4-(4-Nitrofenil)-3-morfolinona en condiciones de operación optimizadas, para los mejores sistemas catalíticos.

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de las nanoestructuras tipo core@shell

Los materiales se sintetizaron a través de etapas sucesivas empleando una metodología modificada reportada por Xie y colaboradores [55]. La síntesis comienza con la preparación de nanopartículas de Co_3O_4 que corresponde al *core*, posterior incorporación del metal noble (Ru, Rh ó Pd) y el recubrimiento con el shell de SiO_2 tal como se muestra en la Figura 6. Finalmente se realizan tratamientos térmicos que corresponden a las etapas de secado, calcinación y reducción, tal como se muestra en la Figura 6.

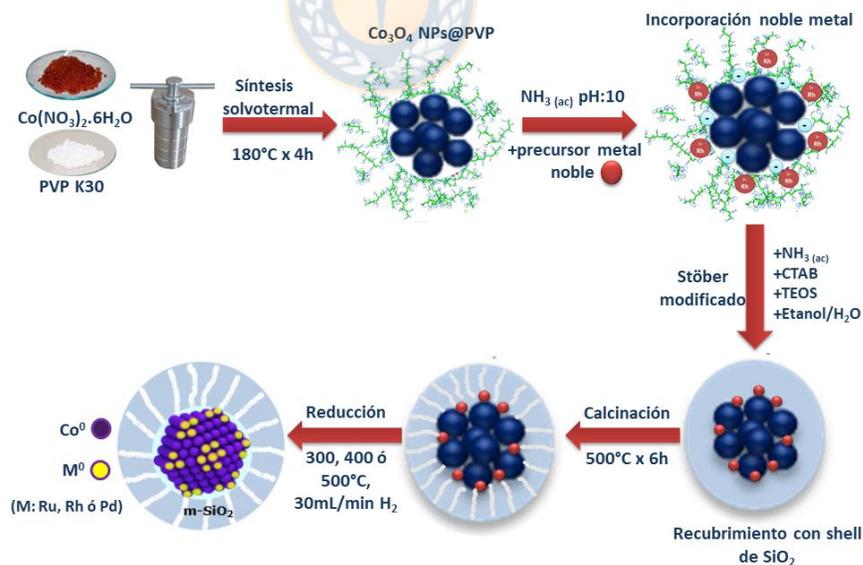


Figura 6. Esquema de la síntesis de los materiales (adaptado de [70]).

3.1.1 Preparación del core en base a nanopartículas de Co_3O_4

Para la preparación de las NPs se empleó la síntesis solvotermal, proceso que se llevó a cabo en un reactor hidrotérmico que induce una descomposición o una reacción química de un precursor en presencia de un disolvente a una temperatura superior a la temperatura de ebullición del disolvente. La presión puede ser autogénica cuando el valor de la presión depende del llenado del recipiente de reacción o impuesto, cuando el valor de presión es superior a 1 bar en el punto de partida del experimento a través de la compresión del medio de reacción [71]. Las NPs de Co_3O_4 se sintetizaron disolviendo $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.35 g) en etanol absoluto (40 mL) en presencia de PVP (0.7080 g) como agente estabilizante. La mezcla es transferida a una autoclave con vaso de teflón (80 mL) y tratada a 180°C durante 4 h.

3.1.2 Incorporación del metal noble M^{+y} (M=Ru, Rh o Pd)

La incorporación del metal noble se realizó empleando la metodología de adsorción iónica, que se basa en principios simples como la polarización de la superficie de los óxidos frente al pH y la adsorción de los contraiones por atracción electrostática [72]. A la dispersión de NPs de Co_3O_4 (0.01 molL^{-1}) obtenidas en el paso anterior se le adicionaron $200 \mu\text{L}$ de $\text{NH}_3(\text{ac})$ al 25 % para conseguir un pH de 10, y luego la cantidad necesaria del precursor de metal noble ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_2$ o RuCl_3) fue adicionado y agitado mecánicamente por 24 h a temperatura ambiente.

3.1.3 Recubrimiento con el shell de SiO_2 y tratamientos térmicos

El recubrimiento con el shell de SiO_2 se realizó empleando una versión modificada del método de Stöber [55]. El método de Stöber se basa en la hidrólisis y condensación de un precursor sol-gel, es decir, tetraetilortosilicato (TEOS) en alcohol, agua y medio

básico [42]. El método recubre directamente las NPs con sílice amorfa debido a la fuerte afinidad de las NPs hacia la sílice sin la necesidad de utilizar otras especies para promover la deposición y adhesión de la sílice [73]. El recubrimiento de las NPs se realiza en un recipiente de teflón en el que se dispone la dispersión de Co_3O_4 -NPs a la que se le agrega una disolución H_2O /etanol 50%v/v, en la que va disuelto el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y 7.2 mL de NH_3 . Esta mezcla se mantiene en agitación magnética vigorosa y paulatinamente se adiciona el TEOS. El sistema se mantiene en agitación por 48 h y el material recuperado por centrifugación se somete a posteriores lavados con etanol y agua. Para eliminar la materia orgánica el material se calcina a 500 °C, y en la etapa final de síntesis a un tratamiento de reducción a una temperatura definida por los respectivos experimentos de TPR utilizando 30 mLmin^{-1} de H_2 puro, con una rampa de calentamiento de 5 °Cmin^{-1} y un tiempo isotérmico de 5 h.

La denominación utilizada es la siguiente:

- i) a los materiales oxidados obtenidos hasta la etapa de calcinación se les denomina xMCo-ox,
- ii) a los materiales posterior al tratamiento de reducción se les denomina xMCo-red donde x: 0.0, 0.5, 1.0 y 3.0 % en masa del metal noble respecto al *core* de Co_3O_4 y M: Ru, Rh o Pd. Todos los materiales sintetizados y su respectiva nomenclatura se muestran en la Tabla 1. Para las algunas mediciones de caracterización, los catalizadores se estabilizaron mediante un proceso de pasivación con 5 % de O_2/N_2 en un baño criostático a -70 °C durante 1 h.

Tabla 1. Denominación utilizada para los materiales sintetizados

N°	Material	Denominación
1	Co ₃ O ₄ @SiO ₂	Co-ox
2	0.5%PdO- Co ₃ O ₄ @SiO ₂	0.5PdCo-ox
3	1.0%PdO- Co ₃ O ₄ @SiO ₂	1.0PdCo-ox
4	3.0%PdO- Co ₃ O ₄ @SiO ₂	3.0PdCo-ox
5	0.5% Rh ₂ O ₃ - Co ₃ O ₄ @SiO ₂	0.5RhCo-ox
6	1.0% Rh ₂ O ₃ - Co ₃ O ₄ @SiO ₂	1.0RhCo-ox
7	3.0% Rh ₂ O ₃ - Co ₃ O ₄ @SiO ₂	3.0RhCo-ox
8	0.5% Ru ₂ O ₃ - Co ₃ O ₄ @SiO ₂	0.5RuCo-ox
9	1.0% Ru ₂ O ₃ - Co ₃ O ₄ @SiO ₂	1.0RuCo-ox
10	3.0% Ru ₂ O ₃ - Co ₃ O ₄ @SiO ₂	3.0RuCo-ox
11	Co@SiO ₂ reducido a 300°C	Co-red300
12	Co@SiO ₂ reducido a 400°C	Co-red400
13	Co@SiO ₂ reducido a 500°C	Co-red500
14	Co@SiO ₂ reducido a 600°C	Co-red600
15	0.5%Pd- Co@SiO ₂ reducido a 400°C	0.5PdCo-red400
16	1.0% Pd- Co@SiO ₂ reducido a 400°C	1.0 PdCo-red400
17	3.0% Pd- Co@SiO ₂ reducido a 400°C	3.0 PdCo-red400
18	0.5% Rh- Co@SiO ₂ reducido a 300°C	0.5RhCo-red300
19	1.0% Rh- Co@SiO ₂ reducido a 300°C	1.0 RhCo-red300
20	3.0% Rh- Co@SiO ₂ reducido a 300°C	3.0 RhCo-red300
21	0.5% Ru- Co@SiO ₂ reducido a 500°C	0.5RuCo-red500
22	1.0% Ru- Co@SiO ₂ reducido a 500°C	1.0 RuCo-red500
23	3.0% Ru- Co@SiO ₂ reducido a 500°C	3.0 RuCo-red500

Las entradas (1 a 10) corresponden a los materiales obtenidos hasta la etapa de calcinación, y las entradas (11 a 23) a los materiales reducidos.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM y HR-TEM)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite observar la forma, el tamaño, y el ordenamiento de partículas de unos pocos nanómetros. La técnica consiste en un haz de electrones que es transmitido a una muestra a medida que pasa a través de ella. Una imagen es formada a partir de la transmisión de electrones que atraviesa la muestra, magnificada y enfocada por una lente objetivo brindando la imagen de la muestra [74]. Las micrografías TEM para la confirmación de la efectiva formación de las estructuras tipo CS, fueron realizadas en un equipo JEOL con sistema JEM-1200 EXII. Las muestras fueron preparadas por dispersión alcohólica, que consiste en dispersar la muestra en polvo en etanol, la que se agita por unos minutos y se complementa con ultrasonido. La dispersión resultante se recupera en una grilla de Cu cubierta de celulosa. Adicionalmente, un estudio morfológico y determinación de la composición se realiza por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución en un microscopio JEOL JEM-2100F equipado con modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), detector EDS (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy), y cámara CCD (Charge Coupled Device). La modalidad STEM con la que cuenta este equipo está formado por un microscopio de transmisión acoplado a un sistema de bobinas deflectoras, que permiten barrer el haz sobre la superficie de la muestra. De esta manera se obtiene una sonda de electrones muy focalizada que atraviesa la muestra, generando distintas señales que pueden ser detectadas y monitorizadas en función de la posición del haz. La versatilidad del modo STEM permite combinar la alta resolución de un microscopio de transmisión convencional para formar imágenes nítidas y se consigue

realizar microanálisis, espectroscopía y otros análisis de más complejidad que los de un microscopio de barrido. Para este análisis, la muestra es dispersada en etanol y depositada sobre una grilla de Cobre HC300-Cu de 300 mesh.

3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica muy utilizada en la caracterización de catalizadores, ya que entrega información para la identificación de las diferentes fases cristalinas generadas durante los procesos térmicos de calcinación y reducción. La metodología consiste en aplicar a la muestra pulverizada una fuente fija de electrones de alta energía, realizando un barrido que detecta la intensidad de la radiación en función del ángulo, 2θ que se forma entre la radiación aplicada y la difractada [75]. La estructura cristalina de los materiales se determina por Difracción de Rayos X (DRX) de polvo. El análisis se lleva a cabo en un espectrómetro de rayos X, Rigaku 3700 que utiliza la radiación correspondiente a la línea $K_{\alpha 1}$ del anticátodo de cobre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ Cu K_{α}). La muestra en polvo es montada por compactación sobre un porta-muestra, para luego ser sometida al barrido de radiación en el rango de interés a intervalos de $2 \text{ }^{\circ}\text{min}^{-1}$. La identificación de las fases cristalinas se realiza mediante la comparación de las líneas de difracción obtenidas con la base de datos ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Los difractogramas realizados se pueden clasificar en tres grupos: i) a los precursores calcinados, un patrón de difracción convencional entre 20 y 80 ° ; ii) al material denominado Co-ox, difractograma en función de la temperatura de reducción, iii) a los materiales reducidos y pasivados un patrón de difracción entre 20 y 80 ° con un tiempo de paso de 1 s con adición de estándar de silicio para calibrar el patrón de difracción y determinar cambios de las líneas de difracción de los metales por formación de aleación.

3.2.3 Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaños de poros

Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas por adsorción física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. El proceso de fisisorción o adsorción física se produce cuando un gas (el adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (el adsorbente), originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ mol^{-1} . Cuando la superficie de un sólido se pone en contacto con un gas, se puede producir un equilibrio entre las moléculas que quedan adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, esto depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante se puede describir mediante una isoterma de adsorción. Estas isotermas, permiten determinar el volumen adsorbido a una determinada presión y calcular también el área superficial del sólido, la distribución y el tamaño de poro y el calor de adsorción [76]. Las medidas de fisisorción fueron realizadas en un equipo Micromeritics TriStar II 3020. Previo al análisis, la muestra es sometida a un tratamiento de limpieza por desgasificación con flujo de $N_2(g)$ a través de la muestra calentada a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h. Luego los tubos son llenados con $N_2(g)$ a temperatura y presión ambiente, y enfriados posteriormente a la temperatura de evaporación del nitrógeno líquido ($-196\text{ }^\circ\text{C}$). Producto de la adsorción de nitrógeno en la superficie de la muestra se genera una diferencia de presión respecto a un tubo de referencia, la cual es registrada por el equipo, y permite detectar los cambios de presión y el volumen de $N_2(g)$ adsorbido. Con los datos experimentales y utilizando la ecuación linealizada del modelo de adsorción desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET), se obtiene la capacidad de la monocapa, y la superficie específica del sólido. Adicionalmente, la distribución de

poro se obtiene utilizando la misma data experimental, con el método DFT (Density Functional Theory). A partir de este método se obtiene la variación del volumen de poros en función del tamaño de poros correspondiente, al considerar el espesor de la capa adsorbida en el momento de la condensación o la desorción capilar. Este método se emplea principalmente para calcular la distribución del tamaño de poro bajo la suposición de una forma cilíndrica. Ambos métodos poseen restricciones de aplicación los cuales son procesados por el software y entregados directamente por el equipo utilizado.

3.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR-H₂)

La reducción a temperatura programada de hidrógeno (TPR-H₂) permite obtener información sobre especies reducibles en catalizadores heterogéneos, además puede proporcionar información sobre la interacción con otros componentes de la muestra y el grado de reducción de las fases a diferentes temperaturas [77]. Esta técnica consiste en el calentamiento controlado de la muestra en un flujo gaseoso reductor. Las medidas experimentales se realizan en un equipo comercial Micromeritics TPD/TPR 2900 utilizando 50 mg del material. El proceso convencional para realizar un TPR convencional, es hacer pasar un flujo de 50 mLmin⁻¹ de Ar a la muestra, incrementando la temperatura a 120 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹, la que se mantiene durante 30 min para completar el proceso de secado y posteriormente enfriar hasta temperatura ambiente. Luego la muestra es calentada a una velocidad 10 °C min⁻¹ mientras se hace pasar un flujo gaseoso reductor de 50 mL min⁻¹ formado por hidrógeno diluido en un gas inerte (5 % H₂/Ar) hasta 800 °C. La diferencia entre la concentración del gas que entra y sale es medido en un detector de conductividad térmica (TCD) que tiene una corriente de filamento de 50 mA. Una trampa de alcohol isopropílico en nitrógeno retiene el agua formada durante la reducción evitando interferencia en el

análisis. A este procedimiento de realizar un TPR se le denomina TPR-(cal). Para un análisis más exhaustivo del tratamiento térmico de algunos de los materiales sintetizados se realiza otro procedimiento denominado TPR-(red) que consiste en el análisis de TPR a los materiales reducidos *in-situ* a diferentes temperaturas para determinar el efecto de este parámetro en el porcentaje de reducibilidad. Para ello, a 50 mg de muestra, se les realiza la reducción en un flujo de 30 mLmin^{-1} de H_2 puro desde temperatura ambiente hasta la temperatura de interés ($300 \text{ }^\circ\text{C}$ $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $600 \text{ }^\circ\text{C}$) y se mantiene isotérmico por 5 h. Posteriormente se enfría el sistema en H_2 , se cambia el gas a la mezcla de 5 % H_2/Ar , se estabiliza la línea base del detector y se procede a tomar el TPR de esta muestra reducida.

El porcentaje de reducibilidad fue calculado considerando la relación entre el hidrógeno consumido en el TPR-ox y el TPR-red de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Reducibilidad} = 100 - \frac{\text{mol de H}_2 \text{ consumidas TPRred} \times 100}{\text{mol de H}_2 \text{ consumidas TPRox}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Para la determinación de los moles consumidos de H_2 se utilizó la información del ajuste lineal obtenido en la curva de calibración realizada con un patrón de CuO .

3.2.5 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

La magnetometría de muestra vibrante, VSM, del inglés Vibration Sampler Magnetic es utilizada para caracterizar las propiedades magnéticas de los materiales en función del campo magnético aplicado. Las propiedades medidas fueron la magnetización de saturación (Ms) y la coercitividad de los materiales (Hc). La magnetización de saturación (Ms) representa la alineación total de los dominios magnéticos de la muestra de forma paralela al campo externo aplicado, mientras que, la coercitividad (Hc) es la magnitud de

campo magnético externo que se debe aplicar al material para reducir su magnetización a cero luego de que la muestra ha sido magnetizada hasta saturación [78]. Se utilizó el equipo Dyna Cool 9T de medición de propiedades físicas de diseño cuántico (PPMS), equipado con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Las curvas de magnetización se registraron a 25 °C. El principio de funcionamiento del VSM consiste en la medición del voltaje inducido en un arreglo de bobinas debido al cambio de flujo magnético en su interior. Durante el análisis se depositan aproximadamente 5 mg de la muestra en un porta-muestra con forma de cápsula que se adhiere a una varilla que se mueve en el eje z entre un electroimán que modifican el campo magnético externo. El campo magnético aplicado magnetiza la muestra y el momento magnético neto oscilante induce una fuerza electromotriz (f_{em}) en la bobina de detección que es registrado por el equipo. El voltaje inducido es proporcional a la magnetización del material. Los datos se expresan en emu por g de cobalto. La magnetización de saturación (M_s) se evaluó extrapolando a campo infinito los resultados experimentales obtenidos en el rango de campo alto donde la magnetización aumenta linealmente con $1/H$.

3.2.6 Espectrometría de Plasma Inducido (ICP)

El contenido de Co, Ru, Rh y Pd de los materiales se determina por espectrometría de Plasma Inducido, ICP, del inglés Inductively Coupled Plasma. La cuantificación fue realizada en un equipo Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES. La muestra es disuelta previamente en una mezcla de $HNO_3:HCl:HF=1:1:1$ y diluida con agua destilada hasta obtener una concentración dentro del rango de detección del equipo. Esta técnica de análisis utiliza una fuente de plasma inductivo que genera la excitación de los electrones a niveles energéticos superiores, los cuales, al regresar a su estado basal emiten luz con una longitud de onda característica. La intensidad de la luz emitida es proporcional al

número de átomos del elemento presente, y es cuantificada por un espectrofotómetro de emisión óptico (OES). Esta técnica analítica permite una rápida identificación y detección de la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

3.2.7 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

Esta técnica espectroscópica es el método más ampliamente utilizado para la caracterización de la superficie de un material. Proporciona información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en una muestra con alcance a aplicaciones más sofisticadas de obtención detallada de la química, organización y morfología de la superficie [79]. Los espectros XPS de las muestras se registraron utilizando un espectrómetro SPECS® con un analizador de energía hemisférica PHOIBOS® 150 WAL con resolución angular (<0.5 grados), equipado con una fuente de rayos-X de Al ($h\nu$: 1486 eV) y un monocromador μ -FOCUS 500. Los electrones emitidos son detectados por un espectrómetro que se encuentra a la salida del instrumento. Para proteger las muestras reducidas del contacto con el aire, se mantuvieron bajo atmósfera de argón antes de ser transferidas a una cámara móvil XPS y finalmente al aparato XPS. Las muestras se desgasificaron a 10^{-5} mbar en la cámara de pretratamiento antes de ser transferidas a la cámara de análisis, donde la presión residual se mantuvo por debajo de 7×10^{-9} mbar durante la adquisición de datos. Esta técnica entrega información valiosa respecto a la composición superficial del material y los distintos estados de oxidación de los elementos que lo componen. Su funcionamiento se basa en el efecto fotoeléctrico y consiste en hacer incidir radiación monocromática a la muestra, que se encuentra en un ambiente de alto vacío, produciendo la expulsión de electrones de los diferentes niveles de energía. La energía cinética adquirida por los electrones está relacionada con la fuerza de enlace entre el electrón y el núcleo atómico. Esta energía es posible medirla

con gran precisión pudiendo ser registrada en un espectro donde los electrones emitidos de un orbital dado le corresponden una señal en una posición diferente. A partir de la energía de la radiación incidente empleada y de la energía cinética de los electrones obtenida a partir de los espectros se calcula la energía de unión del electrón. Conocida la energía de ligadura de los picos más importantes de los elementos de interés, se compara con los valores que se encuentran tabulados. Si un elemento forma parte de un compuesto, las bandas sufren desplazamientos con respecto a la de los metales reducidos, que permite estimar el estado de oxidación del elemento. Las energías de unión (BE) se referenciaron al pico de C 1s (284.8 eV) para tener en cuenta los efectos de carga. Se emplearon funciones mixtas gaussianas/lorentzianas para ajustar el espectro después de la sustracción de la línea base de acuerdo con la ecuación de Shirley. Las relaciones atómicas de superficie se calcularon a partir de las relaciones de área/señal normalizadas por los factores de sensibilidad atómica correspondientes proporcionados por el software.

3.2.8 Potencial Z

La carga superficial de las nanopartículas de Co_3O_4 se estima mediante medición del potencial Z (PZ) por dispersión de luz dinámica, DLS, del inglés Dynamic Light Scattering. Las medidas fueron realizadas en un equipo Zetasizer NanoZS usando como fuente de energía un láser que emite luz verde, donde el ángulo entre la muestra y el detector es 173° . Una dispersión acuosa de la muestra es depositada en una probeta provista de electrodos que es conectada en el equipo. El PZ no es posible medirlo directamente, y se obtiene a partir de las fluctuaciones temporales de la intensidad de la luz dispersada. Estas fluctuaciones se relacionan con el movimiento de las partículas sometidas a un campo eléctrico que se mide en volt, con el que se calcula μ_e y se

determina el PZ. El potencial zeta es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el PZ es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula.

3.3 Síntesis de las moléculas test NFM, NFM-F y NFM-Ona

3.3.1 Síntesis de 4-(4-nitrofenil) morfolina (NFM)

El compuesto se sintetizó de acuerdo con el procedimiento informado por Hsiao y colaboradores [80]. En un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con agitación mecánica, se incorpora una mezcla de 13.1 g (0.15 mol) de morfolina, 21.2 g (0.15 mol) de 4-fluoronitrobenzoceno y 20.7 g (0.15 mol) de K_2CO_3 la que se lleva a 120 °C en 100 mL de DMSO con agitación durante 20 h. Después de enfriar, la mezcla se vertió en 400 mL de una disolución mixta de etanol/agua (1:1), y los cristales amarillos formados se recogieron por filtración con un rendimiento de 30.4 g (97%).

3.3.2 Síntesis de 4-(2-fluoro-4-nitrofenil) morfolina (NFM-F)

El compuesto fue sintetizado de acuerdo con el procedimiento informado por Yu, Du y Guo Huiyuan [81]. En un matraz de fondo redondo de 250 mL equipado con agitación mecánica, se agitó una mezcla de 2.9 mL (33.4 mol) de morfolina, 3.87 mL (27.8 mol) de 3,4-difluoronitrobenzoceno y 5,2 mL de diisopropiletilamina (DIPEA) en 100 mL de acetonitrilo a 120 °C durante 48 h. El disolvente se elimina por rota-evaporación, y luego se disuelve en 50 mL de CH_2Cl_2 y se purifica lavando con 40 mL de HCl 0.1 M, 40 mL de H_2O y 40 mL de una disolución salina. La fase acuosa se lava 3 veces con 50 mL de

CH_2Cl_2 y la fase orgánica se acumulan y se secan con Na_2SO_4 . Finalmente se filtra y el sólido amarillo-naranja se seca por rota-evaporación.

3.3.3 Síntesis de 4-(4-nitrofenil) -3-morfolinona (NFM-Ona)

La síntesis comienza con la preparación del precursor 4-fenil-3-morfolinona reportado por Trstenjak y colaboradores [82]. A una disolución en agitación de 4-fenilmorfolina (1.00 mmol) y cloruro de benciltrietilamonio (0.683 g, 3.00 mmoles) en 10 mL de CH_2Cl_2 se añadió permanganato de potasio finamente molido (0.474 g, 3.00 mmoles), y se agitó a reflujo durante 6 h. La mezcla se enfrió en un baño de agua-hielo y se añadió lentamente una disolución de bisulfito de sodio (2g) en agua (10 mL) con agitación vigorosa hasta que desapareció completamente el color púrpura. La mezcla bifásica se diluyó con agua (10 mL) y se separó la fase acuosa extraída con cloroformo (3x10 mL). El extracto orgánico se lavó con agua (20 mL), se secó con Na_2SO_4 , se filtró y se purificó con n-hexano. Finalmente, el proceso de nitración se lleva a cabo utilizando ácido sulfúrico y ácido nítrico, agregando al líquido obtenido 11 mL de H_2O y neutralizando la mezcla con NH_4OH al 35% hasta pH: 7. El precipitado se lava con agua obteniendo como producto un sólido marrón claro.

La caracterización de las moléculas sintetizadas fue llevada a cabo por ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) y los resultados son mostrados en el Anexo 1.

3.4 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de hidrogenación selectiva de 4-(4-nitrofenil)-morfolina y los derivados 4-(2-fluoro-4-nitrofenil)-morfolina y 4-(4-Nitrofenil)-3-morfolinona. Las medidas se llevaron a cabo en un reactor batch modelo Parr® 5513 equipado con controlador de temperatura y agitador mecánico que se muestra en la Figura 7.



Figura 7. Reactor Parr® 5513 donde se realiza la evaluación catalítica.

Para el test catalítico se utilizan 30 mg de catalizador en 30 mL de acetato de etilo como medio de la reacción a 100 °C y 20 bar de H₂, en una relación molar sustrato/catalizador igual a 100. Previamente, los catalizadores se reducen en un flujo de H₂(g) de 30 mL min⁻¹ en una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹ hasta la temperatura de interés (300 °C, 400 °C o 500 °C) manteniéndolo isotérmico por 5 h. El material es enfriado en un flujo de N₂ (g) con el fin de eliminar el hidrógeno adsorbido en la superficie y evitar una reacción violenta con el aire. Para seguir el avance de la reacción se recolectan muestras periódicas tomadas desde el medio de reacción, que posteriormente son inyectadas en

un cromatógrafo de gases Clarus® 680 Perkin Elmer provisto de un detector de ionización de llama (FID). Los productos son separados a través de una columna capilar Elite-5MS 30m x 0.25mm, 0.25µm, usando N₂ (g) como fase móvil. El programa cromatográfico empleado en la separación de los productos de la reacción consta de una etapa isotérmica a 210 °C por 10 min. En la Tabla 2 se muestra el tiempo de retención para los productos de reacción determinados bajo estas condiciones.

Tabla 2. Tiempo de retención de los reactivos y de los productos de reacción.

Especie	Tiempo de retención (min)
NFM	5.4
MAn	2.5
NFM-F	3.5
MAn-F	2.3
NFM-Ona	6.8
MAn-Ona	4.7

La variación en la concentración de los reactivos y productos se determina a partir de curvas de calibración realizadas previamente con los patrones de los compuestos, y la conversión y selectividad de la reacción se obtiene a partir de las siguientes ecuaciones:

$$X_{NFM}(\%) = \frac{[NFM]_i - [NFM]_t}{[NFM]_i} * 100 \quad \text{Ecuación (2)}$$

$$S_{producto}(\%) = \frac{[producto]_t}{[NFM]_i - [NFM]_t} * 100 \quad Ecuación(3)$$

Para calcular el número de moles obtenidas de producto respecto a las moles de catalizador y el tiempo de reacción (*turn over frequency*: TOF), se consideró que de acuerdo con la estructura *core@shell*, sólo una pequeña porción de los átomos de Co de la superficie puede servir como sitios activos catalíticos. Se propuso que el *core* son esferas y los átomos de Co disponibles se pueden calcular utilizando la Ecuación (4) [83]:

$$Co_{en\ superficie} = \frac{6 \cdot m_{cat} \cdot (\%ICP) \cdot N_0 \cdot (\%XPS_{metallic\ Co})}{M_{Co} \cdot d_{TEM} \cdot \rho_{Co} \cdot \sigma_{Co}} \quad Ecuación (4)$$

Donde,

m_{cat} : masa de catalizador utilizado durante la evaluación catalítica (g)

%ICP: contenido de Co obtenido por ICP (%)

N_0 : número de Avogadro (mol^{-1})

%XPS: Contenido superficial de Co metálico medido por XPS (%)

M_{Co} : masa molar de Co ($g\ mol^{-1}$)

d_{TEM} : diámetro del *core* medido por TEM (m)

ρ_{Co} : densidad del Co ($g\ m^{-3}$)

σ_{Co} : área atómica del Co ($m^2\ atom^{-1}$)

se asumió que las esferas tienen una distribución de tamaño uniforme y empleamos las ecuaciones:

$$S_{sphere} = 4\pi r^2 \quad \text{Ecuación (5)}$$

$$V_{sphere} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \text{Ecuación (6)}$$

Para el cálculo de las moles de Ru, Rh y Pd, de acuerdo con la caracterización de HR-TEM y XPS, hemos considerado que todo el metal noble está depositado en la superficie del *core*. En la práctica, el metal noble disponible se puede calcular utilizando la ecuación:

$$Metal\ noble_{\text{ en superficie}} = \frac{m_{cat} \cdot (\%ICP)}{M_{metal\ noble}} \quad \text{Ecuación (7)}$$

Donde $M_{metal\ noble}$ es la masa molar del metal noble ($g\ mol^{-1}$).

Así,

$$TOF\ (h^{-1}) = \frac{mol\ NFM\ hidrogenado}{mol\ de\ fase\ activa\ (Co+metal\ noble) \cdot tiempo\ (h)} \quad \text{Ecuación (8)}$$

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Caracterización del precursor monometálico Co-Ox ($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$)

4.1.1 Microscopía electrónica de transmisión

Para confirmar la efectiva formación de las estructuras tipo CS, en la Figura 8 se muestra, la secuencia de preparación del precursor monometálico Co-Ox analizada por TEM.

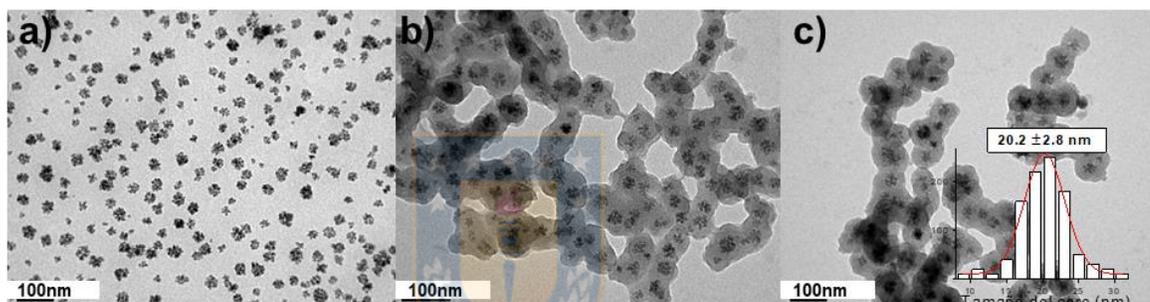


Figura 8. Micrografías TEM de (a) NP- Co_3O_4 ; (b) estructuras secas; (c) calcinadas de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Distribución del tamaño del núcleo insertado

En la Figura 8.a se encontró que las NPs iniciales de Co_3O_4 presentan un rango entre 8 a 32 nm, indicando que el método de preparación utilizado permite obtener NPs bien dispersas y estabilizadas por el polimero PVP. La imagen de las Nps- Co_3O_4 recubiertas con TEOS como precursor de SiO_2 y secadas a 60 °C durante toda la noche muestra la efectiva encapsulación de las NPs de óxido de cobalto formando la estructura deseada tipo CS (Figura 8.b). Luego de la calcinación, una estructura CS mejor definida y con un diámetro homogéneo alrededor de 50 nm se observa en la Figura 8.c. Dichas estructuras presentan una distribución de tamaño de *core* de 20.2 nm (Figura 8.c inset), lo cual es consistente con el tamaño de las NPs encontradas en la primera etapa de la síntesis.

Este resultado muestra que el recubrimiento con el shell de SiO₂ impide el crecimiento por sinterización de las NPs de Co₃O₄ luego del tratamiento térmico de calcinación.

4.1.2 Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaño de poro

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del precursor monometálico mostrada en la Figura 9 presenta una isoterma tipo IV. a (clasificación IUPAC [84]), generando la formación de una capa de SiO₂ mesoporosa. Las isotermas muestran un particular ciclo de histéresis tipo H1 asociado con un alto grado de uniformidad de los poros [85-87] y con una estrecha distribución de tamaño de poro analizada por el método DFT centrado en 2.7 nm.

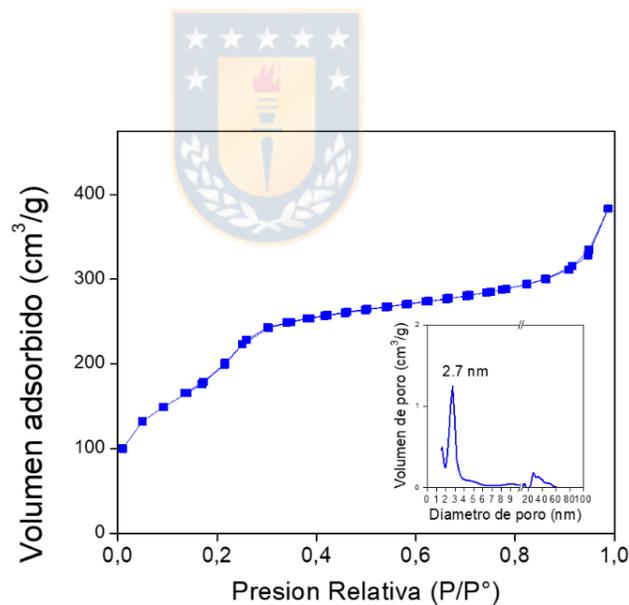


Figura 9. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C para Co-ox.

4.1.3 Difracción de rayos X

El patrón de difracción para el precursor monometálico (Co-Ox) obtenido hasta el proceso de calcinación que se muestra en la Figura 10.a muestra señales correspondientes a la fase cubica de Co_3O_4 , en acuerdo con el patrón de difracción de referencia.

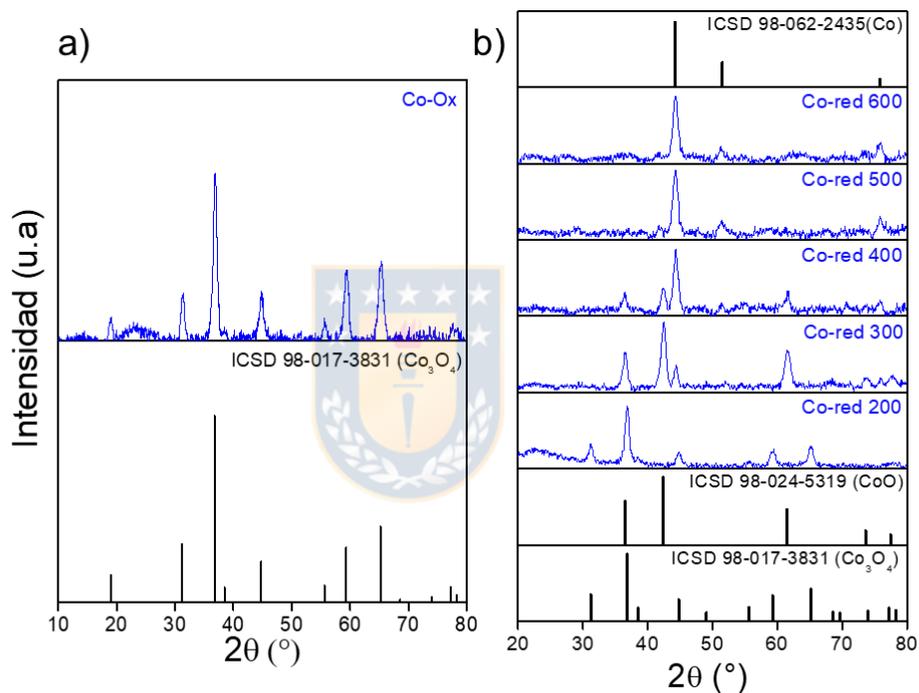


Figura 10. Patrones de difracción para Co-Ox (a) sin reducir; (b) en función de la temperatura de reducción a 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C. Se incluyen los patrones de referencia.

Para una mejor comprensión del proceso de reducción al cual serán sometidos todos los materiales luego de calcinación y la identificación de las posibles fases presentes entre el material oxidado y reducido, se realizó el análisis de DRX en función de la temperatura de reducción a 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C, como se muestra en la Figura 10.b. Para una adecuada identificación de las fases cristalinas obtenidas, en la parte

inferior y superior de las figuras en líneas verticales se agregaron los patrones ICSD de Co_3O_4 (98-017-3831), CoO (98-024-5319) y Co metálico (98-062-2435).

El difractograma obtenido para Co-red 200 °C muestra señales sólo de la especie Co_3O_4 , indicando que a esa temperatura no se presenta un proceso de reducción importante en el material, sin embargo cuando se aumenta la temperatura de reducción, nuevas fases cristalinas son detectadas a 2θ : 36.6°, 42.5°, 61.6°, 73.7° y 77.6°, correspondientes a los planos de difracción (111), (002), (022), (113) y (222) de CoO cúbico (ICSD 98-024-5319) y en 2θ de 44.2°, 51.5° y 76.1° correspondientes a los planos de difracción (111), (002) y (022) de cobalto metálico fcc (ICSD 98-062-2435) [54]. Se puede apreciar que sobre los 500 °C de temperatura de reducción se obtiene preferentemente cobalto metálico con presencia de pequeños cristales (alrededor de 5nm) de la especie CoO .

4.1.4 Reducción a temperatura programada

En la Figura 11, se observa para el precursor monometálico (Co-ox) dos señales de reducción bien definidos a ~250 °C y 550 °C atribuidos a la reducción de Co_3O_4 a CoO seguido de la reducción a cobalto metálico [64, 77]. Este resultado es confirmado por el DRX en función de la temperatura de reducción que muestra desaparición de Co_3O_4 y aparición de CoO a 300 °C y la posterior desaparición de CoO y aparición de Co^0 a 500 °C (Figura 10.b). La señal de reducción a ~ 750 °C en la Figura 11, se atribuye a la reducción de las especies interfaciales $\text{CoO}_x\text{-SiO}_2$ en la superficie del *core*, de acuerdo con resultados similares reportados por Xie y colaboradores [55], para nanocompuestos de $\text{Co}_3\text{O}_4@m\text{SiO}_2$ empleado como catalizador para la síntesis de Fischer-Tropsch.

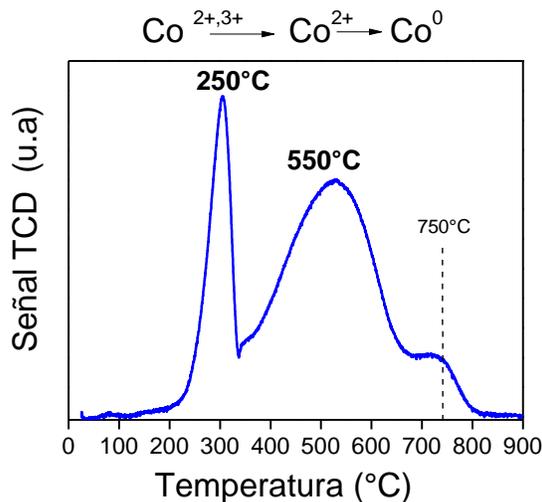


Figura 11. Perfil TPR-H₂ para Co-ox

4.1.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

Al realizar el análisis XPS para el precursor monometálico (Co-Ox) los espectros de Si 2p_{3/2} y O1s indican una energía de ligadura de 103.4 eV para Si y 532.8 eV para O, correspondiente a las especies de Si⁴⁺ y O²⁻ en superficie asociadas al *shell* mesoporoso de SiO₂. Respecto al cobalto, el espectro de Co 2p en la Figura 12 muestra el doblete atribuido a Co2p_{3/2} y Co2p_{1/2} como resultado del acoplamiento spin-órbita, además de sus respectivos satélites *shake up*. Las señales spin-órbita pueden ser ajustadas a dos componentes.

La deconvolución del espectro mostró dos máximos en 780.0 eV y 795.7 eV correspondiente a los orbitales Co2p_{3/2} y Co2p_{1/2} respectivamente. Estos valores de las energías de ligadura son característicos de Co²⁺ y Co³⁺ en Co₃O₄ [54, 88]. Las señales correspondientes a los satélites *shake up* asociadas a las señales spin-órbita 2p_{3/2} y 2p_{1/2} son también observados en 787.2 y 802.5 eV.

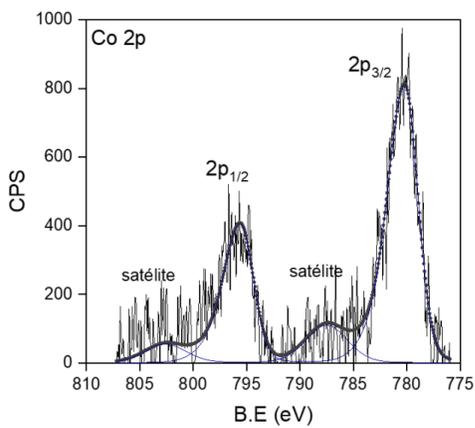


Figura 12. Espectro XPS del precursor monometalico Co-ox en la región de energía de ligadura correspondiente a Co2p



4.2 Caracterización de los precursores bimetálicos $xM^{+y} Co_3O_4@SiO_2$ (M=Ru, Rh o Pd)

Considerando que uno de los objetivos de esta tesis es lograr la incorporación de un metal noble (Ru, Rh o Pd) como promotor al cobalto en el *core* de la estructura CS, se eligió la metodología de inmovilización de precursor del metal noble por el proceso de adsorción iónica, utilizando las propiedades ácido-base en la superficie de los óxidos metálicos. En acuerdo con Brunelle [89] es posible generar la adsorción de contraiones en superficies de óxidos metálicos como consecuencia de la atracción electrostática que se genera entre la superficie polarizada de los óxidos frente al pH y el contraión de interés, como es esquematizado en la Figura 13.

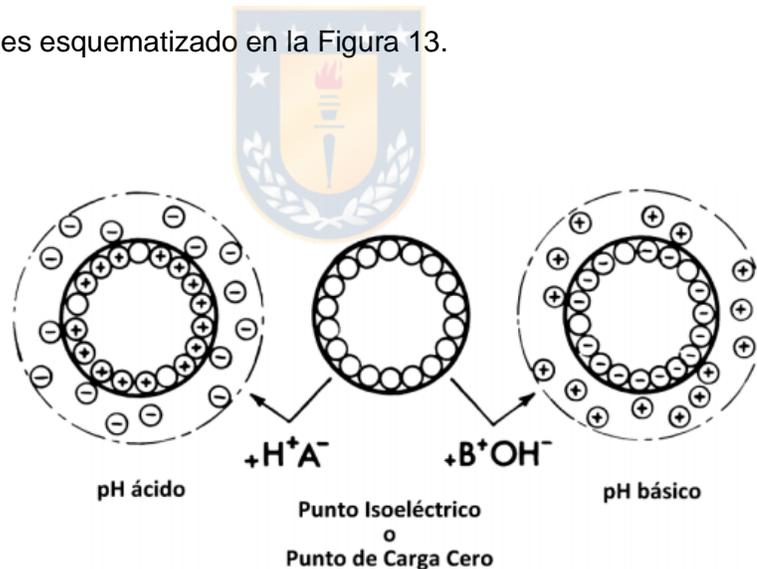


Figura 13. Representación esquemática de la polarización superficial de una partícula de óxido en función del pH de la solución [89]

En este sentido, se midió el potencial Z para determinar el pH en el cual la superficie de las nanopartículas de Co_3O_4 es neutra.

4.2.1 Potencial Z

El análisis de potencial Z para las Nps de Co_3O_4 mostró un punto de carga cero a un pH de 7.8 (Anexo 2). Debido a este resultado para conseguir la mayor interacción electrostática entre el precursor catiónico del metal noble y las Nps de Co_3O_4 cargadas negativamente se utilizó un pH de 10. Posteriormente se siguió con la secuencia de síntesis de recubrimiento con el Shell de SiO_2 y los procesos de secado y calcinación dando lugar a los precursores bimetálicos que se describen a continuación.

4.2.2 Espectrometría de emisión por plasma de acoplamiento inductivo

El análisis químico elemental de todos los materiales fue realizado por ICP y el porcentaje de Co y del metal noble son reportados en la Tabla 3. La similitud del porcentaje atómico experimental y nominal de las especies de interés, indica que no hay pérdida de metal durante la síntesis y confirma la composición química de los precursores *core@shell* mono y bimetálicos.

4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

Para obtener las estructuras *core@shell* propuestas, el siguiente desafío fue la incorporación del metal noble Ru, Rh o Pd como promotor en el *core* de cobalto y posterior recubrimiento con el shell de SiO_2 . En la Figura 14, se muestran las micrografías TEM de las tres series de precursores obtenidos hasta el proceso de calcinación, la serie xPdCo-ox (Figura 14.a-c), xRhCo-ox (Figura 14.d-f) y xRuCo-ox (Figura 14.g-i) donde x: 0.5, 1.0 y 3.0% en masa del metal noble con respecto al *core* de cobalto.

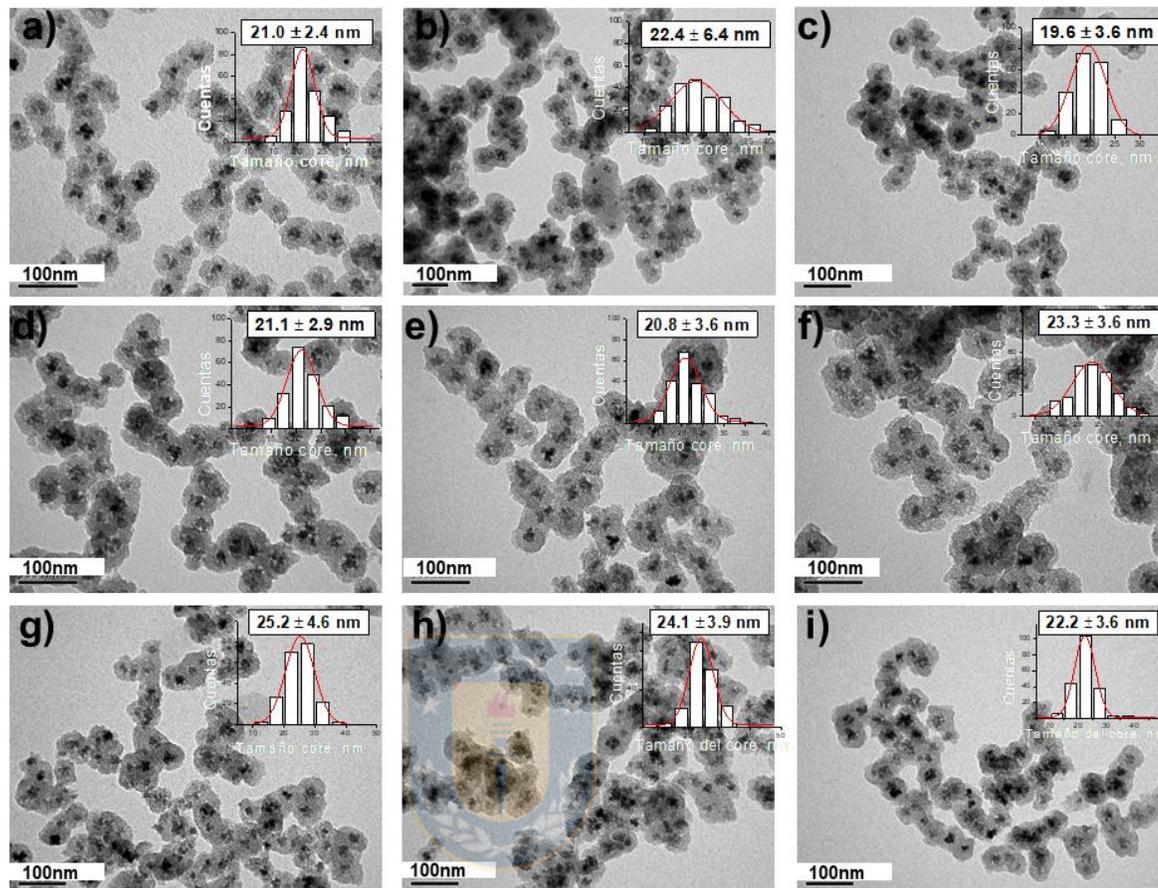


Figura 14. TEM precursores CS bimetalicos (a) 0.5PdCo-ox; (b) 1.0PdCo-ox; (c) 3.0PdCo-ox; (d) 0.5RhCo-ox; (e) 1.0RhCo-ox; (f) 3.0RhCo-ox; (g) 0.5RuCo-ox; (h) 1.0RuCo-ox y (i) 3.0RuCo-ox, (inset) la distribución de tamaño del core medido a 200 particulas.

Se observa la efectiva formación de estructuras tipo *core@shell* bien definidas y uniformes en morfología, para todas las muestras calcinadas sin diferencias significativas en el tamaño del *core* como en el *shell* cuando el metal noble (Ru, Rh o Pd) es adicionado. La distribución del tamaño de partícula del *core* y el grosor del *shell* se midieron contando más de 200 estructuras y los resultados se muestran al interior de cada micrografía de la Figura 14 y en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química (ICP), área superficial específica (S_{BET}), tamaño de poro (d_{pore}), tamaño de partícula (*core*), grosor de *shell* (d_{TEM}) y consumo de hidrogeno (TPR-H₂) para los precursores *core@shell* sintetizados.

Precursor	ICP		S_{BET} (m^2g^{-1})	d_{pore} (nm)	d_{TEM} (nm)		TPR-H ₂ ^{***} ($mmolg^{-1}$)
	% Co*	%M**			DFT	<i>core</i>	
Co-ox	20(20)	---	760	2.7	20	16	3.5
0.5PdCo-ox	20 (20)	0.5 (0.5)	715	2.8	21	16	4.1
1.0PdCo-ox	21 (20)	0.8 (1.0)	768	2.7	22	20	4.6
3.0PdCo-ox	21 (20)	2.5 (3.0)	764	2.9	20	16	4.2
0.5RhCo-ox	19 (20)	0.4 (0.5)	789	2.9	21	17	4.4
1.0RhCo-ox	21 (20)	1.6 (1.0)	763	2.9	21	16	4.3
3.0RhCo-ox	21 (20)	2.5 (3.0)	743	2.9	23	18	4.0
0.5RuCo-ox	21(20)	0.4 (0.5)	881	2.8	25	18	3.7
1.0RuCo-ox	21 (20)	1.5 (1.0)	837	2.7	24	17	4.1
3.0RuCo-ox	20 (20)	2.6(3.0)	767	2.8	22	17	5.1

*: valores nominales entre paréntesis

** : valor nominal de metal noble respecto al *core* de cobalto: Ru, Rh o Pd

***: TPR-H₂ (cal)

4.2.4 Propiedades texturales: área superficial y distribución de tamaño de poro

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los precursores bimetálicos son mostradas en la Figura 15. La incorporación de los diferentes metales nobles al *core* de cobalto no modifica significativamente las propiedades texturales obtenidas para las estructuras CS bimetálicas (ver Tabla 3).

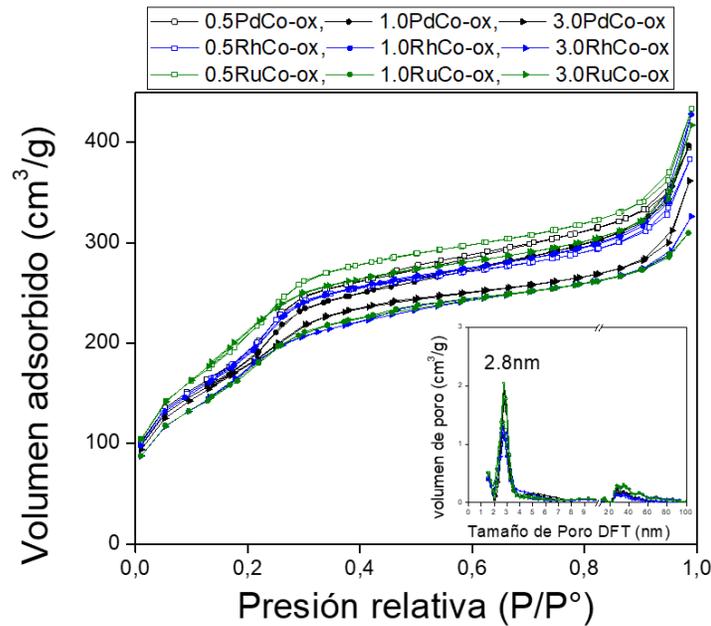


Figura 15. Isothermas de adsorción-desorción precursores bimetalicos; (Interior) distribución de tamaño de poro determinado por el método DFT

Se puede observar en todas las series de materiales una isoterma tipo IV. a (clasificación IUPAC [84]), con un estrecho ciclo de histéresis tipo H1, indicando que durante el procedimiento de calcinación se consiguió la formación de una capa de SiO₂ mesoporosa. El gran aumento en la adsorción de N₂ a un valor P/P° < 0.3 que se observa en todas las isothermas se puede atribuir a la formación de la monocapa en las paredes mesoporosas [90]. Así mismo, el comportamiento de la isoterma a valores de P/P° > 0.3 es característico de la condensación capilar dentro de mesoporos uniformes y puede considerarse como una característica típica de sílicas mesoestructuradas [85-87]. Las gráficas de distribución del tamaño de poro (Figura 15 interior) calculadas por el modelo DFT muestran un máximo alrededor de 2.8 nm, lo que demuestra que el diámetro individual de los mesoporos prevalece en los materiales de sílice sintetizados y permite

asumir que todos los precursores tienen un *shell* de SiO₂ con porosidad ordenada y uniforme.

Cabe destacar que los valores de porosidad y área superficial de los materiales calcinados resultan muy convenientes para una aplicación catalítica, esto es, una adecuada área superficial y disponibilidad de tamaño de poro para que los reactivos puedan entrar en contacto con los sitios activos en el *core* y a su vez los productos puedan difundir a través de los canales mesoporosos fuera del *core @shell*.

4.2.5 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción para los precursores bimetálicos obtenidos hasta el proceso de calcinación se muestran en la Figura 16, para una mejor visualización de las fases cristalinas en la parte inferior y superior se agregaron con líneas verticales los patrones de difracción ICSD de Co₃O₄ (98-017-3831), PdO (98-002-9281), Rh₂O₃ (98-000-9206) y RuO₂(98-001-5071). Se observa que todos los materiales muestran un patrón de difracción con señales en 2θ : 18.9°, 31.2°, 36.8°, 44.8°, 55.6°, 59.3° y 65.2° correspondientes a los planos de difracción (111), (002), (113), (004), (224), (115) y (044) de Co₃O₄ cúbico (ICSD 98-017-3831), indicando que la incorporación de un metal noble no modifica la estructura cristalina del *core* de óxido de cobalto.

Sólo para el precursor promovido con Pd (Figura 16.a) puede detectarse una pequeña señal en 33.9° correspondiente al plano (011) de PdO (ICSD 98-002-9281) aumentando en intensidad con la carga de Pd sin modificar el difractograma de Co₃O₄. La ausencia de señales de difracción para las fases oxidadas de los otros metales nobles (Rh₂O₃ y RuO₂) puede atribuirse al pequeño tamaño de cristal (< 5 nm) relacionado con el bajo

contenido metálico: 0.5, 1.0 y 3.0% en masa con respecto al *core* de cobalto que representa un 0.1, 0.2 y 0.6% en masa respecto a la masa total de material.

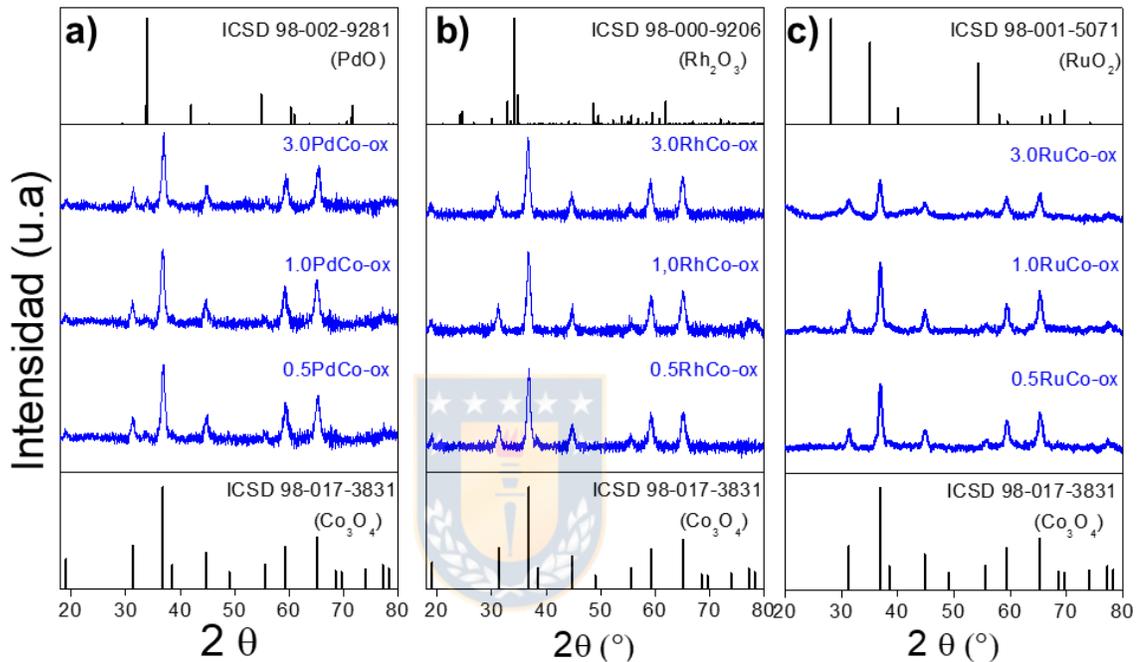


Figura 16. Patrones de difracción para las series: (a) xPdCo-ox, (b)RhCo-ox, (c) xRuCo-ox. Se incluyen los patrones de referencia.

4.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR H₂-Cal)

La reducibilidad de los precursores bimetalicos y el efecto de la incorporación de Ru, Rh o Pd en el perfil de reducción térmica programada se muestran en la Figura 17. Se puede observar en todas las curvas de los precursores bimetalicos el efecto promotor del metal noble en la reducibilidad del Co por el desplazamiento de las señales de reducción del Co₃O₄ hacia una menor temperatura en comparación con el comportamiento del precursor monometálico (Figura 11). De acuerdo con la literatura, el Co₃O₄ sigue un mecanismo de reducción de nucleación, esto es, el crecimiento preferencial de las fases

de CoO y Co sobre Co_3O_4 en el curso del proceso de reducción [91-93]. Por otro lado, también se puede observar en la Figura 17 un aumento en el consumo de H_2 para los precursores bimetalicos. El consumo total de hidrógeno estimado con una precisión de 94% por deconvolución de las curvas de reducción se muestra en la Tabla 1. El aumento en el consumo de hidrógeno en los precursores bimetalicos se atribuye tanto a la reducción del metal noble como a un aumento en la reducibilidad del cobalto debido al efecto denominado *spill-over* [94]. Este proceso hace referencia a la migración de átomos de H desde una especie metálica hacia un soporte u óxido. Cuando el metal noble es incorporado se puede generar un aumento directo en el número de sitios de nucleación o proporcionar una mayor concentración de hidrógeno activo, eficiente en la nucleación y posterior reducción del óxido de cobalto [94].

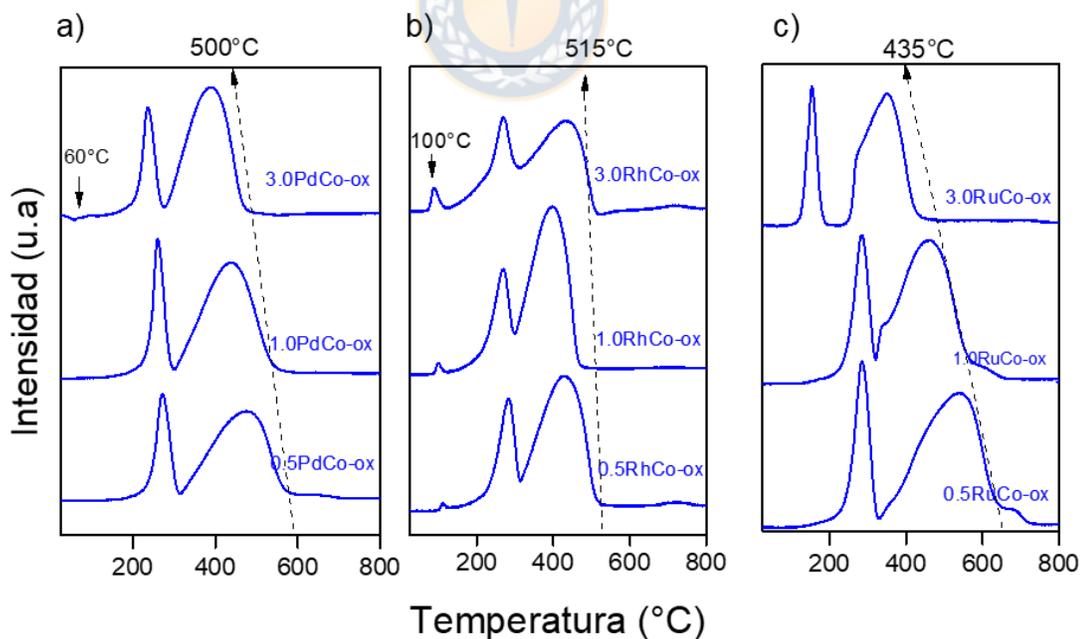


Figura 17. Perfiles de reducción térmica programada para las series: (a)PdCo-ox,(b) xRhCo-ox, (c) xRuCo-ox.

Para la serie xPdCo el efecto de adición de Pd en la reducción del óxido de cobalto se ve claramente en la Figura 17.a por el desplazamiento de los dos picos de reducción de cobalto hacia una temperatura más baja. Este comportamiento indica que el efecto promotor del Pd en la reducción de las especies de óxido de cobalto aumenta linealmente con el contenido de Pd. Por otro lado, el estado de oxidación de la especie de Pd producida por calcinación corresponde a Pd²⁺ como se detecta mediante la caracterización de XPS (ver Anexo 3.a). Por lo tanto, se sugiere que los procesos de reducción en la Figura 17.a proceden de la reducción de PdO a Pd⁰, que luego promueve la activación y disociación del hidrógeno, mejorando la reducibilidad de las especies de cobalto [95]. La descomposición esperada de la fase de hidruro de Pd como señal negativa a 60 °C [96] sólo se observa para el mayor contenido de Pd (3% en masa con respecto al *core*) (Figura 17.a). Por lo tanto, la ausencia de detección de esta señal en los contenidos de Pd más bajo (0.5 y 1.0 PdCo-ox) puede atribuirse al bajo contenido de Pd (0.1 y 0.2 en masa respecto a la masa total de material).

Respecto a la serie xRhCo (Figura 17.b) se observa el mismo efecto promotor del Rh en la reducción de las especies de óxido de cobalto. Adicionalmente se observa una señal de reducción alrededor de 100 °C atribuido a la reducción de Rh₂O₃ a Rh, en acuerdo con los reportado para Rh₂O₃/SiO₂ [97, 98] y con el estado de oxidación determinado por XPS que presenta la señal 3d_{5/2} en 307.8 eV correspondiente a Rh⁺³ en Rh₂O₃ [88]. (ver Anexo 3.b)

Finalmente, en la serie xRuCo (Figura 17.c) se observa la aparición de un hombro en la señal de reducción del óxido de cobalto entre 250 °C y 300 °C para 1.0RuCo-ox y 3.0RuCo-ox, que de acuerdo con la literatura corresponde a la reducción de RuO₂ a Ru

metálico [98, 99], confirmado por XPS con la señal $3d_{5/2}$ en 283.2 eV correspondiente a Ru^{4+} en RuO_2 [88]. (ver Anexo 3.c).

Estos resultados indican que es posible obtener presencia de cobalto metálico en los sistemas promovidos con un metal noble (Ru, Rh o Pd) a una menor temperatura de reducción. Por lo tanto, considerando que Co^0 es la fase activa en la hidrogenación de nitroarenos [53, 54, 100], se planteó utilizar la actividad catalítica como parámetro discriminador para determinar la temperatura de reducción óptima para cada serie de catalizadores en la reacción de hidrogenación de la molécula test propuesta en esta tesis 4-(nitrofenil)-morfolina (NFM).



4.3 Efecto de la temperatura de reducción en la hidrogenación de NFM para los catalizadores mono y bimetálicos.

En la Figura 18 se muestra la reacción de hidrogenación de NFM hacia la correspondiente anilina (MAn) siguiendo la ruta directa en el mecanismo de reacción propuesto por Haber (1898) [15], y en la Figura 19 el efecto de la temperatura de reducción en la conversión total de la NFM para el catalizador monometálico (Co-red). En las Figuras 20-22 se muestra la dependencia de la actividad catalítica con la temperatura de reducción para las series xPdCo, xRhCo y xRuCo respectivamente.

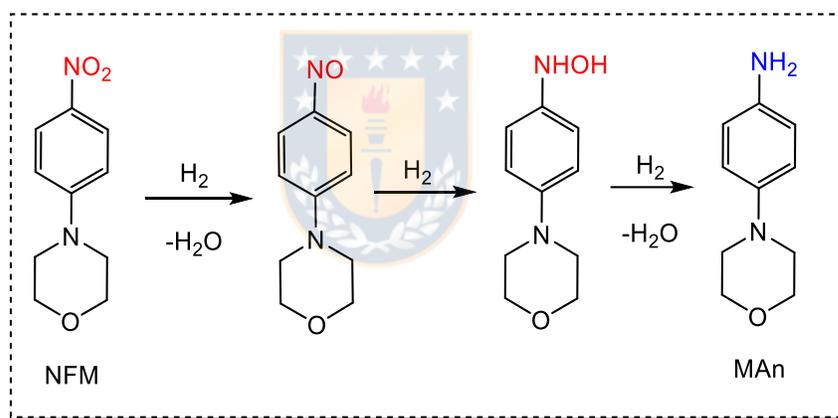


Figura 18. Reacción de hidrogenación NFM a MAn.

Para una mejor visualización del efecto de la temperatura de reducción, para cada catalizador se incluye la curva del respectivo precursor no reducido xMCo-ox (m: Ru, Rh o Pd), que se asume como el blanco de reacción. Adicionalmente en el Anexo 4 se muestran los resultados de los experimentos control correspondiente al blanco térmico (reacción sin catalizador) y para descartar transferencia de hidrógeno por parte del solvente, la reacción sin H₂ (g). La variación en la concentración de los reactivos y

productos se determina a partir de curvas de calibración con los patrones de los compuestos medidos en un GC-FID. La conversión total y selectividad se obtiene a partir de las ecuaciones (2) y (3) descritas en el capítulo 3.3 y detalladas en el Anexo 5.

Los resultados obtenidos en la Figura 19 muestran que el catalizador monometálico sin promover (Co-red) presenta una clara dependencia de la conversión total con la temperatura de reducción, y solamente para una temperatura de reducción mayor a 400 °C se consigue una conversión completa de la 4-NFM.

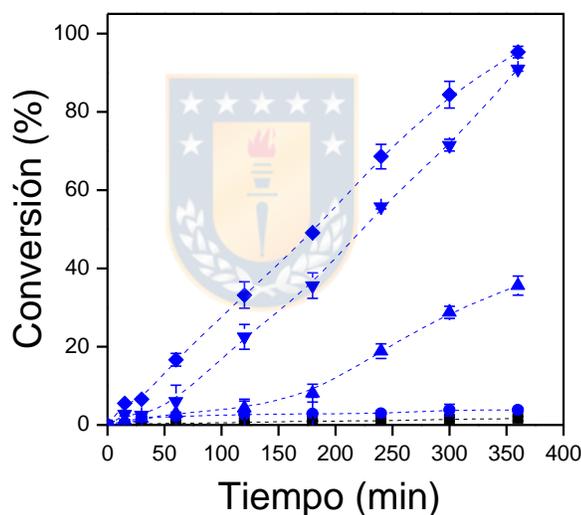


Figura 19. Efecto de la temperatura de reducción en la actividad catalítica en función del tiempo para la reacción de hidrogenación de NFM a MAn en Co-red. 300(●), 400(▲),500(▼), 600 (◆). Se incluye el no reducido (■).

Estos resultados sugieren que un grado de reducibilidad mayor a 48% (cuantificado para Co-red 300 °C en la Tabla 5) es requerido para que el catalizador CS monometálico sea activo en las condiciones de operación utilizadas. Adicionalmente, respecto a la superficie del *core* de cobalto, resultados previos [101] indican que la baja cantidad de

Co⁰ en superficie (43%) y presencia mayoritaria de especies de Co^{+x} en superficie del catalizador Co-red 400 °C es responsable de la menor conversión de NFM y el tiempo de inducción que presenta los catalizadores reducidos a temperaturas <500 °C. Estos resultados están en acuerdo con lo reportado por Corma [53], quienes por absorción IR *in-situ* y microscopía electrónica demostraron que es Co⁰ y no la especie CoO_x la especie activa para la adsorción de los oxígenos del grupo nitro en el nitrocompuesto, y que la presencia de parches de óxido de cobalto en superficie disminuye la actividad en la reacción de hidrogenación selectiva de nitroestireno.

Por otro lado, para evaluar el efecto de la configuración *core@shell* en el catalizador monometálico (Co-red), se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de NFM en las mismas condiciones de reacción utilizando un catalizador impregnado de Co/SiO₂ con igual carga nominal de cobalto y reducido a 300 °C, 400 °C, 500 °C y 600 °C (Anexo 6). Se encontró que a la mayor temperatura de reducción (600 °C) el catalizador Co/SiO₂ muestra una conversión de 32% de NFM. Este resultado es mucho menor al encontrado para el catalizador Co-red 600 con una conversión de 95% de NFM, mostrando el efecto beneficioso de la estructura tipo *core@shell*. Por lo tanto, se puede concluir que el control y la uniformidad en el tamaño de las partículas de cobalto en la configuración *core@shell* presentan importantes ventajas en el comportamiento catalítico para la reacción de hidrogenación de NMF en un rango entre 300 °C-600 °C y 20 bar de H₂.

Para la serie de xPdCo (Figura 20), respecto a las nanoestructuras sin reducir (curvas negras) el comportamiento del catalizador bimetálico 3.0PdCo-ox muestra la capacidad hidrogenante de Pd, con un 25% de conversión hacia la MAn Figura 20. c. Este resultado es atribuido a la generación de Pd metálico activo a partir de la reducción *in-situ* del PdO

bajo las condiciones de reacción utilizadas (100 °C y 20 bar de H₂) [102, 103]. Posteriormente para los materiales reducidos se observa una relación directa entre la temperatura de reducción y la carga de Pd incorporado en la estructura CS con la conversión de la NFM. Al incorporar una baja cantidad de Pd Figura 20.a, 0.5PdCo-red muestra un 31% de conversión para la menor temperatura de reducción (0.5PdCo-red300 °C), la que aumenta con la temperatura de reducción hasta 100% para los sistemas con 1.0 y 3.0 % de Pd incorporado (Figura 20. b-c).

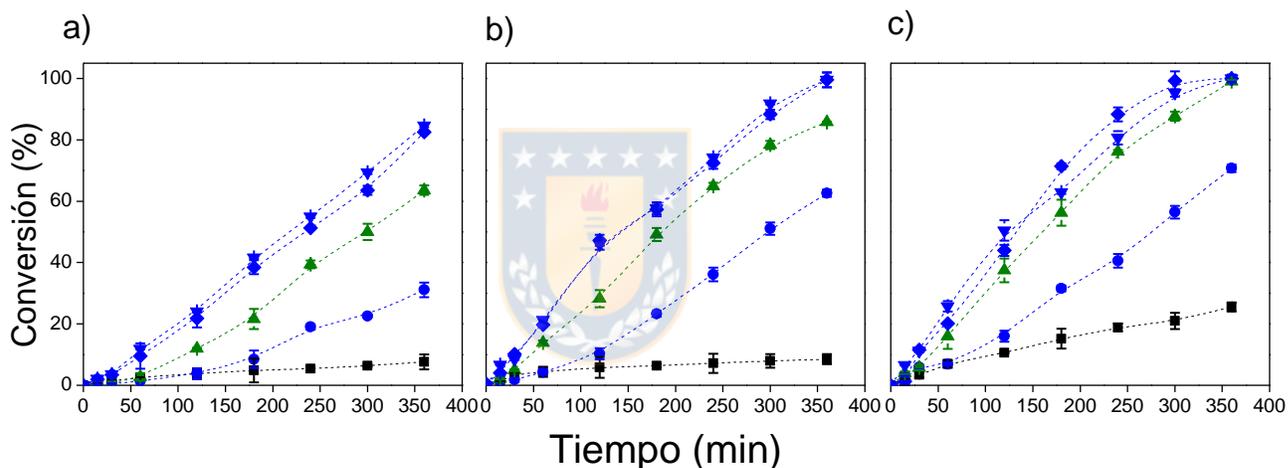


Figura 20. Efecto de la temperatura de reducción en la conversión de NFM para: (a)0.5PdCo-red, (b)1.0PdCo-red, (c)3.0PdCo-red. Sin reducir(■), 300 °C(●),400 °C(▲), 500 °C(▼), 600 °C(◆).

El aumento en la actividad catalítica en los sistemas bimetalícos reducidos en comparación al desempeño de Co en el CS monometalíco (Co-red 300 °C Figura 19) y Pd en el CS bimetalíco sin reducir (3.0PdCo-ox Figura 20.c) demuestran una sinergia entre Co y Pd. A partir de los resultados de caracterización y actividad catalítica para la serie xPdCo se elige 400 °C como temperatura óptima de reducción ya que permite observar el efecto de la carga del metal noble y obtener un 100% de conversión a una

baja temperatura de reducción para Co. Para correlacionar los datos de actividad catalítica con la estructura de los catalizadores, en la siguiente sección se discutirá la caracterización más detallada de los sistemas bimetalicos reducidos a la temperatura óptima.

Los resultados de actividad catalítica de la serie a la serie xRhCo se muestran en la Figura 21 (a-c). Para todas las reacciones se observa un aumento en la conversión de NFM con el incremento del contenido de Rh, sin embargo, la conversión no es mejorada al aumentar la temperatura de reducción en los sistemas con mayor cantidad de Rh incorporado (Figura 21 b-c), lo cual difiere de la serie xPdCo e indican una interacción diferente entre Co y Rh. El catalizador bimetalico con menor contenido de metal noble 0.5RhCo-red (Figura 21.a) logra conversión completa de NFM cuando es reducido a 500 °C a las 5 horas de reacción, sin embargo, reduciendo a la misma temperatura el catalizador 3.0RhCo-red (Figura 21.c) la actividad catalítica baja a 79% de conversión.

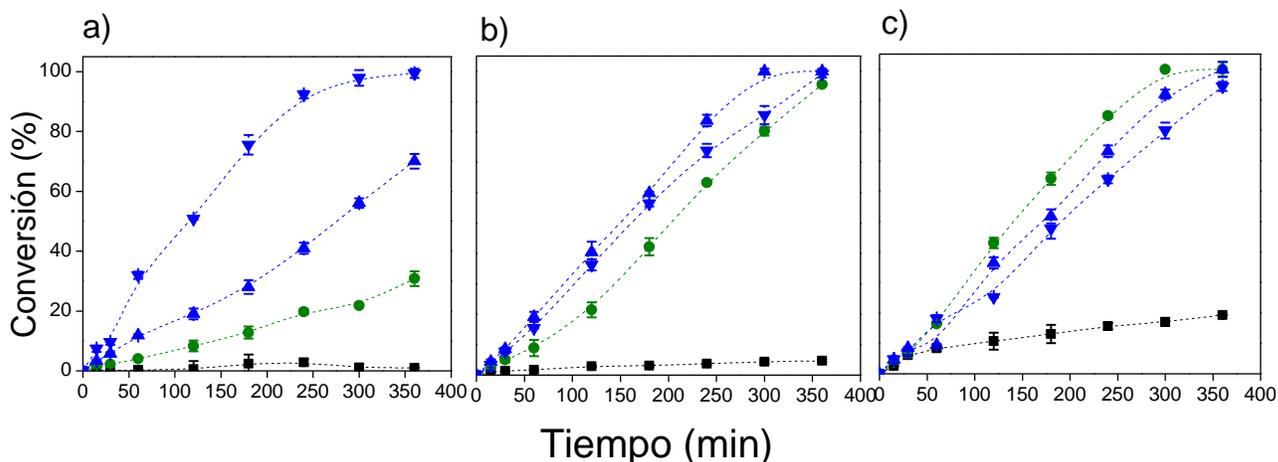


Figura 21. Efecto de la temperatura de reducción en la conversión de NFM para: (a) 0.5RhCo-red, (b) 1.0RhCo-red, (c) 3.0RhCo-red, Sin reducir (■), 300 °C (●), 400 °C (▲), 500 °C (▼).

La aparente desactivación del catalizador promovido con Rh al aumentar la temperatura de reducción observado en la Figura 21.c se podría atribuir a la formación de aleación entre Rh y Co. Esta hipótesis se comprueba por caracterización complementaria de DRX y XPS en la región 3d del Rh realizadas a la serie xRhCo-red 500 °C (Anexo 7). La señal principal de difracción para cobalto metálico (2θ : 44.2) se ve claramente distorsionada (Anexo 7.b) al incorporarse Rh, atribuido a una modificación de la estructura cristalina del cobalto por efecto del contenido de Rh. La modificación en el ambiente electrónico del Rh es responsable del desplazamiento en la señal de energía de ligadura de $3d_{5/2}$ 307.5 eV a 305.8 eV al aumentar el contenido del metal noble. Estos resultados están en línea con los estudios de formación de aleación entre estos dos metales reportados en la literatura [104, 105]. Por lo tanto, a partir de los resultados de caracterización y actividad catalítica para la serie Rh-Co se elige 300 °C como temperatura óptima de reducción ya que permite observar el efecto de la carga del metal noble en la hidrogenación de NFM y obtener un 100% de conversión utilizando la menor temperatura de reducción estudiada (300 °C).

Finalmente, los resultados de actividad catalítica para la serie xRuCo se muestran en la Figura 22 (a-c). Para esta serie, en la que también se detecta una influencia directa del contenido de Ru en la conversión de NMF, se presenta un efecto diferente respecto a las series xPdCo y xRhCo. En la Figura 22.a se observa que, para el menor contenido de Ru, 0.5RuCo-red y a la mayor temperatura de reducción, 600 °C se obtiene un 90% de conversión que disminuye hasta un 28% al aumentar el contenido de Ru a 3.0RuCo (Figura 22.c). Este resultado no esperado, que uno de los catalizadores bimetalicos presente una conversión de NFM aún más baja que el catalizador monometálico a las respectivas temperaturas de reducción indica un efecto inhibitorio del Ru en la actividad

catalítica. Desde el punto de vista del mecanismo, la hidrogenación de un nitroareno requiere de una retrodonación electrónica entre la fase activa y el grupo nitro, dicha retrodonación debe disminuir la energía del orbital anti enlazante del grupo nitro para que sea capaz de aceptar electrones y formar un nuevo enlace sigma N-H [17, 53, 106, 107]. Se propone que Ru, a diferencia de Co, Rh y Pd no alcanza el umbral necesario de retrodonación y por tanto no es activo en la hidrogenación de NFM. Esta hipótesis se sustenta con el comportamiento de las curvas de actividad para esta serie (Figura 22.a-c), en donde un importante tiempo de inducción para todos los materiales (excepto 0.5RuCo-red 600) es observado. Este resultado indica que, Ru no activo está bloqueando la superficie activa de Co disminuyendo la actividad de los *core@shell*. Este bloqueo se hace más significativo al aumentar la carga de Ru (Figura 22.c), lo cual se atribuye a la sinterización de una mayor cantidad de Ru en la superficie del *core* de Co (ver Anexo 8).

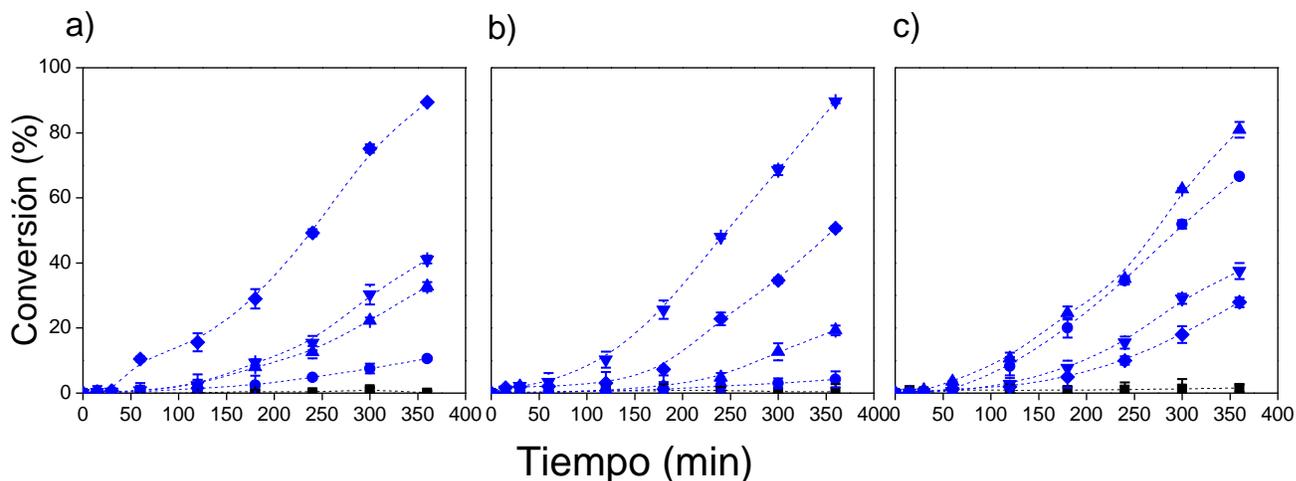


Figura 22. Efecto de la temperatura de reducción en la conversión de NFM para: (a)0.5RuCo-red, (b)1.0RuCo-red, (c)3.0RuCo-red. Sin reducir (■), 300 °C(●), 400 °C(▲), 500 °C(▼), 600°C(◆).

Por lo tanto, se decide no continuar estudiando la serie de catalizadores xRuCo. La caracterización más detallada (HR-TEM, XPS, TPR H₂-red y VSM), el estudio cinético y los ensayos de estabilidad operacional se realiza sólo con las series de xPdCo y xRhCo. Cabe destacar que todas las reacciones de hidrogenación catalítica de NFM realizadas mostraron una selectividad >99% hacia el producto de interés (MAn).



4.4 Caracterización y evaluación catalítica de los sistemas bimetálicos en condiciones optimizadas

4.4.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Se presentan los resultados del estudio morfológico y determinación de la composición por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Se midieron las dimensiones del *core* y del grosor del *shell* a más de 200 partículas (d_{TEM}) y las distancias interplanares en las micrografías con mayor resolución ($d_{\text{interplanar}}$) para los materiales reducidos en las condiciones optimizadas, los que se muestran en la Tabla 4. Al comparar el diámetro del *core* y el grosor del *shell* en el material reducido con respecto al precursor oxidado (Tabla 3 y 4), se puede observar en todos los casos una disminución en el tamaño del *core* sin cambios en el grosor del *shell* de sílice. La disminución en el tamaño del *core* se puede atribuir a la reducción de la especie oxidada de Co_3O_4 , debido al cambio en la dimensión de la celda unitaria de Co_3O_4 (volumen 135.42 \AA^3) a Co (10.91 \AA^3) comparada con los patrones ICSD de Co_3O_4 cúbico (98-017-3831) y Co cúbico (98-062-2435).

Tabla 4. Resultados HR-TEM.

Nanocatalizador	d_{TEM} (nm)		$d_{\text{interplanar}}$ (nm)	
	<i>core</i>	<i>shell</i>	Co	Metal noble
Co-red 400°C	18	17	0.205	--
0.5RhCo-red 300°C	20	18	0.211	0.221
1.0RhCo-red 300°C	19	16	0.201	0.220
3.0RhCo-red 300°C	14	17	0.204	0.224
0.5PdCo-red 400°C	19	16	0.205	0.223
1.0PdCo-red 400°C	15	20	0.206	0.222
3.0PdCo-red 400°C	14	16	0.204	0.223

Adicionalmente, para las series xPdCo-red 400 °C y xRhCo-red 300 °C en las Figuras 23 y 24 se muestran micrografías (izquierda), un análisis *line scan* obtenido con el modo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) y detector EDS (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) que permite combinar la alta resolución del microscopio de transmisión convencional con microanálisis (derecha) y una imagen HR-TEM ampliada (zoom inferior).

En la Figura 23.a-d (izquierda) las micrografías de xPdCo-red 400 °C muestran que se conserva una estructura bien definida tipo *core@shell*. Esto indica que los procesos térmicos de calcinación y reducción elegidos en esta tesis no afectan la nanoarquitectura de los catalizadores.

En la Figura 23.a-d (derecha) se muestra el *line scan* correspondiente al análisis STEM-EDS, donde la línea diametral indica la presencia de Co, Si y Pd. Para el catalizador sin promover Co-red 400 °C (Figura 23.a), la distribución entre Co y Si indican el efectivo recubrimiento de las NPs de cobalto con la sílice y formación de estructura tipo *core@shell*. Para los catalizadores promovidos con Pd Figura 23.b-d (derecha), la distribución de Co y Pd en los catalizadores evidencian la formación de una distribución homogénea de Pd en la superficie del *core* de cobalto [65, 108], sin rastro de Co o Pd segregado en el *shell* de sílice.

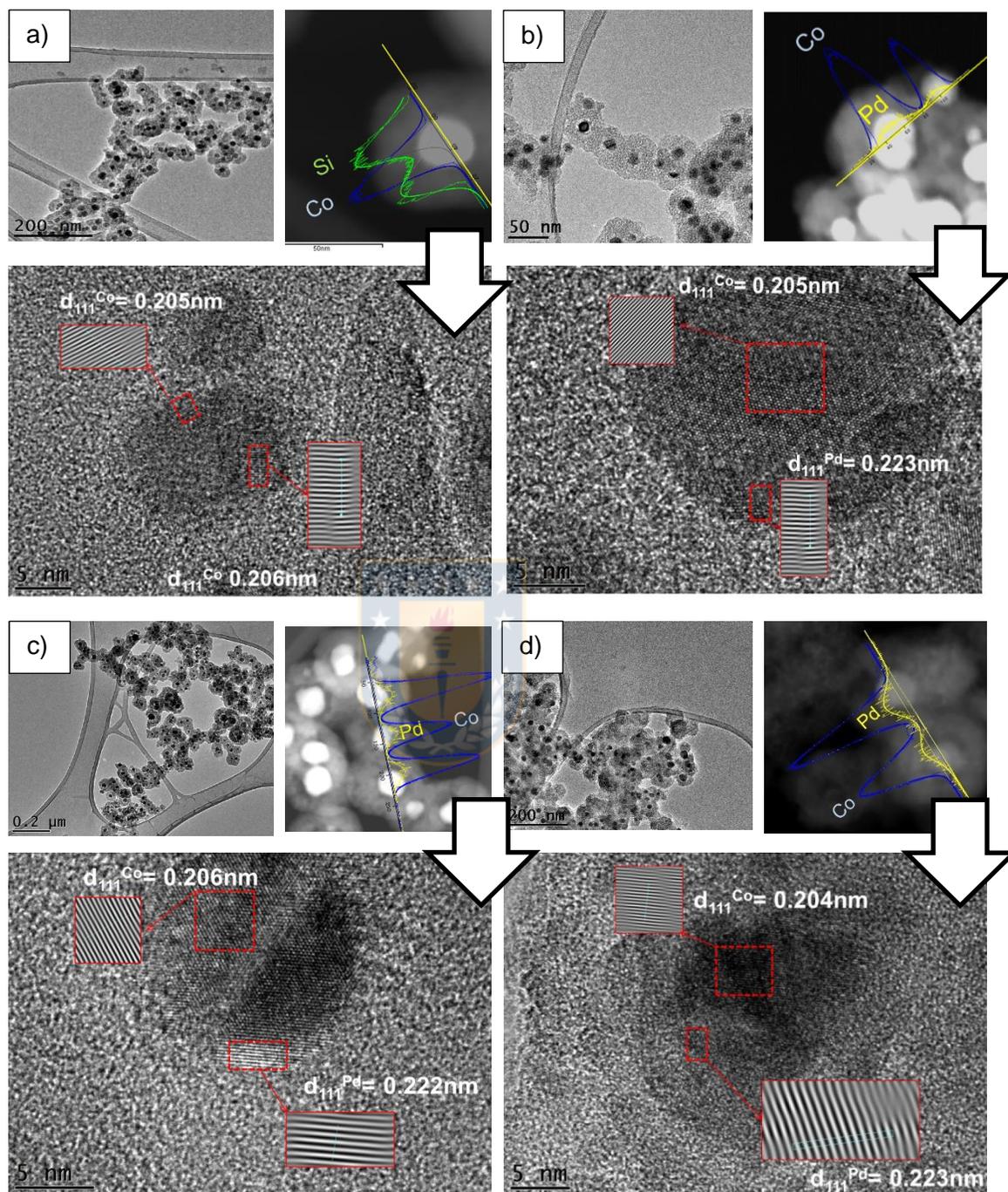


Figura 23. Resultados HR-TEM (a) Co-red 400°C (izquierda), Co-red 400°C line-scan(derecha) y zoom HR-TEM (abajo); (b) 0.5Pd Co-red 400°C (izquierda), 0.5Pd Co-red 400°C line-scan (derecha) y HR-TEM zoom (abajo); (c) 1.0Pd Co-red 400°C (izquierda), 1.0Pd Co-red 400°C line-scan (derecha) y zoom HR-TEM (abajo); (d) 3.0Pd Co-red 400°C (izquierda), 3.0Pd Co-red 400°C line-scan (derecha) y zoom HR-TEM (abajo).

En relación con las micrografías de alta resolución ampliadas Figura 23.a-d (zoom inferior) los resultados del tratamiento de las imágenes dan lugar a importantes evidencias. El procesamiento de las micrografías en *Gatan Microscopy Suite Software* permite medir distancias interplanares de las estructuras cristalinas a través de la simplificación de la imagen por la aplicación de una transformada de Fourier. Esta función matemática permite la descomposición de señales periódicas en tiempo o espacio en componentes de frecuencias diferentes [109]. Así para una partícula en observación, es posible determinar la distancia entre los planos adyacentes y luego relacionar este valor con planos específicos de la estructura cristalina en cuestión por comparación con las cartas cristalográficas.

Se puede observar para el catalizador sin promover Co-red 400 °C en la Figura 23.a (zoom inferior) una distancia interplanar de 0.205 nm característica entre los planos (111) de cobalto metálico [53, 54]. Por otro lado, en Figura 23.b-d (zoom inferior) los catalizadores bimetálicos xPdCo-red400°C (x:0.5, 1.0 y 3.0) muestran una nueva distancia interplanar de 0.223 nm correspondiente a la distancia entre planos (111) de Pd⁰ [65, 110], que está en línea con los patrones ICSD de Co cúbico (98-062-2435) y Pd cúbico (98-006-4920). Por lo tanto, estos resultados sugieren que la interacción entre Pd y Co en el *core* podría ser forma de agregados heterogéneos. Esta propuesta será sustentada más adelante con los resultados de DRX y XPS.

Continuando con la serie xRhCo-red 300 °C, las micrografías generales y el *line scan* Figura 24.a-c (derecha e izquierda) muestran un comportamiento similar a la serie xPdCo, con estructuras bien definidas tipo *core @shell* después del proceso de reducción

y un tamaño de *core* menor al de sus precursores óxidos debido a la contracción de la celda cristalina de Co_3O_4 a Co y una distribución homogénea de Rh y Co en el *core*.

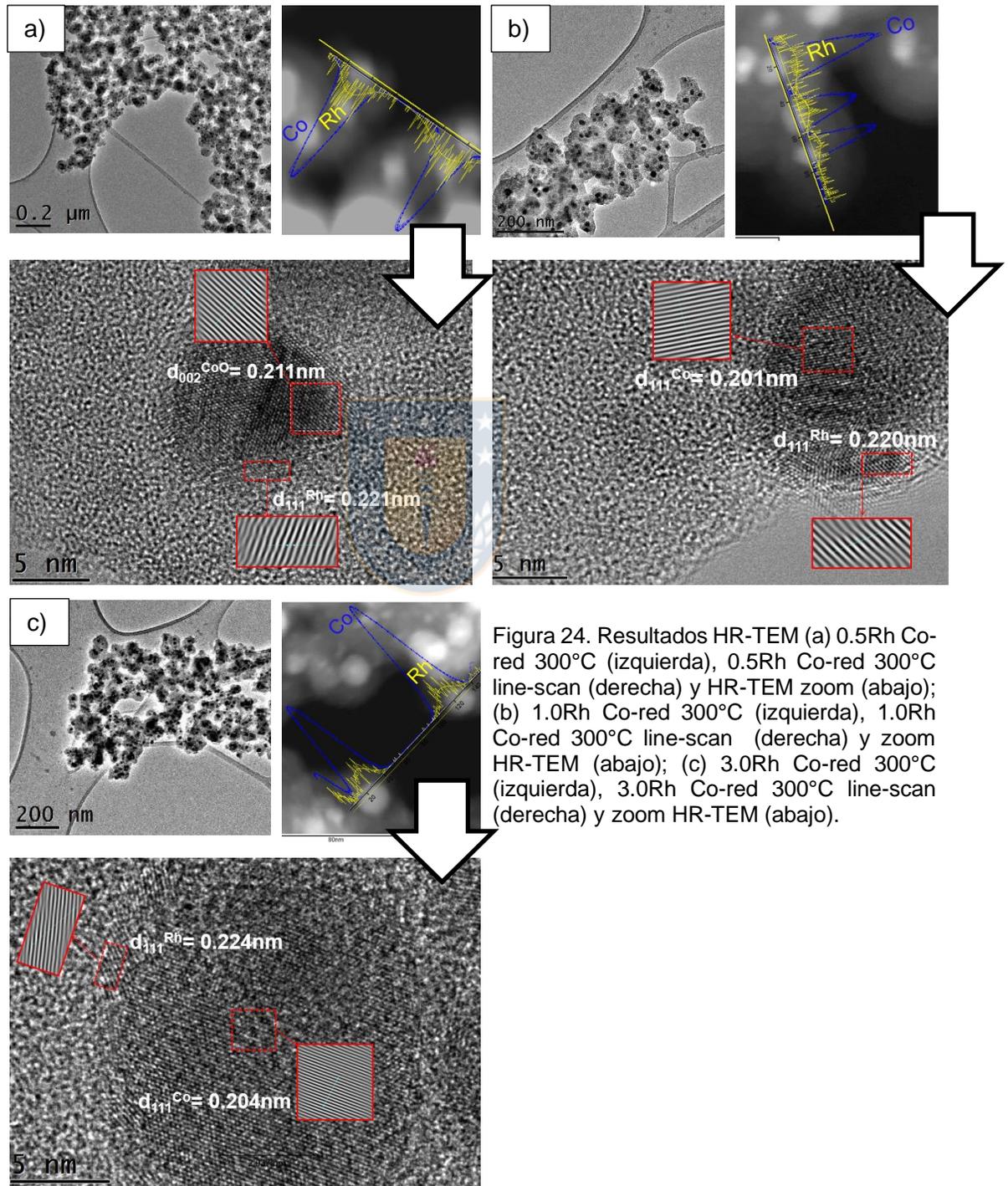


Figura 24. Resultados HR-TEM (a) 0.5Rh Co-red 300°C (izquierda), 0.5Rh Co-red 300°C line-scan (derecha) y HR-TEM zoom (abajo); (b) 1.0Rh Co-red 300°C (izquierda), 1.0Rh Co-red 300°C line-scan (derecha) y zoom HR-TEM (abajo); (c) 3.0Rh Co-red 300°C (izquierda), 3.0Rh Co-red 300°C line-scan (derecha) y zoom HR-TEM (abajo).

Las micrografías de alta resolución ampliadas Figura 24.b y c (zoom inferior) se obtienen distancias interplanares de 0.204 nm y 0.221 nm correspondientes a la distancia entre planos (111) de Co cúbico (98-062-2435) y (111) en Rh cúbico (98-004-1516) para los catalizadores con mayor contenido de Rh (1.0 y 3.0%). Este resultado indica formación de Co^0 a baja temperatura de reducción de 300 °C y se correlaciona con su actividad catalítica (sección 4.3)

Cabe resaltar que para la serie xRhCo-red no se obtuvieron distancias interplanares diferentes a las reportadas, indicando que la interacción entre Co y Rh a la temperatura de reducción de 300 °C Figura 24.b y c (zoom inferior) es en forma de agregados heterogéneos sin formación de aleación [104, 111]. Por otro lado, para el catalizador con menor contenido de Rh, 0.5RhCo-red 300 (Figura 24.a (zoom inferior) se obtiene una distancia interplanar de 0.211 nm correspondiente a la distancia entre planos (002) de CoO cúbico (patrón ICSD 98-024-5319), lo que indica reducción incompleta de Co_3O_4 debido a la baja cantidad de Rh y temperatura de reducción.

4.4.2 Difracción de rayos X

El análisis de DRX se realizó a las series xPdCo-red 400°C y xRhCo-red 300°C (x:0.5, 1.0 y 3.0) reducidos y pasivados. Se utilizó un rango de análisis de 2θ : 20-80°, un tiempo de paso de 1 segundo y la adición de un estándar de silicio para calibrar el patrón de difracción y determinar cambios en la señal principal de difracción para cobalto metálico (2θ : 44.2) atribuido a formación de aleación [63, 104, 110, 112, 113].

Los difractogramas de la serie xPdCo-red a 400°C se presentan en la Figura 25, y para una mejor interpretación del efecto de la incorporación del Pd en la estructura cristalina del Co, se incluye el patrón de difracción del catalizador sin promover (Co-red 400°C).

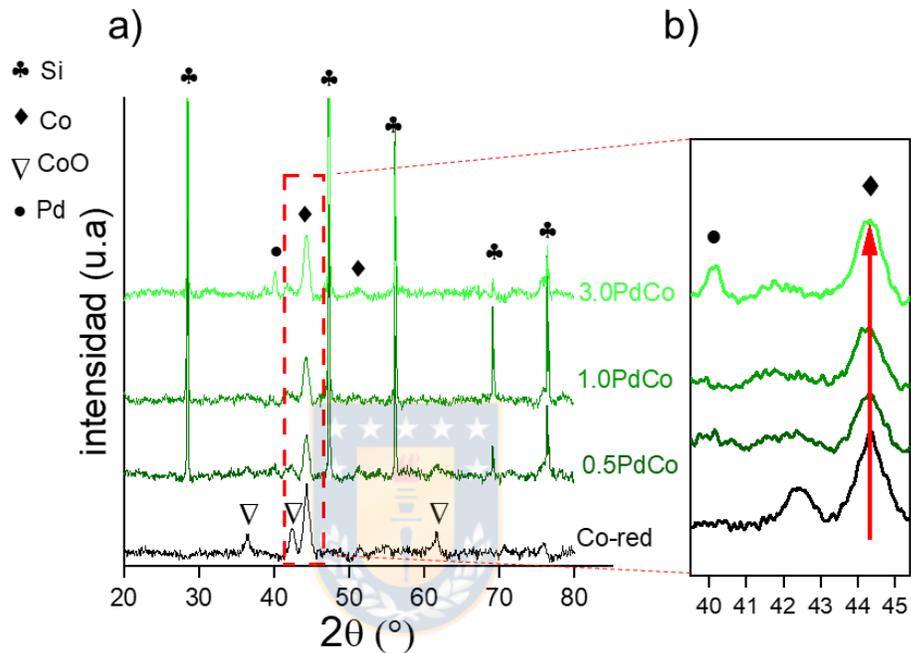


Figura 25. Patrones de DRX con estándar de Si para (a) xPdCo-red; x = 0, 0.5, 1.0, 3.0 reducidos hasta 400°C durante 5 h de tratamiento isotérmico y posteriormente pasivados, (b) zoom para señales principales de difracción de paladio y cobalto.

El efecto principal después del tratamiento de reducción a 400 °C es la desaparición de la fase cristalina de CoO y aparición de Co⁰ para Co-red y Pd⁰ para 3.0PdCo-red con un aumento sistemático de Co⁰ con el aumento del contenido de Pd. El aumento en el tamaño de Pd⁰, sin cambios en la señal de difracción de Co⁰ (Figura 25.b) con el contenido de paladio y la ausencia de picos de difracción atribuidos a una aleación de cobalto de Pd⁰ informada a 2θ: 42.2° y 49.1° [113], está en línea con los resultados de

HR-TEM y confirma que la interacción entre Pd⁰ y Co⁰ en el core@shell bimetalico reducido a 400 °C es en forma de agregados heterogéneos.

Respecto a la serie xRhCo, la Figura 26 muestra los difractogramas obtenidos para los catalizadores mono y bimetalicos reducidos a 300 °C.

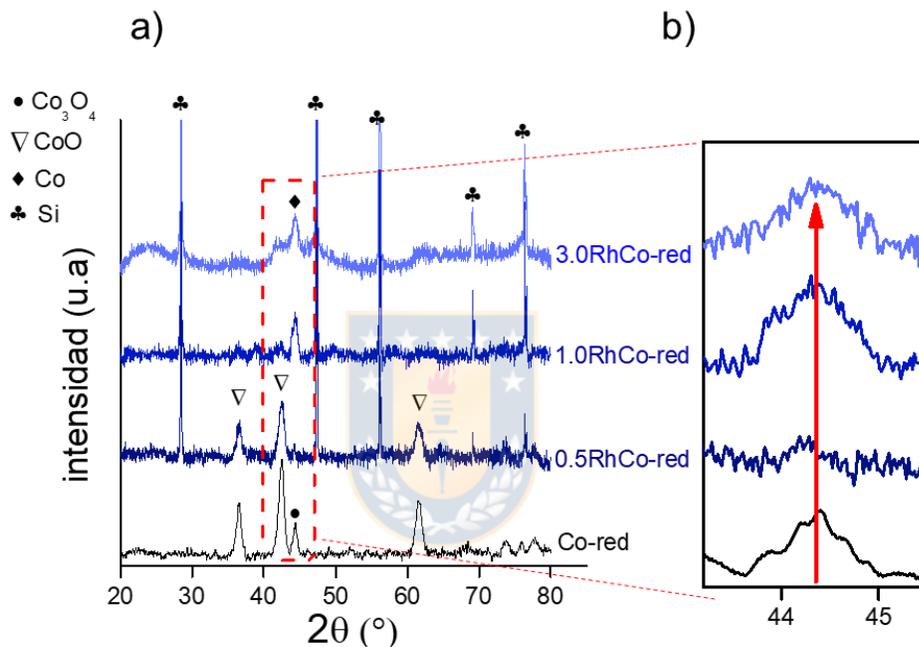


Figura 26. Patrones de DRX con estándar de Si para (a) xRhCo-red; x = 0, 0.5, 1.0, 3.0 catalizadores reducidos hasta 300°C durante 5 h de tratamiento isotérmico y posteriormente pasivados, (b) zoom para la señal principal de difracción de cobalto

Se puede observar la presencia de Co₃O₄ para el catalizador sin promover (Co-red 300 °C), y la posterior aparición de las fases CoO y Co⁰ al aumentar el contenido de Rh. Al analizar la señal principal de difracción para Co⁰ (2θ: 44.2), no se observan distorsiones en la señal de difracción (Figura 26.b) con la incorporación de Rh. Adicionalmente, la ausencia de señales de difracción atribuidas a la formación de aleación [111] confirma que, al utilizar una temperatura de reducción de 300 °C para la serie xRhCo se obtiene

una configuración de agregado heterogéneo entre los dos metales, en línea con los resultados de HR-TEM.

4.4.3 Reducción a temperatura programada (TPR H₂-red)

El efecto de la incorporación de Pd o Rh y la temperatura en la reducibilidad del cobalto para los catalizadores sin promover (Co-red 300 y 400), la serie xPdCo y xRhCo se presentan gráficamente en el Anexo 9.

La deconvolución y cuantificación del área de los picos de reducción permite el cálculo del consumo de H₂, al relacionar estos valores con el área obtenida en el TPR-H₂ (cal) (Tabla 3) de los precursores a través de la Ecuación (1), se estimó el grado de reducibilidad para los catalizadores en su temperatura de reducción óptima. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Consumo de hidrógeno y grado de reducibilidad de los materiales reducidos.

Nanocatalizador	TPR-H₂ (red), mmol g cat⁻¹	% reducibilidad,
Co-red 300°C	1.9	48
Co-red 400°C	0.74	79
0.5PdCo-red 400°C	0.54	93
1.0PdCo-red 400°C	0.14	99
3.0PdCo-red 400°C	0.05	99
0.5RhCo-red 300°C	0.42	88
1.0RhCo-red 300°C	0.52	90
3.0RhCo-red 300°C	0.11	97

El efecto sólo de la temperatura de reducción en el catalizador no promovido (Co-red) se muestra en el Anexo 9.a. Se observa que cuando el material ha sido previamente

reducido a 300 °C el perfil muestra dos señales a 85 °C y 210 °C y una señal de reducción amplia entre 400 °C y 800 °C. La asignación de las señales de reducción para estos análisis de TPR-H₂ (red) presenta un desafío, pues a diferencia del análisis de TPR-H₂ (cal) para las muestras calcinadas de las cuales se parte de la espinela Co₃O₄, al haber un proceso de reducción involucrado, el análisis de TPR-H₂ (red) se hace a una mezcla de especies de cobalto parcialmente reducidas. Sin embargo, se propone que la señal a 85 °C podría corresponder a la reducción de los óxidos de cobalto fácilmente reducibles, la señal a 210 °C a la reducción de Co₃O₄ a CoO y la última señal a la reducción de CoO restante en el bulk del *core* de cobalto. Además, se puede observar claramente un aumento en el proceso de reducción en los TPR-H₂ (red) de las estructuras para temperaturas de reducción >300 °C. Para el Co₃O₄ se ha reportado que al aumentar la temperatura de reducción aumenta la velocidad de formación de CoO y Co⁰. El cobalto metálico es capaz de disociar y activar el hidrógeno, de modo que la reducción es autocatalítica [91-93].

Para las estructuras promovidas con Pd o Rh (Anexo 9. b-c) se observa un comportamiento similar. A baja temperatura de reducción 0.5RhCo-red 300 y 0.5PdCo-red 400 se presentan varios procesos de reducción asociados a la mezcla de especies de óxido de cobalto y al aumentar la carga del metal noble se obtienen grados de reducibilidad mayor a 90%. Este efecto es atribuido a la presencia de hidrógeno *spill-over* generado tanto por el metal noble como por el cobalto metálico que facilita la reducción de las especies de óxido de cobalto a cobalto metálico, y aumenta significativamente el contenido de Co⁰. Estos resultados indican que tanto Pd como Rh presentan un efecto promotor estructural al Co al producir un aumento en la adsorción y

reacción de H₂ y generando una mayor cantidad de sitios activos de Co⁰, en línea con los resultados de DRX, XPS (ver a continuación) y actividad catalítica.

4.4.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X

Para obtener información de las características superficiales del *core* en las estructuras *core@shell* se realizaron espectros XPS a las series xPdCo-red 400°C y xRhCo-red 300°C (x:0.5, 1.0 y 3.0) reducidos y siguiendo las zonas de Pd 3d, Rh 3d y Co 2p.

La Figura 27 muestra los espectros de Co 2p para el catalizador monometálico Co-red 400°C y en los sistemas bimetálicos xPdCo-red 400°C y xRhCo-red 300°C. Así mismo la Figura 28 muestra los espectros en la región 3d de Pd y Rh. En la Tabla 6 se muestran las energías de ligadura (BE por sus siglas en inglés) del Co 2p, Rh 3d y Pd 3d y los valores porcentuales de las distintas especies de Co.

La deconvolución de los espectros de Co 2p se llevó a cabo asumiendo una relación de intensidad de Co 2p_{3/2} a Co2p_{1/2} de 1:0,5 y una separación entre señales que forman el doblete del Co de 14.9 eV [88]. Los espectros de Si 2p_{3/2} y O 1s mostraron en todos los casos energías de ligadura de 103.4 eV para Si y 532.8 eV para O, correspondiente a las especies de Si⁴⁺ y O²⁻ de superficie asociadas al *shell* de SiO₂.

Los espectros de Co 2p (Figura 27), muestran claramente cambios en las señales de Co 2p_{3/2} en comparación al precursor oxidado (Figura 12). El doblete Co 2p_{3/2} se puede deconvolucionar en dos componentes, indicativo de dos especies de cobalto en la superficie que mantiene en todos los casos una señal correspondiente a los satélites *shake up*. La aparición del nuevo doblete a una energía de ligadura de 778 - 792 ± 0.1 eV, inferior a la atribuida a Co^{2+,3+} (~781.0-795.7 eV) indica un proceso de reducción en

superficie a Co^0 . Afortunadamente, las diferencias en el BE de los picos de $\text{Co}^{2+,3+}$ y Co^0 permiten diferenciar las contribuciones superficiales de las especies de cobalto oxidado y reducido lo que se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados XPS, BE (eV) de Pd $3d_{5/2}$ y Co $2p_{3/2}$. Entre paréntesis, la relación porcentual de Co^0 y Co^{x+} en los catalizadores xPdCo-red a 400°C y xRhCo-red a 300°C .

	BE (eV)		
	*M ⁰	Co ⁰	Co ^{2+,3+}
Co-red 400°C	---	778.0 (43)	781.5 (57)
0.5PdCo-red	---	778.1 (47)	781.3 (53)
1.0PdCo-red		778.3 (57)	781.5 (43)
3.0PdCo-red	334.9 334.8	778.3 (62)	781.7 (38)
0.5RhCo-red	306.5	778.0 (35)	781.0 (65)
1.0RhCo-red	306.4	777.9 (51)	780.5 (49)
3.0RhCo-red	306.5	777.9 (80)	781.9 (20)

--- : no detectado, *: Metal noble Pd⁰ o Rh⁰

Cantidades importantes de $\text{Co}^{2+,3+}$ en superficie se encontraron en el catalizador monometálico sin promover Co-red400 y el bimetálico de menor contenido de Rh 0.5RhCo-red 300°C respectivamente. La disminución gradual de especies de óxido de cobalto en superficie con el contenido de Pd y Rh respalda el efecto beneficioso de los metales nobles en la reducción de cobalto llegando a un 80% de Co^0 en superficie para 3.0RhCo-red 300°C (Tabla 6 y Figura 27.g).

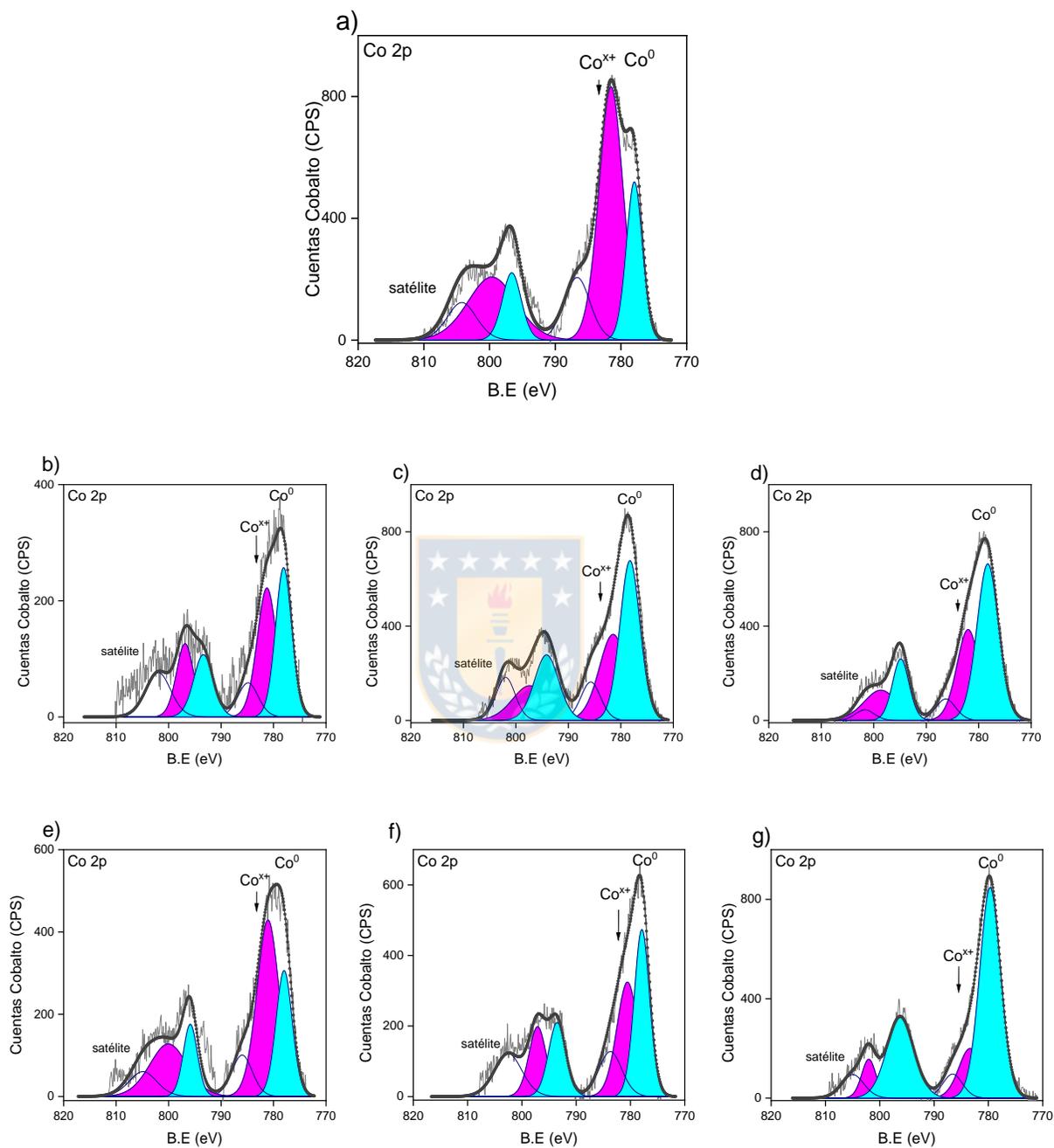


Figura 27. Espectros XPS Co 2p para (a) PdCo-red400°C, (b) 0.5PdCo-red 400°C, (c) 1.0PdCo-red400°C, (d) 3.0PdCo-red400°C, (e) 0.5RhCo-red300°C, (f) 1.0RhCo-red300°C, (g) 3.0RhCo-red300°C

En cuanto a Pd y Rh en la Figura 28, se observan los dobletes característicos a 334.8 eV para Pd $3d_{5/2}$ y 306.5 eV para Rh $3d_{5/2}$ [103, 104]. La ausencia de un desplazamiento en el BE de las señales de $\text{Co}^0 2p_{3/2}$, $\text{Pd}^0 3d_{5/2}$ y $\text{Rh}^0 3d_{5/2}$ en las Figuras 27 y 28 permite descartar la formación de aleación de Pd-Co o Rh-Co. En línea con los resultados de DRX, se puede concluir que el core en los catalizadores xPdCo-red 400°C y xRhCo-red 300°C con $x = 0.5, 1.0$ y 3.0 está constituido por una mezcla de $\text{Pd}^0\text{-Co}^0$ o $\text{Rh}^0\text{-Co}^0$ y especies de cobalto parcialmente reducido.

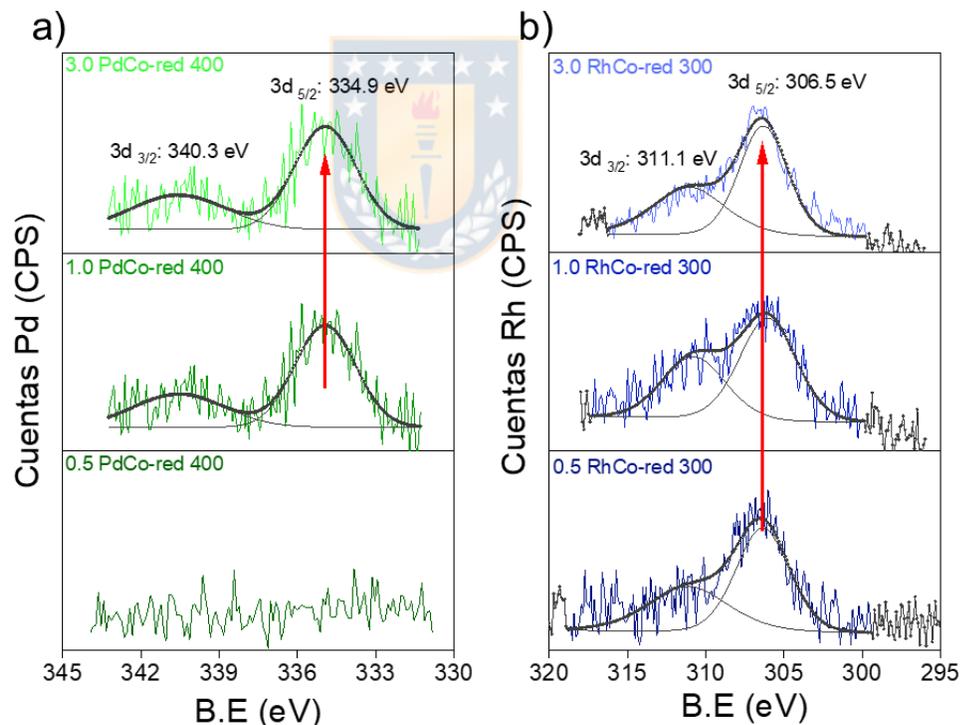


Figura 28. Espectros XPS para (a) Pd 3d xPdCo-red400°C, (b) Rh 3d xRhCo-red 300°C.

4.4.5 Magnetometría de muestra vibrante

El carácter magnético de los catalizadores debido a la presencia de Co^0 [52, 114-116], se puede utilizar para separar por fácil imantación el catalizador del lecho de la reacción, tal como se muestra en la Figura 29, destacándose como una importante ventaja en la aplicación catalítica.



Figura 29. Separación por imantación del catalizador del lecho de reacción [70].

Para las series $x\text{PdCo-red } 400^\circ\text{C}$ y $x\text{RhCo-red } 300^\circ\text{C}$ ($x:0.0, 0.5, 1.0$ y 3.0) reducidos y pasivados, las propiedades magnéticas coercitividad (H_c) y magnetización de saturación (M_s) se muestran en la Tabla 7, así mismo las curvas de histéresis magnética en las Figuras 30 y 31. Considerando que la magnetización de saturación (M_s) tiene directa relación con la cantidad de material magnético presente [117], el comportamiento esperado es un aumento lineal de M_s con la carga de metal noble incorporado en acuerdo con el incremento en Co^0 demostrado por DRX, TPR- H_2 y XPS. Sin embargo, como se puede observar en las Figuras 30 y 31 y la Tabla 7, se obtienen un comportamiento diferente ya que para ambas series, el material con mayor contenido de Co^0 magnético son aquellos con un 1% del metal noble ($1.0\text{PdCo-red } 400^\circ\text{C}$ y 1.0RhCo-

red 300°C). El orden observado para el contenido de material magnético para ambas series es: $x: 0.5 < 3.0 < 0.0 < 1.0$, lo cual se atribuye a la pasivación del material. El procedimiento de pasivación genera una capa de óxido de cobalto de manera controlada que evita la re oxidación violenta de los catalizadores. El óxido generado disminuye la cantidad de Co^0 y por tanto el valor de M_s [52, 117] en comparación con el cobalto metálico másico en tamaño macroscópico que a temperatura ambiente que tiene un valor de magnetización de saturación de 163 emu g^{-1} [115].

Tabla 7. Magnetización de saturación (M_s) y coercitividad (H_c).

Nanocatalizador	M_s ($\text{emu.g}^{-1}\text{Co}$)	H_c (Oe)
Co^0 "bulk" macroscópico	163	10
Co-red 300°C	34.7	215.2
0.5RhCo-red 300°C	8.0	21.3
1.0RhCo-red 300°C	37.8	272.6
3.0RhCo-red 300°C	24.0	89.31
Co-red 400°C	58.6	177.3
0.5PdCo-red 400°C	38.0	232.0
1.0PdCo-red 400°C	64.0	272.0
3.0PdCo-red 400°C	44.2	388.2

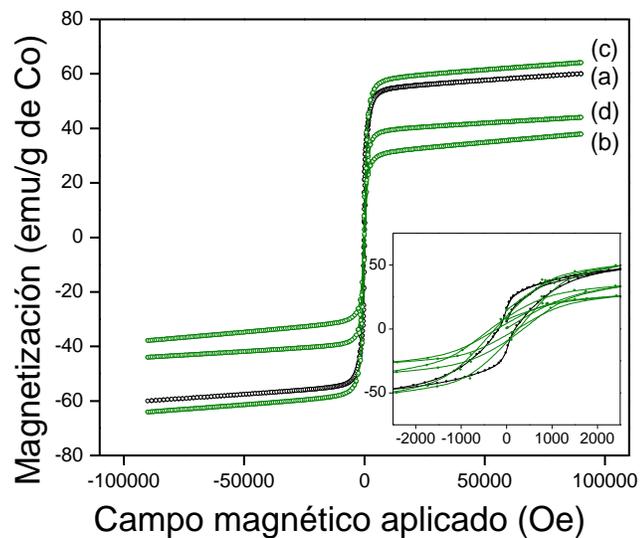


Figura 30. Ciclos de histéresis magnética para los catalizadores (a)Co-red, (b) 0.5 PdCo-red, (c)1.0 PdCo-red, y (d)3.0PdCo-red reducidos hasta 400°C durante 5 h de tratamiento isotérmico y posteriormente pasivados.

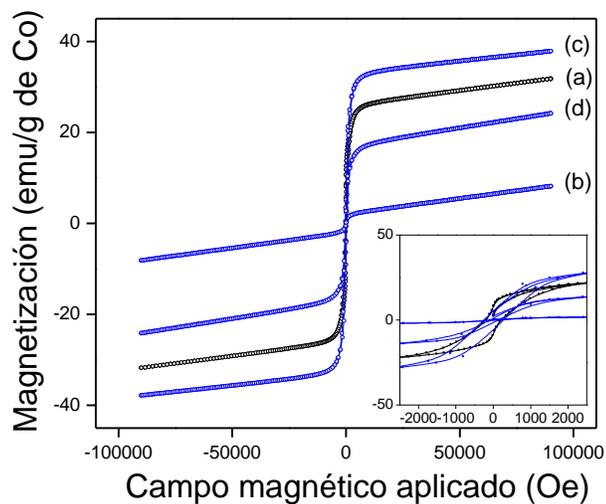
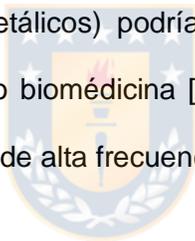


Figura 31. Ciclos de histéresis magnética para los catalizadores (a)Co-red, (b)0.5 RhCo-red, (c)1.0 RhCo-red, y (d)3.0RhCo-red reducidos hasta 300°C durante 5 h de tratamiento isotérmico y posteriormente pasivados.

Con relación a la coercitividad (H_c), la forma de las curvas (Figura 30 y 31) y los resultados de la Tabla 7 muestran un comportamiento ferromagnético. Los valores de H_c , mayores al reportado para cobalto metálico másico (10 Oe), se atribuye a la disminución en el tamaño de las partículas metálicas [115], y coinciden con lo reportado para partículas nanométricas de cobalto [114].

El análisis de los parámetros magnéticos obtenidos a través de los ciclos de histéresis magnética, muestran que todos los materiales presentan un comportamiento ferromagnético suave [118], por lo que además de su potencial uso como catalizadores fácilmente separables del medio de reacción por simple imantación, estos materiales (nanocompositos mono y bimetálicos) podrían ser potencialmente usados en otras aplicaciones tecnológicas como biomédicina [57], dispositivos electromagnéticos [59], materiales magnéticos blandos de alta frecuencia [52], entre otros.

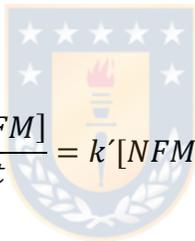


4.4.6 Parámetros cinéticos en la hidrogenación de NFM

Los parámetros cinéticos permiten obtener una interpretación del mecanismo de una reacción a partir de un observable macroscópico que se puede medir en un reactor catalítico [119]. Asumiendo que la cinética de la reacción se ajusta a la ecuación de diseño para reactores que operan en régimen batch, se plantea la ley de velocidad para la reacción:

$$v = -\frac{d[NFM]}{dt} = k[NFM]^m * P_{H_2}^n \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde al tener un exceso de hidrógeno, P_{H_2} pasa a ser parte de la constante de velocidad:


$$v = -\frac{d[NFM]}{dt} = k'[NFM]^m \quad \text{Ecuación (9)}$$

Donde $k' = k * P_{H_2}^n$.

Para la hidrogenación de nitroarenos se ha demostrado que la data cinética se ajusta a una reacción de pseudo primer orden [13, 17, 53, 106, 107, 119]. Por lo tanto, asumiendo $m = 1$ y aplicando el método integral a la Ecuación (9) se obtiene la ecuación linealizada de pseudo primer orden:

$$\ln [NFM]_t = \ln [NFM]_i - k't \quad \text{Ecuación (10)}$$

De esta forma se obtiene la pendiente de la recta correspondiente al valor de la constante de velocidad aparente (k') de pseudo primer orden con respecto a la desaparición de reactante. La Figura 32 muestra el ajuste de los datos experimentales utilizando la

Ecuación (10) en términos de conversión $\ln(1-x)$ Vs tiempo. Se obtuvieron factores de correlación R^2 cercanos a 1 que corroboran el ajuste de estas rectas, y confirma que se puede asumir que la reacción es de pseudo primer orden respecto al consumo de NFM.

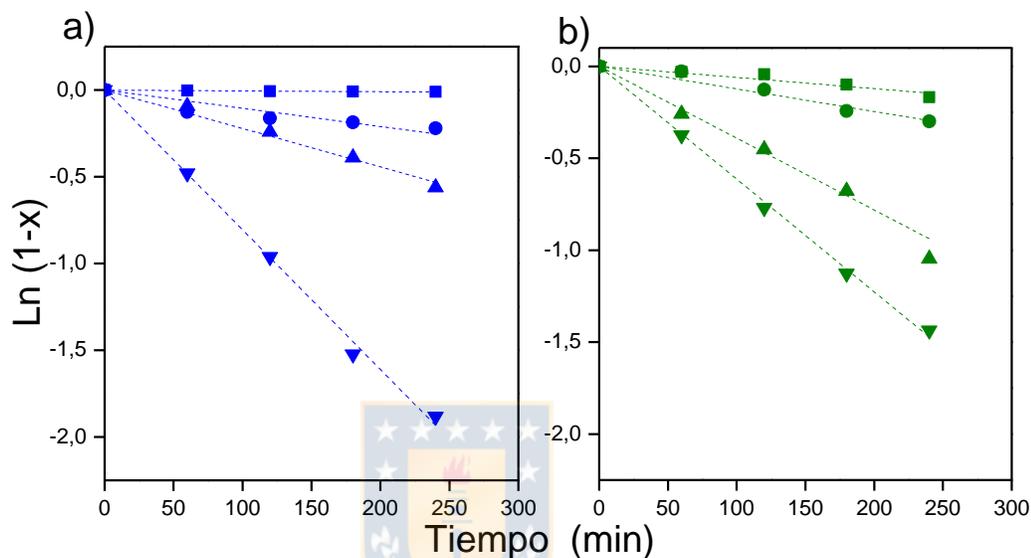


Figura 32. Ajuste pseudo primer orden para los catalizadores (a) xRhCo-red 300°C; y (b) xPdCo-red 400°C x: 0.0 (■), 0.5(●), 1.0(▲) y 3.0(▼) en la reacción de hidrogenación de NFM.

En el presente trabajo, además de la constante aparente de velocidad (k'), se calcularon la velocidad inicial (v_0) y el *turnover frequency* (TOF) como parámetros que permiten comparar la eficiencia de los catalizadores [120] (Tabla 8).

Los parámetros cinéticos muestran que los catalizadores presentan una alta eficiencia en la reacción de hidrogenación de NFM. Un incremento lineal de k' , V_0 y TOF en función de la carga de metal noble utilizado es observado en cada serie con la tendencia 3.0RhCo-red 300°C > 1.0RhCo-red 300°C > 0.5RhCo-red 300°C y 3.0PdCo-red 400°C > 1.0PdCo-red 400°C > 0.5-red 400°C.

Tabla 8. Conversión y parámetros cinéticos para la hidrogenación de NFM en xPdCo-red y xRhCo-red (20 bar de H₂, 30 mg de catalizador, 100°C, relación molar sustrato/catalizador de 100, 30 mL de acetato de etilo, 1000 rpm, 6 h de reacción).

Nanocatalizador	Conversión (%)	k' (min ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	v _o , (mmolL ⁻¹ ·min ⁻¹)	TOF ^a (h ⁻¹)	Selectividad (%) MAn
Co-red 300°C	4	--	--	--	--
0.5RhCo-red 300°C	31	0.027	1.52	34.4	>99
1.0RhCo-red 300°C	98	0.073	4.40	50.1	>99
3.0RhCo-red 300°C	100	0.287	19.50	111.5	>99
Co-red 400°C	36	0.020	0.94	17.2	>99
0.5PdCo-red 400°C	64	0.041	2.34	36.1	>99
1.0PdCo-red 400°C	86	0.130	7.82	75.1	>99
3.0PdCo-red 400°C	99	0.204	13.90	97.3	>99

^a Cálculo al 40% de nivel de conversión.

El aumento en la velocidad de reacción y el desempeño catalítico mejorado en los catalizadores bimetalicos es atribuido a influencia de Pd⁰ y Rh⁰ en las propiedades electrónicas y estructurales del Co⁰. Los resultados de TPR-H₂, DRX y XPS, muestran que la incorporación de Pd y Rh aumentan la adsorción y reacción del H₂, generando una mayor cantidad de sitios activos de Co⁰ en superficie capaces de quimisorber disociativamente a la molécula H₂ para, posteriormente por medio de un ataque nucleofílico al grupo (-NO₂), producir la adición sucesiva de H al átomo de N, con la consecuente eliminación de H₂O para obtener el grupo -NH₂.

El efecto de agregar Pd o Rh al *core* de cobalto se refleja también en los valores de TOF. El catalizador monometálico Co-red 400 mostró la actividad más baja (TOF = 17.2 h⁻¹) mientras que el sistema 3.0RhCo-red 300 exhibió 100% de conversión hacia MAn incrementando a 111.5 h⁻¹ el número de moles obtenidas de producto respecto a las moles de fase activa por hora de reacción. El desempeño de estos catalizadores se comparó con otros catalizadores utilizados en la hidrogenación de NFM reportados en la literatura, utilizando el parámetro de actividad TOF como descriptor para la eficiencia catalítica (Anexo 10). Los valores de TOF se calcularon teniendo en cuenta la actividad catalítica informada, la carga del metal, la concentración de reactivo y el tiempo para alcanzar la conversión máxima. Al comparar los resultados, los catalizadores propuestos en esta tesis doctoral muestran un rendimiento catalítico más alto en la hidrogenación de NFM, estos resultados comparativos ponen en evidencia el potencial de los catalizadores CS tipo Co-M@SiO₂ (M: Rh y Pd) para ser utilizados como una alternativa eficiente para la hidrogenación catalítica de nitroarenos.

Finalmente, respecto a la selectividad, durante el curso de la reacción, la formación del deseable amino-derivado correspondiente (MAn) fue altamente favorecido (> 99%). La falta de acumulación y detección de intermedios de reacción permiten sugerir que la etapa limitante en la hidrogenación de NFM bajo las condiciones de reacción utilizadas es su adsorción sobre la superficie del *core* en las nanoestructuras tipo Co-M@SiO₂ (M: Rh y Pd). La energía de activación de esta etapa se ve favorecida por la incorporación de los metales nobles en línea con el aumento de la k' y V_0 con la tendencia 3.0RhCo-red 300°C > 1.0RhCo-red 300°C > 0.5RhCo-red 300°C y 3.0PdCo-red 400°C > 1.0PdCo-red 400°C > 0.5-red 400°C.

4.4.7 Estabilidad operacional en la hidrogenación de NFM

El reciclaje de catalizadores metálicos es importante desde el punto de vista económico y medioambiental. Sin embargo, cuando se utilizan catalizadores metálicos en reacciones orgánicas en fase líquida, es una realidad la posibilidad de que las especies metálicas activas se filtren hacia la fase líquida. La lixiviación de metales dificulta que los catalizadores mantengan su rendimiento inicial en las reacciones continuas o discontinuas en forma repetida. La lixiviación de metales también causa una contaminación de los productos por las especies de metales disueltas en la mezcla de reacción, por lo que requiere procesos de separación y purificación [121]. Por lo tanto, en esta tesis se propone evaluar la estabilidad y reciclabilidad de los catalizadores 1.0PdCo-red400°C y 1.0RhCo-red 300°C en 5 ciclos consecutivos. Los catalizadores se recuperaron por magnetización después de cada reacción por lotes y se evaluó la actividad catalítica y estabilidad de la estructura *core@shell*. Los ciclos se llevaron a cabo cinco veces en condiciones de reacción idénticas. En la Figura 33 se muestra el efecto del tratamiento de regeneración, correspondiente a la re-reducción en las mismas condiciones (300 °C o 400 °C en 30mL/min de H₂(g) por 7h) previo a cada ciclo en comparación al catalizador sin regenerar en la conversión de NFM.

En las Figuras 33 y 34 se puede observar diferencias significativas en la estabilidad operacional en función de la naturaleza del metal noble para los catalizadores 1.0PdCo-red400°C y 1.0RhCo-red 300°C.

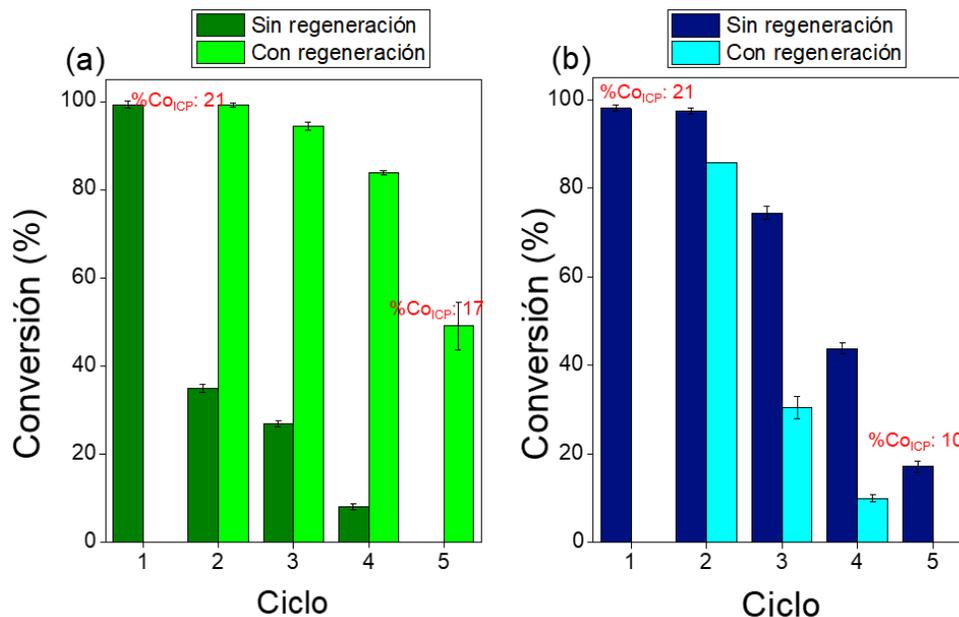


Figura 33. Reciclos catalíticos para (a) 1.0PdCo-red 400°C y (b) 1.0RhCo-red 300°C; al interior se muestra el %Co determinado por ICP para los catalizadores sin regenerar y regenerados después del 5^{to} ciclo.

El catalizador bimetalico promovido con Pd (Figura 33.a) disminuye su actividad a menos de 50% de conversión cuando es utilizado inmediatamente en una segunda reacción y pierde totalmente su actividad en el 5^{to} ciclo. La pérdida progresiva del catalizador 1.0PdCo-red 400 sin regenerar es atribuida a un daño parcial de la estructura *core@shell* (Figura 34.a), así como a la oxidación/hidratación del Co⁰ en la superficie del *core* durante el avance de la reacción, en línea con resultados previos del grupo en la hidrogenación de cloronitrobenzeno usando catalizadores PdCo/CoOx-TiO₂ [102]. Sin embargo, cuando 1.0PdCo-red 400°C se regenera previo a cada ciclo, este catalizador mantiene una conversión aceptable de 85% hasta el 4^{to} ciclo conservando en una gran proporción las estructuras *core@shell* (Figura 34.b). La disminución de la conversión en el último ciclo puede atribuirse a la sinterización del catalizador 1.0PdCo-red400°C, que

limita la accesibilidad de las moléculas del sustrato a los sitios metálicos en la superficie del *core* (Figura 34.b).

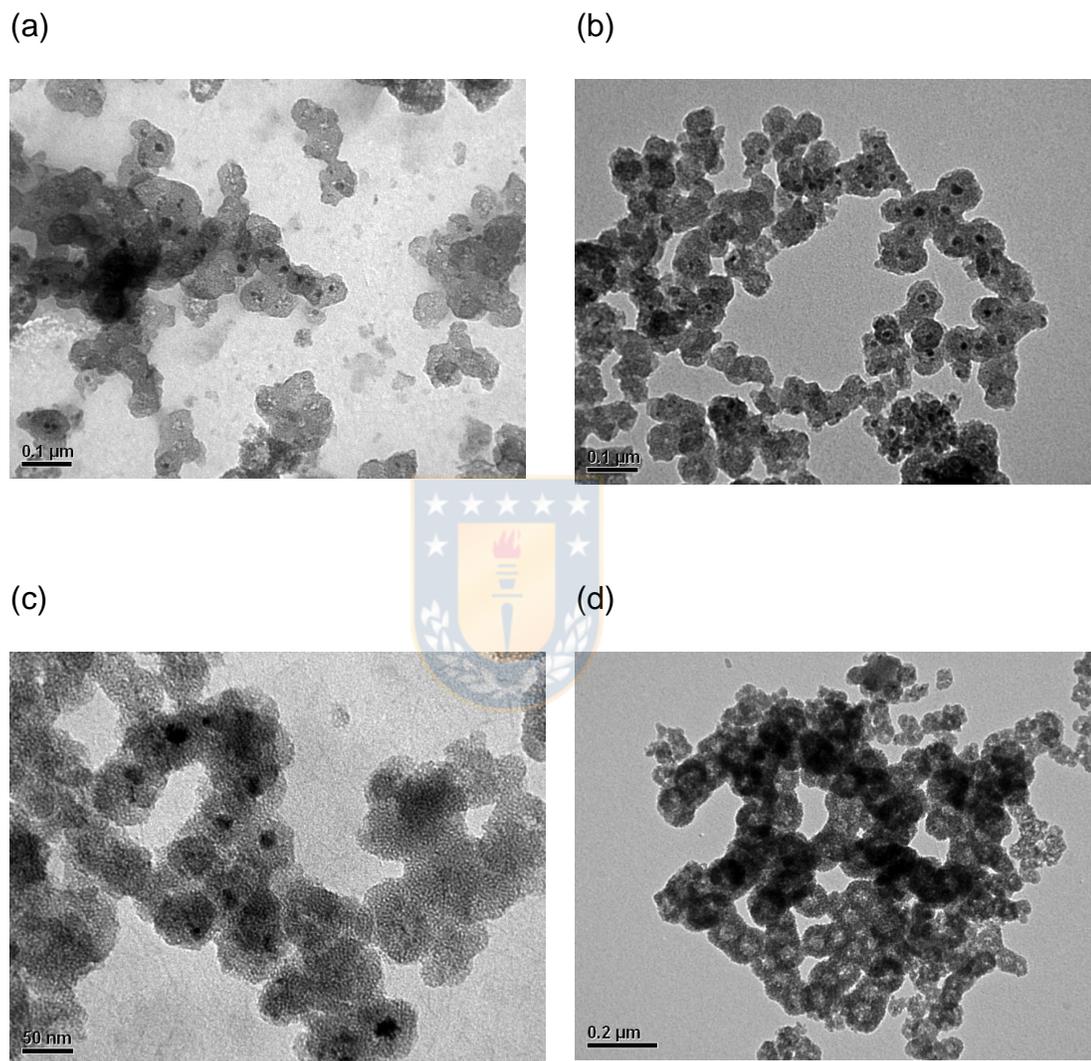


Figura 34. Micrografías TEM para (a) 1.0PdCo-red 400 sin regenerar después del 4^{to} ciclo, (b) 1.0PdCo-red 400 con regeneración después del 5^{to} ciclo, (c) 1.0RhCo-red 300 sin regenerar después del 5^{to} ciclo, (d) 1.0RhCo-red 300 con regeneración después del 3^{er} ciclo

Con relación al estudio de estabilidad para 1.0RhCo-red300°C (Figura 33.b), se puede observar que es posible reutilizar el catalizador hasta 3 veces y obtener una actividad

del 70% de conversión de NFM sin necesidad de regenerar el catalizador. Por su parte el tratamiento de reactivación causa una pérdida dramática en la actividad del material, disminuyendo a menos del 50% de conversión de NFM en el 3^{er} reciclo con la completa pérdida de la configuración *core@shell* (Figura 34.c). La regeneración en este catalizador produce mayor lixiviación del cobalto (11%) del *core* del catalizador dejando huecas las nanoesferas de SiO₂ tal como se puede observar en la Figura 34.d. Este daño de la estructura *core@shell* es atribuido al deterioro de las especies interfaciales CoO_x-SiO₂ en la superficie del *core* que estabilizan la partícula de cobalto el interior de la matriz de sílica mesoporosa [122, 123].

Finalmente, al comparar el desempeño de los catalizadores 1.0PdCo-red400°C y 1.0RhCo-red 300°C, los resultados indican que tanto Pd como Rh presentan un efecto promotor estructural al Co al producir un aumento en la adsorción y reacción de H₂ y generando una mayor cantidad de sitios activos de Co⁰, en línea con los resultados de TPR, DRX, XPS y actividad catalítica. Adicionalmente el Rh actúa como un promotor electrónico al Co, modificando el ambiente electrónico en los sitios activos de Co⁰ mediante la donación de densidad electrónica, lo que causa incrementos en la actividad, disminuye la desactivación por re-oxidación y aumenta la estabilidad en el tiempo.[64, 124]

El desgaste en el *shell* de sílice se puede atribuir a la formación de H₂O como un subproducto durante la hidrogenación del grupo NO₂. De acuerdo con la estequiometría de la reacción de hidrogenación, el agua se produce en una relación molar H₂O/NFM=2; por lo que la presencia de esta cantidad de H₂O a 100 °C podría promover el colapso de la estructura de la cubierta de SiO₂ mesoporosa por reacción hidrotérmica [125, 126].

4.4.8 Actividad catalítica en NFM-F y NFM-Ona

Finalmente, se estudió el comportamiento de los mejores sistemas catalíticos: 1.0PdCo-red400°C y 1.0RhCo-red 300°C en la hidrogenación de 4-(2-fluoro-4-nitrofenil)-morfolina (NFM-F) y 4-(4-Nitrofenil)-3-morfolinona (NFM-Ona). Los amino-compuestos obtenidos de la hidrogenación de NFM-F y NFM-Ona son intermediarios farmacéuticos que hacen parte de la síntesis de Linezolid y Rivaroxabán, medicamentos con acción antibiótica y anticoagulante respectivamente. Para llevar a cabo las reacciones se utilizaron las mismas condiciones de operación optimizadas con la molécula test NFM.

Los resultados de la conversión de los sustratos NFM-F y NFM-Ona sobre 1.0PdCo-red400°C y 1.0RhCo-red 300°C se muestran en la Figura 36 y los respectivos parámetros cinéticos en la Tabla 9.

Tabla 9. Conversión y parámetros cinéticos para la hidrogenación de NFM-F y NFM-Ona en 1PdCo-red 400 y 1RhCo-red 300 (20 bar de H₂, 30 mg de catalizador, 100 °C, relación molar sustrato/catalizador de 100, 30 mL de acetato de etilo, 1000 rpm, 6 h de reacción).

Nanocatalizador	Molécula	Conversión (%)	k' (min ⁻¹ ·g _{cat} ⁻¹)	TOF ^a (h ⁻¹)	Selectividad (%) Animo-derivado
1.0RhCo-red 300°C	NFM-Ona	86	0.17	116	>99
1.0RhCo-red 300°C	NFM-F	100	0.23	157	>99
1.0PdCo-red 400°C	NFM-Ona	58	0.073	42	>99
1.0PdCo-red 400°C	NFM-F	100	0.43	248	>99

Para ambos catalizadores, el sustrato NFM-F fue completamente convertido a su animo-derivado con un 100% de conversión a las 4h de reacción (Figura 36.b). Respecto a la

hidrogenación de NFM-Ona se obtuvieron conversiones de 58% y 86% para 1.0PdCo-red400°C y 1.0RhCo-red 300°C respectivamente (Figura 36.a).

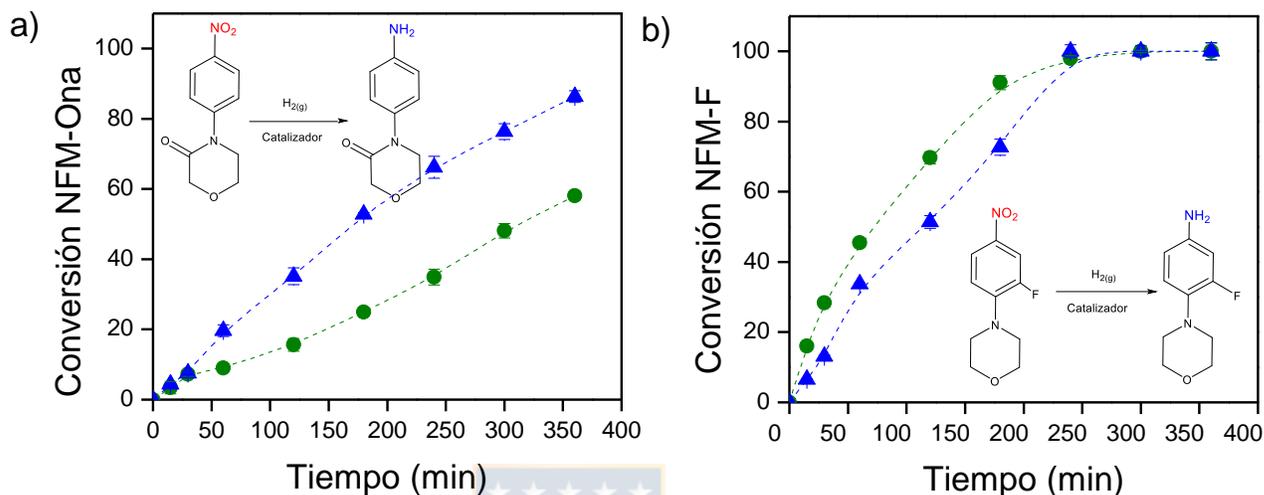


Figura 36. Conversión de (a) NFM-Ona y (b) NFM-F sobre 1.0PdCo-red400°C (●) y 1.0RhCo-red 300°C (▲).

La mayor actividad catalítica en NFM-F puede atribuirse a las fuertes propiedades de extracción de densidad electrónica del átomo F en la posición meta con respecto al grupo NO₂. Nuestro grupo de investigación ha informado anteriormente que el carácter de extracción o donación de densidad electrónica de un grupo sustituyente tiene un efecto en la velocidad de reacción de reducción de NO₂ [23, 127]. En este sentido, los sustituyentes que retiran densidad electrónica tienen un efecto favorable en el aumento de las constantes cinéticas, ya que producen un estado de transición con una carga negativa asociada que favorece el curso de la reacción en acuerdo con resultados experimentales y correlaciones de tipo Hammett en nitroarenos sustituidos [23, 127, 128].

En el caso de NFM-Ona, el grupo carbonilo también retira densidad electrónica del anillo de nitrobenzeno, ya que genera una deslocalización p efectiva con el par de electrones del N en la morfolina pero presenta un efecto extractor de densidad inferior al F en NFM-F y por tanto una velocidad de reacción inferior, en línea con los resultados de k' y TOF. La selectividad hacia el amino-derivado correspondiente fue altamente favorecido (> 99%) en cada caso.

Estos resultados ponen en evidencia el potencial de los materiales tipo CS Co-M@SiO₂ (M: Rh y Pd) como catalizadores activos, selectivos y estables operacionalmente para ser utilizados como una alternativa eficiente en la producción de diferentes amino derivados de interés farmacéutico.



5. CONCLUSIONES

Fue posible sintetizar nanoestructuras tipo *core@shell* de Co-M@SiO₂ (M: Ru, Rh y Pd) uniformes en tamaño y morfología, el *core* de Co₃O₄ se preparó por síntesis hidrotermal, la incorporación de Ru, Rh o Pd por inmovilización del precursor iónico del metal noble sobre las Co₃O₄-NPs y finalmente se generó un *shell* SiO₂ mesoporoso mediante un método de Stöber modificado.

Los resultados de HR-TEM, DRX y XPS demuestran que el *core* en las nanoestructuras CS Co-M@SiO₂ (M: Rh y Pd) reducidas está constituido por una mezcla de Pd⁰-Co⁰ o Rh⁰-Co⁰ y especies de cobalto parcialmente reducido en forma de agregados heterogéneos.



La cantidad de Co⁰ obtenido en superficie del *core* es función de la temperatura de reducción (300°C-600°C), la naturaleza (Rh, Pd y Ru) y contenido (0.5, 1.0, 3.0%) de metal noble, lográndose obtener un 80% de Co⁰ en superficie cuando se adiciona 3.0% de Rh y se reduce tan sólo a 300 °C.

El control y la uniformidad en el tamaño de las partículas de cobalto en la configuración *core@shell* presentan importantes ventajas en el comportamiento catalítico para la reacción de hidrogenación de NMF en comparación a un catalizador tradicional de Co/SiO₂.

El desempeño catalítico mejorado en los catalizadores bimetálicos xPdCo-red 400°C es atribuido al efecto promotor estructural del Pd a Co al producir un aumento en la adsorción y reacción de H₂ y generar una mayor cantidad de sitios activos de Co⁰, demostrado por TPR, DRX, XPS y actividad catalítica.

Los CS promovidos con Rh (xRhCo-red) demostraron el mejor desempeño catalítico al requerir la menor temperatura de reducción (300 °C) y lograr una estabilidad operacional de hasta 3 ciclos sin regeneración del catalizador en la hidrogenación de NFM. Este desempeño catalítico mejorado se atribuye a la modificación del ambiente electrónico que genera Rh en los sitios activos de Co⁰ mediante la donación de densidad electrónica, lo que causa incrementos en la actividad, disminuye la desactivación por re oxidación y aumenta la estabilidad en el tiempo.

Las nanoestructuras CS Co-M@SiO₂ (M: Rh y Pd) son catalizadores activos, selectivos y estables operacionalmente que pueden ser utilizados como una alternativa eficiente en la producción de diferentes amino derivados de interés farmacéutico.

6. PRODUCTIVIDAD

6.1 Publicaciones

1. Shanmugaraj, K., **Bustamante, T. M.**, Torres, C. C., & Campos, C. H. (2020). Gold nanoparticles supported on mesostructured oxides for the enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol in water. *Catalysis Today*.
2. González-Vera, D., **Bustamante, T. M.**, de León, J. D., Dinamarca, R., Morales, R., Osorio-Vargas, P. A., & Campos, C. H. (2020). Chemoselective nitroarene hydrogenation over Ni-Pd alloy supported on TiO₂ prepared from ilmenite-type Pd_xNi_{1-x}TiO₃. *Materials Today Communications*, 101091.
3. **Bustamante, T. M.**, Campos, C. H., Fraga, M. A., Fierro, J. L. G., & Pecchi, G. (2020). Promotional effect of palladium in Co-SiO₂ core@ shell nanocatalysts for selective liquid phase hydrogenation of chloronitroarenes. *Journal of Catalysis*, 385, 224-237.
4. Shanmugaraj, K., **Bustamante, T. M.**, Campos, C. H., & Torres, C. C. (2020). Liquid phase hydrogenation of pharmaceutical interest nitroarenes over gold-supported alumina nanowires catalysts. *Materials*, 13(4), 925.
5. Salinas, D., Guerrero, S., Campos, C. H., **Bustamante, T. M.**, & Pecchi, G. (2020). The Effect of the ZrO₂ Loading in SiO₂@ZrO₂-CaO Catalysts for Transesterification Reaction. *Materials*, 13(1), 221.
6. **Bustamante, T. M.**, Dinamarca, R., Torres, C. C., Pecchi, G., & Campos, C. H. (2020). Pd-Co catalysts prepared from palladium-doped cobalt titanate

precursors for chemoselective hydrogenation of halonitroarenes. *Molecular Catalysis*, 482, 110702.

7. **Bustamante, T. M.**, Fraga, M. A., Fierro, J. L. G., Campos, C. H., & Pecchi, G. (2019). Cobalt SiO₂ core-shell catalysts for chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catalysis Today*.
8. Torres, C. C., Jiménez, V. A., Campos, C. H., Alderete, J. B., Dinamarca, R., **Bustamante, T. M.**, & Pawelec, B. (2018). Gold catalysts supported on TiO₂-nanotubes for the selective hydrogenation of p-substituted nitrobenzenes. *Molecular Catalysis*, 447, 21-27.



6.2 Presentaciones en congresos

- 2019-Ago 14th European Congress on Catalysis EUROPACAT 2019
“Porous silica coated Rh-Co bimetallic nanoparticles as selective catalyst for nitroarenes hydrogenation”
Ponente-Poster
Aachen (Alemania)
- 2018-Nov V Congreso nacional de nanotecnología
“Efecto de la naturaleza del metal noble en la hidrogenación selectiva de 4-(4 nitrofenil) morfolina sobre nanocatalizadores tipo núcleo-corteza de cobalto.”
Ponente-Oral
Pucón(Chile)
- 2018-Sep XXVI Congresso iberoamericano de catálise
“Hidrogenación selectiva en fase líquida de furfural utilizando un catalizador tipo core@shell de cobalto”
Ponente-Short Oral
Coimbra (Portugal)
- 2017-Nov. XX Congreso argentino de catálisis
“Hidrogenación de la 4-(4-nitrofenil) morfolina sobre catalizadores Pd-Co@SiO₂ con estructura tipo core@shell”
Ponente-Poster
Universidad Tecnológica Nacional/Córdoba (Argentina)
- 2017-Oct. International conference on materials science
“Multifunctional CoO_x@SiO₂ nanocatalyst for hydrogenation reactions”
Ponente-Poster
Valdivia (Chile)
- 2017-Sep. 13th European Congress on Catalysis EUROPACAT 2017
“Effect of the extent of reduction of Co@SiO₂ catalysts in the selective hydrogenation of a,b unsaturated carbonyl”
Ponente-Short Oral
Florencia (Italia)
- 2016-Nov. IX Jornadas Chilenas de Catálisis y Adsorción
“Hidrogenación selectiva de p-cloronitrobenceno sobre catalizadores tipo core@shell co, Co-Pd@SiO₂”
Ponente- Oral-Parral (Chile)

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W.R. Peterson, J.V. i Llorens, M. Rull, *Formulación y nomenclatura química orgánica*, Eunibar1980.
- [2] A.S. Travis, *Manufacture and Uses of the Anilines: A Vast Array of Processes and Products*, PATAI'S Chemistry of Functional Groups, (2009).
- [3] J. Song, Z.-F. Huang, L. Pan, K. Li, X. Zhang, L. Wang, J.-J. Zou, Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 227 (2018) 386-408
- [4] H.K. Kadam, S.G. Tilve, Advancement in methodologies for reduction of nitroarenes, *RSC Advances*, 5 (2015) 83391-83407.
- [5] Y.W. Jo, W.B. Im, J.K. Rhee, M.J. Shim, W.B. Kim, E.C. Choi, Synthesis and antibacterial activity of oxazolidinones containing pyridine substituted with heteroaromatic ring, *Bioorganic & medicinal chemistry*, 12 (2004) 5909-5915.
- [6] S.D. Dwivedi, A. Prasad, D.R. Pal, M.H.P. Sharma, K.N. Jain, N.B. Patel, *Processes and intermediates for preparing rivaroxaban*, Google Patents, 2014.
- [7] J.A. Leitch, P.B. Wilson, C.L. McMullin, M.F. Mahon, Y. Bhonoah, I.H. Williams, C.G. Frost, Ruthenium (II)-Catalyzed C–H Functionalization Using the Oxazolidinone Heterocycle as a Weakly Coordinating Directing Group: Experimental and Computational Insights, *ACS Catalysis*, 6 (2016) 5520-5529
- [8] J.L. Vennerstrom, *Book Review of The Art of Drug Synthesis*, ACS Publications, 2008.
- [9] S.J. Brickner, M.R. Barbachyn, D.K. Hutchinson, P.R. Manninen, Linezolid (ZYVOX), the first member of a completely new class of antibacterial agents for treatment of serious gram-positive infections, *Journal of medicinal chemistry*, 51 (2008) 1981-1990
- [10] R.S. Downing, P.J. Kunkeler, H. Van Bekkum, Catalytic syntheses of aromatic amines, *Catalysis today*, 37 (1997) 121-136
- [11] C.H. Campos, E. Rosenberg, J.L.G. Fierro, B.F. Urbano, B.L. Rivas, C.C. Torres, P. Reyes, Hydrogenation of nitro-compounds over rhodium catalysts supported on poly [acrylic acid]/Al₂O₃ composites, *Applied Catalysis A: General*, 489 (2015) 280-291.
- [12] H.-U. Blaser, M. Studer, The role of catalysis for the clean production of fine chemicals, *Applied Catalysis A: General*, 189 (1999) 191-204
- [13] H.U. Blaser, H. Steiner, M. Studer, Selective catalytic hydrogenation of functionalized nitroarenes: an update, *ChemCatChem*, 1 (2009) 210-221
- [14] S. Sun, Z. Quan, X. Wang, Selective reduction of nitro-compounds to primary amines by nickel-catalyzed hydrosilylative reduction, *RSC Advances*, 5 (2015) 84574-84577.
- [15] F. Haber, Gradual electrolytic reduction of nitrobenzene with limited cathode potential, *Elektrochem. Angew. Phys. Chem*, 22 (1898) 506-514.
- [16] P. Serna, A. Corma, Transforming nano metal nonselective particulates into chemoselective catalysts for hydrogenation of substituted nitrobenzenes, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 7114-7121
- [17] R. Millán, L. Liu, M. Boronat, A. Corma, A new molecular pathway allows the chemoselective reduction of nitroaromatics on non-noble metal catalysts, *Journal of Catalysis*, 364 (2018) 19-30.

- [18] P. Baumeister, H.U. Blaser, M. Studer, Strong reduction of hydroxylamine accumulation in the catalytic hydrogenation of nitroarenes by vanadium promoters, *Catalysis letters*, 49 (1997) 219-222
- [19] V. Kratky, M. Kralik, M. Mecerova, M. Stolcova, L. Zalibera, M. Hronec, Effect of catalyst and substituents on the hydrogenation of chloronitrobenzenes, *Applied Catalysis A: General*, 235 (2002) 225-231.
- [20] F. Cardenas-Lizana, S. Gomez-Quero, N. Perret, M.A. Keane, Gold catalysis at the gas–solid interface: role of the support in determining activity and selectivity in the hydrogenation of m-dinitrobenzene, *Catalysis Science & Technology*, 1 (2011) 652-661.
- [21] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, Pt, PtSn and PtGe catalysts supported on granular carbon for fine chemistry hydrogenation reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 284 (2008) 161-171
- [22] B. Zuo, Y. Wang, Q. Wang, J. Zhang, N. Wu, L. Peng, L. Gui, X. Wang, R. Wang, D. Yu, An efficient ruthenium catalyst for selective hydrogenation of ortho-chloronitrobenzene prepared via assembling ruthenium and tin oxide nanoparticles, *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 493-498
- [23] C. Campos, C. Torres, M. Oportus, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, P. Reyes, Hydrogenation of substituted aromatic nitrobenzenes over 1% 1.0 wt.% Ir/ZrO₂ catalyst: Effect of meta position and catalytic performance, *Catalysis today*, 213 (2013) 93-100
- [24] H. Li, Q. Zhao, H. Li, Selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene over Ni–P–B amorphous catalyst and synergistic promoting effects of B and P, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 285 (2008) 29-35
- [25] H.D. Burge, D.J. Collins, B.H. Davis, Intermediates in the Raney nickel catalyzed hydrogenation of nitrobenzene to aniline, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 19 (1980) 389-391
- [26] M.S. Mendoza, A.V. Sánchez, C.G. Manrique, J.G. Ávila-Zárraga, Reducción de nitrocompuestos utilizando el sistema Pd/H₂N-NH₂/Mw, *Educación química*, 24 (2013) 347-350
- [27] N. Sharma, H. Ojha, A. Bharadwaj, D.P. Pathak, R.K. Sharma, Preparation and catalytic applications of nanomaterials: a review, *Rsc Advances*, 5 (2015) 53381-53403.
- [28] V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, *Materials Science and Engineering: C*, 27 (2007) 990-993
- [29] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications, *Chemical reviews*, 112 (2011) 2373-2433
- [30] R.P. Ye, X. Wang, C.A.H. Price, X. Liu, Q. Yang, M. Jaroniec, J. Liu, Engineering of Yolk/Core–Shell Structured Nanoreactors for Thermal Hydrogenations, *Small*, (2020) 1906250.
- [31] C.F. Hoener, K.A. Allan, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T.E. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White, Demonstration of a shell-core structure in layered cadmium selenide-zinc selenide small particles by x-ray photoelectron and Auger spectroscopies, *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 3812-3817
- [32] H.S. Zhou, H. Sasahara, I. Honma, H. Komiyama, J.W. Haus, Coated semiconductor nanoparticles: the CdS/PbS system's photoluminescence properties, *Chemistry of materials*, 6 (1994) 1534-1541

- [33] M.B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A.V. Biradar, D.-L. Peng, R. Zboril, R.S. Varma, Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis, *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 7540-7590.
- [34] J.A. Rodríguez, M. Fernández-García, Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials, John Wiley & Sons 2007.
- [35] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons*, 3 (2016) 91-112.
- [36] X.-D. Wang, Z.-X. Shen, T. Sang, X.-B. Cheng, M.-F. Li, L.-Y. Chen, Z.-S. Wang, Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetraethyl-orthosilicate, *Journal of colloid and interface science*, 341 (2010) 23-29
- [37] H. Liu, C. Cao, P. Li, Y. Yu, W. Song, Core-shell structured nanospheres with mesoporous silica shell and Ni core as a stable catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (2014) 50-56
- [38] S. Angelos, E. Johansson, J.F. Stoddart, J.I. Zink, Mesostructured silica supports for functional materials and molecular machines, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 2261-2271
- [39] S. Ding, J.S. Chen, G. Qi, X. Duan, Z. Wang, E.P. Giannelis, L.A. Archer, X.W. Lou, Formation of SnO₂ hollow nanospheres inside mesoporous silica nanoreactors, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2010) 21-23
- [40] M. Lukosi, H. Zhu, S. Dai, Recent advances in gold-metal oxide core-shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and their application for heterogeneous catalysis, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 10 (2016) 39-56
- [41] L. Khanna, N.K. Verma, Silica/potassium ferrite nanocomposite: structural, morphological, magnetic, thermal and in vitro cytotoxicity analysis, *Materials Science and Engineering: B*, 178 (2013) 1230-1239
- [42] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of colloid and interface science*, 26 (1968) 62-69
- [43] S.M. Gupta, M. Tripathi, A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route, *Central European Journal of Chemistry*, 10 (2012) 279-294.
- [44] J. Lee, J.C. Park, H. Song, A nanoreactor framework of a Au@ SiO₂ yolk/shell structure for catalytic reduction of p-nitrophenol, *Advanced Materials*, 20 (2008) 1523-1528
- [45] Y. Hu, K. Tao, C. Wu, C. Zhou, H. Yin, S. Zhou, Size-controlled synthesis of highly stable and active Pd@ SiO₂ core-shell nanocatalysts for hydrogenation of nitrobenzene, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 8974-8982
- [46] M.B. Gawande, H. Guo, A.K. Rathi, P.S. Branco, Y. Chen, R.S. Varma, D.-L. Peng, First application of core-shell Ag@ Ni magnetic nanocatalyst for transfer hydrogenation reactions of aromatic nitro and carbonyl compounds, *Rsc Advances*, 3 (2013) 1050-1054.
- [47] K. Hayashi, T. Miyao, K. Higashiyama, S. Deki, Y. Tabira, M. Watanabe, Catalytic performance of mesoporous silica-covered nickel core-shell particles for selective CO methanation, *Applied Catalysis A: General*, 506 (2015) 143-150
- [48] X.F. Zhang, X.L. Dong, H. Huang, B. Lv, X.G. Zhu, J.P. Lei, S. Ma, W. Liu, Z.D. Zhang, Synthesis, structure and magnetic properties of SiO₂-coated Fe nanocapsules, *Materials Science and Engineering: A*, 454 (2007) 211-215
- [49] S.B. Kalidindi, U. Sanyal, B.R. Jagirdar, Nanostructured Cu and Cu@ Cu₂O core shell catalysts for hydrogen generation from ammonia-borane, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (2008) 5870-5874.

- [50] B. Su, Z.-C. Cao, Z.-J. Shi, Exploration of earth-abundant transition metals (Fe, Co, and Ni) as catalysts in unreactive chemical bond activations, *Accounts of chemical research*, 48 (2015) 886-896
- [51] W. Fu, H. Yang, S. Liu, M. Li, G. Zou, Preparation and characteristics of core-shell structure cobalt/silica nanoparticles, *Materials chemistry and physics*, 100 (2006) 246-250
- [52] X. Lu, G. Liang, Z. Sun, W. Zhang, Ferromagnetic Co/SiO₂ core/shell structured nanoparticles prepared by a novel aqueous solution method, *Materials Science and Engineering: B*, 117 (2005) 147-152
- [53] L. Liu, P. Concepción, A. Corma, Non-noble metal catalysts for hydrogenation: A facile method for preparing Co nanoparticles covered with thin layered carbon, *Journal of catalysis*, 340 (2016) 1-9
- [54] Z. Wei, J. Wang, S. Mao, D. Su, H. Jin, Y. Wang, F. Xu, H. Li, Y. Wang, In situ-generated Co₀-Co₃O₄/N-doped carbon nanotubes hybrids as efficient and chemoselective catalysts for hydrogenation of nitroarenes, *Acs Catalysis*, 5 (2015) 4783-4789
- [55] R. Xie, D. Li, B. Hou, J. Wang, L. Jia, Y. Sun, Solvothermally derived Co₃O₄@ m-SiO₂ nanocomposites for Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Communications*, 12 (2011) 380-383
- [56] X. Yan, L. Tian, M. He, X. Chen, Three-dimensional crystalline/amorphous Co/Co₃O₄ core/shell nanosheets as efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Nano letters*, 15 (2015) 6015-6021
- [57] M. Aslam, S. Li, V.P. Dravid, Controlled synthesis and stability of Co@ SiO₂ aqueous colloids, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 950-956
- [58] A. Aijaz, J. Masa, C. Rösler, W. Xia, P. Weide, A.J. Botz, R.A. Fischer, W. Schuhmann, M. Muhler, Co@ Co₃O₄ encapsulated in carbon nanotube-grafted nitrogen-doped carbon polyhedra as an advanced bifunctional oxygen electrode, *Angewandte Chemie International Edition*, 55 (2016) 4087-4091.
- [59] X.J. Yin, K. Peng, A.P. Hu, L.P. Zhou, J.H. Chen, Y.W. Du, Preparation and characterization of core-shell structured Co/SiO₂ nanosphere, *Journal of Alloys and Compounds*, 479 (2009) 372-375
- [60] L. Li, P. Lu, Y. Yao, W. Ji, Silica-encapsulated bimetallic Co-Ni nanoparticles as novel catalysts for partial oxidation of methane to syngas, *Catalysis Communications*, 26 (2012) 72-77
- [61] J. Chen, G. Xia, P. Jiang, Y. Yang, R. Li, R. Shi, J. Su, Q. Chen, Active and durable hydrogen evolution reaction catalyst derived from Pd-doped metal-organic frameworks, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 13378-13383
- [62] J.-M. Yan, X.-B. Zhang, T. Akita, M. Haruta, Q. Xu, One-step seeding growth of magnetically recyclable Au@ Co core-shell nanoparticles: highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (2010) 5326-5327
- [63] G.-H. Wang, J. Hilgert, F.H. Richter, F. Wang, H.-J. Bongard, B. Spliethoff, C. Weidenthaler, F. Schüth, Platinum-cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5-hydroxymethylfurfural, *Nature materials*, 13 (2014) 293
- [64] F. Morales, B.M. Weckhuysen, Promotion effects in Co-based Fischer-Tropsch catalysis, *Catalysis*, 19 (2006) 1-40.

- [65] K. Shen, L. Chen, J. Long, W. Zhong, Y. Li, MOFs-templated Co@ Pd core-shell NPs embedded in N-doped carbon matrix with superior hydrogenation activities, *ACS catalysis*, 5 (2015) 5264-5271
- [66] Y. Pang, Y. Dou, A. Zhong, W. Jiang, L. Gu, X. Feng, W. Ji, C.-T. Au, Nanostructured Ru-Co@ SiO₂: Highly efficient yet durable for CO₂ reforming of methane with a desirable H₂/CO ratio, *Applied Catalysis A: General*, 555 (2018) 27-35.
- [67] Q. Zhang, C. Xu, H. Yin, S. Zhou, Enhanced Catalytic Hydrogenation Performance of Rh-Co₂O₃ Heteroaggregate Nanostructures by in Situ Transformation of Rh@ Co Core-Shell Nanoparticles, *ACS omega*, 4 (2019) 20829-20837.
- [68] K. Liu, S.M. Sakya, C.J. O'Donnell, J. Li, Synthetic approaches to the 2008 new drugs, *Mini reviews in medicinal chemistry*, 9 (2009) 1655-1675.
- [69] W. Mahy, J.A. Leitch, C.G. Frost, Copper Catalyzed Assembly of N-Aryloxazolidinones: Synthesis of Linezolid, Tedizolid, and Rivaroxaban, *European Journal of Organic Chemistry*, 2016 (2016) 1305-1313.
- [70] R. Dinamarca, R. Espinoza-González, C.H. Campos, G. Pecchi, Magnetic Fe₂O₃-SiO₂-MeO₂-Pt (Me= Ti, Sn, Ce) as Catalysts for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. Effect of the Nature of the Metal Oxide, *Materials*, 12 (2019) 413.
- [71] G. Demazeau, Solvothermal processes: definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends, *Zeitschrift für Naturforschung B*, 65 (2010) 999-1006
- [72] J.P. Brunelle, Preparation of catalysts by adsorption of metal complexes on mineral oxides, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier1979, pp. 211-232
- [73] M.B. Gawande, Y. Monga, R. Zboril, R.K. Sharma, Silica-decorated magnetic nanocomposites for catalytic applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 288 (2015) 118-143
- [74] B. Imelik, J.C. Vedrine, *Catalyst characterization: physical techniques for solid materials*, Springer Science & Business Media2013.
- [75] R.A. van Santen, B. Averill, J.A. Moulijn, P. van Leeuwen, *Catalysis: an integrated approach*, Elsevier2000.
- [76] M. Thommes, Physical adsorption characterization of nanoporous materials, *Chemie Ingenieur Technik*, 82 (2010) 1059-1073.
- [77] O.O. James, S. Maity, Temperature Programmed Reduction (TPR) Studies of Cobalt Phases in γ -Alumina Supported Cobalt Catalysts, *J. Petrol. Technol. Altern. Fuels*, 7 (2016) 1-12.
- [78] D. Jiles, *Introduction to magnetism and magnetic materials*, CRC press2015.
- [79] A.M. Venezia, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization, *Catalysis Today*, 77 (2003) 359-370.
- [80] S.H. Hsiao, Y.H. Hsiao, Y.R. Kung, Highly redox-stable and electrochromic aramids with morpholinyl-substituted triphenylamine units, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54 (2016) 1289-1298.
- [81] B. Debnath, S. Ganguly, Synthesis of some novel (2-oxo-3-(arylimino) indolin-1-yl)-N-aryl acetamides and evaluation as antimicrobial agents, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 97 (2015) 741-753.
- [82] U. Trstenjak, J. Ilaš, D. Kikelj, Advances in the Synthesis of Morpholin-3-ones and Morpholin-2-ones, *Synthesis*, 44 (2012) 3551-3578.
- [83] T.M. Bustamante, C.H. Campos, M.A. Fraga, J. Fierro, G. Pecchi, Promotional effect of palladium in Co-SiO₂ core@ shell nanocatalysts for selective liquid phase hydrogenation of chloronitroarenes, *Journal of Catalysis*, 385 (2020) 224-237.

- [84] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 87 (2015) 1051-1069.
- [85] C.C. Torres, C.H. Campos, J. Fierro, P. Reyes, D. Ruiz, Enantioselective hydrogenation of 1-phenyl-1, 2-propanodione on cinchonidine-modified Rh/MCM-41 catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392 (2014) 321-328.
- [86] K. Morishige, Nature of adsorption hysteresis in cylindrical pores: effect of pore corrugation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 22508-22514.
- [87] Z. Chen, Z.-M. Cui, F. Niu, L. Jiang, W.-G. Song, Pd nanoparticles in silica hollow spheres with mesoporous walls: a nanoreactor with extremely high activity, *Chemical Communications*, 46 (2010) 6524-6526.
- [88] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*; Chastain, J, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, (1992).
- [89] J. Brunelle, Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides, *Pure and Applied Chemistry*, 50 (1978) 1211-1229.
- [90] N. Roik, L. Belyakova, Sol-gel synthesis of MCM-41 silicas and selective vapor-phase modification of their surface, *Journal of Solid State Chemistry*, 207 (2013) 194-202.
- [91] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, Temperature programmed reduction, *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 24 (1982) 233-309.
- [92] G. Batley, A. Ekstrom, D. Johnson, Studies of topochemical heterogeneous catalysis: 3. Catalysis of the reduction of metal oxides by hydrogen, *Journal of Catalysis*, 34 (1974) 368-375.
- [93] H.-Y. Lin, Y.-W. Chen, The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen, *Materials chemistry and physics*, 85 (2004) 171-175.
- [94] Y. Yao, D.W. Goodman, Direct evidence of hydrogen spillover from Ni to Cu on Ni-Cu bimetallic catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 383 (2014) 239-242.
- [95] F. Diehl, A.Y. Khodakov, Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals: a review, *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP*, 64 (2009) 11-24.
- [96] S. Bhogeswararao, D. Srinivas, Catalytic conversion of furfural to industrial chemicals over supported Pt and Pd catalysts, *Journal of Catalysis*, 327 (2015) 65-77.
- [97] H. Van't Blik, R. Prins, Characterization of supported cobalt and cobalt-rhodium catalysts: I. Temperature-programmed reduction (TPR) and oxidation (TPO) of Co · RhAl₂O₃, *Journal of Catalysis*, 97 (1986) 188-199.
- [98] E.B. Pereira, N. Homs, S. Martí, J. Fierro, P.R. de la Piscina, Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes, *Journal of catalysis*, 257 (2008) 206-214.
- [99] Y.-P. Li, T.-J. Wang, C.-Z. Wu, X.-X. Qin, N. Tsubaki, Effect of Ru addition to Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts on Fischer-Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1868-1874.
- [100] P. Chen, F. Yang, A. Kostka, W. Xia, Interaction of cobalt nanoparticles with oxygen-and nitrogen-functionalized carbon nanotubes and impact on nitrobenzene hydrogenation catalysis, *ACS Catalysis*, 4 (2014) 1478-1486.

- [101] T.M. Bustamante, M.A. Fraga, J. Fierro, C.H. Campos, G. Pecchi, Cobalt SiO₂ core-shell catalysts for chemoselective hydrogenation of cinnamaldehyde, *Catalysis Today*, (2019).
- [102] T.M. Bustamante, R. Dinamarca, C.C. Torres, G. Pecchi, C.H. Campos, Pd-Co catalysts prepared from palladium-doped cobalt titanate precursors for chemoselective hydrogenation of halonitroarenes, *Molecular Catalysis*, 482 (2020) 110702.
- [103] H. Liu, K. Tao, C. Xiong, S. Zhou, Controlled synthesis of Pd–NiO@ SiO₂ mesoporous core–shell nanoparticles and their enhanced catalytic performance for p-chloronitrobenzene hydrogenation with H₂, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 405-414.
- [104] Z.-j. Wang, F. Yang, S. Axnanda, C.-j. Liu, D.W. Goodman, Preparation and characterization of Co–Rh bimetallic model catalysts: From thin films to dispersed clusters, *Applied Catalysis A: General*, 391 (2011) 342-349.
- [105] H. Kusama, K. Okabe, H. Arakawa, Characterization of Rh-Co/SiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation with TEM, XPS and FT-IR, *Applied Catalysis A: General*, 207 (2001) 85-94.
- [106] L. Sassykova, Y. Aubakirov, S. Sendilvelan, Z.K. Tashmukhambetova, N. Zhakirova, M. Faizullaeva, Studying the Mechanisms of Nitro Compounds Reduction (A-Review), *Oriental Journal of Chemistry*, 35 (2019) 22-38.
- [107] M. Turáková, T. Salmi, K. Eränen, J. Wärnå, D.Y. Murzin, M. Králik, Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene, *Applied Catalysis A: General*, 499 (2015) 66-76.
- [108] S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn, Q. Wang, A.I. Frenkel, P. Chupas, Structural and architectural evaluation of bimetallic nanoparticles: a case study of Pt– Ru core–shell and alloy nanoparticles, *Acs Nano*, 3 (2009) 3127-3137.
- [109] P. Nellist, S. Pennycook, Subangstrom resolution by underfocused incoherent transmission electron microscopy, *Physical Review Letters*, 81 (1998) 4156.
- [110] H. Xue, J. Tang, H. Gong, H. Guo, X. Fan, T. Wang, J. He, Y. Yamauchi, Fabrication of PdCo bimetallic nanoparticles anchored on three-dimensional ordered N-doped porous carbon as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 20766-20771.
- [111] J. Lin, J. Chen, W. Su, Rhodium-Cobalt Bimetallic Nanoparticles: A Catalyst for Selective Hydrogenation of Unsaturated Carbon-Carbon Bonds with Hydrous Hydrazine, *Advanced Synthesis & Catalysis*, 355 (2013) 41-46.
- [112] J. Su, Y. Yang, G. Xia, J. Chen, P. Jiang, Q. Chen, Ruthenium-cobalt nanoalloys encapsulated in nitrogen-doped graphene as active electrocatalysts for producing hydrogen in alkaline media, *Nature communications*, 8 (2017) 1-12.
- [113] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D.L. Akins, Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources*, 167 (2007) 243-249.
- [114] X. Yin, K. Peng, A. Hu, L. Zhou, J. Chen, Y. Du, Preparation and characterization of core–shell structured Co/SiO₂ nanosphere, *Journal of alloys and compounds*, 479 (2009) 372-375.
- [115] G. Dumpich, T. Krome, B. Hausmanns, Magnetoresistance of single Co nanowires, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 248 (2002) 241-247.
- [116] J. Crangle, D. Parsons, The magnetization of ferromagnetic binary alloys of cobalt or nickel with elements of the palladium and platinum groups, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 255 (1960) 509-519.

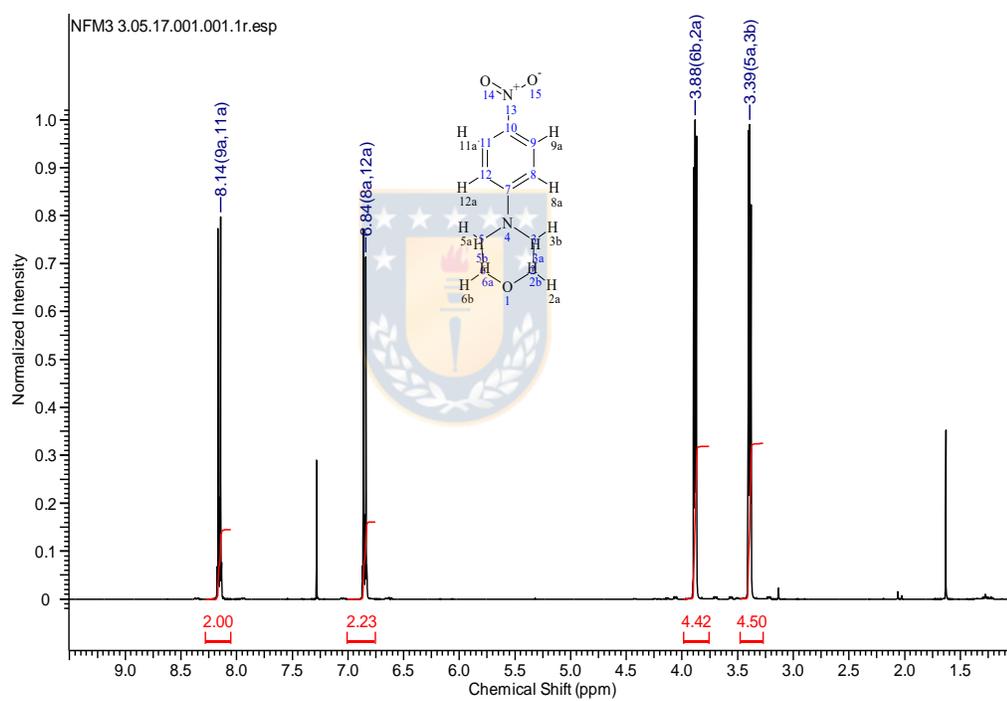
- [117] C.A. Castillo Vicencio, Síntesis y caracterización de nanopartículas de níquel, cobalto y mezclas níquel-cobalto dispersadas en diferentes matrices, Facultad de Ciencias Químicas y Farmaceuticas, UNIVERSIDAD DE CHILE, 2015.
- [118] K.H.J. Buschow, F.R. Boer, Physics of magnetism and magnetic materials, Springer 2003.
- [119] P. Stoltze, Microkinetic simulation of catalytic reactions, Progress in surface science, 65 (2000) 65-150.
- [120] R. Schlögl, Heterogeneous catalysis, Angewandte Chemie International Edition, 54 (2015) 3465-3520.
- [121] M. Arai, F. Zhao, Metal catalysts recycling and heterogeneous/homogeneous catalysis, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2015.
- [122] L. Liu, D.K. Wang, P. Kappen, D.L. Martens, S. Smart, J.C.D. da Costa, Hydrothermal stability investigation of micro-and mesoporous silica containing long-range ordered cobalt oxide clusters by XAS, Physical Chemistry Chemical Physics, 17 (2015) 19500-19506.
- [123] L. Wang, E. Guan, Y. Wang, L. Wang, Z. Gong, Y. Cui, X. Meng, B.C. Gates, F.-S. Xiao, Silica accelerates the selective hydrogenation of CO₂ to methanol on cobalt catalysts, Nature Communications, 11 (2020) 1-9.
- [124] W.T. Ralston, W.-C. Liu, S. Alayoglu, G. Melaet, Bimetallic Cobalt Nanoparticles (Co-M): Synthesis, Characterization, and Application in the Fischer-Tropsch Process, Topics in Catalysis, 61 (2018) 1002-1015.
- [125] S. Cervený, G.A. Schwartz, J. Otegui, J. Colmenero, J. Loichen, S. Westermann, Dielectric study of hydration water in silica nanoparticles, The Journal of Physical Chemistry C, 116 (2012) 24340-24349.
- [126] L. Frunza, H. Kosslick, I. Pitsch, S. Frunza, A. Schönhals, Rotational fluctuations of water inside the nanopores of SBA-type molecular sieves, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 9154-9159.
- [127] C.C. Torres, J.B. Alderete, G. Pecchi, C.H. Campos, P. Reyes, B. Pawelec, E.G. Vaschetto, G.A. Eimer, Heterogeneous hydrogenation of nitroaromatic compounds on gold catalysts: influence of titanium substitution in MCM-41 mesoporous supports, Applied Catalysis A: General, 517 (2016) 110-119.
- [128] S. Fountoulaki, V. Daikopoulou, P.L. Gkizis, I. Tamiolakis, G.S. Armatas, I.N. Lykakis, Mechanistic studies of the reduction of nitroarenes by NaBH₄ or hydrosilanes catalyzed by supported gold nanoparticles, ACS Catalysis, 4 (2014) 3504-3511.
- [129] C. Wang, X. Wang, Y. Li, T. Wang, Z. Huang, Z. Qin, S. Yang, R. Xiang, Y. Fan, Design and optimization of orally spleen tyrosine kinase (SYK) inhibitors for treatment of solid tumor, Bioorganic Chemistry, 95 (2020) 103547.
- [130] P.L. Reddy, M. Tripathi, R. Arundhathi, D.S. Rawat, Chemoselective Hydrazine-mediated Transfer Hydrogenation of Nitroarenes by Co₃O₄ Nanoparticles Immobilized on an Al/Si-mixed Oxide Support, Chemistry—An Asian Journal, 12 (2017) 785-791.
- [131] Y. Zhi, B. Li, C. Yao, H. Li, P. Chen, J. Bao, T. Qin, Y. Wang, T. Lu, S. Lu, Discovery of the selective and efficacious inhibitors of FLT3 mutations, European journal of medicinal chemistry, 155 (2018) 303-315.
- [132] L. Carlini, C. Fasolato, P. Postorino, I. Fratoddi, I. Venditti, G. Testa, C. Battocchio, Comparison between silver and gold nanoparticles stabilized with negatively charged hydrophilic thiols: SR-XPS and SERS as probes for structural differences and similarities, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 532 (2017) 183-188.

ANEXOS

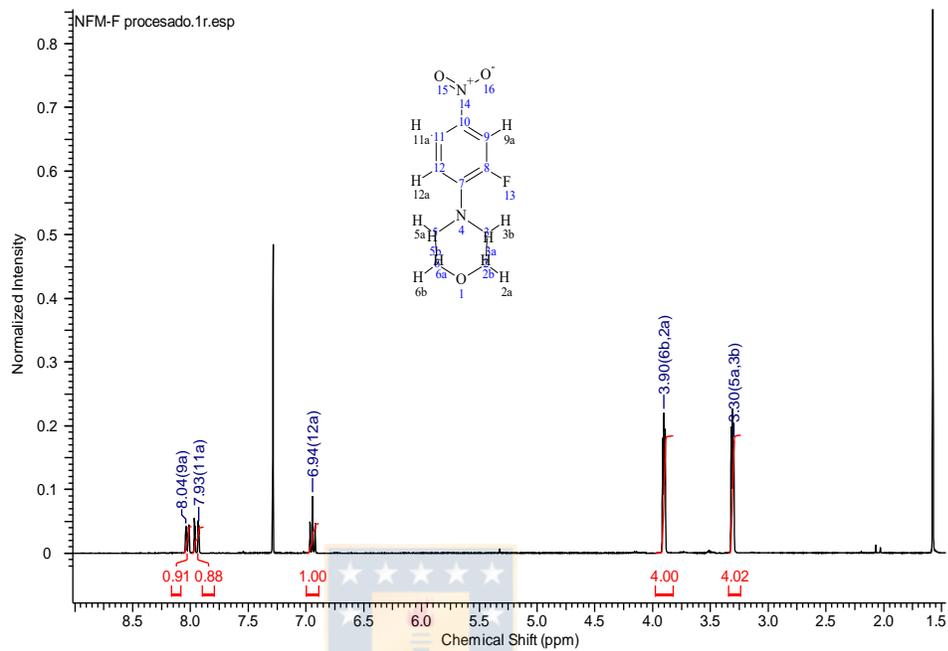
Anexo 1: ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3 , 25 ° C) de (a)4-NFM, (b)4-NFM F y (c) 4-NFM

Ona

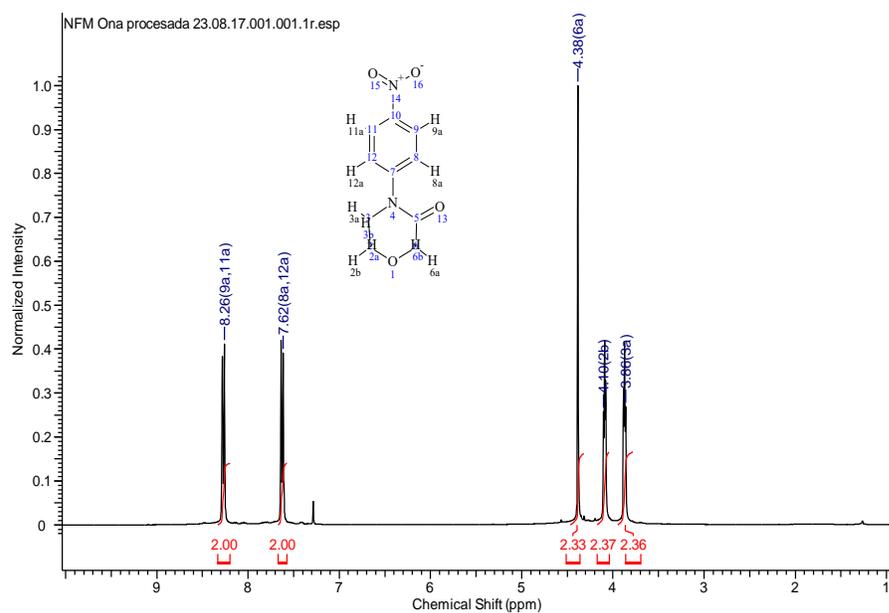
a)



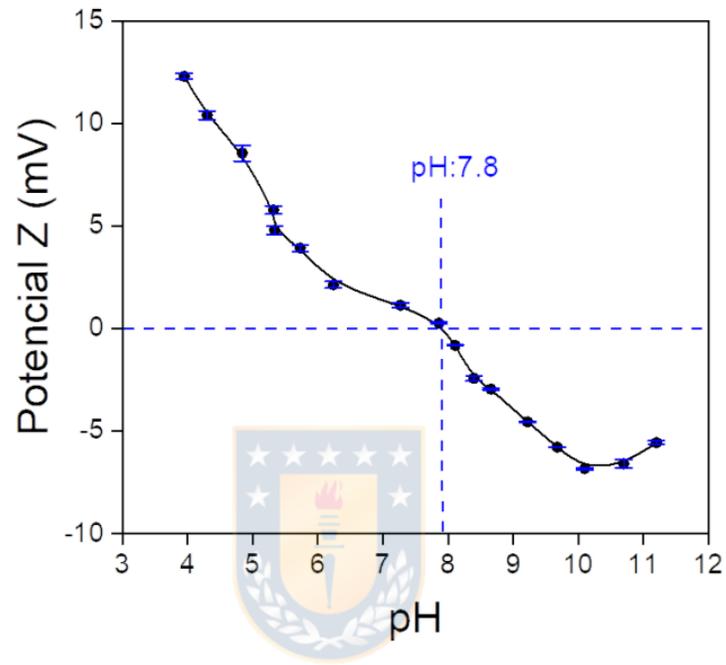
b)



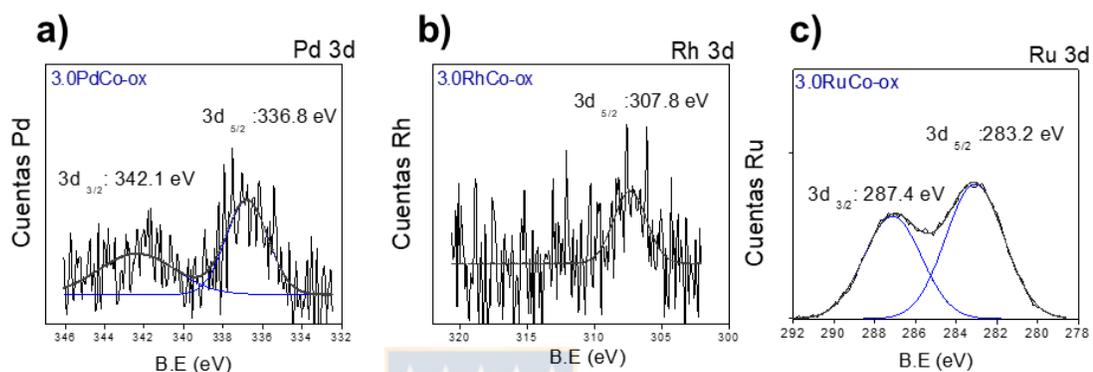
c)



Anexo 2. Potencial Z medido a las Nps de Co_3O_4



Anexo 3. XPS metales nobles en 3.0 xCo-ox, x: Ru, Rh o Pd



Anexo 4. Experimentos de control de con 4-NFM. Constante global de pseudo primer orden (k_{aa}), conversión, velocidad de reacción inicial (v_o) y selectividad a 4-MAN de precursores 3.0PdCo-red 500 a las 6 h de reacción en atmósfera de H_2 y N_2 .

		Conversion (%)	k_{aa} ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	v_o ($\text{molL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
H_2	Reacción sin catalizador	0	--	--
N_2	Reacción sin catalizador	0	--	--
N_2	3.0 PdCo-red 500	0	--	--

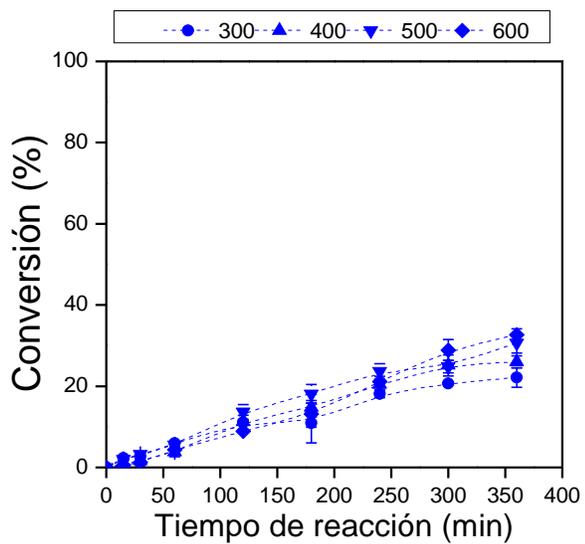
Anexo 5. Conversión de NFM todos los catalizadores

item	Catalizador	Conversión (%)
1	Co-ox	1.6
2	Co-red 300	3.8
3	Co-red 400	35.6
4	Co-red 500	90.9
5	Co-red 600	95.2
6	0.5PdCo-ox	7.6
7	0.5PdCo-red 300	31.1
8	0.5PdCo-red 400	63.6
9	0.5PdCo-red 500	84.7
10	0.5PdCo-red 600	85.5
11	1.0PdCo-ox	8.5
12	1.0PdCo-red 300	62.6
13	1.0PdCo-red 400	85.8
14	1.0PdCo-red 500	99.5
15	1.0PdCo-red 600	99.6
16	3.0PdCo-ox	25.5
17	3.0PdCo-red 300	70.7
18	3.0PdCo-red 400	99.1
19	3.0PdCo-red 500	100
20	3.0PdCo-red 600	100
21	0.5RhCo-ox	1.0
22	0.5RhCo-red 300	30.8
23	0.5RhCo-red 400	70.1
24	0.5RhCo-red 500	99.4
25	1.0RhCo-ox	4.8
26	1.0RhCo-red 300	95.7
27	1.0RhCo-red 400	100
28	1.0RhCo-red 500	99.0
29	3.0RhCo-ox	19.3
30	3.0RhCo-red 300	100
21	3.0RhCo-red 400	100
32	3.0RhCo-red 500	94.4
33	0.5RuCo-ox	0.0
34	0.5RuCo-red 300	10.6
35	0.5RuCo-red 400	32.7
36	0.5RuCo-red 500	41.0
37	0.5RuCo-red 600	89.4

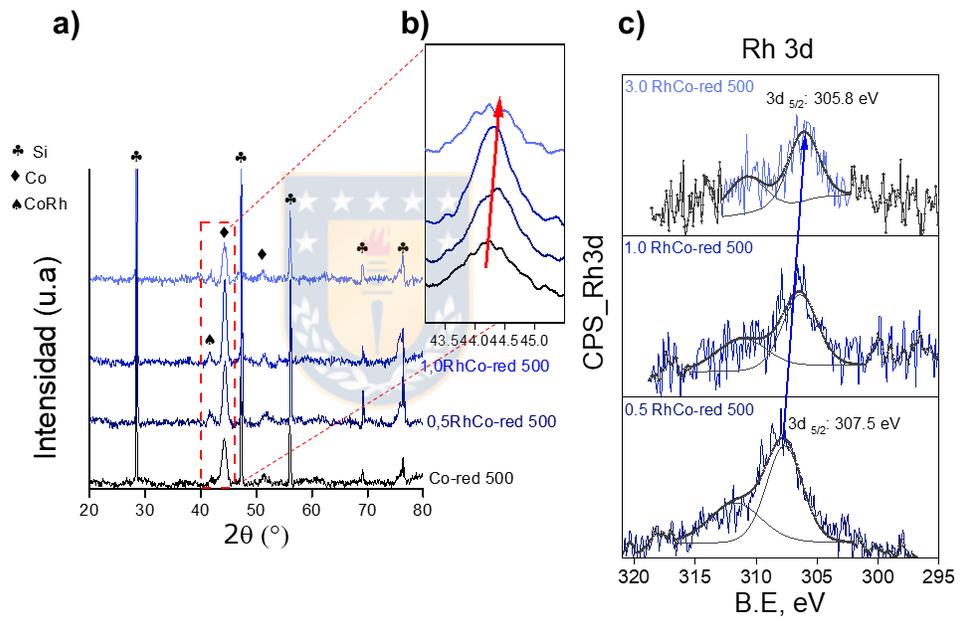
38	1.0RuCo-ox	0.0
39	1.0RuCo-red 300	4.2
40	1.0RuCo-red 400	19.3
41	1.0RuCo-red 500	89.6
42	1.0RuCo-red 600	50.6
43	3.0RuCo-ox	1.5
44	3.0RuCo-red 300	66.6
45	3.0RuCo-red 400	80.9
46	3.0RuCo-red 500	37.5
47	3.0RuCo-red 600	27.9



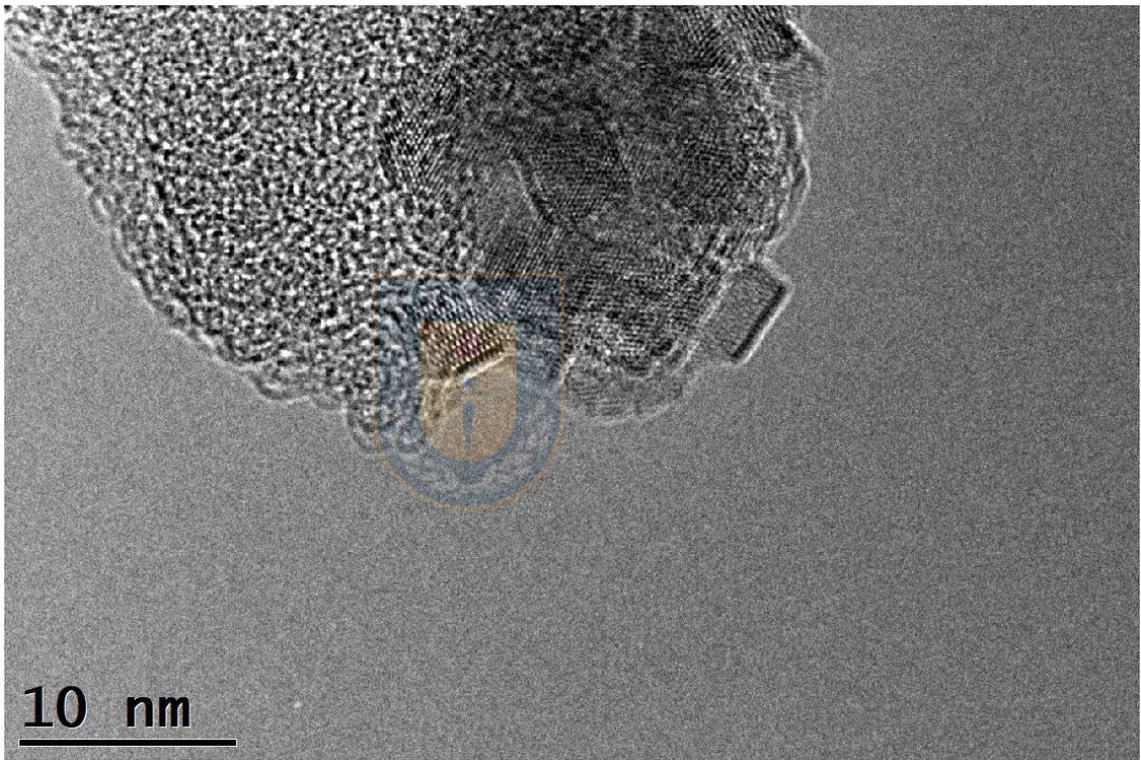
Anexo 6. Actividad catalítica de Co/SiO₂ en la hidrogenación de 4-NFM a 4-Man



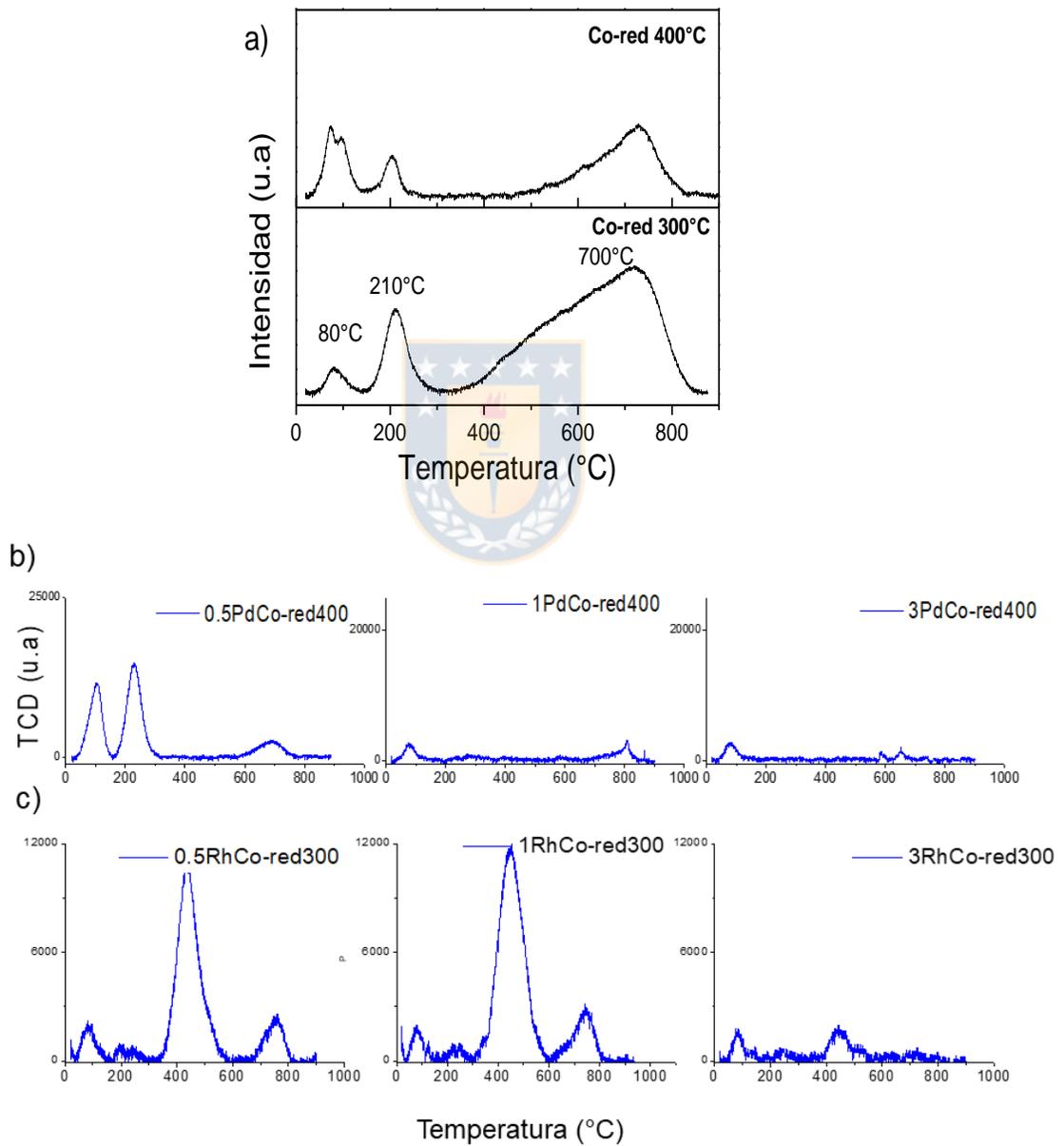
Anexo 7. Caracterización serie xRhCo-red 500°C (a) Difracción de rayos-x, (b) expansión del rango $2\theta = 43^\circ - 45^\circ$ que contiene el pico (111) de cobalto metálico y (c) Espectro XPS región Rh 3d



Anexo 8. HR-TEM 3.0RuCo-red 600.



Anexo 9. TPR H₂-(red) a)Co-red, b) serie xPdCo-red 400 y c) serie xRhCo red 300



Anexo 10. Datos comparativos de actividad para diferentes catalizadores en la reducción de NFM. Los parámetros estimados de TOF se calcularon a partir de la información experimental disponible en las referencias.

Item	Catalizador	Agente reductor	t_{\max} (min)	T(°C)	TOF (h ⁻¹)	Ref
1	Pd/C	Hidrato de hidrazina	480	75	0.2	[129]
2	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ -SiO ₂	Hidrato de hidrazina	120	60	25	[130]
3	FeO(OH)/C	Hidrato de hidrazina	240	80	100	[131]
4	Cu-Co NPs	NaBH ₄	30	25	6.1	[132]