







# **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

	<b>Página</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
<b>1.1. La catálisis por elementos metálicos: necesidad de recuperar el catalizador</b>	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
<b>1.2. Sílices estructuradas</b>	14
1.2.1. Sílice amorfa	14
1.2.2. Zeolitas	14
1.2.3. Material mesoporoso MCM-41	16
<b>1.3. Polímeros como soportes</b>	17
1.3.1. Resina Merrifield	19
1.3.2. Copolímeros poliestireno-divinilbenceno y etilenglicol dimetil acrilato	19
1.3.3. Polímeros solubles	20
<b>1.4. Nuevos materiales como soportes. Nanotubos y materiales híbridos organosilíceos: PMOs</b>	20
<b>Capítulo 2. Objetivos</b>	25
<b>Capítulo 3. Procedimientos experimentales</b>	27
<b>Capítulo 4. Paladio adsorbido en zeolitas: Modificación de la dureza-blandura del centro metálico de Pd mediante variación de la naturaleza de la zeolita</b>	
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 <sub>2</sub> supercrítico como disolvente	61

	<b>Página</b>
<b>Capítulo 5. Zeolitas básicas: uso como catalizadores bifuncionales en las reacciones de Heck y Suzuki</b>	
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
<b>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</b>	
6.1. Carbapaladaciclo anclado covalentemente a sílice amorfa	81
6.2. Estudio de la actividad catalítica de PdL@SiO <sub>2</sub> 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
<b>Capítulo 7. Adsorción de un carbapaladaciclo sobre AIMCM-41 y uso como catalizador sólido para la reacción de Suzuki</b>	
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
<b>Capítulo 8. Complejos orgánicos de paladio anclados sobre polímeros</b>	
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
<b>Capítulo 9. Organosilicato periódico mesoporoso conteniendo un carbapaladaciclo insertado en la estructura como catalizador para la reacción de Suzuki en agua</b>	
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 <sub>2</sub>	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

	<b>Página</b>
<b>Capítulo 10. Nanopartículas de Paladio soportadas sobre nanotubos de carbono de pared única</b>	
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
<b>Conclusiones</b>	153
<b>Referencias</b>	155
<b>Resúmenes de la tesis</b>	169
<b>Artículos publicados durante la realización de la tesis</b>	175





