



COMPUESTOS DE PALADIO SOPORTADOS EN DISTINTOS MATERIALES. APLICACIÓN EN CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Tesis Doctoral
Antonio Leyva Pérez
Dpto. Química, Universidad Politécnica de Valencia

Instituto de Tecnología Química-UPV-CSIC
Director de Tesis: Prof. Hermenegildo García Gómez (UPV)

Agradecimientos.

La mayor parte de esta tesis no es mérito mío, aunque mi nombre figure en la portada. Muchas personas, algunas sin saberlo, han sido fundamentales en el desarrollo del presente trabajo:

A mis padres Mary y Antonio, que merecen más que yo el reconocimiento por este trabajo, porque todo lo que soy se lo debo a ellos. A mi hermana Mariola, mi amiga incondicional que nunca me falla. Seguro que serás una científica mucho mejor de lo que yo o cualquiera pueda ser. Y a mi pareja, Ana, por su apoyo y su cariño. Eres lo mejor que me llevo de este doctorado.

A mi director de tesis, Prof. Hermenegildo García, por depositar toda su confianza en mí y por la motivación y enseñanzas que he recibido por su parte en todo momento. Al Prof. Avelino Corma y a todo el personal responsable en el ITQ, por permitirme realizar la tesis en este prestigioso centro.

A todos mis compañeros en el grupo: Mercedes, Isabel, Emilio, Pilar, Sales, Manosh, Cristina, Belén, Carlos, Esther, Miriam, Pedro A., Debashis, Encarna, Carmela, Alberto, Jose F., Sergio, Sergio (II), Pedro M., Xesc, Laura, David, Carlos (II)... por vuestro afecto y ayuda cuando la he necesitado.

A Carlos y Ángel, de los que he aprendido lo poco que sé de cómo trabajar en el laboratorio, y de los que tengo mi mejor publicación: su amistad.

A todos mis compañeros en el laboratorio: Susana, Ananda, Carlos, Irene, Carmen, Fina, Jose, Violeta, Victoria... por los buenos momentos vividos, por su apoyo y su cariño. Siempre recordaremos la pistola a 500 °C.

A todos mis compañeros del ITQ, especialmente a Mapi y María, las “italianas” con más “prórrogas”, y a Manolo, el rey del tomate en el Aneto y en Lisboa. Y a todos los que recogimos chapapote y bailamos con la legión en Muxia. También a todo el personal de caracterización, administración y taller, por su amabilidad y diligencia en todo momento. Y al servicio de limpieza, ¡que haríamos sin ti, Rosa! Y a mis compañeros de mesa: Alejandro, Antonio, Xampa y Carlos; y a Óscar. Nuestras conversaciones eruditas merecen un libro. Y a Kik y Salva, por sus siempre agradables visitas.

Y a Kety y Susi, la alegría cuando llego a casa.

ÍNDICE

	Página
Capítulo 1. Introducción	
1.1. La catálisis por elementos metálicos: necesidad de recuperar el catalizador	1
1.1.1. Breve historia del paladio	2
1.1.2. Propiedades físico-químicas	2
1.1.2.1. Propiedades redox	3
1.1.2.2. Comportamiento ácido-base	4
1.1.2.3. Compuestos más importantes	4
1.1.3. Aplicaciones actuales: uso como catalizador y usos industriales	6
1.1.3.1. Usos industriales del paladio como catalizador en reacciones de acoplamiento C-C	8
1.1.4. La reacción de acoplamiento	10
1.1.4.1. Mecanismo de la reacción de acoplamiento C-C	12
<i>Clasificación de potenciales soportes para especies catalíticas</i>	14
1.2. Sílices estructuradas	14
1.2.1. Sílice amorfa	14
1.2.2. Zeolitas	14
1.2.3. Material mesoporoso MCM-41	16
1.3. Polímeros como soportes	17
1.3.1. Resina Merrifield	19
1.3.2. Copolímeros poliestireno-divinilbenceno y etilenglicol dimetil acrilato	19
1.3.3. Polímeros solubles	20
1.4. Nuevos materiales como soportes. Nanotubos y materiales híbridos organosilíceos: PMOs	20
Capítulo 2. Objetivos	25
Capítulo 3. Procedimientos experimentales	27
Capítulo 4. Paladio adsorbido en zeolitas: Modificación de la dureza-blandura del centro metálico de Pd mediante variación de la naturaleza de la zeolita	
4.1. Zeolitas: Incorporación de sales de paladio	49
4.2. Modificación de la dureza-blandura del centro metálico a través de la naturaleza de la zeolita.	52
4.3. Uso de la reacción de ciclación de 1,6-heptadienos como reacción “test”.	53
4.4. Reactivación y reuso del catalizador	59
4.5. Estudio del posible sangrado de paladio	60
4.6. Uso de CO ₂ supercrítico como disolvente	61

	Página
Capítulo 5. Zeolitas básicas: uso como catalizadores bifuncionales en las reacciones de Heck y Suzuki	
5.1. Zeolitas básicas	67
5.2. Reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por Pd adsorbido en zeolitas	68
5.3. Reactivación y reuso del catalizador	77
Capítulo 6. Complejo organometálico con estructura de carbapaladaciclo covalentemente anclado a soportes silíceos de alta superficie como catalizadores recuperables y reusables para la reacción de Suzuki en agua	
6.1. Carbapaladaciclo anclado covalentemente a sílice amorfa	81
6.2. Estudio de la actividad catalítica de PdL@SiO ₂ para la reacción de Suzuki en agua	88
6.3. Estudio de la existencia o no de sangrado de paladio. “Test de las Tres Fases”	90
6.4. Carbapaladaciclo anclado covalentemente sobre sílice mesoporosa	96
6.5. Actividad catalítica de PdL@SiMCM-41 para sobre la reacción de Suzuki en agua. Comparación como soportes de la MCM-41 y la sílice amorfa	97
Capítulo 7. Adsorción de un carbapaladaciclo sobre AIMCM-41 y uso como catalizador sólido para la reacción de Suzuki	
7.1. Adsorción del carbapaladaciclo sobre AIMCM-41 mediante interacción iónica	101
7.2. Actividad catalítica de 17@AIMCM-41 para la reacción de Suzuki	107
7.3. Reusabilidad del catalizador 17@AIMCM-41 para la reacción de Suzuki	110
Capítulo 8. Complejos orgánicos de paladio anclados sobre polímeros	
8.1. Preparación de polímeros insolubles por copolimerización de un compuesto organometálico de paladio con estireno-divinilbenceno y bismetil acrilato de etilenglicol	115
8.2. Actividad catalítica de los complejos insolubles PdL@PS y PdL@PEA para la reacción de Suzuki. Comparación con el complejo soportado sobre materiales silíceos	118
Capítulo 9. Organosilicato periódico mesoporoso conteniendo un carbapaladaciclo insertado en la estructura como catalizador para la reacción de Suzuki en agua	
9.1. Anclaje covalente del carbapaladaciclo en el PMO	123
9.2. Actividad del carbapaladaciclo soportado PdL∞PMO para la reacción de Suzuki en agua. Comparación con PdL∞MCM-41 y PdL∞SiO ₂	129
9.3. Reusabilidad del carbapaladaciclo soportado PdL∞PMO para la reacción de Suzuki en agua	134
9.4. Estudio del sangrado de paladio de PdL∞PMO para la reacción de Suzuki en agua.	135

	Página
Capítulo 10. Nanopartículas de Paladio soportadas sobre nanotubos de carbono de pared única	
10.1. Nanotubos de carbono	139
10.2. El nanotubo como agente reductor: generación espontánea de nanopartículas de paladio sobre la superficie del nanotubo a partir del carbapaladaciclo	140
10.3. Actividad de los catalizadores de paladio soportado en SWNT en la reacción de acoplamiento de Heck. Comparación de la actividad con Pd/C comercial	147
10.4. Estudio de la heterogeneidad y reusabilidad el catalizador Pd/SWNT	149
Conclusiones	153
Referencias	155
Resúmenes de la tesis	169
Artículos publicados durante la realización de la tesis	175

