



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ciencias Químicas

Programa de Magíster en Ciencias mención en Química

**NANOCOMPOSITOS BASADOS EN COMPLEJOS BASE DE SCHIFF  
ONO-CU(II) Y *AL-PILLARED MONTMORILLONITE*. EVALUACIÓN  
CATALÍTICA EN LA DESHIDRATACIÓN DE GLICEROL HACIA  
ACETOL**



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

Por: Juan Eduardo Garcés Guzmán

Profesor Guía: Néstor A. Novoa Serrano

Profesor co-Guía: Ricardo José Chimentão

Noviembre, 2022  
Concepción, Chile

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



## AGRADECIMIENTOS

Luego de mucho un maratónico final para terminar mi tesis de magíster y estando a un par de días de realizar la defensa de mi trabajo, me gustaría agradecer a todas las personas que han estado en este camino que ha durado poco menos de 3 años.

Le doy las gracias a mis profesores guías, el Dr. Néstor Novoa y el Dr. Ricardo José Chimentão, por todo el conocimiento recibido desde mi último año en ingeniería hasta ahora y por la oportunidad de trabajos en sus proyectos. También

le agradezco a la comisión evaluadora de mi tesis, a la Dra. Gina Pecchi, al Dr. Diego Sierra y al Dr. Claudio Jiménez, por sus valiosas discusiones en el proceso

de revisión. Lamento igualmente no haber aprendido más de ellos. Quiero agradecer igualmente a todos los académicos del programa por su buena voluntad y disposición de ayudarnos en los momentos en que estuvimos confinados en

nuestras casas. Además, al personal administrativo del programa y particularmente a la Señora Karin Garcés, secretaria de postgrado, por toda su paciencia, ayuda y buena disposición para ayudarme en los últimos plazos del programa,

Por el lado familiar, le agradezco a mis padres, por el apoyo en mi decisión de seguir estudiando un par de años más y por preguntar siempre como va todo y estar conmigo cuando realmente importa, a lo largo de estos años. A mi hermano le agradezco las conversaciones entre pausas de trabajo en la cocina de la casa mientras nos preparábamos algo para comer.

Finalmente, le agradezco a mis amigos de la vida por hacer que cada momento de estrés y trabajo intenso sea mucho más fácil. No solo en los últimos años, sino desde que los conozco. Por supuesto que estoy muy agradecido de mi pareja María José por todo el amor, apoyo, relajo y felicidad que me dado, lo que me permitió que estos años de postgrado hayan sido más fáciles.



## TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	III
Resumen .....	XI
Abstract.....	XIV
1. Introducción.....	1
1.1. Estado del arte y planteamiento del problema .....	1
1.2. Desafíos científicos.....	6
1.2.1. Bases de Schiff .....	6
1.2.2. Bases de Schiff con esfera de coordinación <i>ONX</i> y entidades de coordinación derivadas.....	7
1.2.3. Motivación para el uso de entidades de coordinación soportadas en la conversión de glicerol .....	9
1.2.4. Valorización de glicerol a través del uso de complejos metálicos .....	11
1.2.5. Uso de complejos metálicos para la síntesis de nanopartículas metálicas .....	12
1.2.6. Arcillas y arcillas pilareadas ( <i>pillared clays</i> ) .....	13
2. Hipótesis y objetivos .....	18
2.1. Hipótesis 1 .....	18
2.2. Hipótesis 2 .....	18
2.3. Objetivos de trabajo .....	19
2.3.1. Objetivo principal.....	19
2.3.2. Objetivos específicos .....	19
3. Metodología experimental.....	20
3.1. Síntesis de complejos metálicos y materiales derivados.....	20
3.1.1. Síntesis de complejos metálicos .....	20
3.1.1.1. 1-(4-Metoxifenil)-butane-1,3-diona (P1) .....	20
3.1.1.2. 4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(O)CH=C(CH <sub>3</sub> )N(H)-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-OH (L1).....	22
3.1.1.3. [{4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(O)CH=C(CH <sub>3</sub> )N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-O}Cu(NC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> -4-CMe <sub>3</sub> )] (C1) 23	
3.1.1.4. [{4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C(O)CH=C(CH <sub>3</sub> )N-o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O}Cu] <sub>2</sub> (C2).....	24
3.1.2. Síntesis de nanocompositos .....	24
3.1.2.1. NC1 .....	24
3.1.2.2. NC2 .....	25
3.1.3. Síntesis de catalizadores de cobre soportados en Al – PILC (aluminum pillared clay) .....	25

3.1.3.1.	NC1P .....	25
3.1.3.2.	NC2P .....	26
3.2.	Estudio de la actividad catalítica de los materiales obtenidos .....	26
3.2.1.	Activación de los catalizadores NC1P y NC2P .....	26
3.2.2.	Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores activados y seguimiento de la reacción .....	27
3.3.	Caracterización de complejos y materiales .....	30
3.3.1.	Metodología de caracterización de especies moleculares .....	30
3.3.1.1.	FT – IR medio y lejano .....	30
3.3.1.2.	<sup>1</sup> H – RMN.....	33
3.3.1.3.	Resonancia paramagnética electrónica (RPE/EPR) .....	37
3.3.1.4.	DRS UV – vis.....	40
3.3.2.	Metodología de caracterización de materiales NC1, NC2, NC1P y NC2P .....	45
3.3.2.1.	Resonancia paramagnética electrónica RPE .....	45
3.3.2.2.	DRS UV – vis.....	45
3.3.2.3.	FT – IR medio y lejano .....	46
3.3.2.4.	Absorción atómica.....	46
3.3.2.5.	TPR – H <sub>2</sub> .....	47
3.3.2.6.	Fisorción de N <sub>2</sub> .....	48
3.3.2.7.	XPS.....	52
3.3.2.8.	SEM – EDS .....	53
4.	Presentación de resultados y discusión.....	58
4.1.	Caracterización de P1 y L1 .....	58
4.2.	Caracterización de C1, C2, NC1, NC2, NC1P, NC2P y Al – PLC .....	60
4.2.1.	Caracterización por absorción atómica.....	60
4.2.2.	Caracterización con SEM – EDS .....	62
4.2.3.	Caracterización por FT – IR .....	64
4.2.4.	Caracterización por DRS UV – vis.....	68
4.2.5.	Caracterización por fisorción de N <sub>2</sub> .....	73
4.2.6.	Caracterización reducción a temperatura programada de dihidrógeno TPR – H <sub>2</sub> 76	
4.2.7.	Caracterización por RPE .....	81
4.2.8.	Caracterización por XPS .....	83
4.3.	Resultados de actividad catalítica .....	90
5.	Conclusiones.....	95

6. Bibliografía.....	97
7. Anexos.....	114



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Deshidratación catalizada de glicerol hacia acetol .....	3
<b>Figura 2:</b> BS tetra- y tridentadas. A la izquierda se muestra una base de Schiff tipo salen y a la derecha una base de Schiff ONO. Extraído de [16], [18].....	7
<b>Figura 3:</b> Complejo binuclear de cobre (II) binuclear basado en el ligando tridentado ONO 1-(((2-hydroxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)imino)methyl)naphthalen-2-ol. Extraído de [30]. ....	9
<b>Figura 4:</b> Complejo base de Schiff derivado de polisalicilaldedhído, donde M = Cu, Co y Ni. Extraído de Rezazadeh et al. [25].....	13
<b>Figura 5:</b> Esquema de la disposición de las láminas octaédricas y tetraédricas en una arcilla. Además, se muestra el espacio entre laminas que contiene moléculas de agua y cationes. Extraído de referencia [61].....	14
<b>Figura 6:</b> Ilustración del proceso de “pillaring” de una arcilla, desde la arcilla hasta la calcinación de los iones Al <sub>13</sub> . Extraído de referencia [62]. ....	15
<b>Figura 7:</b> Estructura de una PC modificada utilizando como PA cationes Al <sub>13</sub> . Extraído de referencia [58].....	17
<b>Figura 8:</b> Nanocompositos NC1 y NC2 que serán usados como precalizadores para generar nanopartículas de cobre que serán usados en la reacción de valorización de glicerol. ....	18
<b>Figura 9:</b> Esquema de reacción para formar P1 .....	22
<b>Figura 10:</b> Esquema de reacción para formar L1.....	23
<b>Figura 11:</b> Intervalos de absorción vibracional de los grupos funcionales. Extraído de Pavia et al. [70].....	32
<b>Figura 12:</b> Modos vibracionales del grupo metileno. Extraído de Pavia et al.[70].....	33
<b>Figura 13:</b> Ilustración de una transición de espín nuclear. Extraído de Pavia et al.[70] .....	34
<b>Figura 14:</b> Analogía del fenómeno de resonancia magnética nuclear que ilustra la interacción entre un campo magnético externo y un protón. Extraído de Pavia et al.[70].....	35
<b>Figura 15:</b> Fenómeno de resonancia magnética nuclear Extraído de Pavia et al.[70] .....	36
<b>Figura 16:</b> Esquema que muestra el fenómeno de transición electrónica de espín. Extraído de Basu [71]. ....	38
<b>Figura 17:</b> Niveles de energía de orbitales moleculares.....	41
<b>Figura 18:</b> Transiciones electrónicas más importantes .....	42
<b>Figura 19:</b> Ilustración del solapamiento entre transiciones roto - vibracionales y electrónicas. Extraído de Pavia et al. [70]. ....	44
<b>Figura 20:</b> Espectros FT – IR de C1 y L1. En rojo se muestra el espectro de P1 y en azul el de L1. Además, se muestran las estructuras correspondientes a cada espectro. ....	58
<b>Figura 21:</b> Espectro <sup>1</sup> H – RMN de P1 registrado en CDCl <sub>3</sub> a 25°C. ....	59
<b>Figura 22:</b> Imagen SEM y mapping de NC1. La coloración en verde corresponde a cobre....	62
<b>Figura 23:</b> Imagen SEM y mapping de NC2. La coloración en verde corresponde a cobre....	62
<b>Figura 24:</b> Imagen SEM y mapping de NC1P. La coloración en verde corresponde a cobre. ....	63
<b>Figura 25:</b> Imagen SEM y mapping de NC2P. La coloración en verde corresponde a cobre. ....	63
<b>Figura 26:</b> Espectros de FT – IR de C1, Al – PILC, NC1 y NC1P en el rango de 4000 a 2000 cm <sup>-1</sup> . ....	64
<b>Figura 27:</b> Espectros de FT – IR de C1, Al – PILC, NC1 y NC1P en el rango de 2000 a 400 cm <sup>-1</sup> . ....	65



<b>Figura 28:</b> Espectros de FT – IR de <b>C2</b> , Al – PILC, <b>NC2</b> y <b>NC2P</b> en el rango de 4000 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ .	65
<b>Figura 29:</b> Espectros de FT – IR de <b>C2</b> , Al – PILC, <b>NC2</b> y <b>NC2P</b> en el rango de 2000 a 400 $\text{cm}^{-1}$ .	66
<b>Figura 30:</b> Espectro UV – VIS de <b>C1</b> , <b>NC1</b> , <b>NC1P</b> y Al – PILC para detectar los cambios en cada material.	68
<b>Figura 31:</b> Espectro UV – VIS de <b>C2</b> , <b>NC2</b> , <b>NC2P</b> y Al – PILC para detectar los cambios en cada material.	69
<b>Figura 32:</b> Isotermas de adsorción – desorción de $\text{N}_2$ de cada material para estudiar el cambio textural que sufre cada material respecto de la arcilla Al – PILC.	73
<b>Figura 33:</b> Perfil de TPR – $\text{H}_2$ de la arcilla Al – PILC. Además, se muestra la deconvolución de los picos del perfil.	76
<b>Figura 34:</b> Perfil de TPR – $\text{H}_2$ de <b>NC1P</b> . Además, se muestra la deconvolución de los picos del perfil.	77
<b>Figura 35:</b> Perfil de TPR – $\text{H}_2$ de <b>NC2P</b> . Además, se muestra la deconvolución de los picos del perfil.	77
<b>Figura 36:</b> Perfil de TPR – $\text{H}_2$ de los dos materiales estudiados contrastados con la arcilla Al – PILC.	78
<b>Figura 37:</b> Espectro EPR de <b>C2</b> . Se presenta el espectro entre 200 y 6000 Gauss y a la derecha un zoom entre 2500 y 4000 Gauss. El experimento fue realizado a 90 K.	82
<b>Figura 38:</b> Espectro EPR experimental del complejo <b>C1</b> realizado a 70 K.	82
<b>Figura 39:</b> Espectros EPR de <b>NC1</b> , <b>NC1P</b> , <b>NC2</b> y <b>NC2P</b> .	83
<b>Figura 40:</b> Espectro XPS del Cu en el nanocomposito <b>NC1</b> . Los rótulos numéricos identifican las señales en la Tabla 7.1 en anexos.	84
<b>Figura 41:</b> Espectro XPS del Cu en el nanocomposito <b>NC2</b> . Los rótulos numéricos identifican las señales en la Tabla 7.2 en anexos.	84
<b>Figura 42:</b> Curva de conversión de los dos materiales estudiados, <b>NC1P</b> y <b>NC2P</b> .	90
<b>Figura 43:</b> Selectividad de productos sobre el <b>NC1P</b> a través del transcurso de la reacción.	92
<b>Figura 44:</b> Selectividad de productos sobre el <b>NC2P</b> a través del transcurso de reacción.	92
<b>Figura 45:</b> Cambios en la selectividad con respecto a al avance de la conversión de glicerol en el material <b>NC1P</b> .	93
<b>Figura 46:</b> Cambios en la selectividad con respecto a al avance de la conversión de glicerol en el material <b>NC2P</b> .	93
<b>Figura 47:</b> Espectro de XPS del átomo de silicio en el nanocomposito <b>NC1</b> .	114
<b>Figura 48:</b> Espectro de XPS del átomo de aluminio en el nanocomposito <b>NC1</b> .	114
<b>Figura 49:</b> Espectro de XPS del átomo de oxígeno en el nanocomposito <b>NC1</b> .	115
<b>Figura 50:</b> Espectro de XPS del átomo de silicio en el nanocomposito <b>NC2</b> .	115
<b>Figura 51:</b> Espectro de XPS del átomo de aluminio en el nanocomposito <b>NC2</b> .	116
<b>Figura 52:</b> Espectro de XPS del átomo de oxígeno en el nanocomposito <b>NC2</b> .	116

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 4. 1:</b> Resultados de absorción atómica de cada material .....	61
<b>Tabla 4. 2:</b> Resumen de los resultados obtenidos por fisisorción de N <sub>2</sub> .....	74
<b>Tabla 4. 3:</b> Resumen de los resultados de TPR. ....	78
<b>Tabla 4. 4:</b> Resultados cuantitativos de XPS para los materiales NC1 y NC2. $\alpha_{Cu}$ parámetro del electrón Auger fue calculado como BE + KE (Cu LMM) .....	89
<b>Tabla 4. 5:</b> Deconvolución de los espectros de XPS. Los espectros de O, Si y Al se pueden observar en los gráficos en la sección de anexos.....	89
<b>Tabla 4. 6:</b> Relación atómica entre cobre y silicio y aluminio. ....	89
<b>Tabla 4. 7:</b> Parámetros cinéticos de los materiales estudiados. <sup>1</sup> corresponde a constante cinética de primer orden .....	91
<b>Tabla 7. 1:</b> Áreas de las señales del espectro de XPS del material NC1 .....	117
<b>Tabla 7. 2:</b> Áreas de las señales del espectro de XPS del material NC2.....	117



## Resumen

Dos nanocompositos (**NC1** y **NC2**) basados en complejos de Cu(II) conteniendo ligandos tipo base de Schiff-ONO (**C1** y **C2**) anclados en una arcilla tipo *pillared clay* a través de interacciones supramoleculares, fueron sintetizados. Dichos nanocompositos fueron usados como precatalizadores para sintetizar nanopartículas metálicas de cobre soportadas en la arcilla comercial Al – PILC y obtener los catalizadores derivados **NC1P** y **NC2P**. Los complejos **C1** y **C2** fueron caracterizados por espectroscopía FT – IR, <sup>1</sup>H – RMN, DRS UV – vis y RPE y fueron autenticados a través de su comparación con estudios anteriores. Los nanocompositos **NC1** y **NC2** fueron caracterizados por espectroscopia FT – IR, reflectancia difusa de UV – vis, RPE, microscopía SEM – EDS, fisisorción de N<sub>2</sub>, absorción atómica y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Los catalizadores **NC1P** y **NC2P** fueron caracterizados por espectroscopia FT – IR, reflectancia difusa de UV – vis, RPE, microscopía SEM – EDS, fisisorción de N<sub>2</sub>, absorción atómica y reducción a temperatura programada con dihidrógeno (TPR – H<sub>2</sub>). Los resultados de FT – IR, <sup>1</sup>H – RMN y RPE demostraron que la síntesis de los complejos **C1** y **C2** fue reproducida exitosamente. Mediante el análisis comparativo de las bandas entre 1650 cm<sup>-1</sup> y 1300 cm<sup>-1</sup>, en los espectros FT – IR de las especies moleculares **C1** y **C2**, *versus* los nanocompositos derivados **NC1** y **NC2**, se determinó que los complejos fueron anclados exitosamente a soporte

de arcilla. El análisis por DRS UV – vis complementó los resultados de FT – IR. Las transiciones electrónicas observadas en los nanocompositos **NC1** y **NC2** se correspondieron con las de los complejos **C1** y **C2**, respectivamente. Además, se observó un leve desplazamiento hipsocrómico. Los resultados de DRS UV – vis determinaron que una posible reducción parcial del complejo tuvo lugar y que la hidrazina no redujo completamente los complejos a especies metálicas. Los resultados de microscopía SEM – EDS, mediante el *mapping* superficial de los materiales **NC1**, **NC2**, **NC1P** y **NC2P**, mostró una distribución superficial homogénea del cobre. Complementariamente, XPS permitió demostrar que la nuclearidad de los complejos **C1** (complejo mononuclear) y **C2** (complejo binuclear), en los nanocompositos **NC1** y **NC2**, se mantuvo luego de la síntesis. El estudio textural mediante fisisorción con N<sub>2</sub> mostró una disminución del área superficial específica de la arcilla Al – PILC al incorporar los complejos **C1** y **C2** mediante anclaje supramolecular. También se observó que el área específica de los catalizadores **NC1P** y **NC2P** aumentó respecto de los nanocompositos **NC1** y **NC2**, asociado a la destrucción de una fracción de los complejos anclados.

En el contexto de la evaluación catalítica de los materiales **NC1P** y **NC2P**, se observó un cambio en la selectividad. Los productos principales de la reacción de conversión de glicerol del catalizador **NC1P** fueron 1,2 – PDO, acetol y piruvaldehído, mientras que los productos principales de la reacción de conversión

de glicerol del catalizador **NC2P** fueron 2 – propanol y acetol, lo cual implica que un mecanismo distinto de reacción ocurrió en el catalizador derivado del complejo binuclear **C2**. Finalmente, mediante un ajuste a una cinética de primer orden, se determinó que el catalizador **NC2P** fue el más activo ( $k = 0.0007 \text{ min}^{-1}$  para **NC1P** y  $0.0015 \text{ min}^{-1}$  para **NC2P**).



## Abstract

Two ONO-Schiff base copper(II) complexes based nanocomposites were synthesized by immobilization of copper(II) complexes on/into aluminium pillared clay, commonly named as Al – PILC. The copper(II) complexes were anchored on/into the clay by supramolecular interaction. The as – prepared nanocomposites were used as precatalysts to synthesize Al – PILC supported copper nanoparticles by chemical reduction method using hydrazine as reducing agent. From the reduced nanocomposites, two catalysts were obtained, **NC1P** and **NC2P**. Copper(II) complexes **C1** (mononuclear) and **C2** (binuclear) were characterized by FT – IR, <sup>1</sup>H – RMN, DRS UV – vis and EPR spectroscopy. The results were compared with previously reported studies. The nanocomposites **NC1** and **NC2** were characterized by FT – IR, UV – vis diffuse reflectance spectroscopy, EPR spectroscopy, SEM – EDS microscopy, N<sub>2</sub> physisorption, atomic absorption and X – ray photoelectron spectroscopy. The catalysts were characterized by FT – IR, UV – vis diffuse reflectance spectroscopy, EPR spectroscopy, SEM – EDS microscopy, N<sub>2</sub> physisorption, atomic absorption and temperature – programmed reduction (TPR). Results obtained from FT – IR, <sup>1</sup>H – RMN y EPR spectroscopy showed that the synthesis of both complexes **C1** and **C2** were achieved successfully. By comparative analysis of absorption bands between 1650 cm<sup>-1</sup> y 1300 cm<sup>-1</sup> in IR spectra of **C1** y **C2**, versus derived –

nanocomposites **NC1** and **NC2**, successful immobilization was achieved. DRS UV – vis complemented FT – IR result and the electronic transitions observed in **NC1** and **NC2** nanocomposites corresponded to those of metal complexes **C1** and **C2**, respectively. The electronic transitions observed in **C1** were 273, 338, 450 and 680 nm and those of **NC1** were 255, 320, 445 and 675 nm. An hypsochromic shift was observed in the electronic transitions of **C1** when immobilized on/into the aluminium pillared clay, due to a distortion of electronic structure of **C1** caused by the clay structure. The same result was obtained between **C2** and **NC2**, namely, the electronic absorption of **C2** were 268, 325, 453 y 686 nm and those of **NC2** were 255, 305, 439 y 670 nm. The absorption of **NC1P** and **NC2P** showed that there is an organic fragment which was not completely reduced by hydrazine and remained within the pores of Al – PILC. In addition to this regard, electronic absorption bands (bands between 325 – 340 nm and 520 – 540 nm) attributed by literature reports to metallic copper species cannot be ruled out. SEM – EDS microscopy showed by superficial mapping of pre-catalysts **NC1** and **NC2**, and catalysts **NC1P** and **NC2P** a homogeneous distribution of copper. Complementary, XPS spectroscopy allowed to determine whether nuclearity of complexes **C1** (mononuclear complex) and **C2** (binuclear complex) was retained after synthesis of the nanocomposites **NC1** and **NC2**, showing that effectively nuclearity was maintained based on superficial atomic ratio ( $\text{Cu}/\text{Al}_{\text{NC1}} = 0.061$  and

Cu/Al<sub>NC2</sub> = 0.128). Textural analysis through N<sub>2</sub> physisorption showed a reduction in the superficial specific area of AL – PILC after complexes **C1** and **C2** were anchored. Nevertheless, an increase in superficial specific area of catalysts **NC1P** and **NC2P** was noticed with respect to **NC1** and **NC2** respectively when chemical reduction took place. This was attributed to partial degradation of organic fraction belonging to immobilized metal complexes.

In the context of catalytic evaluation essays of **NC1P** and **NC2P**, a change in selectivity was observed. Main products of glycerol conversion reaction over **NC1P** were 1,2 – PDO (1,2 – propanediol), acetol and pyruvaldehyde, while the main products of glycerol conversion reaction over **NC2P** were 2 – propanol and acetol. This result implies that a different reaction mechanism took place in catalyst **NC2P**. Finally, adjusting the conversion data to a first order reaction, it was determined that **NC2P** was the most active ( $6.97 \text{ mol}_{\text{glycerol}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$  for **NC1P** y  $30.79 \text{ mol}_{\text{glycerol}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Cu}}^{-1}$  for **NC2P**).



## **1. Introducción**

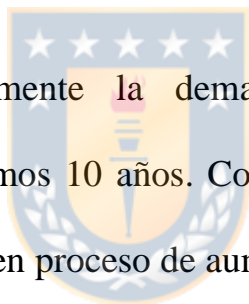
### **1.1. Estado del arte y planteamiento del problema**

El agotamiento progresivo de recursos fósiles ha llevado a los investigadores a utilizar nuevas formas renovables de energía [1]–[5]. Una de ellas es el biodiesel, producido por la transesterificación de ácidos grasos. En este contexto, la producción de 9.0 kg de biodiesel genera como subproducto 1.0 kg de glicerol. Considerando los niveles actuales de producción de biodiesel, se observa una considerable sobreproducción de este último. Por esta razón, es muy interesante explorar como utilizar el glicerol para generar productos de mayor valor agregado [1]–[5], más aún, considerando el uso de materias primas disponibles en nuestro país, como el cobre u otros metales.

La principal manera de producir productos derivados del glicerol es utilizar catalizadores heterogéneos basados en metales nobles o metales de transición de bajo costo de producción, soportados principalmente en óxidos metálicos [6]. Por otra parte, se han reportado estudios exitosos utilizando catalizadores homogéneos. Estos sistemas no son ampliamente utilizados debido a que presentan problemas en la separación del catalizador desde la mezcla de reacción

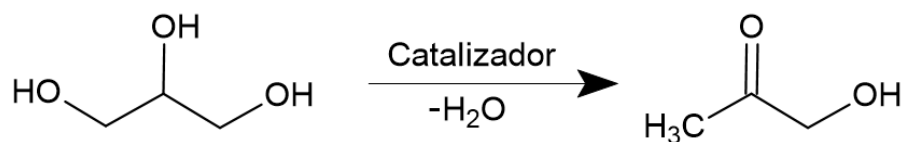
o porque se deben usar solventes especiales (*e.g.* líquidos iónicos) [7], lo cual aumenta su costo de producción a escala industrial.

Dentro de los metales de transición que se han usado como fase activa en las reacciones de glicerol, se encuentra el cobre [8]–[10]. Este metal es utilizado por ser activo en estas reacciones y, además, por ser económicamente accesible en comparación con metales nobles de menor abundancia [11]. En este contexto, resulta ser un metal estratégico para investigaciones sobre procesos catalíticos en nuestro país.



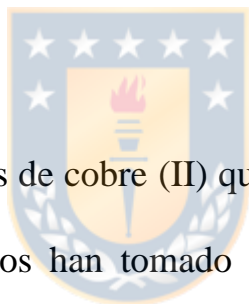
La producción y principalmente la demanda de cobre ha aumentado considerablemente en los últimos 10 años. Considerando la situación nacional, Codelco división Andina está en proceso de aumento de las toneladas procesadas por día, desde 72 mil a 94 mil toneladas de mineral, lo cual se traduce en un aumento en torno a las 70 mil toneladas de mineral por año [12]. Además, el segundo productor mundial de cobre, Perú, está aumentando rápidamente su producción de este metal a través de la modernización de sus procesos. Por otro lado, China, la asociación de países del sudeste asiático (ASEA) y el BRIC, cada año aumentan su demanda de cobre [13]. Sin embargo, se observa que la producción mundial no está siendo capaz de suplir la demanda de este metal [13], principalmente debido a que cada vez la ley del mineral de cobre es

progresivamente más baja. A saber, la ley de mineral de cobre en Chile bajo un 51.2 % entre 2011 y 2015. Sumado a lo anterior, las restricciones en el uso del agua y las emisiones de contaminantes, así como el aumento del consumo de energía desde fuentes fósiles y eléctricas, suponen un gran desafío para la minería nacional [14]. Lamentablemente, Chile únicamente exporta cátodos de cobre, por lo que otorgar valor agregado al cobre nacional supondría una de las posibles soluciones a este desafío. En ese contexto, resulta interesante valorizar el cobre mediante el estudio de la actividad catalítica de entidades de coordinación (complejos) derivados de cobre (II) en reacciones químicas catalizadas que buscan generar valorización al glicerol a través de su transformación en productos de utilidad industrial. Dentro de las diferentes reacciones catalizadas de glicerol, una de las más importantes corresponde a la deshidratación (Figura 1, *vide infra*), en particular, hacia acetol, ya que es una sustancia de interés industrial y precursora de otras moléculas valoradas [6], [9], [11].



**Figura 1:** Deshidratación catalizada de glicerol hacia acetol

El cobre es uno de los metales utilizados como especie activa en esta reacción, y principalmente se dispersa en el soporte mediante la formación de pequeños *clusters* o nanopartículas [10], [11], [15]. Una desventaja que presentan las nanopartículas de cobre se debe a la sinterización que puedan sufrir en ciertas condiciones de reacción, lo cual puede llevar a la desactivación del catalizador y de esta manera, reducir su desempeño catalítico [16]. En relación con lo anterior, materiales a nanoescala basados en complejos de cobre (II) pueden ser una solución para evitar la disminución de los sitios catalíticos disponibles de la especie activa.



En los últimos años, complejos de cobre (II) que contienen ligandos tipo base de Schiff (BS) tetra- y tridentados han tomado gran protagonismo en diferentes aplicaciones, particularmente las catalíticas [17], [18]. Las BS son de accesible preparación y su diseño con alta potencialidad de modificación las hace muy versátiles y fácilmente manipulables, como ligandos para complejos de Cu (II) que pueden actuar como catalizadores en sistemas homo- y heterogéneos. Por lo que el uso y diseño de complejos basados en BS aplicados en catálisis es muy prometedor respecto a este problema de investigación [18], [19]. Especies de cobre acomodadas en un complejo metálico se encuentran confinadas en un espacio

definido, lo cual maximiza la exposición de los átomos de cobre al medio de reacción y también minimiza el proceso de sinterización.

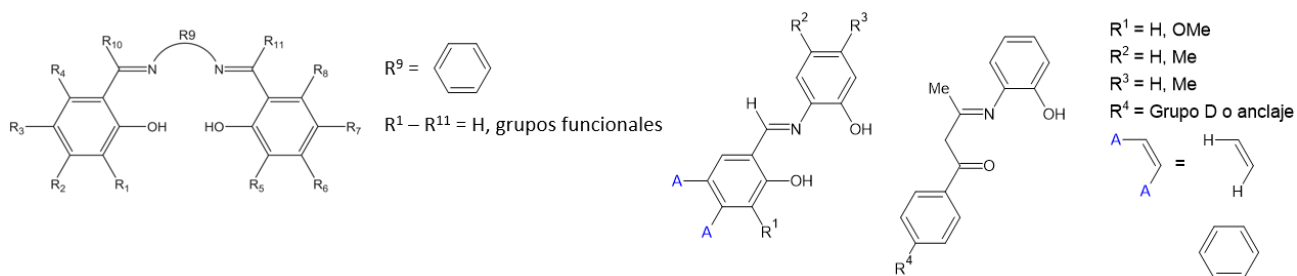
Adicionalmente, desde las adversidades que presenta la catálisis homogénea, surge la idea de diseñar un nanocomposito que funda las cualidades de materiales capaces de operar en sistemas homogéneos y heterogéneos, es decir, diseñar un material que presente un complejo, usado como catalizador homogéneo, pero anclado a un soporte adecuado [20]. Muchos soportes de diversa naturaleza se han utilizado para anclar complejos, tales como, materiales poliméricos como poliestireno entrecruzado, aluminosilicatos como arcillas y zeolitas, sílica porosa y MOFs [18]. En particular, las arcillas son materiales interesantes ya que son naturales, fáciles de conseguir, presentan capacidades de acidez modulables y muy abundantes en nuestro país. Adicionalmente, se pueden modificar para crear una estructura porosa activada, y facilitar el proceso de anclaje de moléculas en ellas (principalmente mediante un agente de anclaje o mediante la coordinación del complejo con algunos fragmentos contenidos en la arcilla) [20], [21]. Además, estos sistemas han sido probados en otras aplicaciones, por ejemplo, en tratamiento de aguas, aplicaciones biológicas, entre otras, lo que lo sitúa como un material atractivo para desarrollar investigación [19].

## 1.2. Desafíos científicos

### 1.2.1. Bases de Schiff

En primer lugar, las bases de Schiff corresponden formalmente a moléculas orgánicas denominadas iminas [18]. En segundo lugar, estas moléculas se forman mediante una reacción de condensación entre un grupo carbonilo contenido en una cetona o aldehído y una molécula de amoníaco o una amina primaria, en la cual se forma un enlace C=N. En tercer lugar, las bases de Schiff reciben este nombre en honor a Hugo Schiff, quién fue el primer científico en reportar la reacción de condensación entre una amina y un aldehído, dando como resultado un compuesto con un enlace imina [22]. Además, debido a que las iminas son moléculas básicas, reciben el nombre de *bases* de Schiff. Debido a que las cetonas, aldehídos y aminas primarias pueden tener virtualmente una infinita variedad de grupos sustituyentes, se pueden formar una amplia cantidad de combinaciones de bases de Schiff, simplemente cambiando la estructura de las moléculas de condensación [19]. Debido a lo anterior, es que las BS han sido diseñadas y sintetizadas en múltiples estructuras moleculares y aplicándolas en distintos campos de conocimiento [23]–[26]. Dependiendo de la estructura del aldehído/cetona y la amina primaria, se pueden definir y clasificar muchos tipos de BS según la cantidad y el tipo de átomos donadores. Dependiendo del número de átomos donadores que interactúan con el metal central, se pueden sintetizar BS polidentadas. Si bien existen BS con

muchos átomos donadores, las más comunes son las BS pentadentadas, tetradentadas, tridentadas y bidentadas [18], [22], [24], [27]. En la Figura 2 (*vide infra*) se muestran dos ejemplos de ligandos BS tri- y tetradentados.



**Figura 2:** BS tetra- y tridentadas. A la izquierda se muestra una base de Schiff tipo salen y a la derecha una base de Schiff ONO. Extraído de [16], [18].

Respecto de las entidades de coordinación que se pueden formar a partir de BS con diferentes heteroátomos donadores, muchos iones de metales de transición han sido complejados para formar arquitecturas moleculares basadas en ligandos BS. Las más comúnmente estudiadas fueron sintetizadas utilizando BS tetra- y tridentadas como bloques de construcción [17]–[19].

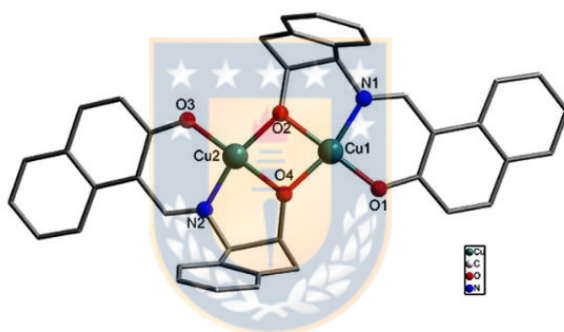
### 1.2.2. Bases de Schiff con esfera de coordinación ONX y entidades de coordinación derivadas

En años recientes, los ligandos BS tipo ONX (donde X = O, N o S) han atraído considerable atención en la preparación de materiales para diversas aplicaciones, al igual que sus análogos tetradentados  $N_2O_2$  [17], [28], [29]. En este contexto, los

sistemas formados por la condensación entre una unidad de  $\beta$ -dicetona y derivados del 2-aminofenol han sido empleados exitosamente para obtener ligandos BS-ONX para diversas aplicaciones, como por ejemplo estudios de óptica no lineal de segundo orden y polimerización de ácido láctico [30], [31]. Una gran variedad de complejos basados en metales de transición de la primera y segunda serie han sido sintetizados con estos ligandos BS (V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Pd y Pt) [17]. Se han estudiado sus aplicaciones en biología, catálisis homogénea, óptica no lineal de segundo orden y además, sus propiedades magnéticas [24], [32]. En relación con las aplicaciones en catálisis, los complejos derivados de estas BS han sido aplicados en diferentes reacciones catalizadas, como oxidación de olefinas con aire, reacciones de acoplamiento de Heck y Susuki, polimerización de olefinas, etc. [23], [33], [34]. Aunque no existe mucha literatura sobre BS tridentadas inmovilizadas en un soporte orgánico o inorgánico, si se han reportado catalizadores de complejos basados en V, Cu, Ni y Mo con BS tridentadas, anclados en soportes orgánicos como polímeros e inorgánicos como materiales porosos (SBA-15, sílica mesoporosa, etc.) [17], [27], [35], [36]. Una situación particularmente interesante en relación con estos ligandos, en comparación con las BS tetradentadas, es que las BS tridentadas tipo ONO pueden formar complejos binucleares a través uno de los átomos de oxígeno del ligando, como se observa en la Figura 3 (*vide infra*) [17], [37]. A diferencia de los



complejos con BS tipo *salen*, los sistemas derivados de BS tridentadas necesitan de uno o más ligandos extra para completar la esfera de coordinación del metal. Generalmente esta vacancia es completada con un ligando piridina, un ligando cloro, una molécula de agua o el contraión del precursor del metal, denominado ligando auxiliar [17], [38]. Adicionalmente, la ausencia de este ligando auxiliar, conduce en todos los casos a la formación de sistemas binucleares conectados por puentes tipo *oxo*-M, donde M = Zn(II) o Cu(II) [30], [39], [40].



**Figura 3:** Complejo binuclear de cobre (II) binuclear basado en el ligando tridentado ONO 1-(((2-hidroxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl)imino)methyl)naphthalen-2-ol. Extraído de [30].

### 1.2.3. Motivación para el uso de entidades de coordinación soportadas en la conversión de glicerol

El glicerol es utilizado como molécula plataforma para muchos productos, mediante diferentes reacciones químicas. Las principales transformaciones del glicerol en otros productos de valor agregado como la deshidratación, la

hidrogenólisis, oxidación, etc., mayoritariamente han sido realizadas en catálisis heterogénea, utilizando un óxido metálico como soporte y un metal de transición como especie activa. Esta especie activa generalmente es soportada mediante impregnación/calcinación, con el objetivo de ubicarla en el soporte como un óxido y luego ser activada mediante un proceso de reducción [11].

Los catalizadores más usados en la deshidratación de glicerol están basados en metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ir) y otros metales de transición (Cu, Ni, Co) [41]. Adicionalmente, se ha encontrado que los metales nobles son más activos para esta reacción, pero su selectividad es considerablemente menor, debido a reacciones secundarias generadas por la ruptura del enlace C-C propiciada por estos metales. Por otro lado, los catalizadores basados en metales de transición son menos activos, pero más selectivos en conservar los enlaces C-C [41], [42]. Además de que existe una motivación económica para usar metales de transición como los mencionados, en particular es interesante explorar el uso de materiales moleculares basados en cobre para la deshidratación catalítica de glicerol, considerando el contexto nacional y global, como se mencionó anteriormente.

Si bien la catálisis heterogénea es el método más utilizado para transformar la molécula de glicerol, se han reportado estudios en que se emplea la catálisis homogénea para valorizar al glicerol [1], [7], [43]. Considerando los antecedentes

anteriormente descritos, resulta interesante estudiar la deshidratación catalítica de glicerol utilizando un material molecular soportado para dar un sistema activo de carácter heterogéneo basado en entidades de coordinación de cobre.

#### **1.2.4. Valorización de glicerol a través del uso de complejos metálicos**

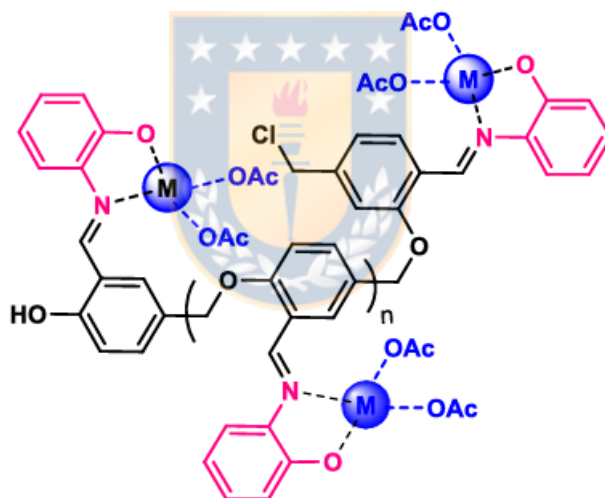
Desafortunadamente, no existen muchos reportes en la literatura sobre catálisis homogénea de glicerol. Los reportes existentes utilizan complejos de metales preciosos, mayoritariamente de Ir(III), Ru(II), Rh(II) y Pd(II) [7], [43]–[47]. Sin embargo, también existen reacciones homogéneas de valorización de glicerol donde se utilizan complejos de Cu(II) y Mn(II), aunque en menor cantidad [48], [49]. Dentro de las variadas rutas de transformación de glicerol, la ruta que es mayoritariamente reportada es la oxidación de glicerol, hacia ácido láctico, dihidroxiacetona y carbonato de glicerol [7], [44], [47]–[49]. La mayoría de estas reacciones utilizan agentes oxidantes como  $O_2$  y  $H_2O_2$ , por lo tanto, el desafío en este tipo de reacciones es encontrar complejos metálicos que utilicen rutas alternativas a las que requieren agentes oxidantes [44]. Además del uso de complejos metálicos en la valorización de glicerol a través de catálisis homogénea, existen estudios sobre el uso de complejos metálicos inmovilizados a través del anclaje en materiales como polímeros y óxidos metálicos, los cuales entregan resultados exitosos en la conversión de glicerol [1], [50]–[53]. Esta metodología permite ubicar especies metálicas dispersas a escala atómica en el material

inmovilizante y, además, permite la recuperación del catalizador a través de métodos sencillos como filtración o centrifugado y el estudio de la estabilidad del catalizador. Los metales que han sido inmovilizados en este tipo de reacción corresponden a metales de la primera serie de transición, a saber, Cr, Mn, Fe, Co, Cu y Zn y un metal alcalinotérreo, Mg.

### **1.2.5. Uso de complejos metálicos para la síntesis de nanopartículas metálicas**

El uso de complejos metálicos como precursores de partículas metálicas está ampliamente reportado en la literatura [25], [54]–[60]. Se han sintetizado nanopartículas metálicas a partir de complejos metálicos derivados de tierras raras (Y, Er, La, Ce, Pr, Nd) [58], [59] como también de otros metales de transición como Cu, Co, Ni, Zn, Cd [25], [54]–[57], [60]. Además, existen diversos métodos utilizados para obtener las partículas metálicas. Entre ellos se encuentran métodos como la descomposición térmica, el uso de ultrasonido, reducción química, etc. [54], [55], [59]. Una familia de ligandos que son muy utilizados para este fin son los derivados de base de Schiff. Estos han sido utilizados como “*templates*” o moldes para la formación de la nanopartícula metálica [55]. La particularidad de los ligandos base de Schiff en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos radica en la versatilidad sintética que ofrece esta familia de compuestos. La diversidad estructural de las bases de Schiff es muy grande, lo que permite modular las características de las nanopartículas a sintetizar. El enlace químico

formado al sintetizar una base de Schiff permite crear una gran variedad de estructuras, como macrociclos y polímeros con unidades de bases de Schiff [26], [61]. Rezazadeh et al. [25] ha publicado la síntesis de nanopartículas de CuO, NiO y Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de una base de Schiff polimérica utilizando como matriz polimérica polisalicilaldehído, a la cual se le adicionaron fracciones a través de la formación de enlaces “-C=N-”, como se observa en la Figura 4 (*vide infra*). Esta configuración les permitió obtener una distribución de tamaño de partícula uniforme y, además, de forma muy regular.

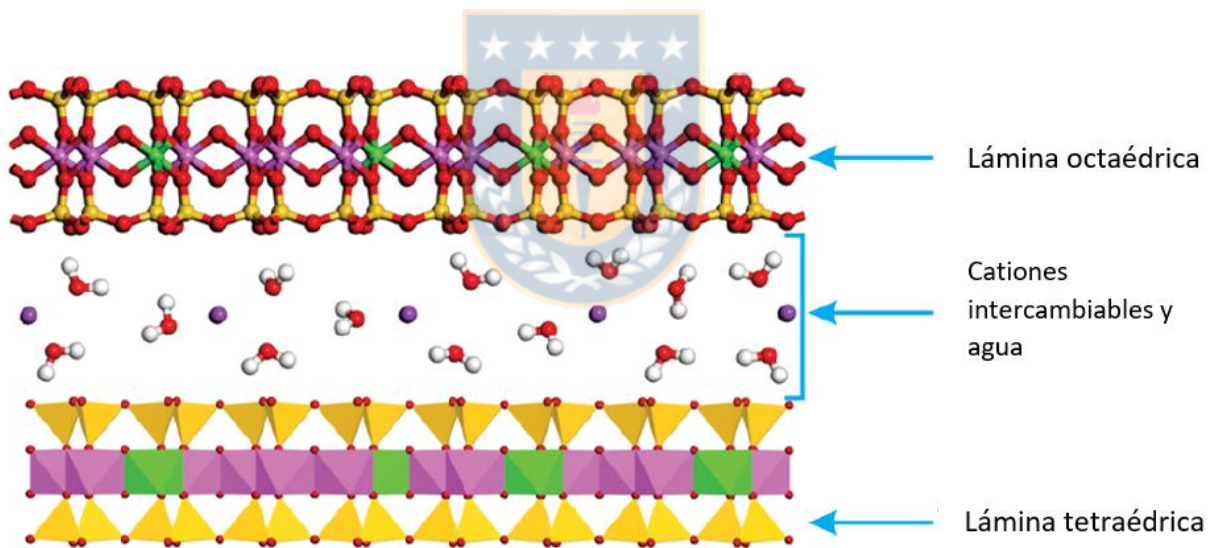


**Figura 4:** Complejo base de Schiff derivado de polisalicilaldehído, donde M = Cu, Co y Ni. Extraído de Rezazadeh et al. [25].

### 1.2.6. Arcillas y arcillas pilareadas (*pillared clays*)

El mundo de las arcillas y de los minerales arcillosos es muy grande y, por lo tanto, se realizará una breve descripción. Para mayor detalle, consultar el “*Handbook of*

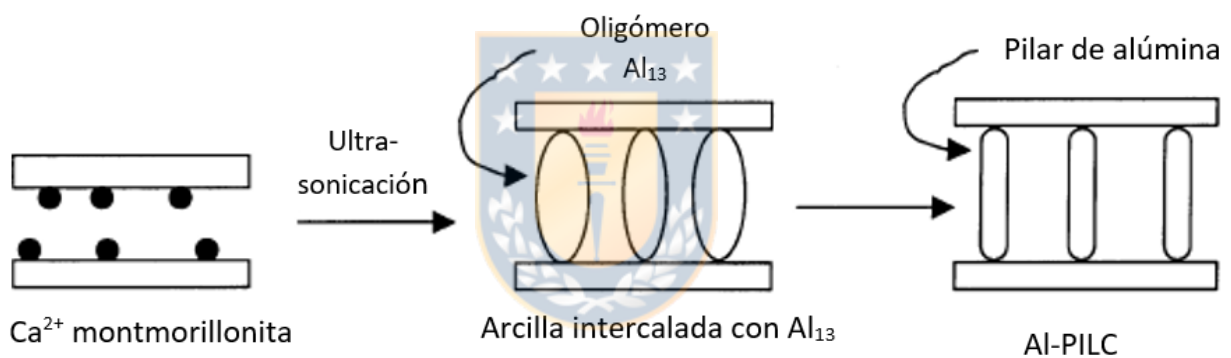
*clay science*” y “*An introduction to geotechnical engineering*”[62]–[65]. Las arcillas en general son filosilicatos formados por capas (*layers*). Dichas capas están a su vez, formadas por dos tipos de láminas (*sheets*) cristalinas. Principalmente consisten en una lámina tetraédrica de sílice y una octaédrica de aluminio, como se observa en la Figura 5. El modo particular en que estas láminas están apiladas juntas mediante diferentes enlaces y la presencia de diferentes iones metálicos entre las láminas ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), clasificando las diferentes familias de arcillas encontradas en la naturaleza [64].



**Figura 5:** Esquema de la disposición de las láminas octaédricas y tetraédricas en una arcilla. Además, se muestra el espacio entre laminas que contiene moléculas de agua y cationes. Extraído de referencia [61].

Como se mencionó anteriormente, estos materiales pueden ser modificados para aumentar su espacio interlamina. Aunque no existe un consenso en la

denominación de este tipo de materiales, estas arcillas se conocen comúnmente como arcillas pilareadas, en adelante: “*Pillared clays*”. Estas arcillas son modificadas mediante un proceso llamado “*pillaring*”, en el cual se sustituyen los cationes entre las láminas de arcilla por un agente pilariante (“*pillaring agent*” por su nombre en inglés), los cuales son luego convertidos mediante calentamiento en óxidos metálicos, como se ve en la Figura 6 (*vide infra*) [66]. De aquí en adelante, para no causar ambigüedades en el lector, estas arcillas serán referidas como PC y “*pillaring agent*” como PA.



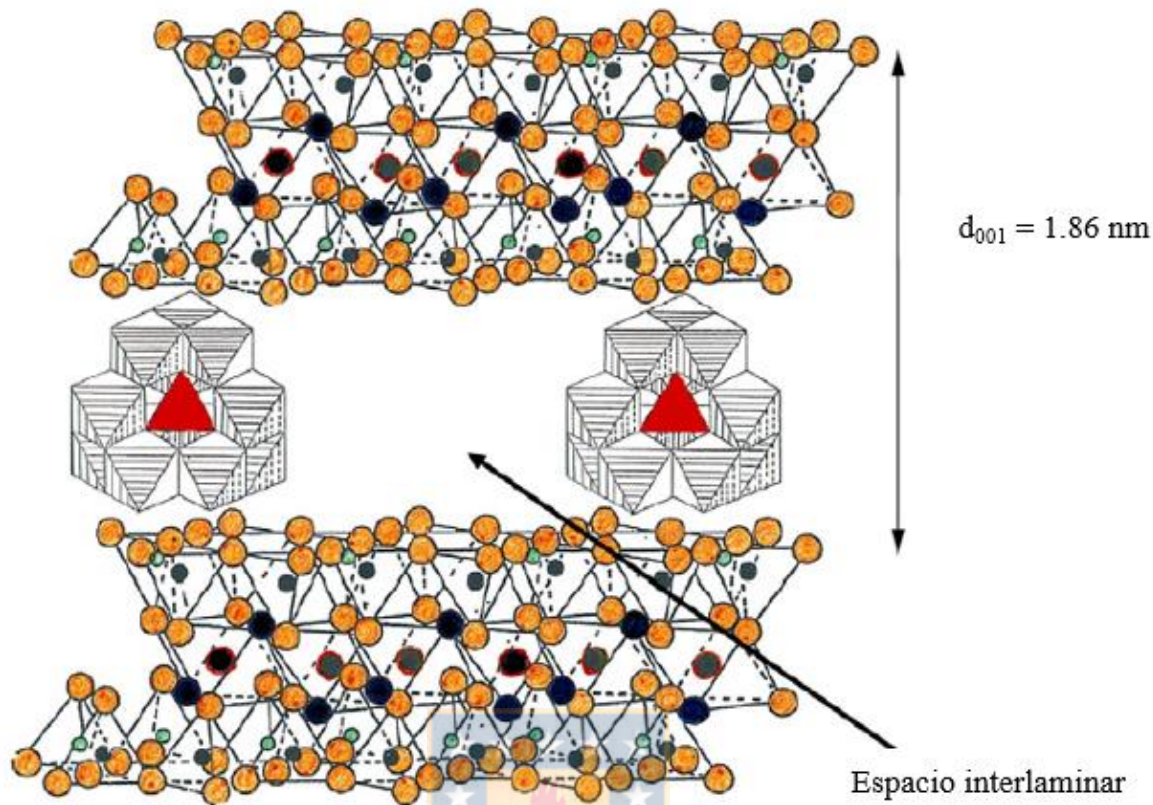
**Figura 6:** Ilustración del proceso de “pillaring” de una arcilla, desde la arcilla hasta la calcinación de los iones Al<sub>13</sub>. Extraído de referencia [62].

Los principales PAs utilizados corresponden a cationes llamados polioxometalatos de diferentes metales. Estos iones están formados principalmente por los siguientes metales: Al, Ga, Zr, Fe, Cr, Si, Ti, Cu. Dichos iones pueden estar formados por un metal o por combinaciones de ellos. El más estudiado es el polioxometalato formado únicamente con aluminio como ion metálico. El catión

o PA más utilizado es el catión tipo Keggin  $Al_{13}$ , denominado así porque contiene 13 átomos de aluminio. Si está formado por 12 átomos de aluminio y 1 de galio, se denomina  $GaAl_{12}$  [67], [68]. Comúnmente, las PCs se nombran según él o los metales implicados en la estructura de los pilares, a saber, una montmorillonita pilareada con un polioxometalato de aluminio, que luego son calcinados para formar óxido de aluminio, recibe el nombre de “*Al-pillared montmorillonite*” por su nombre en inglés. Las arcillas más estudiadas en este proceso son las del grupo de la Esmectitas, en particular la Montmorillonita[63]. En la Figura 7 (*vide infra*) se muestra en detalle la estructura un polioxometalato de aluminio y como éste se ubica entre láminas de arcilla.

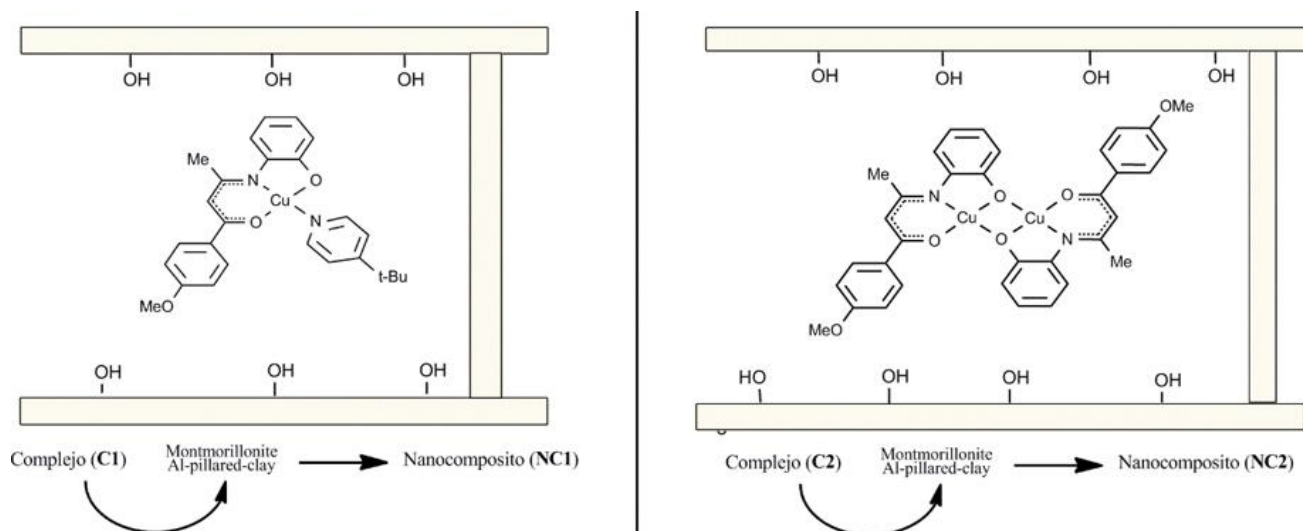






**Figura 7:** Estructura de una PC modificada utilizando como PA cationes  $\text{Al}_{13}$ . Extraído de referencia [58].

Considerando el estado del arte descrito anteriormente, resulta interesante realizar una propuesta de investigación basada en la inmovilización de complejos de  $\text{Cu(II)}$  mono- y binucleares conteniendo ligandos base de Schiff tipo ONO. Los nanocompositos **NC1** y **NC2** serán utilizados como precatalizadores, para generar nanopartículas de cobre en el soporte PC, que posteriormente serán usados en la reacción de deshidratación de glicerol en atmósfera de dinitrogeno. Los precatalizadores se obtendrán a través de la ruta descrita en metodología y se muestran en la Figura 8.



**Figura 8:** Nanocompositos **NC1** y **NC2** que serán usados como precalizadores para generar nanopartículas de cobre que serán usados en la reacción de valorización de glicerol.



## 2. Hipótesis y objetivos

### 2.1. Hipótesis 1

La inmovilización de las entidades de coordinación en *Pillared clays* permitirá acceder a catalizadores activos en la reacción de deshidratación de glicerol hacia acetol.

### 2.2. Hipótesis 2

Los nanocompositos híbridos **NC2** y **NC4** proporcionarán una mayor disponibilidad de sitios activos de cobre (ácidos de Lewis) que sus análogos

mononucleares (**NC1** y **NC3**) frente al glicerol, promoviendo su deshidratación hacia acetol.

## 2.3. Objetivos de trabajo

### 2.3.1. Objetivo principal

Diseñar cuatro catalizadores heterogéneos a partir de precatalizadores sintetizados mediante la inmovilización de entidades de coordinación mono y binucleares de cobre(II) vía anclaje supramolecular (**NC1** y **NC2**) y covalente (**NC3** y **NC4**) y evaluar y comparar sus actividades catalíticas en la deshidratación de glicerol hacia acetol.



### 2.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar los nanocompositos **NC1** y **NC2** que contienen complejos de Cu(II) tipo base de Schiff ONO mono y binucleares previamente reportados, a través de un anclaje supramolecular de los complejos con el soporte *pillared clay*.
- Sintetizar y caracterizar los ligandos base de Schiff tipo ONO (**L3**)-**P** y los complejos protegidos derivados (**C3**)-**P** y (**C4**)-**P**, a partir de precursores sintéticos vía reacciones de acoplamiento entrecruzado Sonogashira y reacciones de coordinación.

- Sintetizar y caracterizar los **NC3** y **NC4**, conteniendo complejos de Cu(II) tipo base de Schiff ONO mono y binucleares, a través de un anclaje covalente de los complejos con el soporte *pillared clay*.
- Estudiar las propiedades superficiales de los nanocompositos **NC1-NC4** obtenidos a través de métodos de anclaje supramolecular y covalente.
- Evaluar la actividad catalítica y estabilidad de los nanocompositos **NC1-NC4** obtenidos *versus* el comportamiento catalítico de sus precursores moleculares, y materiales con igual cantidad de cobre preparados según el método industrial tradicional (impregnación de sales de cobre(II)).

### **3. Metodología experimental**

#### **3.1. Síntesis de complejos metálicos y materiales derivados**

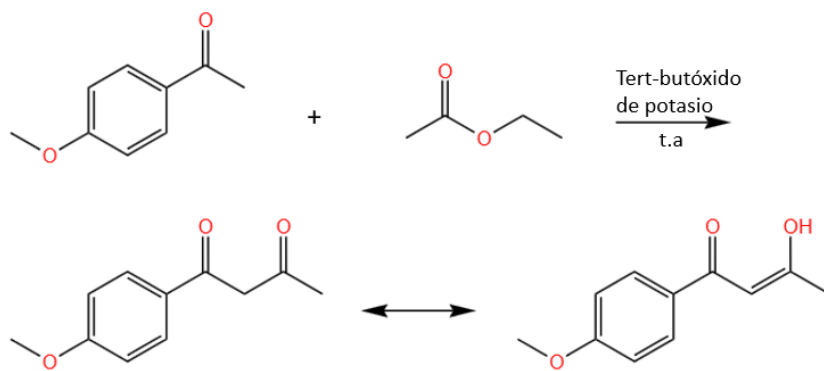
##### **3.1.1. Síntesis de complejos metálicos**

Dos complejos metálicos de cobre basados en un ligando base de Schiff ONO fueron sintetizados siguiendo la metodología previamente reportada [24], [31]. A continuación, se describe la síntesis de los complejos, desde los precursores del ligando, hasta los complejos finales.

##### **3.1.1.1. 1-(4-Metoxifenil)-butane-1,3-diona (P1)**

Un tubo Schlenk fue cargado con una barra de agitación magnética, 4-metoxiacetofenona (5000 mg, 33.29 mmol), tert-butóxido de potasio (4856 mg,

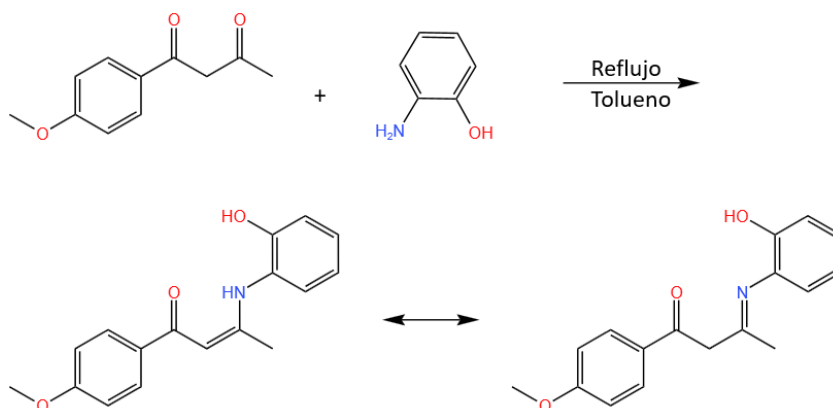
43.277 mmol, 1.3 equiv.) y 68.5 mL de THF seco. La mezcla se dejó reaccionar por 30 min y se observó la formación de un precipitado amarillo. Luego, se agregó el acetato de etilo (10 mL, 9 g, 76.6 mmol, 2.3 equiv.). La reacción se dejó proceder por 12 h y posteriormente, fue detenida utilizando una cantidad apropiada de HCl 10% v/v. La fase orgánica fue separada de la acuosa y la última fue lavada con cloroformo con 3 x 10 mL. Las fases orgánicas fueron reunidas, secadas con sulfato de sodio, filtradas y concentradas en rotavapor. Para purificar la  $\beta$ -dicetona, se agregó acetato de cobre (1512.07 mg, 8.325 mmol) y 80 mL de metanol. El complejamiento se dejó proceder por 2 h en reflujo liberando un precipitado. El sólido fue filtrado a vacío, aislado y disuelto con 50 mL de cloroformo en un balón de 250 mL. Para romper el complejo y recuperar la molécula objetivo, el complejo disuelto fue atacado con 50 mL de HCl 10% v/v, agitando la mezcla vigorosamente a temperatura ambiente hasta observar cambios de color esperados. Luego la fase orgánica fue recuperada y la acuosa fue lavada 3 x 10 mL con una mezcla 1:1 de éter dietílico y hexano. Las fases orgánicas fueron reunidas, secadas con sulfato de sodio, filtradas y concentradas en rotavapor. El producto fue secado bajo presión reducida en la línea Schlenk y usada en la reacción posterior. Se obtuvo un rendimiento global de 45%.



**Figura 9:** Esquema de reacción para formar **P1**

### 3.1.1.2. 4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(O)CH=C(CH<sub>3</sub>)N(H)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-2-OH (L1).

Un balón de fondo redondo con dos bocas equipado con un aparato Dean – Stark fue cargado con una barra de agitación magnética, **P1** (500 mg, 2.61 mmol), 2-aminofenol (334.5 mg, 3.07 mmol, 1.17 equiv.) y 10 mL de tolueno. Se dejó proceder la reacción, en reflujo, por 2 h. La reacción fue monitoreada por TLC con placas de aluminio recubiertas con sílica gel neutra (60 F254, Merck), utilizando una disolución eluyente 1:1 de éter dietílico y hexano, para verificar el consumo total de la 1,3-dicetona inicial durante el transcurso de la reacción. Luego, se agregaron 8 mL de éter dietílico y la mezcla de reacción se dejó cristalizar en refrigeración durante la noche. Finalmente, los microcristales fueron filtrados y lavados 3 x 2 mL con una disolución 1:1 de éter dietílico y hexano y secados en vacío. Se obtuvo un rendimiento de 90%



**Figura 10:** Esquema de reacción para formar **L1**

### 3.1.1.3. $[\{4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)CH=C(CH}_3\text{)N-C}_6\text{H}_4\text{-2-O}\}\text{Cu}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{-4-CMe}_3)]$ (**C1**)

Un tubo Schlenk fue cargado con un agitador magnético, la base de Schiff sintetizada previamente **L1** (350 mg, 1.24 mmol), tert-butoxido de potasio (416 mg, 3.72 mmol) y 3.5 mL de THF. Tan pronto como el disolvente se agregó, un precipitado rojo oscuro fue observado y la mezcla de reacción se dejó agitar vigorosamente por 30 min. Luego, se agregaron gota a gota, 0.44 mL (3 mmol) de tert-butilpiridina. Luego de 10 minutos de agitación, se agregó gota a gota una disolución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (300 mg, 1.24 mmol) en 1.5 mL de THF. La mezcla se dejó reaccionar por 12 h. La reacción fue detenida utilizando 5 mL de etanol y se observó la formación de un precipitado microcristalino verde. El sólido fue filtrado y lavado con una mezcla de THF:EtOH fría hasta que no se observó un

coloración en la dilución de lavado. Finalmente, el compuesto fue secado en vacío. El rendimiento fue de 70%.

#### **3.1.1.4. [4-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(O)CH=C(CH<sub>3</sub>)N-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O]Cu]<sub>2</sub> (C2)**

Un tubo Schlenk fue cargado con un agitador magnético, la base de Schiff sintetizada previamente **L1** (350 mg, 1.24 mmol), tert-butoxido de potasio (416 mg, 3.72 mmol) y 3.5 mL de THF. Tan pronto como el disolvente se agregó, un precipitado rojo oscuro fue observado y la mezcla de reacción se dejó agitar vigorosamente por 30 min. Luego de 10 minutos de agitación, se agregó gota a gota una disolución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 3H<sub>2</sub>O (300 mg, 1.24 mmol) en 1.5 mL de THF. La mezcla se dejó reaccionar por 12 h. La reacción fue detenida utilizando 5 mL de etanol y se observó la formación de un precipitado microcristalino verde. El sólido fue filtrado y lavado con una mezcla de THF:EtOH fría hasta que no se observó un coloración en la dilución de lavado. Finalmente, el compuesto fue secado bajo presión reducida. Se logró un rendimiento de 80%.

### **3.1.2. Síntesis de nanocompositos**

#### **3.1.2.1. NC1**

Un balón de fondo redondo de 250 mL fue equipado con una barra de agitación magnética y cargado con: 685.3 mg de **C1**, 1814.7 mg de Al – PILC secada previamente durante la noche a 100 °C y 10 mL de DMF. La mezcla de reacción



se dejó en reflujo por 24 h. Un sólido marrón fue recuperado de la mezcla por centrifugación y fue lavado 5 veces con etanol frío. Finalmente, el sólido fue secado en una estufa a 100°C durante una noche. Se obtuvieron 1550 mg de nanocomposito. Además, se logró un 34.4% de anclaje de complejo en la arcilla.

### **3.1.2.2. NC2**

Un balón de fondo redondo de 250 mL fue equipado con una barra de agitación magnética y cargado con: 532 mg de **C2**, 1961 mg de Al – PILC y 10 mL de DMF. La mezcla de reacción se reflujo por 24 h. Luego, un sólido de color marrón fue recuperado de la mezcla a través de ciclos de filtración/centrifugación y fue lavado cinco veces con etanol frío. Finalmente, el sólido fue secado en una estufa a 100°C durante una noche. Se obtuvieron 1550 mg de nanocomposito. Además, se logró un 20.0% de anclaje de complejo en la arcilla.

### **3.1.3. Síntesis de catalizadores de cobre soportados en Al – PILC (aluminum pillared clay)**

#### **3.1.3.1. NC1P**

Un balón de fondo redondo fue equipado con un agitador magnético y cargado con: 1550 mg de **NC1**, 16 mL de glicerol y 2 mL de hidrazina monohidratada 40 % v/v. La mezcla se dejó reaccionar por 36 h para asegurar que todo el complejo de cobre(II) dentro de la arcilla fuera reducido a nanopartículas de cobre. Un sólido

de color marrón fue recuperado de la mezcla por ciclos de filtración/centrifugación y fue lavado 10 veces con etanol frío para remover el glicerol. Finalmente, el sólido fue secado en una estufa a 100°C durante una noche. Se obtuvieron 1250 mg de nanocomposito.

### **3.1.3.2. NC2P**

Un balón de fondo redondo fue equipado con un agitador magnético y cargado con: 1550 mg de **NC2**, 16 mL de glicerol y 2 mL de hidrazina monohidratada 40 % v/v. La mezcla se dejó reaccionar por 36 h para asegurar que todo el complejo de cobre(II) dentro de la arcilla fuera reducido a nanopartículas de cobre. Un sólido de color marrón fue recuperado de la mezcla por centrifugación y fue lavado 10 veces con etanol frío para remover el glicerol. Finalmente, el sólido fue sacado en una estufa a 100°C durante una noche. Se obtuvieron 1500 mg de nanocomposito.

## **3.2. Estudio de la actividad catalítica de los materiales obtenidos**

### **3.2.1. Activación de los catalizadores NC1P y NC2P**

El catalizador por utilizar fue reducido *ex-situ* en un reactor de cuarzo con un flujo de H<sub>2</sub> (20 mL • min<sup>-1</sup>), desde temperatura ambiente hasta 400 °C (5 °C • min<sup>-1</sup>) por 4 h.

### 3.2.2. Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores activados y seguimiento de la reacción

La actividad de los catalizadores fue estudiada en un reactor batch (Parr 5500) con capacidad de 500 mL, regulado por un controlador Parr 4848.

La alimentación de la reacción consistió en una solución acuosa de glicerol al 80% m/m y 300 mg de catalizador, correspondiente a una relación molar *sustrato/fase activa (Glicerol/Cu nominal)* = 2205. La reacción se realizó a 220 °C con una velocidad de agitación de 800 rpm. Se usó una presión de N<sub>2</sub> (g) de 20 bar de presión.

En el ensayo de reacción, el reactor fue cargado con el catalizador y la solución de glicerol. El blanco de cada reacción, es decir, la concentración inicial de glicerol corresponde a una porción de la solución de glicerol tomada antes de ser cargada en el reactor. El reactor fue purgado 10 veces con N<sub>2</sub> (g) y posteriormente fue calentada hasta 220 °C, manteniendo una agitación de 800 rpm. Al sistema se le permitió alcanzar presión autógena y se dosificó N<sub>2</sub>(g) adicional para establecer una presión de trabajo de 20 bar. La reacción fue evaluada durante 5 h en las condiciones mencionadas y durante su transcurso se tomaron periódicamente muestras líquidas a diferentes tiempos. Finalizada la reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente bajo una agitación de 400 rpm y la mezcla de reacción fue

recolectada junto al catalizador. Los catalizadores usados se separaron por centrifugación desde la mezcla de reacción final y fueron lavados con agua destilada reiteradamente, repitiendo el proceso de centrifugación. Finalmente fueron secados durante 48 h a 100 °C y luego almacenados en recipientes apropiados. Las alícuotas colectadas durante el transcurso de la reacción se filtraron usando filtros de 0.20 µm y se separaron en dos series. Una serie fue analizada por cromatografía gaseosa (GC), mientras que la otra serie fue diluida usando un factor de dilución de 15 ( $V_{\text{final}}/V_{\text{inicial}} = 15$ ) y fue analizada por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La identificación y cuantificación de los productos de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer XL Autosystem equipado con un detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar Nukol (30 m de largo, 0.53 mm de diámetro interno y un espesor de película de 0.5 µm), usando un flujo de He (8 mL • min<sup>-1</sup>) como gas portador, H<sub>2</sub> (80 mL • min<sup>-1</sup>) y Aire sintético (800 mL • min<sup>-1</sup>). Se utilizaron estándares de compuestos puros para la calibración. El tiempo de cada cromatograma fue de 60 min, usando un método de gradiente de temperatura del horno como se describe a continuación: a) 40 °C durante 0 min, b) aumento de la temperatura desde 40 hasta 50 °C (1 °C • min<sup>-1</sup>) mantenida durante 6 min, c) aumento de la temperatura desde 50 hasta 160 °C (5 °C • min<sup>-1</sup>), d) aumento de la temperatura desde 160 hasta 200 °C (10 °C • min<sup>-1</sup>) permaneciendo a esta

temperatura durante 18 min. Las temperaturas del inyector y del detector fueron de 320 °C y 350 °C respectivamente. La concentración de glicerol en las muestras fue analizada en un equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) YL9100 equipado con una columna IC Sep ICECOREGEL 87H3 y detectores con arreglo de diodos (DAD-UV) y de índice de refracción (RID). Los análisis cromatográficos se desarrollaron usando un método isocrático con las siguientes condiciones: flujo 6 mL min<sup>-1</sup> de la fase móvil H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.05 mmol L<sup>-1</sup>), volumen de inyección de 0.3 mL, temperatura de la columna de 40 °C y un tiempo de análisis de 20 min. A partir del análisis cuantitativo por cromatografía líquida de las muestras recolectadas en el transcurso de la reacción, se representaron curvas de conversión en función del tiempo. La evaluación de la actividad catalítica fue expresada en términos de una constante cinética, asumiendo un orden de reacción de primer orden respecto a la conversión de glicerol. La constante cinética se obtuvo graficando los datos de conversión *versus* tiempo según la ecuación 1, donde la constante cinética k corresponde a la pendiente del gráfico.

$$-\ln(1 - X) = k * t \quad \text{Ecuación 1}$$

Complementariamente fue determinada la selectividad de los diferentes productos y el rendimiento hacia hidroxiacetona y 1,2-PDO (1,2 - propanodiol) obtenida para cada ensayo catalítico. La cuantificación de parte de los productos se consiguió

mediante la confección de curvas de calibración del sustrato y producto mediante cromatografía.

### **3.3. Caracterización de complejos y materiales**

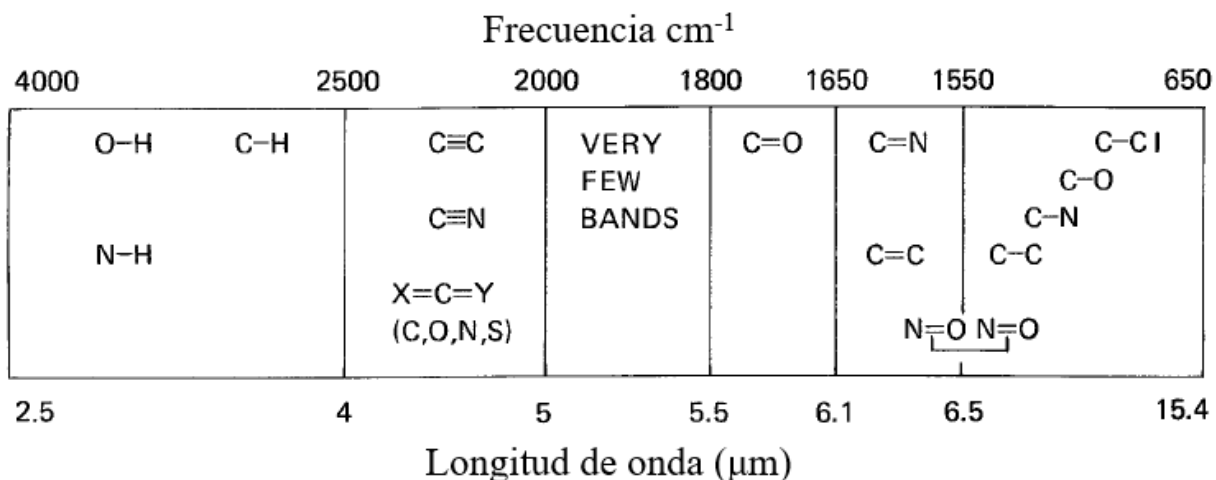
#### **3.3.1. Metodología de caracterización de especies moleculares**

El precursor **P1**, el ligando base de Schiff **ONO** denominado **L1** y sus correspondientes complejos mono y binucleares (**C1** y **C2**) fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas y analíticas estándar, contrastando con la información teórica reportada en Novoa et al.[31]. Adicionalmente **C1** y **C2** fueron estudiados a través de FT-IR lejano, EPR y DRS-UV. A continuación, se describe la metodología utilizada en cada técnica de caracterización con las respectivas mejoras respecto a la literatura.

##### **3.3.1.1. FT – IR medio y lejano**

Debido a que cada tipo de enlace tiene una frecuencia de vibración natural diferente, y a que dos enlaces del mismo tipo en dos moléculas diferente se encuentran dos ambientes diferentes, ningún par de moléculas de estructura diferente tienen exactamente el mismo patrón de absorción en el infrarrojo. Aunque algunas frecuencias absorbidas en dos moléculas similares puedan ser las mismas, en ningún caso los espectros de absorción en el infrarrojo de ambas moléculas serán idénticos. Así, el espectro de infrarrojo puede ser pensado como

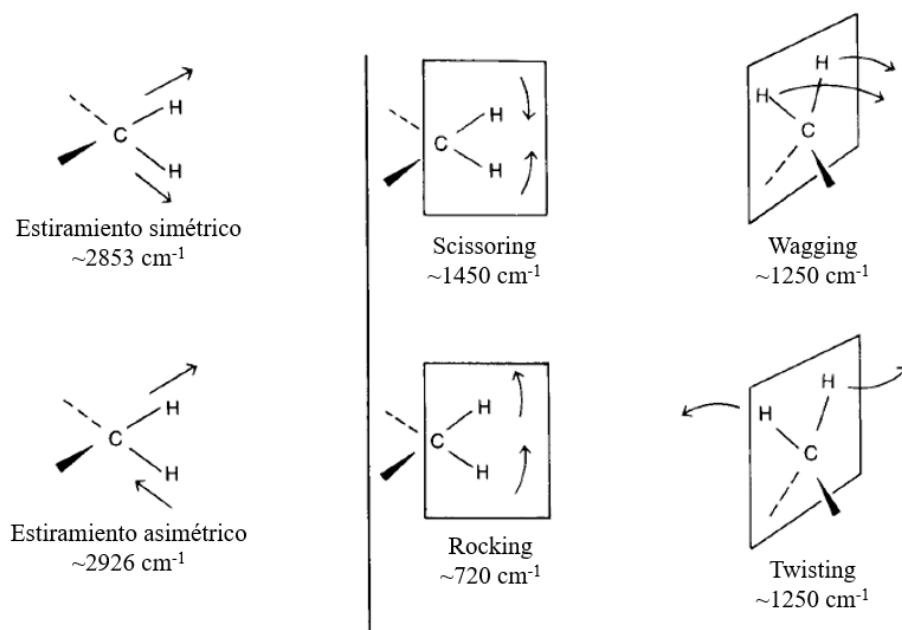
una huella digital de una molécula. De esta manera, se puede determinar si dos moléculas son efectivamente la misma o no, lo cual permite la reproducibilidad de preparaciones consecutivas [69]. Un segundo uso del espectro infrarrojo de una molécula corresponde a determinar su información estructural (grupos funcionales/*coordination core*). Las absorciones de cada tipo de enlace (NH, CH, OH, C=O, C-O, C-C, C=C, etc.) son regularmente encontradas solo en pequeñas porciones determinadas de la región vibracional del infrarrojo medio. Un pequeño rango de absorción puede ser definido para cada tipo de enlace. Fuera de ese rango, las absorciones son debido a otro tipo enlaces o interacciones. Por ejemplo, cualquier absorción en el rango  $3000 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la presencia de enlaces C – H en la molécula, una absorción en el rango  $1715 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  es normalmente debido a la presencia de un enlace C = O (grupo carbonilo). La Figura 11 (*vide infra*) ilustra esquemáticamente como estos rangos de absorción están dispuestos en rango del infrarrojo vibracional.



**Figura 11:** Intervalos de absorción vibracional de los grupos funcionales. Extraído de Pavia et al. [70]

Los modos más simples de movimiento vibracional en una molécula que son activos en el infrarrojo son los modos de estiramiento y flexión. Sin embargo, otros modos más complejos de vibración también son activos en el infrarrojo. La figura 12 (*vide infra*) a continuación, muestra los modos vibracionales del grupo metileno –  $\text{CH}_2$  – activos en IR. En general, las vibraciones de estiramiento asimétrico ocurren a frecuencias mayores que los estiramientos simétricos. Además, los estiramientos ocurren a frecuencias mayores que las vibraciones de flexión. Los términos, por su nombre en inglés, *scissoring*, *rocking*, *wagging* y *twisting* son comúnmente usados en la literatura para describir el origen de las bandas de infrarrojo [70].



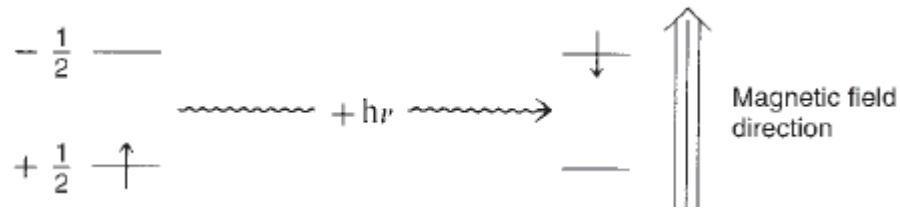


**Figura 12:** Modos vibracionales del grupo metileno. Extraído de Pavia et al.[70]  
 Los espectros FT-IR fueron registrados a TA en un espectrómetro Nicolet Magna IR – 550 FT-IR. Las muestras sólidas fueron dispersadas en discos de KBr (IR medio) y polietileno (IR lejano). Este análisis fue realizado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (SAT).

### 3.3.1.2. <sup>1</sup>H – RMN

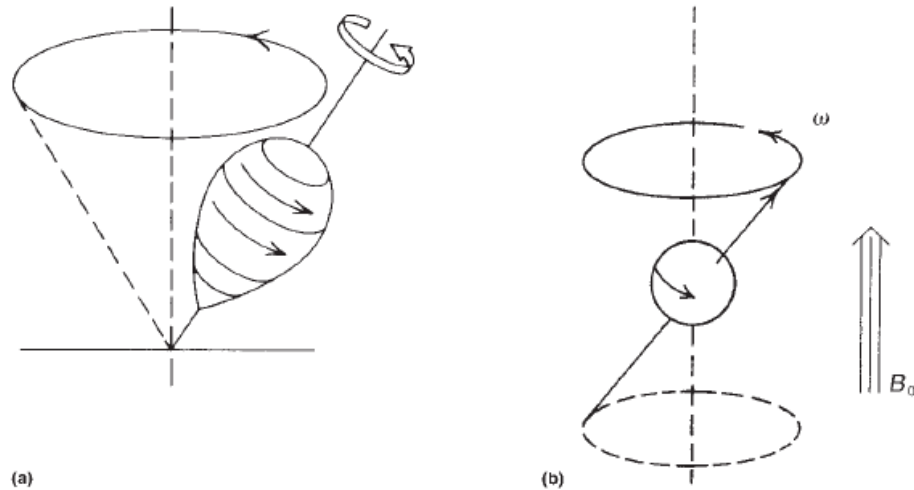
El fenómeno de resonancia magnética nuclear ocurre cuando núcleos alineados con un campo magnético son inducidos a absorber energía y cambian su

orientación de espín con respecto al campo magnético aplicado (ver Figura 13 (*vide infra*)).

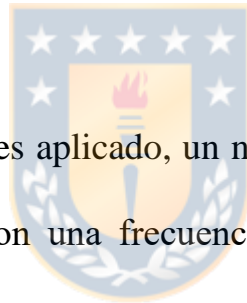


**Figura 13:** Ilustración de una transición de espín nuclear. Extraído de Pavia et al.[70]

Para entender la naturaleza de una transición nuclear de espín, resulta útil la analogía de un trompo que rota. Los protones absorben energía debido a que ellos comienzan un movimiento de precesión en un campo magnético aplicado. El fenómeno de precesión es similar al de un trompo que rota. Debido a la influencia del campo magnético de la tierra, el trompo comienza a *tambalearse* o entra en precesión. Un núcleo que rota se comporta de manera similar, bajo la influencia de un campo magnético externo.



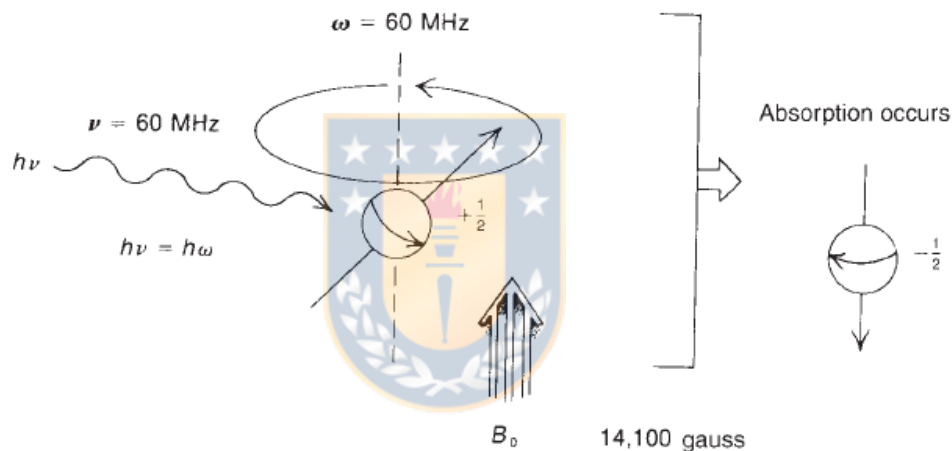
**Figura 14:** Analogía del fenómeno de resonancia magnética nuclear que ilustra la interacción entre un campo magnético externo y un protón. Extraído de Pavia et al.[70]



Cuando un campo magnético es aplicado, un núcleo genérico entra en precesión alrededor de su propio eje con una frecuencia angular  $\omega$ . Esta frecuencia es directamente proporcional a la fuerza del campo aplicado. Para un protón, si el campo aplicado es 1.41 Tesla (14100 Gauss), la frecuencia de precesión corresponde a 60 MHz.

Ya que el núcleo tiene una carga, la precesión genera un campo eléctrico oscilante de la misma frecuencia. Si radiación electromagnética en la región de ondas de radio son aplicadas al protón en precesión, la energía asociada a esa radiación puede ser absorbida. Esto es, cuando la frecuencia de la radiación

electromagnética incidente calza con la frecuencia del campo eléctrico generado por el núcleo en precesión, ambos campos se acoplan y la energía de la radiación incidente puede ser transferida al núcleo en precesión y así, causar un cambio en el espín del núcleo. Este fenómeno es llamado resonancia y se dice que el núcleo entra en resonancia con la radiación incidente. La Figura 15 (*vide infra*) ilustra este fenómeno.



**Figura 15:** Fenómeno de resonancia magnética nuclear Extraído de Pavia et al.[70]

Aunque muchos núcleos son capaces de exhibir resonancia magnética, en los procesos de síntesis orgánica, principalmente se está interesado en la resonancia del átomo de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Los espectros de  $^1\text{H}$  – RMN fueron realizados temperatura ambiente en un equipo Bruker Ascend –  $400 \text{ MHz}$ . Se utilizó cloroformo deuterado como disolvente. Los

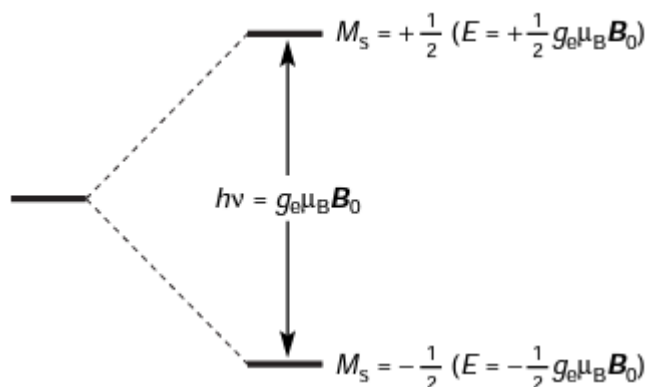
desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están informados en ppm, mientras que las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se indican en Hz. La multiplicidad se denomina según la siguiente abreviatura: d: doblete, t: triplete, m: multiplete. Este análisis fue realizado en laboratorio RMN centralizado de la Universidad de Concepción.

### 3.3.1.3. Resonancia paramagnética electrónica (RPE/EPR)

Los electrones tienen un momento dipolar magnético debido a su momento angular intrínseco (o de espín). Para un momento angular de espín  $\mathbf{S}$ , el momento magnético asociado  $\mu_e$  es  $\mu_e = -g_e\mu_B\mathbf{S}$ , donde  $g$  corresponde a una cantidad adimensional llamada factor  $g$  del electrón y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr. La interacción de un campo magnético aplicado  $\mathbf{B}_0$ , a lo largo del eje  $z$ , con el momento magnético de un electrón puede ser descrito por el Hamiltoniano  $H = g_e\mu_B\mathbf{B}_0L$ , donde  $L$  es el operador momento angular. Para un momento angular de espín  $S$ ,  $2S + 1$  estados energéticos se obtienen. Así, para un sistema  $S = 1/2$ , dos niveles no degenerados de energía se obtienen, con  $M_s = -1/2$  y  $M_s = +1/2$ . Esta pérdida de degeneración bajo la aplicación de un campo magnético es llamado efecto Zeeman electrónico.

Las energías de diferentes variedades o configuraciones de espín son proporcionales a la fuerza del campo magnético aplicado. En la espectroscopia RPE, una transición es inducida entre dos niveles  $M_s$  mediante la aplicación de

una radiación electromagnética adecuada ( $10 - 1000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , región de microondas) que satisface la condición de resonancia  $h\nu = g_e\mu_B\mathbf{B}_0$



**Figura 16:** Esquema que muestra el fenómeno de transición electrónica de espín. Extraído de Basu [71].

Para electrones libres el valor de  $g_e$  es 2.0023, sin embargo, en moléculas cuyo electrón desapareado no se encuentra libre, este valor varía considerablemente. El movimiento orbital introducido como resultado del acoplamiento espín – orbital, conduce a una desviación del valor  $g$  del electrón libre. Esto es particularmente importante para iones de metales de transición, donde el momento angular orbital nunca está completamente ausente. La energía debido al acoplamiento espín orbital es comparativamente menor que la energía de interacción electrón – campo aplicado. Así, para iones de metales de transición, el efecto del acoplamiento espín orbital altera el valor  $g$  respecto del valor del electrón libre. Este efecto es muy

importante para metales de la segunda y tercera fila de transición, cuyo acoplamiento espín - orbital es grande.

Otros factores pueden alterar los niveles de energía para la transición de espín, como el efecto Zeeman nuclear y la interacción cuadrupolar. Núcleos que poseen momento angular de espín exhiben *splitting* adicional debido al efecto Zeeman nuclear. Así el espín nuclear  $I$ , cuando interactúa con el espín electrónico, perturba la energía del sistema en un modo tal que cada estado electrónico es dividido en  $2I + 1$  subniveles. Ya que el magnetón nuclear es aproximadamente 1000 menor que el magnetón de Bohr, las interacciones magnéticas nucleares son débiles, por lo que la energía que separa a estos subniveles es pequeña. Las transiciones que involucran dichos estados dan lugar a *splitting* hiperfino en un espectro bien resuelto y este es designado por “A”. de manera similar, cuando núcleos de ligandos con momento angular de espín están presentes, ellos dan lugar a estructuras nucleares superhiperfinas y son designadas por “a”. así,  $n$  núcleos con espín  $I$  pueden dar lugar a  $2nI + 1$  resonancias. Extraído de Basu [71].

Las medidas de RPE fueron realizadas en un espectrómetro EMX micro6/1 Bruker equipado con un resonador de cavidad Super High Q. el experimento fue realizado

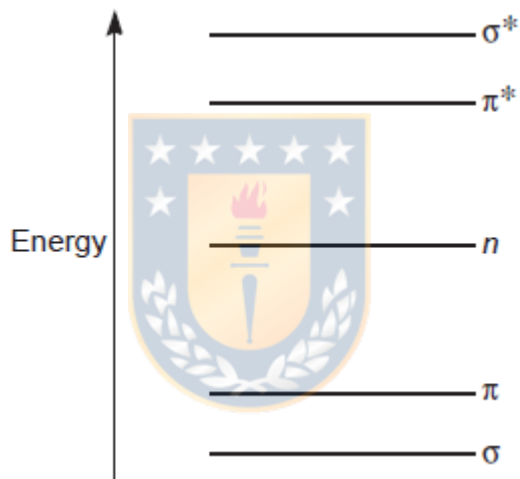
en laboratorio de procesos avanzados de oxidación, de la Universidad de Concepción.

#### **3.3.1.4. DRS UV – vis**

Cuando radiación electromagnética interactúa con un material transparente, una porción de ella podría ser absorbida. Si esto ocurre, la radiación residual, cuando pasa por un prisma, resulta en un espectro con espacios vacantes. Este espectro es llamado espectro de absorción. Como resultado de absorción de energía, moléculas pasan de un nivel de baja energía, llamado estado fundamental, a un estado de mayor energía, llamado estado excitado. La radiación electromagnética que es absorbida es igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental. En el caso de la espectroscopía ultravioleta y visible, las transiciones que resultan en la absorción de radiación electromagnética en esta región del espectro electromagnético son transiciones entre los niveles de energía electrónica. A medida que una molécula absorbe energía, un electrón es promovido desde un orbital ocupado a uno desocupado de mayor energía potencial. Generalmente la transición más probable es desde el orbital ocupado de mayor energía (HOMO, sigla en inglés), al orbital desocupado de menor energía (LUMO, sigla en inglés). La energía entre niveles electrónicos, en la mayoría de las moléculas, varía desde 125 a 650 kJ·mol<sup>-1</sup>.

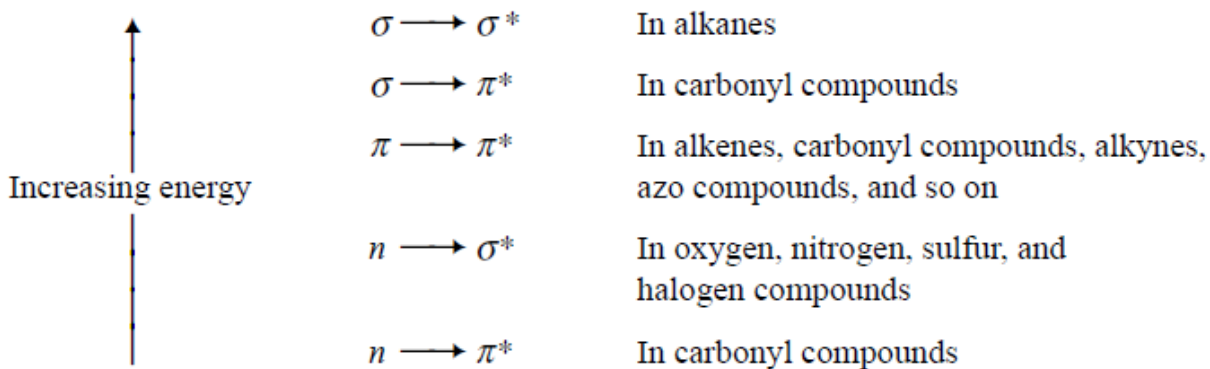


Para la mayoría de las moléculas, el orbital ocupado de menor energía corresponde a un orbital  $\sigma$ . Los orbitales  $\pi$  se ubican en niveles de energía algo mayores y los orbitales que contienen pares electrónicos sin compartir, los orbitales no enlazantes  $n$ , se ubican en niveles aún mayores. Los orbitales antienlazantes ( $\sigma^*$  y  $\pi^*$ ), son los orbitales de mayor energía. La Figura 17 (*vide infra*) muestra una progresión típica de niveles electrónicos [70].



**Figura 17:** Niveles de energía de orbitales moleculares

En la mayoría de los compuestos, los electrones pueden llevar a cabo muchas posibles transiciones de diferente energía. Algunas de las más importantes se muestran en la figura a continuación.



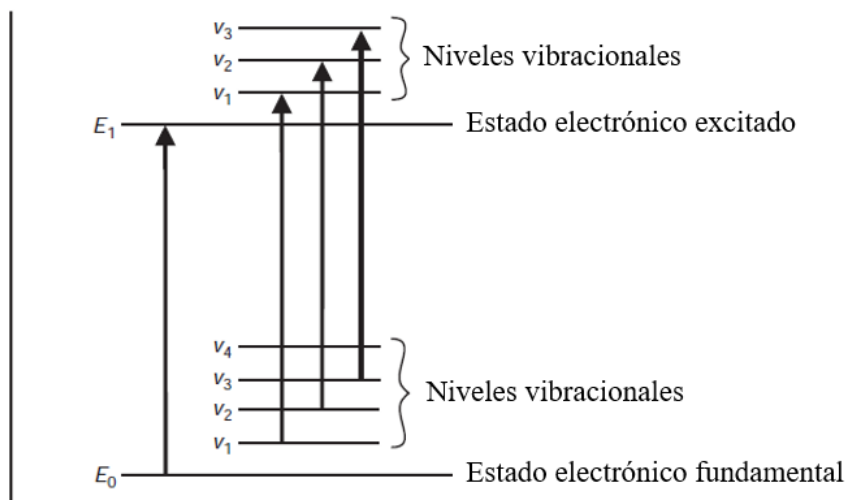
**Figura 18:** Transiciones electrónicas más importantes

Claramente, la energía requerida para llevar a cabo transiciones desde un OM en el nivel de energía más alto (HOMO) al orbital desocupado de menor energía es menor que la energía requerida para realizar una transición desde un OM ocupado en un nivel más bajo de energía. Así, una transición desde un OM ocupado  $n$  a un OM desocupado  $\pi^*$  requerirá menos energía que una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

No todas las transiciones que a primera vista son posibles, ocurren. Ciertas restricciones llamadas reglas de selección deben ser consideradas [70]. Una de las más importantes establece que transiciones que involucran un cambio en el número cuántico de espín de un electrón durante la transición, no están permitidas; ellas son llamadas transiciones prohibidas. Otras reglas tratan con el número de electrones que podrían ser excitados a la vez, con las propiedades de simetría de una molécula y de los estados electrónicos, y con otros factores que serán tratados en este apartado. Las transiciones que están formalmente prohibidas por las reglas de selección usualmente no son observadas. Sin embargo, los tratamientos teóricos

son algo aproximados y en ciertos las transiciones prohibidas si son observadas, aunque la intensidad de la absorción de estas tiende a ser mucho menor que las transiciones permitidas. Por ejemplo: las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  es la transición prohibida más común.

Para un átomo que absorbe en el ultravioleta, el espectro de absorción consiste en un conjunto de líneas estrechas, como es de esperar para un proceso cuantizado entre dos niveles de energía discretos. Para moléculas, sin embargo, la absorción de radiación ultravioleta usualmente ocurre sobre un rango ancho de longitudes de onda, debido a que las moléculas normalmente tienen muchos modos excitados de vibración y rotación a temperatura ambiente. De hecho, la vibración de una molécula no puede ser completamente “congelada”, incluso en el cero absoluto. Consecuentemente, los miembros de un conjunto de moléculas generalmente se encuentran en muchos estados excitados vibracional y rotacional. Los niveles de energía de estos estados roto-vibracionales están muy poco distanciados entre ellos, y corresponden a diferencias de energía considerablemente más pequeñas que las de los niveles electrónicos. Los niveles rotacionales y vibracionales están, en consecuencia, solapados con los niveles electrónicos. Una molécula, por lo tanto, podría sufrir excitaciones electrónicas y roto-vibracionales simultáneamente, como se muestra en la Figura 19 (*vide infra*).



**Figura 19:** Ilustración del solapamiento entre transiciones roto - vibracionales y electrónicas. Extraído de Pavia et al. [70].

Debido a que hay tantas transiciones posibles, con niveles energéticos similares, cada transición electrónica consiste en un vasto número de líneas espaciadas tan cercanamente que el espectrofotómetro no es capaz de resolverlas. En cambio, el instrumento entrega un “promedio” sobre el patrón completo. Lo que se observa de estas transiciones combinadas es que el espectro de ultravioleta de una molécula usualmente consiste en una banda ancha de absorción centrada en la longitud de onda correspondiente a la transición de mayor energía. Extraído de referencia [70].

Los espectros de DRS UV – VIS fueron realizados a temperatura ambiente en un equipo UV VIS Evolution 260 Bio. Los espectros fueron registrados en el rango de 1500 – 200 nm. Esta técnica fue realizada en la Universidad Andrés Bello, campus Concepción, en colaboración con el Dr. Luis Barraza.

### **3.3.2. Metodología de caracterización de materiales NC1, NC2, NC1P y NC2P**

Los nanocompositos y nanocompositos afectados por reducción, fueron caracterizados por DRS UV – VIS, FT – IR en el rango medio y lejano, absorción atómica, EPR, TPR – H<sub>2</sub>, Fisisorción de N<sub>2</sub> y microscopía SEM EDS. A continuación, se describe la metodología utilizada en cada técnica de caracterización.

#### **3.3.2.1. Resonancia paramagnética electrónica RPE**

Las medidas de RPE fueron realizadas en un espectrómetro EMX micro 6/1 Bruker equipado con un resonador de cavidad Super High Q. el experimento fue realizado en laboratorio de procesos avanzados de oxidación, de la Universidad de Concepción. Ídem anterior.

#### **3.3.2.2. DRS UV – vis**

Los espectros de DRS UV – VIS fueron realizados a temperatura ambiente en un equipo UV VIS Evolution 260 Bio. Los espectros fueron registrados en el rango de 1500 – 200 nm. Esta técnica fue realizada en la Universidad Andrés Bello, campus Concepción. Ídem anterior.

### **3.3.2.3. FT – IR medio y lejano**

Los espectros FT – IR fueron realizados temperatura ambiente en un espectrómetro a Nicolet Magna IR – 550 FTIR. Las muestras sólidas fueron dispersadas en discos de KBr (IR medio) y polietileno (IR lejano). Este análisis fue realizado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción. Ídem anterior.

### **3.3.2.4. Absorción atómica**

Las espectroscopías de absorción se refieren a aquellas que dependen del análisis de la radiación absorbida por la muestra. Algunos ejemplos comunes incluyen la espectroscopía UV/vis, la espectroscopía FT – IR y la espectroscopía de absorción atómica. En la absorción atómica, un átomo absorbe la luz de un fotón incidente, el cuál excita un electrón desde su estado fundamental a un nivel de mayor energía. La frecuencia de la luz absorbida es específica a los elementos presentes en la muestra, y la cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de dichos elementos. Este es el principio de este análisis cuantitativo. El poder de la absorción atómica recae en su sensibilidad y habilidad para detectar elementos traza y así poder distinguir compuestos que de otra forma serían idénticos.

El instrumento de espectroscopía de absorción atómica coloca una muestra en una flama a alta temperatura que produce especies atómicas, y hace pasar radiación específica para cada elemento, a través de la flama. Este proceso requiere que la muestra solida sea digerida por un ácido y disuelta para formar una solución que pueda ser rociada en la llama del instrumento. Extraído de referencias [72], [73]

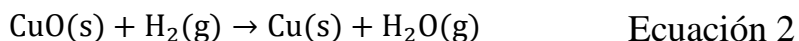
El estudio de absorción atómica fue realizado en un equipo Thermo Scientific iCE 3000 Series. Las muestras fueron digeridas utilizando una mezcla de ácido clorhídrico, nítrico y fluorhídrico concentrados, y en un equipo de digestión ETHOS UP. Este análisis fue realizado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (SAT).

#### **3.3.2.5. TPR – H<sub>2</sub>**

Durante el análisis de TPR, una muestra de cada catalizador es colocado en un reactor de lecho fijo y expuesto a una mezcla gaseosa reductora, que difunde a través de él. Mientras tanto, la temperatura aumenta según una rampa programada de temperatura. La diferencia entre la concentración de la mezcla gaseosa del flujo entrante y saliente es medida en función del tiempo, utilizando un detector de conductividad térmica. El perfil de TPR resultante contiene información cualitativa sobre el estado de oxidación de las especies reducibles presentes. Además, permite conocer la temperatura óptima de reducción del catalizador a través de los picos de reducción en función de la temperatura. En ese sentido,

funciona como una huella digital del material. En este caso. Se realizó TPR de H<sub>2</sub>.

La reacción que ocurre es la siguiente:



En un reactor del equipo Micrometrics Autochem II 2920, se cargaron 100 mg de catalizador. En primer lugar, la muestra fue oxidada con 20 mL • min<sup>-1</sup> de aire, por 120 min a 400°C. Luego, el sistema se enfrió y purgó con un flujo de 20 mL • min<sup>-1</sup> de He. Finalmente, se realizó el TPR utilizando un flujo de 20 mL • min<sup>-1</sup> de 10% H<sub>2</sub>/Ar y una rampa de temperatura de 5 °C • min<sup>-1</sup>, hasta 900 °C. Se usó una trampa de vapor de H<sub>2</sub>O, utilizando un baño inverso de salmuera y hielo. El consumo de H<sub>2</sub> fue determinado por un detector de conductividad térmica. Luego de obtener los datos de TPR se graficaron los perfiles de TPR en función de la temperatura y se determinaron cualitativamente las especies reducibles en los materiales. Este análisis fue realizado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción.

### **3.3.2.6. Fisorción de N<sub>2</sub>**

Se usó esta técnica de caracterización para obtener el área total superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro de cada catalizador. Los catalizadores son materiales porosos, clasificados según el tamaño de estos. Estos



pueden ser micro porosos (diámetro de poro  $\leq 2$  nm), meso porosos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macro porosos (diámetro de partícula  $\geq 50$  nm). [74]

### 3.3.2.6.1. Área superficial

Es obtenida por la adsorción física no selectiva de un adsorbato apropiado, en este caso  $N_2$ , a la temperatura de ebullición de este (77 K). El principal avance en la caracterización de materiales porosos y en particular de catalizadores sólidos, ha sido logrado por Brunauer, Emmet, y Teller. Ellos propusieron un modelo de fisisorción en multicapas y una ecuación que lo describe. Este modelo permite calcular la cobertura generada por una monocapa de adsorbato. Esta ecuación, conocida actualmente como ecuación BET, fue derivada como una extensión del modelo de Langmuir y considera las siguientes suposiciones:

1. Cada molécula adsorbida en la primera capa sirve de sitio para la segunda capa. Las interacciones laterales son ignoradas.
2. La rapidez de adsorción (condensación) en cualquier capa  $x$  es igual a la rapidez de desorción (evaporación) de la capa superior  $x+1$ , a esta.
3. El calor de adsorción de la segunda capa y de todas las que están sobre esta, es igual al calor de licuefacción del adsorbato.

Para un número infinito de capas superpuestas sumadas una sobre otra, la siguiente ecuación BET es la siguiente,

$$\frac{(P/P_0)}{V(1 - P/P_0)} = \frac{(C - 1)}{v_m} (P/P_0) + \frac{1}{v_m C} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde,

$V$  = volumen total adsorbido (STP) a la presión  $P$

$v_m$  = volumen adsorbido en una monocapa

$P_0$  = presión de vapor de saturación del adsorbato

$$C = e^{(q_1 - q_L)/RT}$$

Donde,

$q_1$ : calor de adsorción en la primera monocapa

$q_L$ : calor de licuefacción (condensación) del adsorbato

La ecuación 3 tiene la forma de una ecuación de la recta  $y = mx + b$ . Tienen las siguientes semejanzas,

$$y = \frac{(P/P_0)}{V(1 - P/P_0)} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$m = \frac{(C - 1)}{v_m} \quad \text{Ecuación 5}$$

$$x = P/P_0 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$b = \frac{1}{v_m C} \quad \text{Ecuación 7}$$

Si se ajustan los puntos experimentales a una recta, con la pendiente e intercepto se obtiene  $v_m$  y  $C$ . Por otro lado, si definimos  $N$  como la cantidad adsorbida de

adsorbato en  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  a la presión  $P$ , y  $N_m$  como la cantidad adsorbida en una monocapa de adsorbato en  $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ , se observa que es dimensionalmente equivalente usar ya sea  $v_m$  como  $n_m$ . Luego, con  $n_m$  se puede obtener el área superficial específica del catalizador como sigue:

$$S_{\text{BET}} = n_m N_A \theta_{\text{N}_2} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde,

$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$  = área superficial específica del catalizador

$n_m (\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$  = cantidad adsorbida en la monocapa

$N_A (\text{mol}^{-1})$  = número de Avogadro

$\theta_{\text{N}_2} (\text{m}^2)$  = área transversal de una molécula de  $\text{N}_2$

La molécula de  $\text{N}_2$  ocupa un área transversal de  $16,2 \text{ \AA}^2$ . El rango adecuado para aplicar la ecuación BET está comprendido entre  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ .

### 3.3.2.6.2. Distribución de tamaños de poro

Para determinar la distribución de tamaño de poros con diámetros menores de 20 nm, se emplea una técnica de desorción de dinitrógeno que utiliza la ecuación de Kelvin para relacionar el radio de los poros con la presión ambiental. El material poroso está expuesto a altas presiones de  $\text{N}_2$  de modo que  $P/P_0 \rightarrow 1$  y, además, se supone que el espacio vacío se ha llenado con  $\text{N}_2$  condensado. Luego la presión se reduce en intervalos para obtener una isoterma de desorción. La presión de vapor de un líquido en un capilar depende del radio de curvatura, pero en poros de más

de 20 nm de diámetro, el radio de curvatura tiene poco efecto sobre la presión de vapor.

Se utilizaron 100 mg de muestra de cada catalizador para la fisisorción de N<sub>2</sub>. Cada material fue colocado en un reactor de un equipo Micrometrics ASAP 2010. En primer lugar, se le realizó un tratamiento térmico para poder limpiar su superficie. El tratamiento consistió en una desgasificación con N<sub>2</sub> a 120 °C por 4h. Luego, se dejó correr el equipo programado y con los datos obtenidos de cantidad adsorbida *v/s* presión relativa, se confeccionaron las isotermas de adsorción-desorción. Se obtuvieron las distribuciones de tamaño de poro y el área específica de cada material. El análisis fue realizado en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción.

### 3.3.2.7. XPS

XPS es un método para determinar el espectro de energía cinética de los fotoelectrones expulsados desde la superficie de una muestra, mediante rayos X incidentes sobre ella, los cuales tienen una energía constante  $h\nu$  en el vacío (generalmente 10<sup>-7</sup> Pa). El balance de energía entre  $h\nu$  y la energía cinética del fotoelectrón,  $E_k$ , se expresa como,

$$h\nu = E_k + E_B + \phi \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde es la energía la energía de enlace o ligadura entre el electrón y el núcleo y  $\phi$  una función de trabajo de la especie. El valor de  $E_B$  se utiliza para identificar un elemento y estimar estado de oxidación en la muestra.

Se utilizó un espectrómetro Fisons Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico de radiación monocromatizada de rayos X y  $K_\alpha$  del Mg como fuente de excitación ( $h\nu = 1253.6$  eV), operada a 10 mA y 12 kV. La presión de operación de la cámara del espectrómetro durante la recopilación de datos fue mantenida a  $10^{-7}$  Pa. La escala de energía de ligadura (eV) fue calibrada usando el pico del carbono, fijándola en 284.8 eV. La exactitud de la escala de la energía de enlace  $E_B$  es de  $\pm 0,1$  eV. Los análisis de XPS fueron realizados en el Laboratorio de Análisis de Superficies (LAS de la Universidad do Porto, Portugal, en el marco de una colaboración científica con la Dra. Andreia Peixoto.

### **3.3.2.8. SEM – EDS**

El microscopio en la microscopía electrónica de barrido presenta una mayor complejidad estructural que la de uno óptico. En la microscopía electrónica de barrido, un haz de electrones altamente energético y enfocado escanea la muestra siguiendo un patrón de escaneo de trama, es decir, barriendo la superficie de la muestra. Luego, diferentes efectos pueden resultar de la interacción entre el haz de electrones y los de la muestra. Parte del haz de electrones no se dispersará,

aunque la mayoría del haz interactúa con la muestra y sufre dispersión elástica e inelástica. En el primer caso, la dirección de los electrones primarios cambia, pero su energía promedio se mantiene. Los electrones que sufren dispersión inelástica cambian su dirección y además pierden parte de su energía. Aunque la mayoría de la energía del haz de electrones es transferida a la muestra como calor, otros fenómenos tienen lugar y son detectados fuera de la muestra. Estos son llamados efectos secundarios. Posteriores efectos pueden incluir electrones secundarios emitidos, electrones retro-dispersados y emisión de rayos X. Los electrones secundarios se forman cuando un electrón incidente cambia su trayectoria y pierde parte de su energía, la cual es transferida a un átomo en la muestra (evento inelástico) y deja la muestra con un delta de energía pequeño. Cada electrón primario puede producir varios electrones secundarios, por lo tanto, los electrones secundarios son abundantes y son la señal de imagen más utilizada. Los electrones retro-dispersados resultan de la colisión entre un electrón incidente o primario y un átomo de la muestra, perdiendo energía y siendo dispersado en  $180^\circ$ . Algunos de los electrones retro-dispersados pueden formar más electrones secundarios. La producción de electrones retro-dispersados varía directamente con el número atómico de los elementos químicos presentes en la muestra: mientras mayor el número atómico, más brillante la región irradiada aparecerá. La emisión de rayos X resulta de la pérdida de energía de un átomo en la muestra después de que un

electrón secundario es producido. Esta señal es extremadamente importante para propósitos analíticos. Un factor clave en SEM es el volumen de interacción, la región dentro de la cual el haz de electrones penetra la muestra, es decir, el volumen tridimensional resultante de la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra. Dicho de una forma más simple, corresponde al volumen dentro de la muestra que es afectado por el haz incidente. La profundidad de emisión de las diferentes señales utilizadas en SEM está influenciada por la energía del haz de electrones, la naturaleza, composición y preparación de la muestra. Cuanto mayor sea el voltaje aplicado al haz de electrones, mayor será el volumen de interacción. En SEM, la generación de imagen es llevada a cabo mediante la emisión de electrones secundarios (topografía) y electrones retrodispersados (número atómico). Rayos X permite un análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra. De esta manera, SEM provee información sobre la topografía, morfología, composición y naturaleza cristalográfica de la muestra analizada. La combinación de SEM y el análisis cualitativo/cuantitativo dado por EDS conforman una herramienta poderosa en la investigación científica. Los rayos X corresponden a fotones altamente energéticos, que resultan de transiciones electrónicas en los átomos de un sólido, impactados por un haz incidente de electrones acelerados por un potencial eléctrico. Típicamente, un electrón incidente golpea un átomo de la muestra y se desprende un electrón de la capa K

(capa  $n = 1$ ) del metal, dejando una vacancia libre en esa capa. Si un electrón de otra capa ocupa esa vacancia (transición electrónica), entonces rayos X son emitidos transiciones electrónicas a la capa K ( $n = 1$ ) son llamados  $K_X$ -ray, y transiciones a la capa L ( $n = 2$ ) son llamados  $L_X$ -ray. Estas transiciones son características de cada elemento químico. Esta es la principal razón para el desarrollo de EDS en microscopía electrónica, y consecuentemente, ampliar su uso en la caracterización de materiales microestructurados. Como se mencionó previamente, el volumen de interacción y el volumen desde el cual los rayos X son generados es un factor clave para la calidad final del espectro de EDS. Aún más, la cantidad de señal generada depende fuertemente de la energía de los rayos X y del peso atómico promedio de la muestra. Por ejemplo, rayos X como carbono  $K_\alpha$  son fácilmente absorbidos por la muestra y solo unos pocos son detectados. En cambio, rayos X como hierro  $K_\alpha$  son capaces de romper la muestra y solo una pequeña cantidad es absorbida.

Dichos rayos X característicos son las señales analíticas usadas en microscopía electrónica para análisis químico. Un espectro de rayos X emitido por la muestra provee información cualitativa y cuantitativa, permitiendo identificar qué elementos están presentes en el material y la cantidad de cada uno. Extraído desde referencia [75]

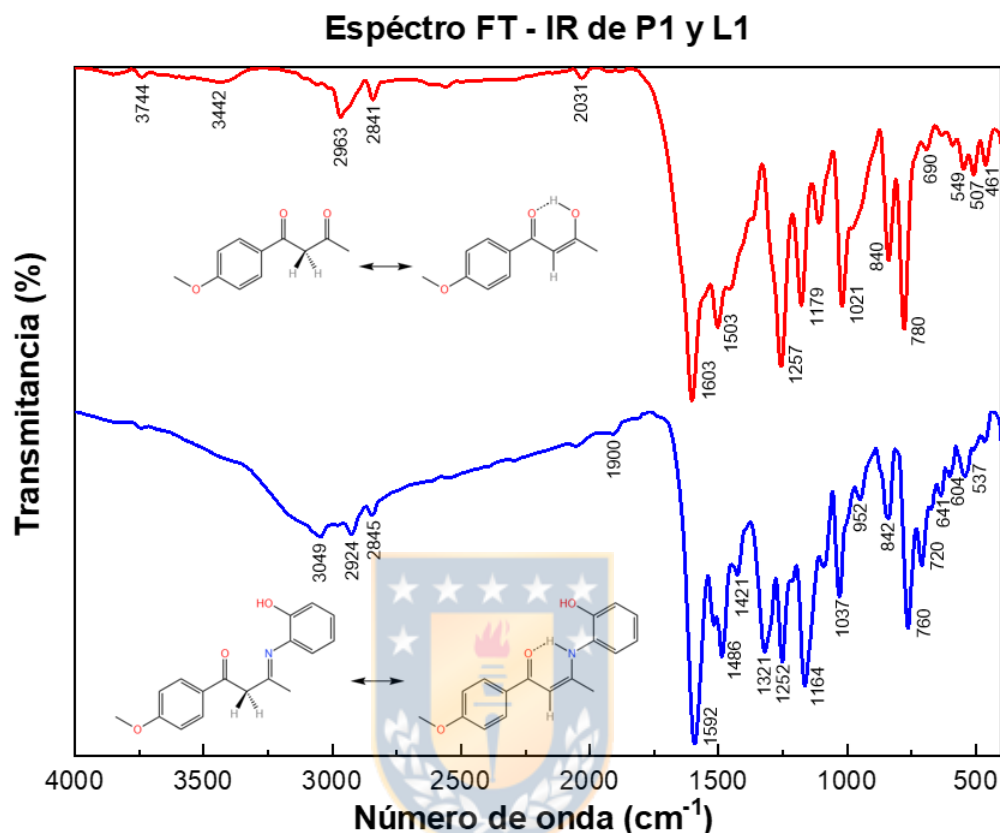


El estudio superficial cualitativo de los materiales fue realizado en un equipo de microscopía electrónica de barrido JEOL JSM-6380 con una sonda de análisis EDS en colaboración con el Dr. Ramón Arrué M.



## 4. Presentación de resultados y discusión

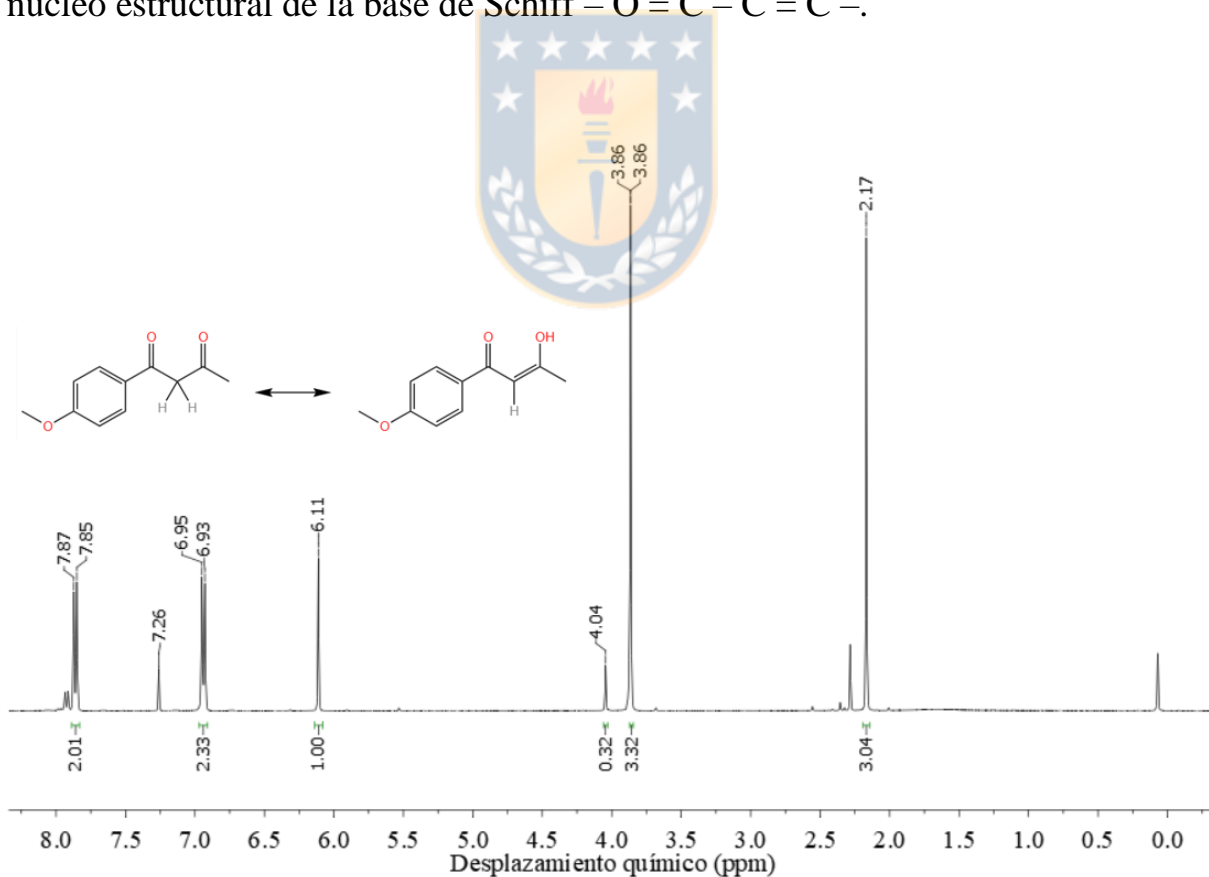
### 4.1. Caracterización de P1 y L1



**Figura 20:** Espectros FT – IR de **P1** y **L1**. En rojo se muestra el espectro de **P1** y en azul el de **L1**. Además, se muestran las estructuras correspondientes a cada espectro.

En la Figura 20 se han dispuesto los espectros de FT – IR de **P1** y **L1** con el objetivo de determinar la formación de **L1**. En el espectro de **P1** se observa una banda de estiramiento ancha y débil en  $3442\text{ cm}^{-1}$  debido al grupo – OH del tautómero ceto-enol. Las bandas en  $2963$  y  $2841\text{ cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos – C – H alifáticos (incluyendo al grupo – OCH<sub>3</sub>). Además, se

observa una banda intensa y aguda en  $1603\text{ cm}^{-1}$ . A diferencia de un enlace  $\text{C}=\text{O}$  de una cetona, el enlace  $\text{C}=\text{O}$  del tautómero ceto-enol de una  $\beta$  – dicetona se mueve a frecuencias más bajas a causa del enlace de hidrógeno intramolecular. La adición de una molécula de 2 – aminofenol a **P1** para formar la base de Schiff **L1** genera la aparición de una región muy ancha, donde se observa en  $3049\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento de un enlace  $\text{NH}$  de una enamina. La señal intensa en  $1592\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de un enlace carbonilo y la señal en  $1530\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un estiramiento de un enlace  $\text{C}=\text{C}$ . Lo anterior corresponde al núcleo estructural de la base de Schiff  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ .



**Figura 21:** Espectro  $^1\text{H}$  – RMN de **P1** registrado en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

En la Figura 21 se observa el espectro de  $^1\text{H}$  – RMN de **P1**. En 2.17 ppm se observa un singlete que integra por 3 protones y corresponde a los protones del grupo –  $\text{OCH}_3$ . El singlete en 3.86 ppm corresponde a los protones –  $\text{CH}_3$  próximo a un grupo carbonilo y también integra por 3 protones. El singlete en 4.04 ppm correspondería a los protones en el carbono puente entre los dos carbonos enlazados a átomos de oxígeno. En 6.11 ppm se observa un singlete que integra por 1 protón. Por lo tanto, corresponde al protón enlazado al mismo carbono anteriormente descrito, pero del tautómero enol. En la zona de los protones aromáticos, en 6.94 ppm se observa un doblete que integra por 2 protones y tiene una constante de acoplamiento  $J = 8.8$  ppm. A campo bajo se ve un doblete que integra por 2 en 7.88 ppm con  $J = 8.7$  ppm. Los protones en 6.96 ppm y 7.88 ppm se encuentran aparentemente acoplados entre sí. La señal en 7.88 ppm corresponde a los protones menos blindados en el anillo aromático, próximos al grupo 1,3 dicetona. Aparentemente, estos protones están afectados por la tautomería ceto – enol. La señal en 6.96 ppm corresponderían a los protones más próximos al grupo –  $\text{OCH}_3$ , donador de densidad electrónica.

## **4.2. Caracterización de C1, C2, NC1, NC2, NC1P, NC2P y Al – PLC**

### **4.2.1. Caracterización por absorción atómica**

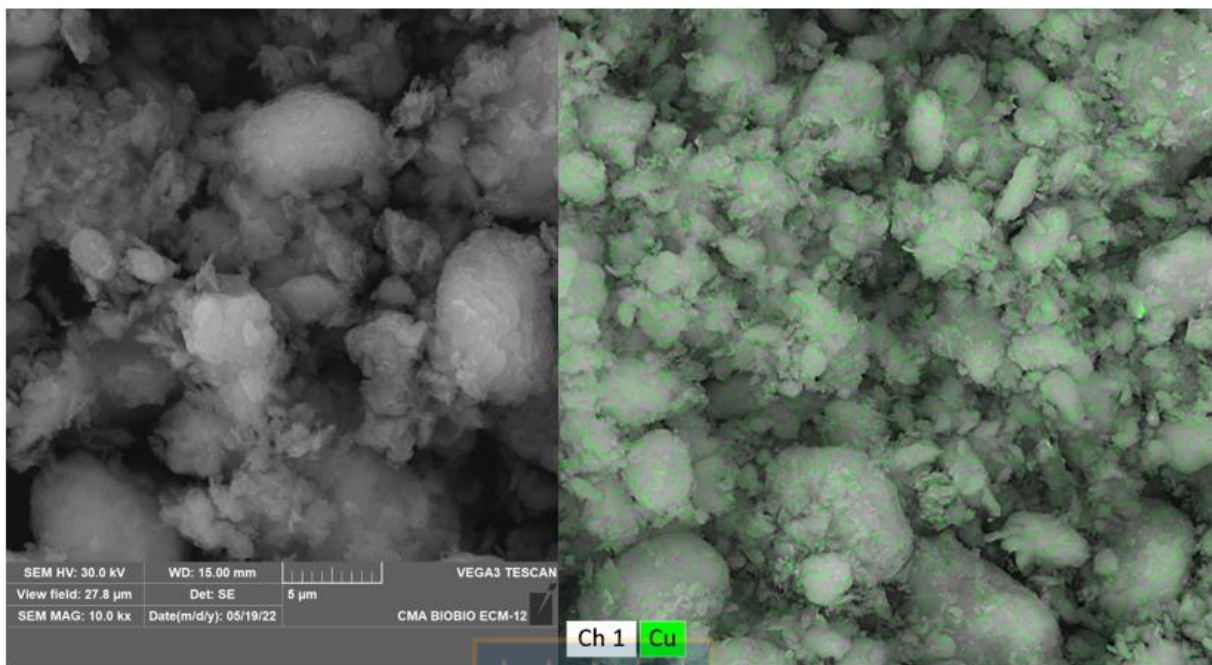
Con el objetivo de determinar el contenido de cobre luego del proceso de anclaje de los complejos **C1** y **C2** y, por lo tanto, poder estimar el porcentaje de complejo

en la arcilla Al – PILC, se realizó el estudio de absorción atómica donde se determinó el porcentaje de Cu, Si y Al. Adicionalmente, se realizó el mismo análisis en los materiales **NC1P** y **NC2P**, para determinar el cobre que permanece en la arcilla luego del proceso de reducción. El estudio de absorción atómica se muestra en la Tabla 4.1. En el análisis se observa que no se ha logrado inmovilizar la cantidad nominal de complejo y, por lo tanto, de cobre en la arcilla. Además, luego del proceso de reducción, los materiales **NC1P** y **NC2P** han reducido la cantidad de cobre anclado en los nanocompositos.

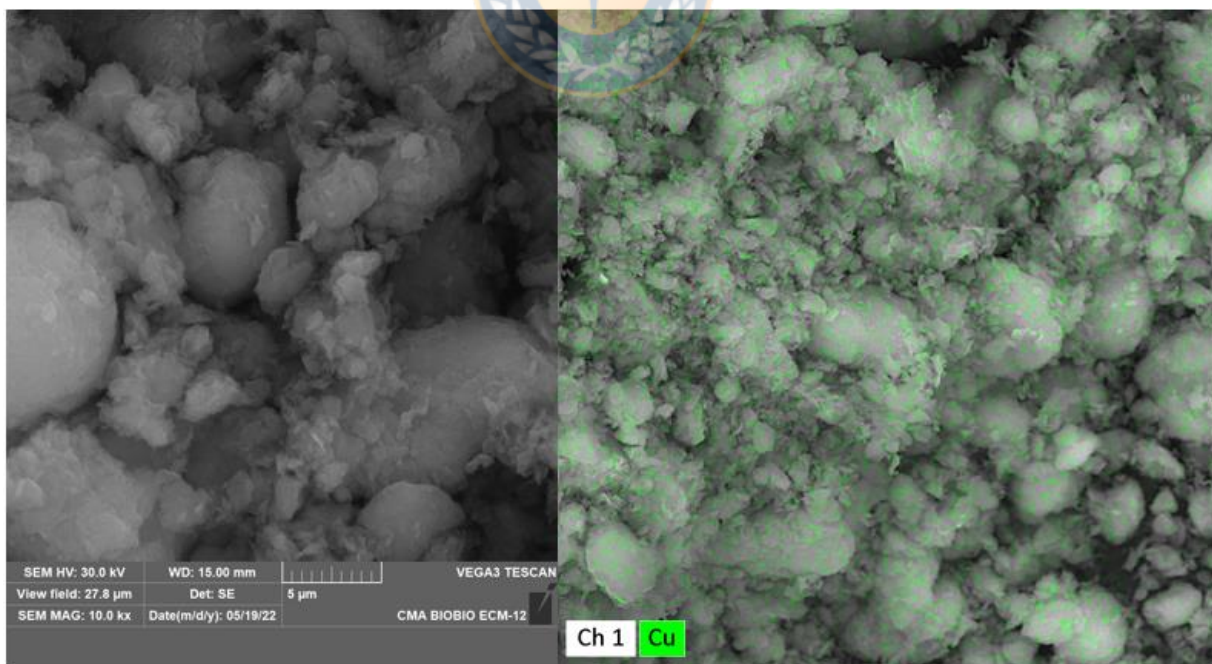
**Tabla 4. 1:** Resultados de absorción atómica de cada material

<b>Muestra</b>	<b>Elemento</b>	<b>Contenido (%)</b>
Al - PILC	Silicio	34.00
	Aluminio	6.60
<b>NC1</b>	Silicio	29.80
	Aluminio	6.00
	Cobre	1.72
<b>NC2</b>	Silicio	37.00
	Aluminio	5.57
	Cobre	1.00
<b>NC1P</b>	Silicio	30.20
	Aluminio	9.89
	Cobre	1.64
<b>NC2P</b>	Silicio	42.90
	Aluminio	6.00
	Cobre	0.87

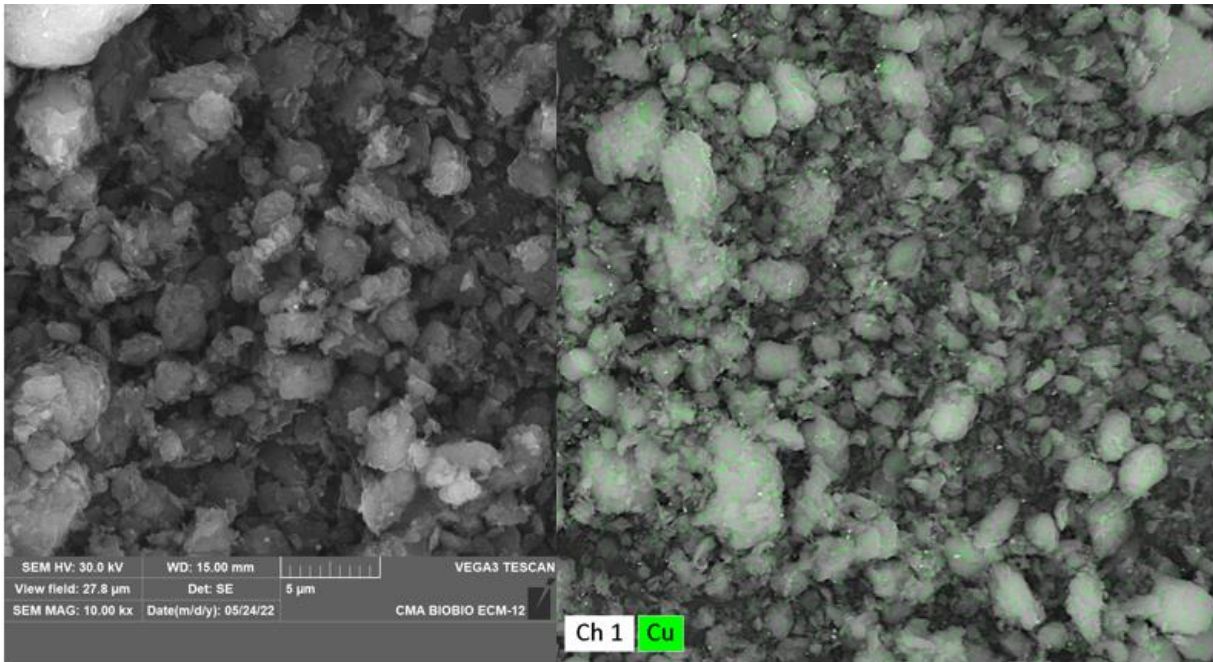
#### 4.2.2. Caracterización con SEM – EDS



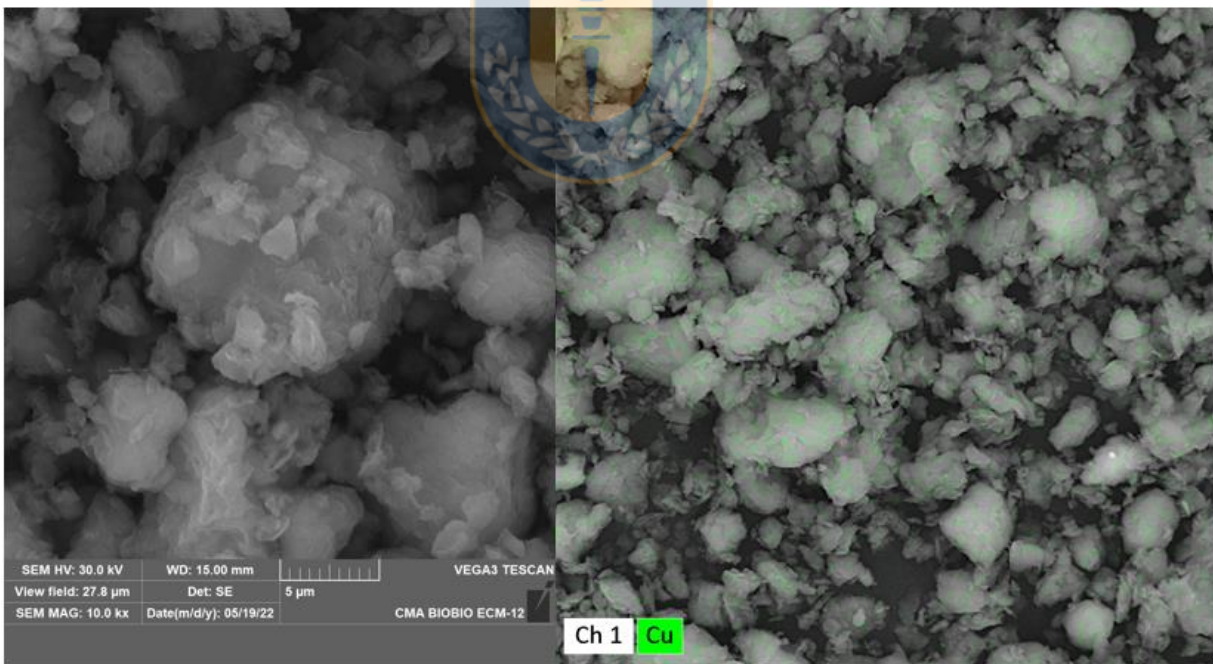
**Figura 22:** Imagen SEM y mapping de NC1. La coloración en verde corresponde a cobre.



**Figura 23:** Imagen SEM y mapping de NC2. La coloración en verde corresponde a cobre.



**Figura 24:** Imagen SEM y mapping de NC1P. La coloración en verde corresponde a cobre.

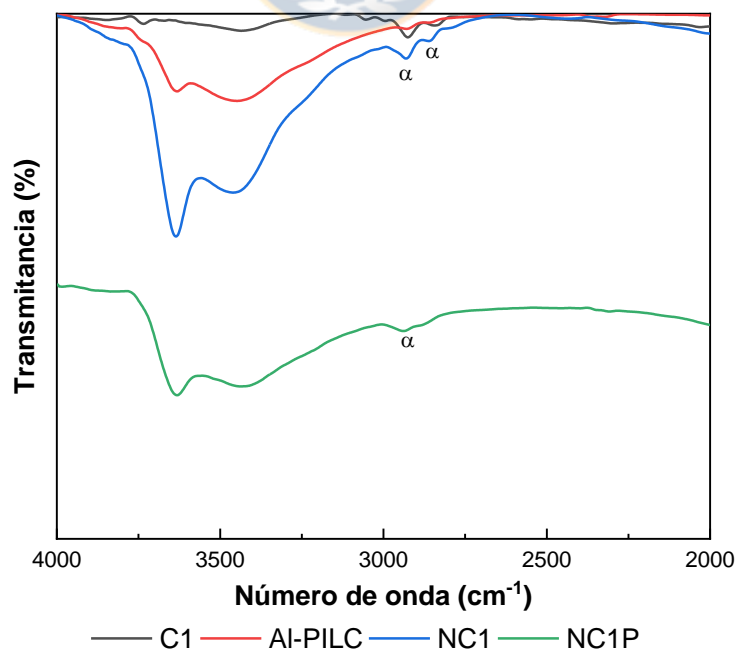


**Figura 25:** Imagen SEM y mapping de NC2P. La coloración en verde corresponde a cobre.

En las Figuras 22, 23, 24 y 25 se observan las imágenes SEM de los nanocompositos **NC1** y **NC2** y los materiales derivados, **NC1P** y **NC2P** respectivamente. Además, junto a cada imagen SEM se muestra un *mapping* del cobre en la arcilla Al – PILC. En ellas se observa que el cobre está homogéneamente distribuido. Cualitativamente, se observa que el contenido de cobre disminuye en los materiales **NC1P** y **NC2P**, comparados con los nanocompositos **NC1** y **NC2**. Finalmente, no se observa cambio en la morfología de los materiales luego del proceso de anclado de los complejos y luego del tratamiento con hidrazina.

#### 4.2.3. Caracterización por FT – IR

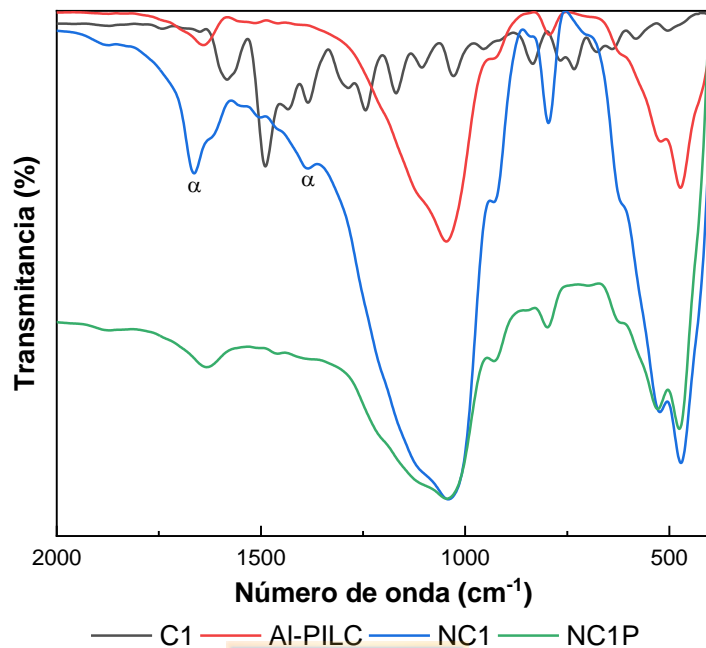
Espéctros FT-IR de Al-PILC, C1 y sus materiales derivados NC1 y NC1P



**Figura 26:** Espéctros de FT – IR de **C1**, Al – PILC, **NC1** y **NC1P** en el rango de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

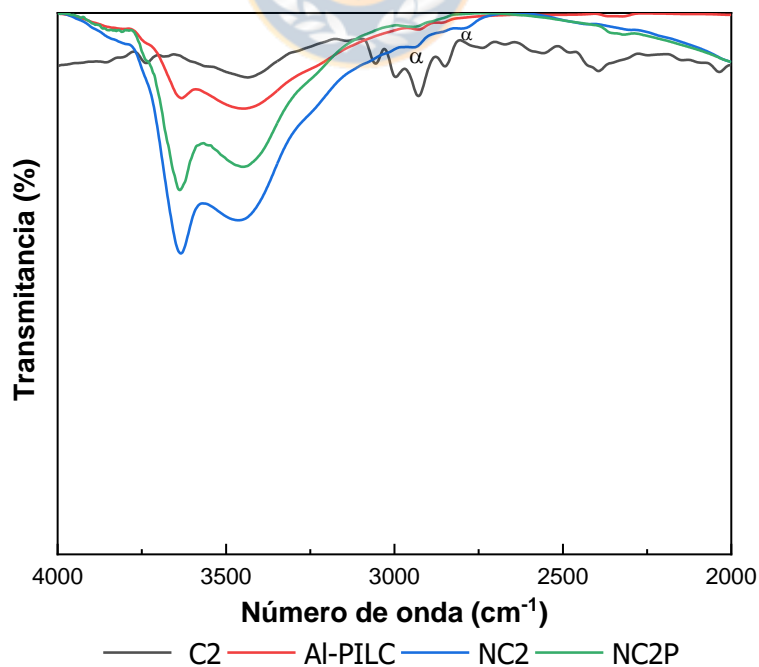


Espéctros FT-IR de Al-PILC, C1 y sus materiales derivados NC1 y NC1P



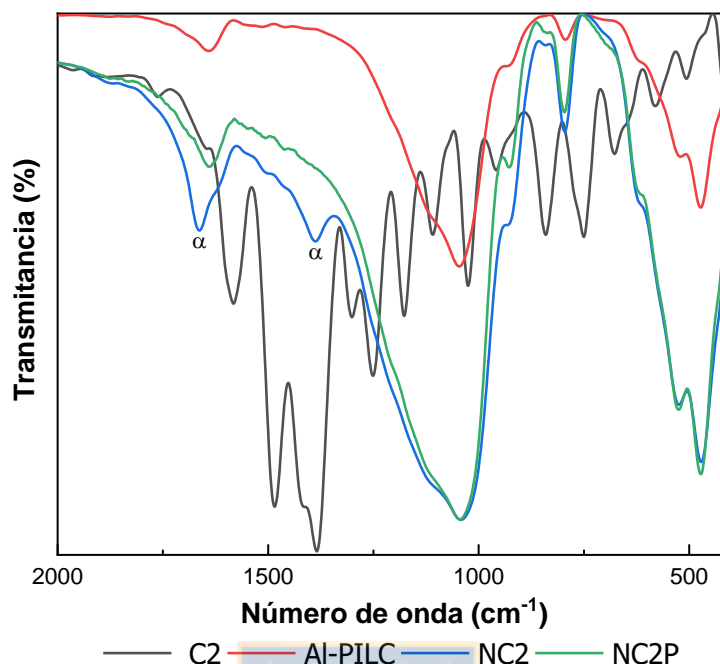
**Figura 27:** Espectros de FT – IR de **C1**, Al – PILC, **NC1** y **NC1P** en el rango de 2000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Espéctros FT-IR de Al-PILC, C2 y sus materiales derivados NC2 y NC2P



**Figura 28:** Espectros de FT – IR de **C2**, Al – PILC, **NC2** y **NC2P** en el rango de 4000 a 2000 cm<sup>-1</sup>.

Espéctros FT-IR de Al-PILC, C2 y sus materiales derivados NC2 y NC2P



**Figura 29:** Espectros de FT – IR de **C2**, Al – PILC, **NC2** y **NC2P** en el rango de 2000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

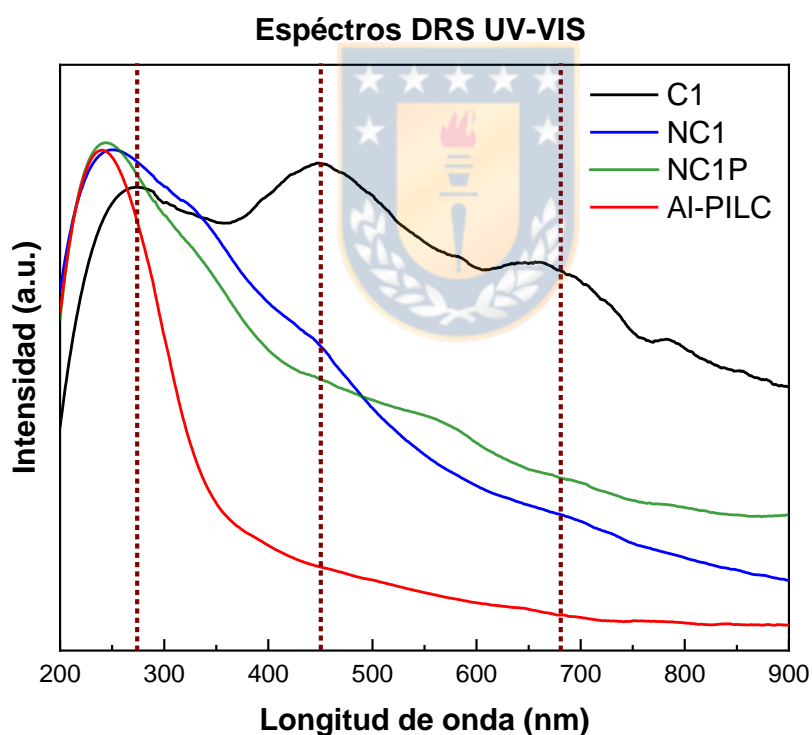
Con el objetivo de determinar la presencia de los complejos **C1** y **C2** en los nanocompositos **NC1** y **NC2** y, además, para determinar el cambio que sufren ellos al ser tratados con hidrazina, en las Figuras 26 y 27 se presentan los espectros FT – IR de los complejos **C1**, **NC1**, **NC1P** y Al-PILC y en las Figuras 28 y 29, los espectros FT – IR de los complejos **C2**, **NC2**, **NC2P** y Al-PILC. En la Figura 26 se presenta el espectro FT – IR de **C1**, **NC1**, **NC1P** y Al-PILC en el rango de 4000 y 2000  $\text{cm}^{-1}$ . En ella se observa que **C1** (en negro) presenta una banda débil de estiramiento C – H aromático en 3050  $\text{cm}^{-1}$ , una banda débil de estiramiento C – H y del grupo – OCH<sub>3</sub> en 2925  $\text{cm}^{-1}$  y una banda débil de estiramiento simétrico

del grupo  $-\text{CH}_3$  en  $2840\text{ cm}^{-1}$ , lo cual coincide con lo reportado por Novoa et al. [31]. Se observa que estas bandas también están presentes en el espectro de **NC1** (en azul) y en **NC1P** (en verde), sin embargo, en este último no se logran resolver las bandas en  $2925$  y  $2840\text{ cm}^{-1}$ , y se observa una banda ensanchada. Notar que estas bandas no están presentes en la arcilla Al – PILC (en rojo). En la Figura 27 se presenta el espectro FT – IR de **C1**, **NC1**, **NC1P** y Al-PILC en el rango de  $2000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . La característica más llamativa del espectro de **C1** en esta región se observa entre  $1630$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$ , la cual está signada a estiramientos C – O, C – N y C – C según reporta Novoa et al. [31]. Las bandas marcadas en “ $\alpha$ ”, en  $1665$  y  $1388\text{ cm}^{-1}$ , en espectro de **NC1** están asociadas a la banda intensa entre  $1630$  y  $1340\text{ cm}^{-1}$  del complejo **C1** y se observa un corrimiento de la banda a número de onda de mayor energía. Este corrimiento en bandas de absorción en esta zona sugiere que la estructura plano – cuadrada del complejo ha sido distorsionada debido a la estructura porosa de la arcilla o a la interacción o coordinación del complejo a especies de oxígeno presentes en la matriz de la arcilla [20]. Notar que en el espectro de **NC1P**, estas bandas desaparecen, y la banda que se observa en  $1630 - 1640\text{ cm}^{-1}$  coincide con la banda en ese número de onda en el espectro de la arcilla Al – PILC. Este cambio observado al comparar los espectros de **NC1** y **NC1P**, indica que la reducción del complejo de cobre **C1** con hidrazina ha tenido

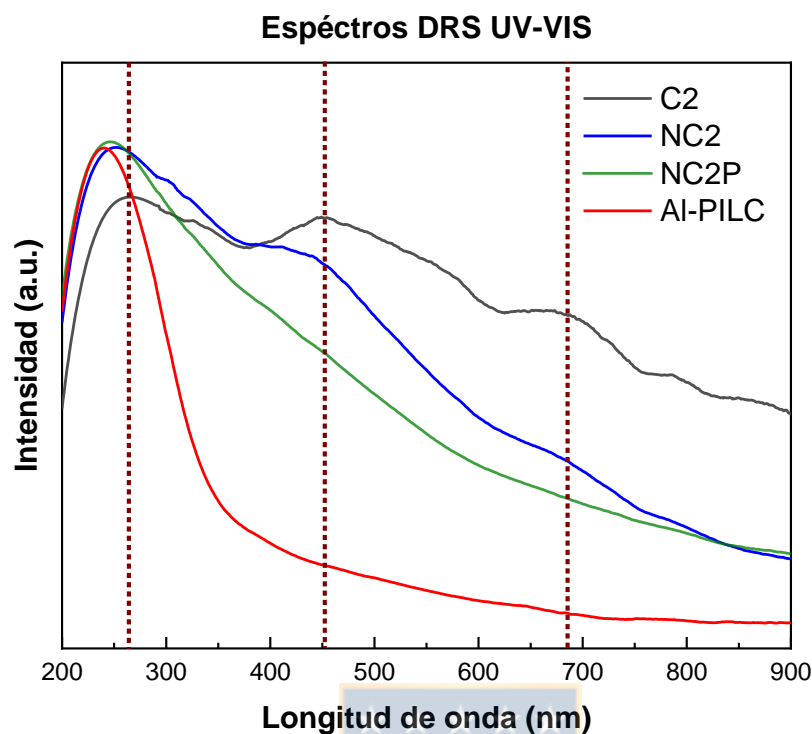
lugar. El mismo análisis y conclusiones se puede realizar para los espectros de **C2**, **NC2** y **NC2P**.

#### 4.2.4. Caracterización por DRS UV – vis

Con el mismo objetivo que el estudio con FT – IR de los complejos y sus materiales derivados, la técnica de DRS UV – VIS fue utilizado para determinar la presencia de bandas de transición electrónicas características de los complejos utilizados, en los nanocompositos y los nanocompositos reducidos con hidrazina.



**Figura 30:** Espectro UV – VIS de **C1**, **NC1**, **NC1P** y **Al – PILC** para detectar los cambios en cada material.



**Figura 31:** Espectro UV – VIS de **C2**, **NC2**, **NC2P** y Al – PILC para detectar los cambios en cada material.

En la Figura 30 se presentan los espectros de DRS UV – VIS del complejo **C1**, Al – PILC y los materiales derivados, **NC1** y **NC1P**. En el espectro de **C1**, en negro, se observan cuatro tipos de transiciones electrónicas, a saber, en 273, 338, 450 y 680 nm. La primera corresponde a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , asociada al fragmento fenólico del ligando, la segunda corresponde a una transición  $n \rightarrow \pi^*$  debido al fragmento  $-C=N$ , mientras que la tercera corresponde a una transición electrónica de transferencia de carga del ligando al metal (LTMCT). La cuarta absorción en 680 nm corresponde a una transición  $d - d$ . Los complejos de  $Cu^{2+}$  cuadrado-planos muestran una banda ancha de absorción entre 600 y 700 nm, a causa de una

distorsión Jahn – Teller [76]. Por lo tanto, debido a la presencia de las transiciones electrónicas anteriormente mencionadas, respaldadas con estudios descritos en literatura, se puede afirmar que el complejo C1 posee una geometría cuadrado-plana [76]–[78].

El espectro en azul, correspondiente al material **NC1**, presenta cuatro transiciones electrónicas, en 255, 320, 445 y 675 nm. Notar que dichas bandas están ubicadas en longitudes de onda levemente desplazadas a la izquierda (desplazamiento hipsocrómico). La disminución en intensidad de las transiciones en 445 y 675 nm, en las regiones de transferencia electrónica de ligando al metal y transición d – d, respectivamente, es debido a que el complejo en la arcilla Al – PILC se encuentra muy disperso (1.72% de cobre(II)). La presencia de la transición prohibida, por las reglas de selección, d – d, en el espectro de **C1** es posible porque el espectro es realizado sobre el compuesto en estado sólido. La intensidad de la misma transición, en el material **NC1** se ve significativamente disminuida a causa de la dilución del complejo en la arcilla. El desplazamiento hipsocrómico de las transiciones electrónicas de **NC1**, respecto de las del complejo **C1**, indica que la estructura de la arcilla distorsiona la geometría cuadrado-plana del complejo. La presencia de transiciones electrónicas similares en **NC1**, comparadas con **C1**, indican que el complejo conserva su geometría [76].

El espectro en verde, correspondiente al material **NC1P**, presenta tres transiciones electrónicas, en 244, 325 y 520 – 540 nm. La primera banda en 244 nm, al igual que la segunda en 325 nm puede corresponder a una banda de absorción de fragmentos orgánicos fenólicos y – C=N remanente que no fue atacado durante la reducción con hidrazina, lo que indicaría que el ligando no pierde su integridad durante el tratamiento con hidrazina.

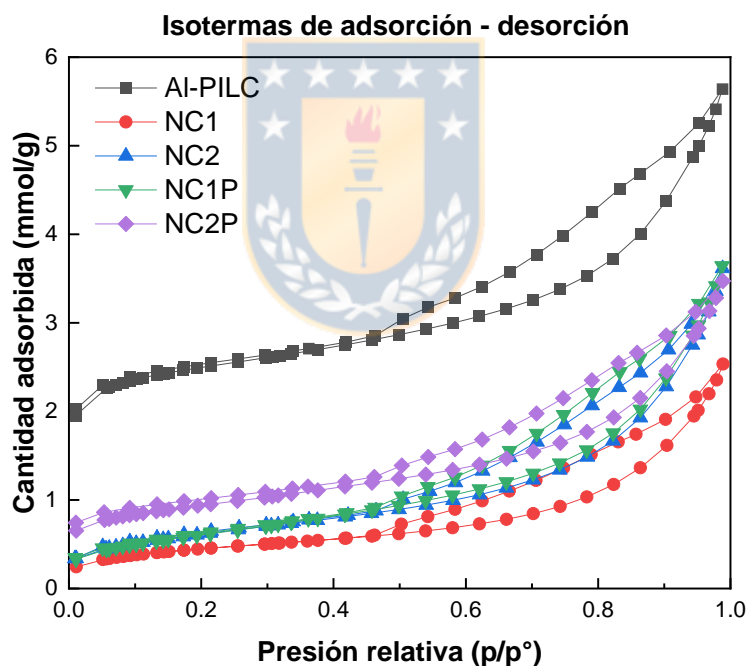
Otra hipótesis es que se debe a una transición electrónica de transferencia de carga del ligando al metal (LTMCT)  $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$  de una especie de cobre (II) [79]. Chmielarz et al. [80] introdujeron especies de cobre (II) a través de intercambio iónico en Ti – PILC. En su estudio, reportaron una banda de absorción entre 325 – 340 nm la cual fue asociada a una transferencia de carga entre  $Cu^{2+}$  y  $O^{2-}$  en especies oligoméricas tipo  $(Cu - O - Cu)_n$ . Además, el mismo grupo de investigación reporta en otro estudio [81], donde se introdujeron especies de  $Cu^{2+}$  mediante intercambio iónico en hetero-estructuras de arcillas porosas derivadas de esmectita, que la tercera banda, entre 520 y 540 nm corresponde a transiciones d – d de Cu en un ambiente octaédrico en aglomerados de CuO. En este respecto, se puede afirmar que la hidrazina redujo parcialmente el esqueleto orgánico y, además, generó la deposición de pequeños aglomerados de especies metálicas de cobre (II).

En la Figura 31 se presentan los espectros de DRS UV – VIS del complejo **C2**, Al – PILC y los materiales derivados, **NC2** y **NC2P**. En el espectro de **C2**, en negro, se observan cuatro tipos de transiciones electrónicas, en 268, 325, 453 y 686 nm. Se realiza el mismo análisis sobre **C2**, como se hizo con **C1**. La primera transición corresponde a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , asociada al fragmento fenólico del ligando en el complejo, mientras que la segunda corresponde a una transición  $n \rightarrow \pi^*$  debido al fragmento – C=N. La tercera corresponde a una transición de transferencia electrónica del ligando al metal. La cuarta absorción en 686 nm corresponde a una transición  $d - d$  ( $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ). La presencia de las transiciones electrónicas anteriormente mencionadas, más estudios descritos en literatura, se puede afirmar que el complejo **C2** posee una geometría cuadrado-plana [76]–[78]. El espectro en azul, correspondiente al material **NC2**, presenta cuatro transiciones electrónicas, en 255, 305, 439 y 670 nm. Notar que dichas bandas están ubicadas en longitudes de onda desplazadas a la izquierda (desplazamiento hipsocrómico). Comparado con el desplazamiento de las transiciones que muestra **NC1**, el desplazamiento en **NC2** es levemente mayor. En la banda atribuida a transición  $d - d$ , el desplazamiento de **NC1** respecto de **C1** es 10 nm y el desplazamiento de **NC2** respecto de **C2** es 16 nm. Siguiendo el razonamiento anterior, se puede establecer que la arcilla provoca mayor distorsión en la geometría de **C1** que de **C2** [76]. Notar además que las transiciones electrónicas  $d - d$  y LTMCT presentan



mayor intensidad en el **NC2** que en **NC1**. Esto es posiblemente debido a una mayor concentración de complejo **C2** en la arcilla Al – PILC, lo suficiente para observar las transiciones d - d. Respecto del espectro en verde correspondiente a **NC2P**, se observa que la banda de transición electrónicas d - d y la de transferencia de carga del ligando al metal presentes en **C2** y en **NC2**, aparentemente han desaparecido. Las bandas de absorción que más destacan se encuentran entre 380 y 430 nm y se observa una banda ancha y débil entre 650 y 850 nm.

#### 4.2.5. Caracterización por fisisorción de N<sub>2</sub>



**Figura 32:** Isothermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> de cada material para estudiar el cambio textural que sufre cada material respecto de la arcilla Al – PILC.

En la Figura 32 se muestran las isoterma de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> de la arcilla Al – PILC y de los materiales derivados, **NC1**, **NC2**, **NC1P** y **NC2P**. La

isoterma de la arcilla corresponde al tipo IV con un bucle de histéresis H4. En lo que concierne a la forma de los poros, estos podrían ser atribuidos a poros estrechos con forma de rendijas paralelas[74], [82].

**Tabla 4. 2:** Resumen de los resultados obtenidos por fisisorción de N<sub>2</sub>

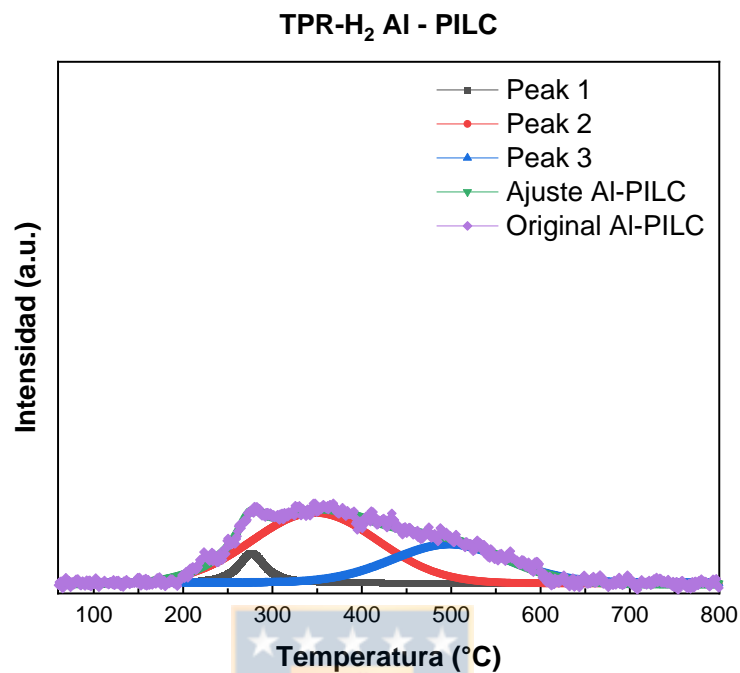
Muestra	Área específica BET S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> • g <sup>-1</sup> )	Volumen total de poros V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> • g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro (nm)
Al-PILC	171	0.1730	4.1
<b>NC1</b>	35	0.0697	8.0
<b>NC1P</b>	50	0.1030	8.3
<b>NC2</b>	49	0.0994	8.1
<b>NC2P</b>	71	0.1020	5.8

En la Tabla 4.2 se presenta el resumen de los resultados de fisisorción. En ella se observa un drástico descenso en el área superficial S<sub>BET</sub> y el volumen de poros V<sub>p</sub> luego de la introducción de complejos de cobre. Esto es debido a que los fragmentos orgánicos ocupan el espacio vacío disponible en las galería de la arcilla [78]. Se observa, además, que el nanocomposito **NC1** presenta el mayor descenso en el área BET en comparación con **NC2**, lo que indica que existe mayor presencia de complejo ocupando área específica de la arcilla. Este resultado está en concordancia con el análisis de absorción atómica (Tabla 4.1), donde se observó que el contenido de cobre en **NC1** es mayor que en **NC2**. Se debe considerar que el tamaño de **C2** es mayor que **C1**, lo que generaría dificultades para este al

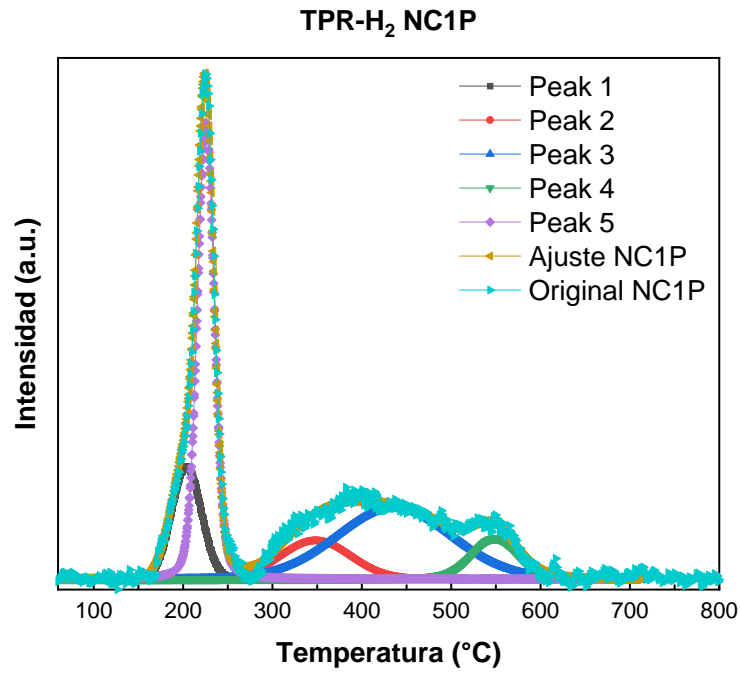
momento de difundir en las galerías de la arcilla Al – PILC. Cabe notar que luego del tratamiento con reducción con hidrazina, el área de los materiales **NC1P** y **NC2P** aumentó respecto de sus pares **NC1** y **NC2**, respectivamente. Este aumento en el área específica luego del proceso de reducción estaría relacionado con el cambio en el espectro de FT – IR en la región entre 1650 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ , donde se observa que las bandas en esa zona desaparecen. Por lo anterior, el tratamiento con hidrazina provocaría un cambio en el fragmento orgánico del complejo. Notar además que las isothermas de fisisorción únicamente presentan un corrimiento hacia abajo, lo que indica que la porosidad de la arcilla Al – PILC no se ve afectada por el proceso de anclaje de los complejos, ni por la reducción con hidrazina [20], [83].



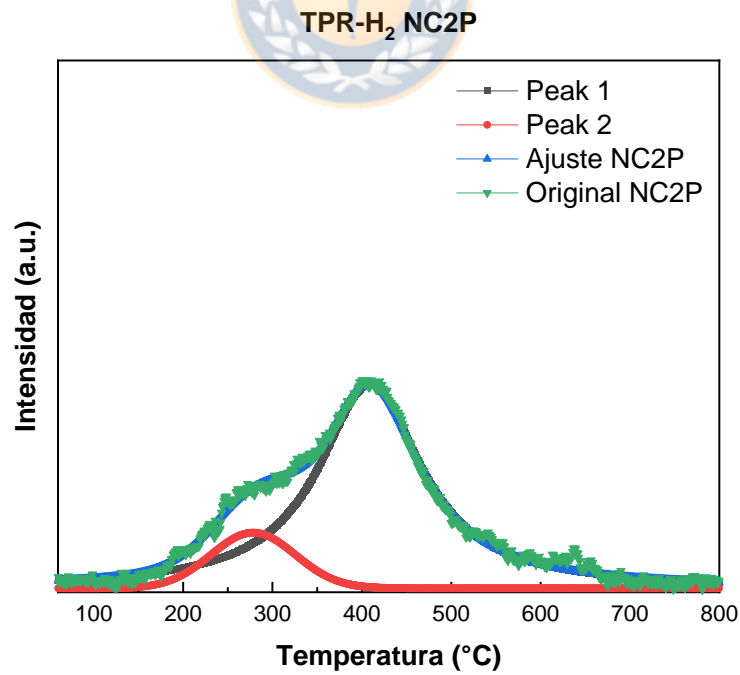
#### 4.2.6. Caracterización reducción a temperatura programada de dihidrógeno TPR – H<sub>2</sub>



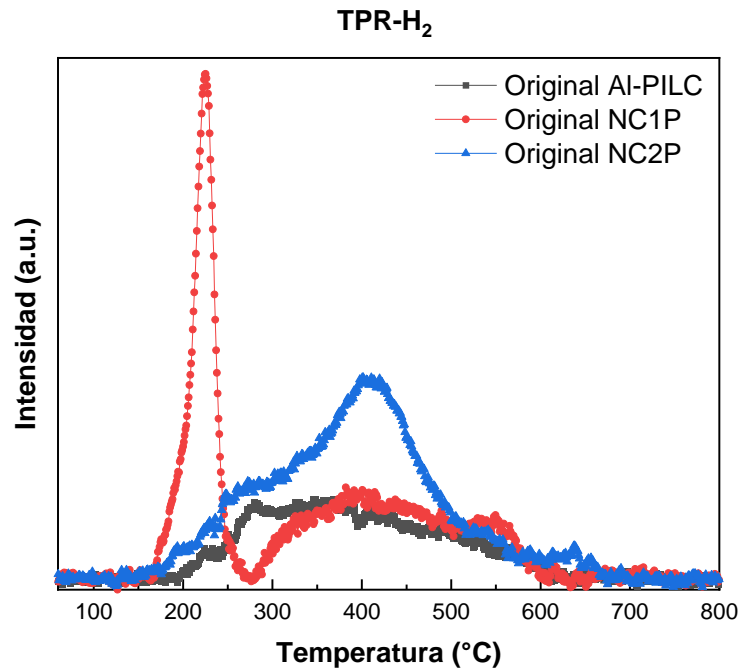
**Figura 33:** Perfil de TPR – H<sub>2</sub> de la arcilla AI – PILC. Además, se muestra la deconvolución de los picos del perfil.



**Figura 34:** Perfil de TPR – H<sub>2</sub> de NC1P. Además, se muestra la deconvolución de los picos del perfil.



**Figura 35:** Perfil de TPR – H<sub>2</sub> de NC2P. Además, se muestra la deconvolución de los picos del perfil.



**Figura 36:** Perfil de TPR – H<sub>2</sub> de los dos materiales estudiados contrastados con la arcilla Al – PILC.

**Tabla 4. 3:** Resumen de los resultados de TPR.

Muestra	Consumo total H <sub>2</sub> (μmol/g)
Al - PILC	307
NC1P	279
NC2P	592

En las Figuras 33, 34, 35 y 36 se presenta el análisis mediante reducción a temperatura programada de los materiales **NC1**, **NC2**, **NC1P**, **NC2P** y, además, en la Tabla 4.3 se muestra un resumen de los resultados de TPR – H<sub>2</sub> en las regiones de reducción más relevante. Además, se ha realizado el TPR – H<sub>2</sub> en la arcilla Al – PILC, mostrado en la Figura 33, para determinar si en ella existían

especies metálicas reducibles. Efectivamente, se observa que existe un perfil de reducción entre 200 y 600 °C, y un consumo total de dihidrógeno de 307  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$  por gramo de material. Diferentes tipos de especies de hierro han sido reportados en estudios previos de materiales basados en Al – PILC. Ben Achma et al. [84] ha preparado un catalizador de cobre soportado en Al – PILC mediante intercambio iónico en estado sólido. En el estudio se observó la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , sin especificar a cuál especie de hierro fue reducido. Qian et al. [85] preparó un catalizador de hierro soportado en Al – PILC. En él se reportó que el pico de reducción cercano a 270 °C corresponde a la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Además, el pico ancho centrado alrededor de 350 °C corresponde a la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a  $\text{Fe}^0$ . El pico ancho de reducción muestra que el proceso de reducción de las especies de hierro es lento.

En la Figura 34 se presenta el perfil de reducción del material **NCIP**. En él se observan dos regiones de reducción. Según se ha reportado, la primera región de reducción entre 165 y 275 °C se ha atribuido a la reducción de aglomerados de  $\text{CuO}$  ubicados en la superficie exterior de la arcilla [84], [86]. Si bien la segunda región donde se observa un pico ancho de reducción ocurre en rango de temperatura similar al de la arcilla Al – PILC, no se puede descartar una contribución de otro tipo de especies de cobre. Como se ha reportado, esta región

ubicada entre 350 y 600 °C, se ha atribuido a la reducción de iones de cobre (II) aislados de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$  que ocurre en 2 pasos, a saber, de  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ , la cual ocurre alrededor de 370 °C y de  $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ , la cual ocurre alrededor de 460 °C [86]–[88]. Además, en 370 °C, existe la posibilidad de encontrar aglomerados de CuO menos accesibles, que se encuentre en la región interlaminar de la arcilla [86].

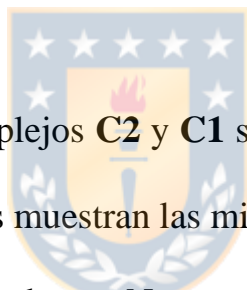
En la Figura 35 se presenta el perfil de reducción del material **NC2P**. En él se observa una región de reducción ancha compuesta por dos picos. El primero se encuentra centrado en 278 °C y el segundo pico presente en el perfil de **NC2P** está centrado en 409.1 °C. Notar el material **NC2P** tiene un consumo total de  $\text{H}_2$  de 592  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$  por gramo de material. Si se resta el consumo de dihidrógeno atribuido a la arcilla (307  $\mu\text{mol/g}$ ), se obtienen 285  $\mu\text{mol/g}$ , por lo que en la región de reducción del material **NC2P** se observa una contribución de especies reducibles de cobre más especies reducibles de hierro. En la Figura 33 de TPR –  $\text{H}_2$  del material **NC2P** además, se observa un mayor consumo de dihidrógeno a mayor temperatura que en el del material **NC1P**. Aparte de lo anteriormente señalado concerniente al material **NC1P**, se ha reportado la formación de fase de aluminato de cobre entre 420 y 500 °C, lo cual podría explicar el mayor consumo de dihidrógeno en ese intervalo de temperatura en el material **NC2P** [89]–[91]. Finalmente, en la Figura 34 se presentan los TPR –  $\text{H}_2$  de **NC1P**, **NC2P** y Al –



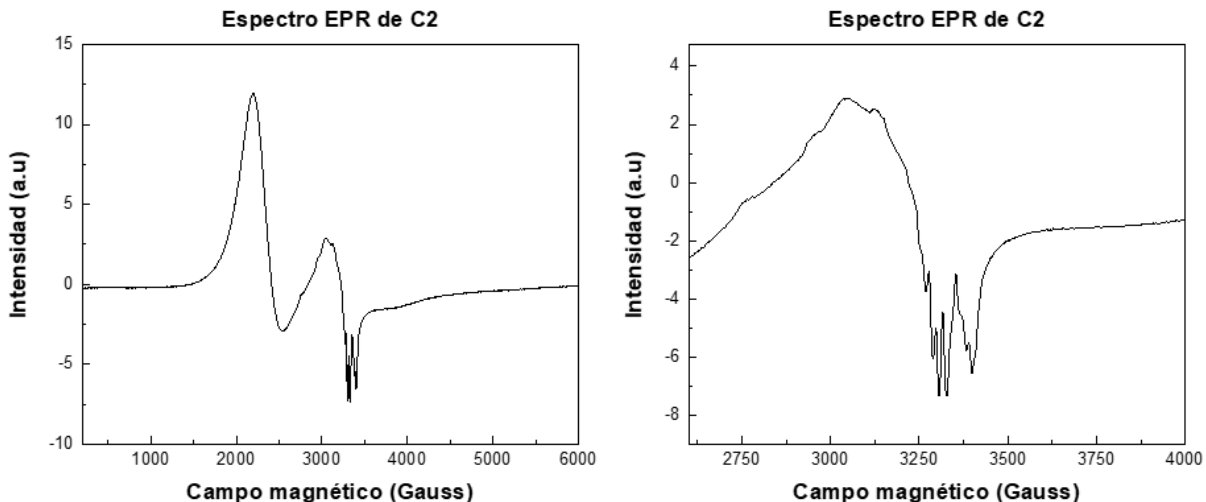
PILC. En ella se observa la persistencia de las especies reducibles de la arcilla, en los materiales **NC1P** y **NC2P**.

#### **4.2.7. Caracterización por RPE**

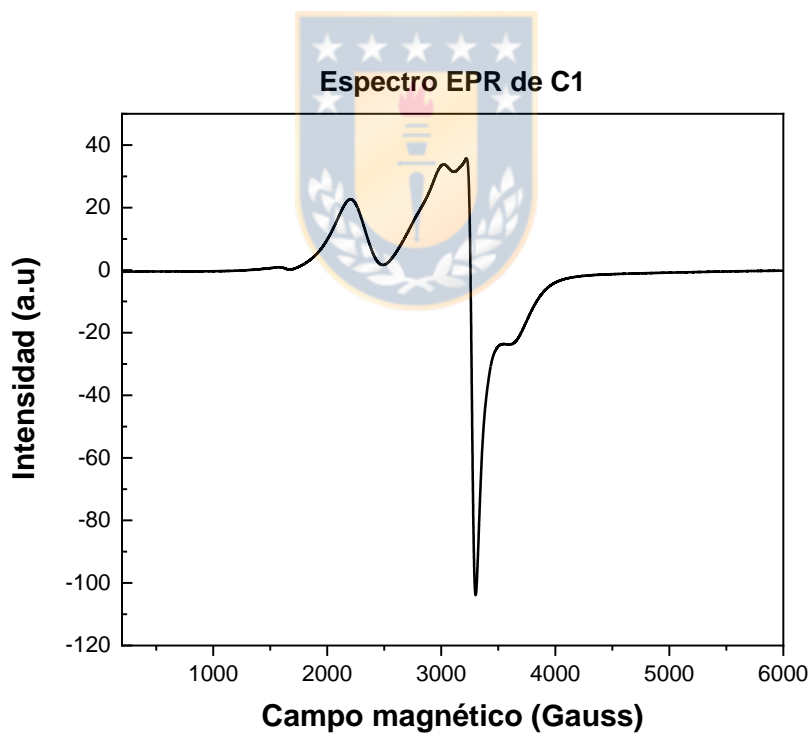
Con el objetivo de complementar la presencia de los complejos metálicos en la arcilla, se llevó a cabo la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE). A continuación, se muestran los espectros de los complejos **C1** y **C2**, además de los nanocompositos **NC1** y **NC2** y los nanocompositos reducidos con hidrazina, **NC1P** y **NC2P**.



Los espectros RPE de los complejos **C2** y **C1** se muestran en las Figuras 37 y 38 respectivamente. Los espectros muestran las mismas bandas de acoplamiento que un artículo previamente reportado por Novoa et al. [24]. Los espectros de **NC1**, **NC2**, **NC1P** y **NC2P**, mostrados en la Figura 39 se ubican en el mismo campo que los complejos **C1** y **C2**, sin embargo, no fue observado ningún acoplamiento hiperfino. La observación anterior podría significar que el entorno de coordinación del cobre se ve afectado por la arcilla. Mediante FT – IR y DRS UV vis se demostró que la arcilla perturba el estado fundamental de los complejos en estado puro. Otra explicación más sencilla puede ser que la concentración del complejo en la arcilla esta fuera de la sensibilidad del equipo.

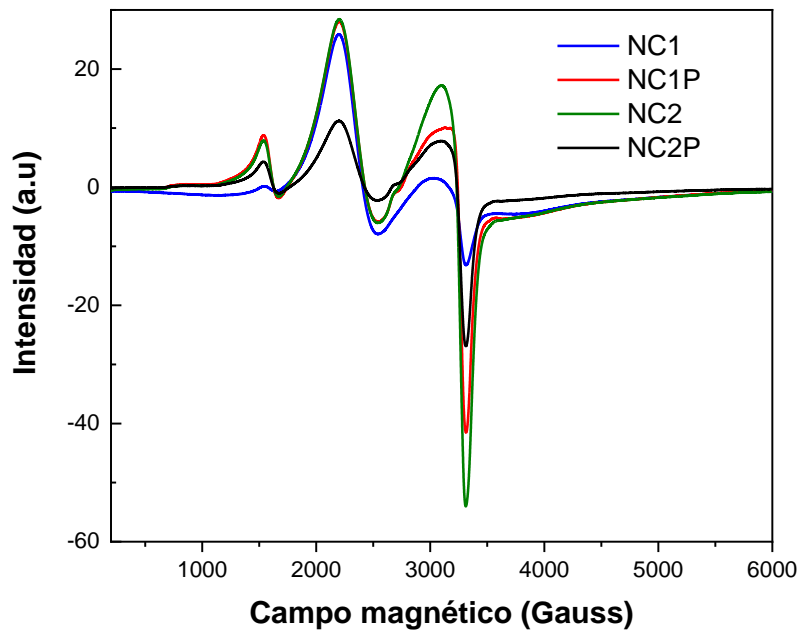


**Figura 37:** Espectro EPR de C2. Se presenta el espectro entre 200 y 6000 Gauss y a la derecha un zoom entre 2500 y 4000 Gauss. El experimento fue realizado a 90 K.



**Figura 38:** Espectro EPR experimental del complejo C1 realizado a 70 K

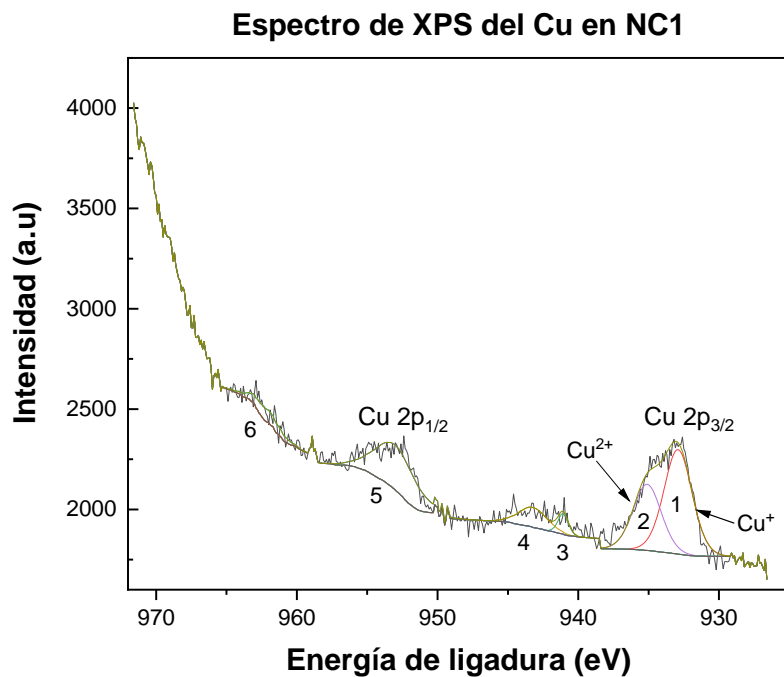
### Espectros EPR de los nanocompositos y nanocompositos reducidos



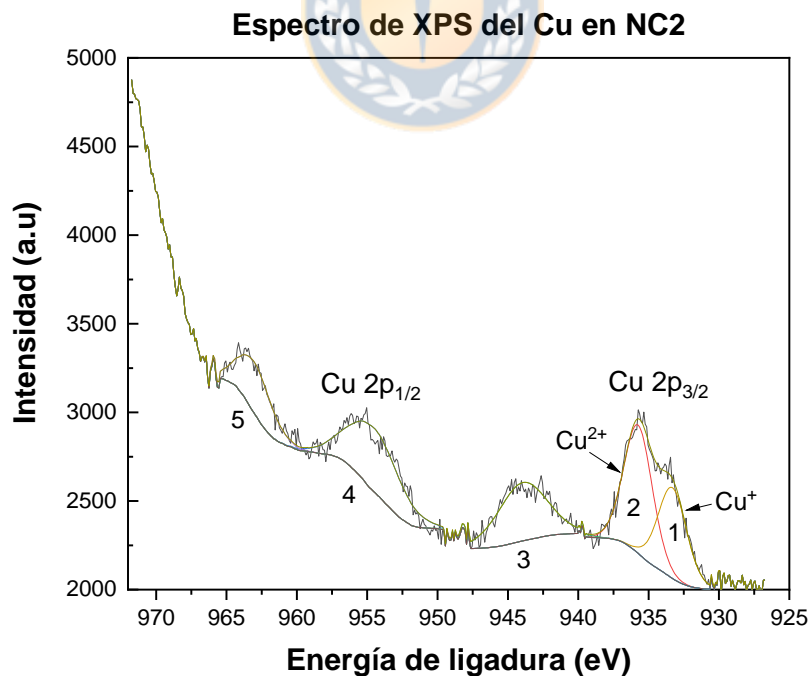
**Figura 39:** Espectros EPR de NC1, NC1P, NC2 y NC2P

#### 4.2.8. Caracterización por XPS

Con el objetivo de tener una idea del enriquecimiento de cobre a causa de los complejos de cobre en la arcilla, se realizó una caracterización mediante XPS. A continuación, se muestran los espectros de XPS para el cobre, de los materiales NC1 y NC2.



**Figura 40:** Espéctro XPS del Cu en el nanocomposito **NC1**. Los rótulos numéricos identifican las señales en la Tabla 7.1 en anexos.



**Figura 41:** Espectro XPS del Cu en el nanocomposito **NC2**. Los rótulos numéricos identifican las señales en la Tabla 7.2 en anexos.

Además, se presentan las Tablas 4.4, 4.5 y 4.6, dónde se resumen los resultados cuantitativos de XPS. Esta técnica de caracterización es de gran importancia para verificar si efectivamente se mantiene la relación atómica de cobre en los complejos **C1** y **C2**, donde **C2** posee dos centros atómicos de cobre y **C1** posee un centro metálico de cobre. Se observa en la tabla que en la relación Cu/Al, **NC2** posee un valor el doble que **NC1** y que en la relación Cu/(Si – Al), el material **NC2** presenta un valor 1.6 veces mayor.

Los espectros de XPS muestran dos picos principales. Correspondientes a los estados de espín Cu 2p<sub>3/2</sub> y Cu 2p<sub>1/2</sub>. El nanocomposito **NC1** (ver Figura 40) muestra un pico principal de Cu 2p<sub>3/2</sub> en 932.6 eV, el cual presenta un hombro a mayor energía de ligadura. Para elucidar que especies componen este pico, se ha realizado su deconvolución. La deconvolución arroja dos señales, una en 932.9 eV y otra de menor intensidad en 935.1 eV. Además, se observan dos señales satélites en 941.07 y 943.23 eV, lo cual está reportado que puede ser atribuido a la presencia de especies de Cu<sup>2+</sup> [92]. Sin embargo, el nanocomposito **NC1** presenta un parámetro del electrón Auger de 1849.2 eV, lo cual según está anteriormente estudiado [93], corresponde a la presencia de especies de Cu<sup>+</sup>. Como consecuencia de la deconvolución de la señal del orbital Cu 2p<sub>3/2</sub> y de los discutido

anteriormente, la señal en 932.9 eV corresponde a  $\text{Cu}^+$  y la señal en 935.1 eV a especies de  $\text{Cu}^{2+}$ .

En relación con esta discusión, se ha observado la presencia, en estudio de XPS de complejos de cobre (II), de estados de oxidación  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$ . Se ha reportado que esto es debido a la transferencia de carga intramolecular del ligando al metal, cuando el ligando tiene la capacidad de deslocalizar la distribución electrónica del complejo y transferirla parcialmente al metal [94], [95].

El nanocomposito **NC2** (ver Figura 41) muestra un pico principal de Cu  $2p_{3/2}$  en 935.3 eV, el cual presenta un hombro a mayor energía de ligadura. De la misma forma que en el espectro de **NC1**, esta señal fue deconvolucionada y arrojó dos señales, una en 933.39 eV y otra en 935.7 eV. Además, se observa un pico satélite en 943.93 eV. La señal en 935.7 eV más su señal satélite en 943.93 eV permiten afirmar que están presentes especies de  $\text{Cu}^{2+}$  [92]. Este valor de energía de ligadura (935.7 eV), mayor que el atribuido generalmente a  $\text{Cu}^{2+}$ , ha sido observado en otros complejos de cobre (II) binucleares[94]. La señal que se observa en 933.39 eV correspondería a especies de  $\text{Cu}^+$ .

Llama la atención, que comparativamente las intensidades o áreas de las señales deconvolucionadas en los picos de Cu 2p<sub>3/2</sub> en los nanocompositos **NC1** y **NC2** correspondientes a las especies de cobre(I) y cobre(II) son diferentes. Esto se observa en la Tabla 4.5, donde se muestra la deconvolución de los picos y las áreas relativas obtenidas. El material **NC1** posee mayor población (área de la señal) de especies de Cu<sup>+</sup> (61.2 %) que de Cu<sup>2+</sup> (38.8%). Contrariamente, **NC2** posee mayor población (área de la señal) de especies de Cu<sup>2+</sup> (58.4 %) que de Cu<sup>+</sup> (41.6%). Es importante recordar que la estructura del complejo mononuclear (ver Figura 8) **C1** posee dos grupos donadores de densidad electrónica (grupo metoxilo y tert-butilpiridina). Además, el ligando tiene una estructura que permite deslocalizar la densidad electrónica, por lo que tiene sentido que la señal de Cu<sup>+</sup> tenga mayor área que la de Cu<sup>2+</sup>. En **NC2**, los centros de cobre están en un entorno de mayor electronegatividad debido a los átomos donadores de oxígeno, los que sustraen densidad electrónica de centros metálicos. Esta sustracción de densidad electrónica explicaría la mayor energía de ligadura observada en el espectro de XPS del material **NC2**.

Por último, vale la pena destacar la diferencia en intensidad de los picos satélites observados en los espectros de XPS de los nanocompositos **NC1** y **NC2**. Se ha reportado en estudios de XPS de complejos de cobre(II), que la técnica de XPS es

sensible a los cambios en el ambiente de coordinación del metal. Este cambio en el ambiente de coordinación alrededor del cobre, como ocurre entre los complejos **C1** y **C2**, se ve reflejado en la intensidad de la señal satélite a la señal del orbital Cu  $2p_{3/2}$  [94]. Efectivamente, se nota un cambio en la intensidad de las señales satélites entre los espectros de XPS de **NC1** y **NC2**, por lo que se puede afirmar que el cobre se encuentra en un ambiente de coordinación diferente en cada material.





**Tabla 4. 4:** Resultados cuantitativos de XPS para los materiales **NC1** y **NC2**. $\alpha_{Cu}$  parámetro del electrón Auger fue calculado como BE + KE (Cu LMM)

Muestra	Energía de ligadura (eV)				Energía cinética (eV)	Parámetro Auger
	Al 2p	Si 2p	O 1s	Cu 2p <sub>3/2</sub>	Cu LMM	$\alpha_{Cu}^a$ (Auger)
NC1	74.8	102.9	532.2	932.6	916.6	1849.2
NC2	75.4	103.3	532.5	935.3	916.4	1851.6

**Tabla 4. 5:** Deconvolución de los espectros de XPS. Los espectros de O, Si y Al se pueden observar en los gráficos en la sección de anexos

Muestra	Energía de Ligadura (eV)			
	O 1s	Si 2p	Al 2p	Cu2p <sub>3/2</sub>
NC1	532.2 (95.1%)	102.9 (80.7%)	74.9 (75.3%)	932.9 (61.2%)
	534.3 (4.9%)	103.9 (19.3%)	77.3 (14.6%)	935.10 (38.8%)
			79.5 (10.1%)	
NC2	532.5 (97.2%)	103.3 (91.3%)	75.4 (73.6%)	933.39 (41.6%)
	535.2 (2.7%)	104.9 (8.7%)	78.1 (16.5%)	935.70 (58.4%)
			80.2 (9.9%)	

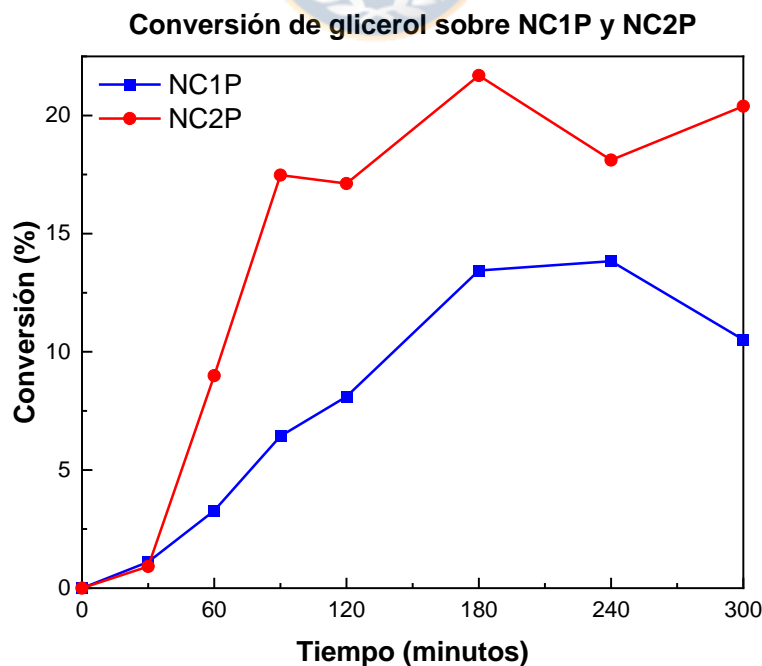
**Tabla 4. 6:** Relación atómica entre cobre y silicio y aluminio.

Muestra	Relación atómica superficial			
	Si/Al	Cu/Si	Cu/Al	Cu/(Si – Al)
NC1	1.42	0.043	0.061	0.025
NC2	2.20	0.058	0.128	0.039

### 4.3. Resultados de actividad catalítica

La actividad catalítica del nanocomposito **NC1** fue evaluada en la reacción de glicerol hacia acetol. Además, se evaluó la actividad de la arcilla Al – PILC para estudiar si la presencia de sitios ácidos o básicos en ella tenían un efecto en la actividad del nanocomposito **NC1**. Ambos, el nanocomposito **NC1** y la arcilla Al – PILC no presentaron actividad en la reacción.

Por lo anterior, los nanocompositos **NC1** y **NC2** fueron reducidos con hidrazina para obtener nanopartículas metálicas de especies de cobre. Por lo tanto, se sintetizaron los materiales **NC1P** y **NC2P** a partir de los nanocompositos **NC1** y **NC2**, respectivamente.

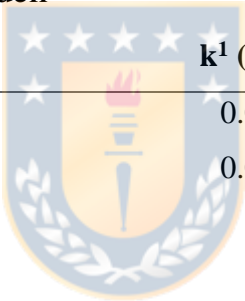


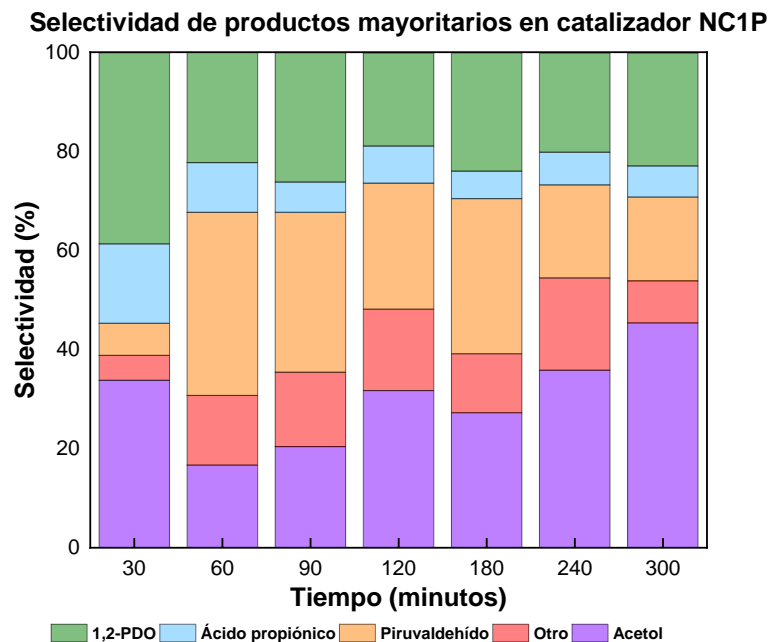
**Figura 42:** Curva de conversión de los dos materiales estudiados, **NC1P** y **NC2P**.

En la Figura 42 se observa la conversión de glicerol a través del tiempo de reacción. Además, se reporta en la Tabla 4.7 la constante cinética obtenida al asumir un orden de reacción de primer orden respecto al glicerol. Para complementar el comportamiento de los materiales, se han realizado los gráficos de selectividad en función del tiempo y selectividad en función del avance de la conversión.

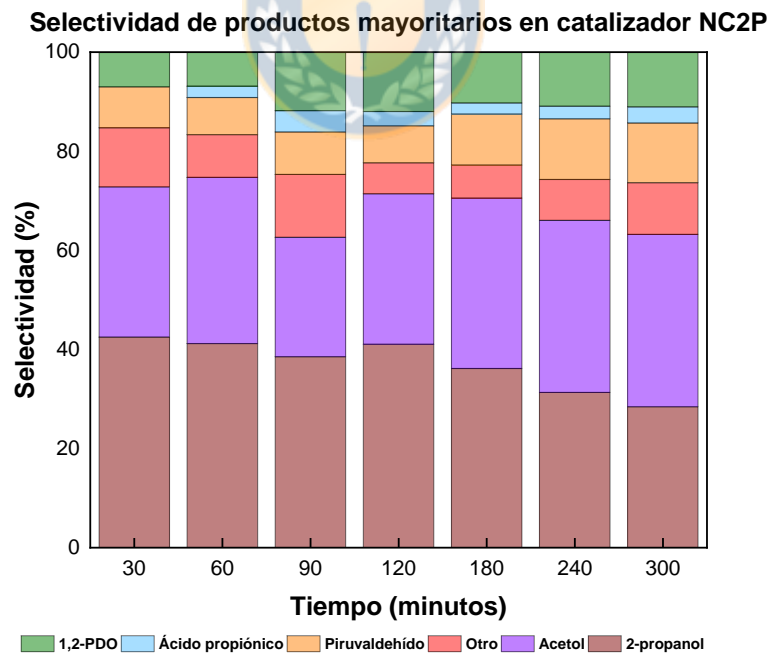
**Tabla 4. 7:** Parámetros cinéticos de los materiales estudiados. <sup>1</sup> corresponde a constante cinética de primer orden

Material	$k^1$ ( $\text{min}^{-1}$ )
NC1P	0.0007
NC2P	0.0015

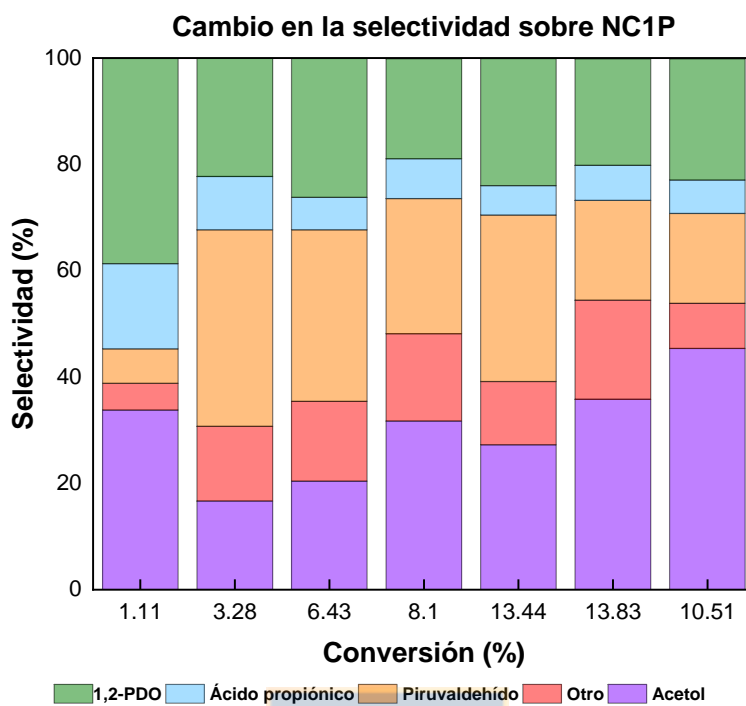




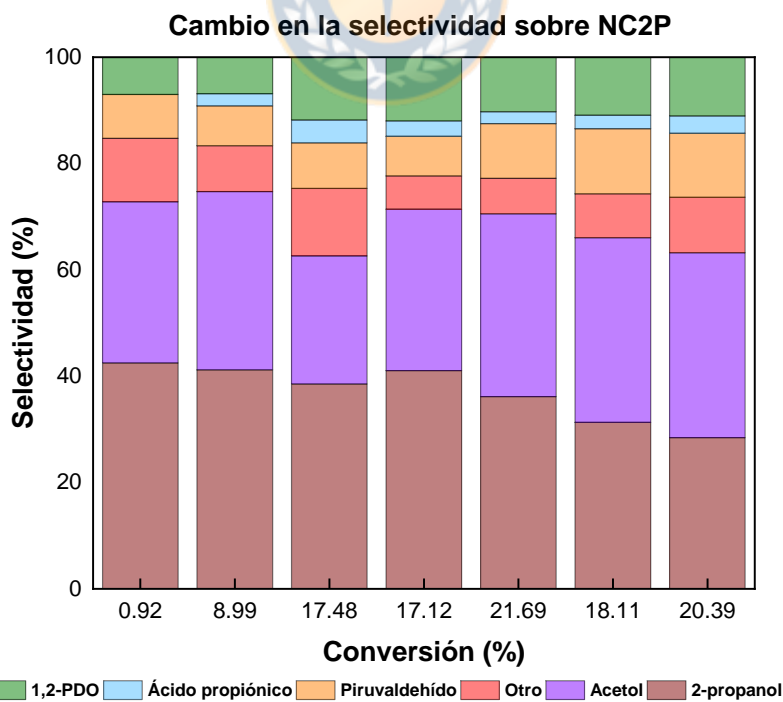
**Figura 43:** Selectividad de productos sobre el **NC1P** a través del transcurso de la reacción.



**Figura 44:** Selectividad de productos sobre el **NC2P** a través del transcurso de reacción.



**Figura 45:** Cambios en la selectividad con respecto a al avance de la conversión de glicerol en el material **NC1P**.



**Figura 46:** Cambios en la selectividad con respecto a al avance de la conversión de glicerol en el material **NC2P**.

De los resultados de conversión y constante cinética, se observa que el material más activo es **NC2P**. El resultado de XPS indica que el nanocomposito **NC2** presenta una mayor cantidad de sitios de cobre ubicados en la superficie del material, por lo que la mayor disponibilidad de especies de cobre en superficie explicaría que el material **NC2P** es más activo que **NC1P**.

En las Figuras 43 y 44 se muestra la selectividad de los productos formados sobre los materiales **NC1P** y **NC2P**. En los resultados se observa que los productos mayoritarios son acetol, piruvaldehído y 1,2-PDO en **NC1P** y en el material **NC2P** los principales productos fueron acetol y 2-propanol. La presencia de 2-propanol en el material **NC2P** implica que se lleva a cabo una ruta diferente de reacción en cada material, posiblemente asociada a sucesivas etapas de deshidratación y deshidrogenación [96]–[98]. Esta disyuntiva podría ser aclarada con un análisis de TPD – NH<sub>3</sub> y TPD – CO<sub>2</sub>, para determinar el efecto de los sitios ácidos y básicos, en la diferencia de productos observada en los dos materiales. Es importante notar la diferencia de conversión lograda por los nanocompositos al pasar de un sistema mononuclear (**NC1**) a un binuclear (**NC2**) que permitiría producir (o no) selectivamente 2 – propanol en función de la modulación del complejo precursor utilizado para preparar el nanocomposito.

## 5. Conclusiones

Únicamente dos de los cuatro materiales propuestos, **NC1**, **NC2**, **NC3** y **NC4**, fueron preparados. Sin embargo, se lograron obtener dos nanocompositos, **NC1** y **NC2**, mediante anclaje supramolecular de los complejos **C1** y **C2** en la arcilla comercial Al – PILC. Mediante FT – IR se logró demostrar la presencia de los complejos **C1** y **C2** en la arcilla. Por DRS UV – vis se observó que las bandas de transiciones electrónicas de los complejos **C1** y **C2** sufren un desplazamiento, por lo que la estructura tridimensional de la arcilla distorsiona su configuración electrónica. Por XPS se determinó que la nuclearidad de los complejos **C1** y **C2** se mantiene en los nanocompositos **NC1** y **NC2**, por lo que este último material presentó mayor fracción de especies de cobre activo en superficie.

Las pruebas catalíticas mostraron que lo nanocompositos, tal como fueron preparados, no fueron activos en la reacción de conversión de glicerol y tampoco fue posible medir la actividad de los complejos sin anclaje supramolecular. Por lo anterior, se propuso su uso como precatalizadores para obtener nanopartículas de cobre en la arcilla Al – PILC mediante reducción con hidrazina. Los materiales derivados de **NC1** y **NC2** preparados mediante reducción química, **NC1P** y **NC2P**, resultaron ser activos en la reacción de conversión de glicerol, siendo el material **NC2P** el identificado como más activo a juzgar por el mayor valor de constante cinética de primer orden. Adicionalmente el **NC2P** derivado del

complejo binuclear de cobre(II) produce acetol y 2-propanol como productos mayoritarios, mientras que el **NC1P** producido a partir del complejo mononuclear de cobre(II) presenta una actividad catalítica dirigida hacia el acetol sin producir 2-propanol.

La hipótesis 1 fue comprobada a través de la acción como catalizadores de los sistemas propuestos, luego de un tratamiento con hidrazina. La hipótesis 2 fue contrastada a través de la actividad catalítica mayor del complejo binuclear de cobre(II) *versus* su contraparte mononuclear.





## 6. Bibliografía

- [1] X. Wang, G. Wu, X. Liu, C. Zhang, and Q. Lin, “Selective Oxidation of Glycerol with O<sub>2</sub> Catalyzed by LDH Hosted Transition Metal Complexes,” *Catal. Letters*, vol. 146, no. 3, pp. 620–628, 2016.
- [2] L. Petrus and M. A. Noordermeer, “Biomass to biofuels, a chemical perspective,” *Green Chem.*, vol. 8, no. 10, pp. 861–867, 2006.
- [3] A. Demirbas, “Progress and recent trends in biofuels,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–18, 2007.
- [4] J. Sheehan, V. Camobreco, J. Duffield, M. Graboski, and H. Shapouri, “An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles,” *U.S. Department Agric. U.S Dep. Energy*, no. May, pp. 1–60, 1998.
- [5] A. Demirbaş, “Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 17, pp. 2349–2356, 2002.
- [6] Y. Wang, Y. Xiao, and G. Xiao, “Sustainable value-added C<sub>3</sub> chemicals from glycerol transformations: A mini review for heterogeneous catalytic processes,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 7, pp. 1536–1542, 2019.
- [7] M. Finn, J. A. Ridenour, J. Heltzel, C. Cahill, and A. Voutchkova-Kostal, “Next-Generation Water-Soluble Homogeneous Catalysts for Conversion of Glycerol to Lactic Acid,” *Organometallics*, vol. 37, no. 9, pp. 1400–1409,

2018.

- [8] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, and C. Xia, “Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation-gel method: A simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 15, pp. 5090–5099, 2008.
- [9] G. S. Foo, D. Wei, D. S. Sholl, and C. Sievers, “Role of Lewis and brønsted acid sites in the dehydration of glycerol over niobia,” *ACS Catal.*, vol. 4, no. 9, pp. 3180–3192, 2014.
- [10] G. Y. Yang, Y. H. Ke, H. F. Ren, C. L. Liu, R. Z. Yang, and W. S. Dong, “The conversion of glycerol to lactic acid catalyzed by ZrO<sub>2</sub>-supported CuO catalysts,” *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 759–767, 2016.
- [11] T. Gabrysch, B. Peng, S. Bunea, G. Dyker, and M. Muhler, “The Role of Metallic Copper in the Selective Hydrodeoxygenation of Glycerol to 1,2-Propanediol over Cu/ZrO<sub>2</sub>,” *ChemCatChem*, vol. 10, no. 6, pp. 1344–1350, 2018.
- [12] “<https://www.codelco.com>.” [https://www.codelco.com/principales-proyectos-division-andina/prontus\\_codelco/2011-02-25/153533.html](https://www.codelco.com/principales-proyectos-division-andina/prontus_codelco/2011-02-25/153533.html).
- [13] Q. Y. Liu, A. J. Wang, Q. S. Chen, and Y. Li, “Analysis for the global distribution and requirement of the copper resources,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 734–737, pp. 32–36, 2013.

- [14] G. Lagos, D. Peters, A. Videla, and J. J. Jara, "The effect of mine aging on the evolution of environmental footprint indicators in the Chilean copper mining industry 2001–2015," *J. Clean. Prod.*, vol. 174, pp. 389–400, 2018.
- [15] M. B. Gawande *et al.*, "Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 6, pp. 3722–3811, 2016.
- [16] M. V. Twigg and M. S. Spencer, "Deactivation of copper metal catalysts for methanol decomposition, methanol steam reforming and methanol synthesis," *Top. Catal.*, vol. 22, no. 3–4, pp. 191–203, 2003.
- [17] X. Liu, C. Manzur, N. Novoa, S. Celedón, D. Carrillo, and J. R. Hamon, "Multidentate unsymmetrically-substituted Schiff bases and their metal complexes: Synthesis, functional materials properties, and applications to catalysis," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 357, pp. 144–172, 2018.
- [18] A. K. Crane and M. J. MacLachlan, "Portraits of porosity: Porous structures based on metal salen complexes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 1, pp. 17–30, 2012.
- [19] C. Freire, M. Nunes, C. Pereira, D. M. Fernandes, A. F. Peixoto, and M. Rocha, "Metallo(salen)complexes as versatile building blocks for the fabrication of molecular materials and devices with tuned properties," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 394, pp. 104–134, 2019.

- [20] R. Ferreira, C. Freire, B. De Castro, A. P. Carvalho, J. Pires, and M. B. De Carvalho, "Encapsulation of copper(II) complexes with pentadentate N3O2 Schiff base ligands in a pillared layered clay," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 11, pp. 3032–3038, 2002.
- [21] I. Kuźniarska-Biernacka, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, and C. Freire, "Direct immobilisation versus covalent attachment of a Mn(III)salen complex onto an Al-pillared clay and influence in the catalytic epoxidation of styrene," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 278, no. 1–2, pp. 82–91, 2007.
- [22] T. T. Tidwell, "Hugo (Ugo) Schiff, Schiff bases, and a century of  $\beta$ -lactam synthesis," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 6, pp. 1016–1020, 2008.
- [23] A. Kumar, M. Agarwal, A. K. Singh, and R. J. Butcher, "Palladium(II), platinum(II), ruthenium(II) and mercury(II) complexes of potentially tridentate Schiff base ligands of (E, N, O) type (E = S, Se, Te): Synthesis, crystal structures and applications in Heck and Suzuki coupling reactions," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 362, no. 9, pp. 3208–3218, 2009.
- [24] N. Novoa *et al.*, "Four-coordinate nickel(II) and copper(II) complex based ONO tridentate Schiff base ligands: Synthesis, molecular structure, electrochemical, linear and nonlinear properties, and computational study," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 41, pp. 18019–18037, 2015.
- [25] Z. Rezazadeh, F. Soleimani, B. Mahmoudi, M. A. Nasser, and M.

- Kazemnejadi, “Facile synthesis, characterization, and antibacterial activities of CuO, NiO, and Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal oxide nanoparticles using polysalicylaldehyde-metal Schiff base complexes as a precursor,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 127, no. 10, pp. 1–13, 2021.
- [26] A. A. M. Ahmed, A. E. M. Mekky, and S. M. H. Sanad, “Effective synthesis of new benzo-fused macrocyclic and heteromacrocyclic bis(Schiff bases),” *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 19, no. 5, pp. 1711–1722, 2022.
- [27] J. Zhang, P. Jiang, Y. Shen, W. Zhang, and X. Li, “Molybdenum(VI) complex with a tridentate Schiff base ligand immobilized on SBA-15 as effective catalysts in epoxidation of alkenes,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 206, no. C, pp. 161–169, 2015.
- [28] I. Kuźniarska-Biernacka, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, and C. Freire, “Anchoring of chiral manganese(III) salen complex onto organo clay and porous clay heterostructure and catalytic activity in alkene epoxidation,” *Catal. Letters*, vol. 134, no. 1–2, pp. 63–71, 2010.
- [29] C. Baleizao, “Chiral Salen Complexes : An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 9, pp. 3987–4043, 2006.
- [30] D. M. González, J. Cisterna, I. Brito, T. Roisnel, J. R. Hamon, and C. Manzur, “Binuclear Schiff-base zinc(II) complexes: Synthesis, crystal

- structures and reactivity toward ring opening polymerization of rac-lactide,” *Polyhedron*, vol. 162, pp. 91–99, 2019.
- [31] N. Novoa *et al.*, “Doubly phenoxide-bridged binuclear copper(II) complexes with one tridentate Schiff base ligand: Synthesis, structural, magnetic and theoretical studies Dedicated to Dr. Claude Lapinte for his outstanding contribution to organometallic molecular wires.,” *Polyhedron*, vol. 86, pp. 81–88, 2015.
- [32] Y. Salman, F. B. Barlas, M. Yavuz, K. Kaya, S. Timur, and F. Ç. Telli, “Synthesis, characterization and biological application of dinuclear Cu(II) complexes of Schiff base ligands of galactochloralose and  $\alpha$ -chloralose,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 483, no. June, pp. 98–105, 2018.
- [33] G. Paolucci, A. Zanella, L. Sporni, V. Bertolasi, M. Mazzeo, and C. Pellecchia, “Tridentate [N,N,O] Schiff-base group 4 metal complexes: Synthesis, structural characterization and reactivity in olefin polymerization,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 258, no. 1–2, pp. 275–283, 2006.
- [34] S. N. Rao, N. Kathale, N. N. Rao, and K. N. Munshi, “Catalytic air oxidation of olefins using molybdenum dioxo complexes with dissymmetric tridentate O,N,S-donor Schiff base ligands derived from o-hydroxyacetophenone and S-benzylthiocarbamate or S-methylthiocarbamate,” *Inorganica Chim.*

*Acta*, vol. 360, no. 14, pp. 4010–4016, 2007.

- [35] E. S. Diarjani, F. Rajabi, A. Yahyazadeh, A. R. Puente-Santiago, and R. Luque, “Copper tridentate Schiff base complex supported on SBA-15 as efficient nanocatalyst for three-component reactions under solventless conditions,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 12, 2018.
- [36] S. L. Jain *et al.*, “An improved high yielding immobilization of vanadium Schiff base complexes on mesoporous silica via azide–alkyne cycloaddition for the oxidation of sulfides,” *Green Chem.*, vol. 12, no. 3, pp. 374–37, 2010.
- [37] H. Sun *et al.*, “Syntheses, structures, and magnetic properties of a cubane-like {Co<sub>4</sub>O<sub>4</sub>} cluster and a dinuclear CuII compound constructed from a tridentate Schiff base ligand,” *Polyhedron*, vol. 125, pp. 135–140, 2017.
- [38] C. M. Buta, M. M. Radu, A. Mischie, C. M. Zălaru, G. Ioniță, and M. Ferbinteanu, “Experimental and computational characterization of structural and spectroscopic features of mixed ligand copper complexes-prototypes for square-pyramidal stereochemistry,” *Polyhedron*, vol. 170, pp. 771–782, 2019.
- [39] L. Cai, H. Mahmoud, and Y. Han, “Binuclear versus mononuclear copper complexes as catalysts for asymmetric cyclopropanation of styrene,” *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 10, no. 3, pp. 411–427, 1999.
- [40] Y. Yahsi and H. Kara, “Synthesis, structural analysis and magnetic

properties of two novel doubly oxygen bridged binuclear manganese(III) and copper(II) complexes with ONO tridentate ligands,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 397, pp. 110–116, 2013.

- [41] E. P. Maris and R. J. Davis, “Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts,” *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 328–337, 2007.
- [42] I. Gandarias, P. L. Arias, J. Requies, M. B. Güemez, and J. L. G. Fierro, “Hydrogenolysis of glycerol to propanediols over a Pt/ASA catalyst: The role of acid and metal sites on product selectivity and the reaction mechanism,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 97, no. 1–2, pp. 248–256, 2010.
- [43] Y. Ma *et al.*, “Designing effective homogeneous catalysis for glycerol valorisation: selective synthesis of a value-added aldehyde from 1,3-propanediol via hydrogen transfer catalysed by a highly recyclable, fluorinated Cp\*Ir(NHC) catalyst,” *Catal. Today*, vol. 307, no. July 2017, pp. 248–259, 2018.
- [44] L. S. Sharninghausen and R. H. Crabtree, “Activation, Deactivation and Reversibility in a Series of Homogeneous Iridium Dehydrogenation Catalysts,” *Isr. J. Chem.*, vol. 57, no. 10, pp. 937–944, 2017.
- [45] R. Palkovits, I. Nieddu, C. A. Kruithof, R. J. M. K. Gebbink, and B. M. Weckhuysen, “Palladium-based telomerization of 1,3-butadiene with glycerol using methoxy-functionalized triphenylphosphine ligands,” *Chem.*



- *A Eur. J.*, vol. 14, no. 29, pp. 8995–9005, 2008.

- [46] D. B. Lao, A. C. E. Owens, D. M. Heinekey, and K. I. Goldberg, “Partial deoxygenation of glycerol catalyzed by iridium pincer complexes,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 10, pp. 2391–2396, 2013.
- [47] R. H. Crabtree, “Transfer Hydrogenation with Glycerol as H-Donor: Catalyst Activation, Deactivation and Homogeneity,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 19, pp. 15845–15853, 2019.
- [48] M. Casiello *et al.*, “Copper(II) chloride-catalyzed oxidative carbonylation of glycerol to glycerol carbonate,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 381, pp. 99–106, 2014.
- [49] G. B. Shul’Pin, Y. N. Kozlov, L. S. Shul’Pina, T. V. Strelkova, and D. Mandelli, “Oxidation of reactive alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by manganese complexes,” *Catal. Letters*, vol. 138, no. 3–4, pp. 193–204, 2010.
- [50] D. W. Kim, K. A. Park, M. J. Kim, D. H. Kang, J. G. Yang, and D. W. Park, “Synthesis of glycerol carbonate from urea and glycerol using polymer-supported metal containing ionic liquid catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 473, pp. 31–40, 2014.
- [51] X. Wang *et al.*, “Base-free selective oxidation of glycerol with 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by sulphonato-salen-chromium(III) intercalated LDH,” *Catal.*

*Commun.*, vol. 28, pp. 73–76, 2012.

- [52] X. Wang, C. Shang, G. Wu, X. Liu, and H. Liu, “Base-free selective oxidation of glycerol over LDH hosted transition metal complexes using 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant,” *Catalysts*, vol. 6, no. 7, 2016.
- [53] G. Wu, X. Wang, T. Jiang, and Q. Lin, “Selective oxidation of glycerol with 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by LDH-hosted Cr(III) complex,” *Catalysts*, vol. 5, no. 4, pp. 2039–2051, 2015.
- [54] F. A. Afkhami, A. A. Khandar, G. Mahmoudi, R. Abdollahi, A. V. Gurbanov, and A. M. Kirillov, “Sonochemical synthesis of cadmium(II) coordination polymer nanospheres as precursor for cadmium oxide nanoparticles,” *Crystals*, vol. 9, no. 4, pp. 1–13, 2019.
- [55] F. Motahari, M. R. Mozdianfard, F. Soofivand, and M. Salavati-Niasari, “Binary roles of schiff bases as capping agent and precursor for synthesis of metallic nickel ultrafine nanoparticles,” *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 45, no. 10, pp. 1449–1456, 2015.
- [56] S. J. Bao *et al.*, “Metal complexes with the zwitterion 4-(trimethylammonio)benzenethiolate: Synthesis, structures and applications,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 397, pp. 28–53, 2019.
- [57] B. H. Han and M. Antonietti, “One-step synthesis of copper nanoparticles containing mesoporous silica by nanocasting of binuclear copper(II)

complexes with cyclodextrins,” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 7, pp. 1793–1796, 2003.

- [58] M. Salavati-Niasari and S. Baskoutas, “Praseodymium(III) and Neodymium(III) of 18- and 20-Membered Schiff Base Complex Nanoparticles Encapsulated Within the Zeolite Y: Synthesis and Characterization,” *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 45, no. 12, pp. 1826–1833, 2015.
- [59] K. Komatsu *et al.*, “Synthesis of metal oxide particles using reaction route from rare-earth metal-EDTA complexes,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 23, no. 5, pp. 885–889, 2014.
- [60] N. Venugopal, G. Krishnamurthy, H. S. Bhojyanaik, M. Madhukar Naik, and N. Sunilkumar, “Synthesis, characterization, and biological activity of Cu(II) and Co(II) complexes of novel N1,N2-bis(4-methyl quinolin-2-yl)benzene-1,2-diamine: CuO and CoO nanoparticles derived from their metal complexes for photocatalytic activity,” *Inorg. Nano-Metal Chem.*, vol. 51, no. 8, pp. 1117–1126, 2021.
- [61] R. Golbedaghi, M. Haqgu, A. Arabi, and Y. Golshani, “A New Dinuclear Cd(II) Macrocyclic Complex of a Schiff Base Ligand: Synthesis, Characterization, NMR and Mass Spectroscopy Investigation and Ab Initio Calculations,” *J. Struct. Chem.*, vol. 59, no. 4, pp. 968–974, 2018.

- [62] M. F. Brigatti, E. Galán, and B. K. G. Theng, *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*, vol. 5. 2013.
- [63] M. A. Vicente, A. Gil, and F. Bergaya, *Pillared clays and clay minerals*, 2nd ed., vol. 5. Elsevier Ltd., 2013.
- [64] F. Bergaya and G. Lagaly, *General introduction: Clays, clay minerals, and clay science*, 2nd ed., vol. 5. Elsevier Ltd., 2013.
- [65] R. Holtz, *An Introduction to Geotechnical\_Engineering (Holtz and Kovacs).pdf*. United States of America: Prentice-Hall, 1989.
- [66] V. Ramaswamy, M. S. Krishnan, and A. V. Ramaswamy, “Immobilization and characterization of copper chlorophthalocyanine on alumina-pillared montmorillonite,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 181, no. 1–2, pp. 81–89, 2002.
- [67] W. Tan, Y. Zhang, Y. shan Szeto, and L. Liao, “A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxy-aluminum oligomeric cations,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 14, pp. 2917–2921, 2008.
- [68] K. Wen *et al.*, “Arrangement Models of Keggin-Al 30 and Keggin-Al 13 in the Interlayer of Montmorillonite and the Impacts of Pillaring on Surface Acidity: A Comparative Study on Catalytic Oxidation of Toluene,” *Langmuir*, vol. 35, no. 2, pp. 382–390, 2019.

- [69] D. A. Skoog, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis fundamental*. 2008.
- [70] J. R. Pavia, Donald L, Lampman, Gary M, Kris, George S, Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, Fourth Edi. Bellingham: Brooks/Cole Cengage Learning, 2010.
- [71] P. Basu, “Use of EPR spectroscopy in elucidating electronic structures of paramagnetic transition metal complexes,” *J. Chem. Educ.*, vol. 78, no. 5, pp. 666–669, 2001.
- [72] W. J. Wolfgang, *Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods*. Elsevier Ltd., 2016.
- [73] M. B. Eyring and P. Martin, *Spectroscopy in Forensic Science*, no. July. Elsevier Inc., 2013.
- [74] M. A. Vannice, *Kinetics of catalytic reactions*, 1st ed. United States of America: Springer, 2005.
- [75] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, “Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),” *Compr. Anal. Chem.*, vol. 75, no. June, pp. 153–168, 2017.
- [76] G. R. Reddy, S. Balasubramanian, and K. Chennakesavulu, “activity towards oxidation of benzhydrol and,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 37, pp. 15598–15610, 2014.

- [77] V. P. Dhanwe, P. G. Joshi, A. S. Kshirsagar, and V. V. Dhapte, "Synthesis, Characterization and Nanochemistry of Novel Antibacterial Copper ( II ) Semicarbazone Complexes," *CHEMISTRYSELECT*, vol. 3, no. 26, pp. 7548–7560, 2018.
- [78] G. R. Reddy and S. Balasubramanian, "RSC Advances complexes †," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 66, pp. 53979–53987, 2015.
- [79] K. V. R. Chary, G. V. Sagar, C. S. Srikanth, and V. V. Rao, "Characterization and catalytic functionalities of copper oxide catalysts supported on zirconia," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 3, pp. 543–550, 2007.
- [80] L. Chmielarz *et al.*, "Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNO<sub>x</sub> process," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 164–173, 2011.
- [81] M. Drozdek, R. Dziembaj, P. Cool, and E. F. Vansant, "Selective catalytic oxidation of ammonia into nitrogen over PCH modified with copper and iron species," vol. 114, no. 2–3, pp. 319–325, 2006.
- [82] K. P. De Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, 1st ed. The Netherlands: Wiley-VCH, 2009.
- [83] P. Oliveira *et al.*, "A new and easy method for anchoring manganese salen on MCM-41," *Catal. Letters*, vol. 114, no. 3–4, pp. 192–197, 2007.
- [84] R. Ben Achma, A. Ghorbel, A. Dafinov, and F. Medina, "Copper-supported

pillared clay catalysts for the wet hydrogen peroxide catalytic oxidation of model pollutant tyrosol,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 349, no. 1–2, pp. 20–28, 2008.

[85] W. Y. Qian, Y. X. Su, X. Yang, M. H. Yuan, W. Y. Deng, and B. T. Zhao, “Experimental study on selective catalytic reduction of NO with propene over iron based catalysts supported on aluminum pillared clays,” *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem. Technol.*, vol. 45, no. 12, pp. 1499–1507, 2017.

[86] B. A. Dar *et al.*, “Oxidative homocoupling of terminal alkynes under palladium-, ligand- and base-free conditions using Cu(II)-clay as a heterogeneous catalyst,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 17, no. 4, pp. 316–323, 2014.

[87] F. Dorado, A. de Lucas, P. B. García, A. Romero, and J. L. Valverde, “Copper ion-exchanged and impregnated Fe-pillared clays. Study of the influence of the synthesis conditions on the activity for the selective catalytic reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 305, no. 2, pp. 189–196, 2006.

[88] J. L. Valverde, A. De Lucas, P. Sánchez, F. Dorado, and A. Romero, “Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by propylene,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 43, no. 1, pp.

43–56, 2003.

- [89] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, X. Correig, and J. E. Sueiras, “Preparation and study of Cu-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 4, pp. 939–948, 1999.
- [90] K. Janmanchi, A. Coppernoll, and D. Katsoulis, “Two-Step Process for the Synthesis of Dimethyldichlorosilane Using Copper Aluminate Catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 8, pp. 3321–3333, 2020.
- [91] C. Y. Hu, K. Shih, and J. O. Leckie, “Formation of copper aluminate spinel and cuprous aluminate delafossite to thermally stabilize simulated copper-laden sludge,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1–3, pp. 399–404, 2010.
- [92] A. El Gaidoumi *et al.*, “Catalytic Efficiency of Cu-Supported Pyrophyllite in Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenol,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 44, no. 7, pp. 6313–6325, 2019.
- [93] I. Beinik, M. Hellström, T. N. Jensen, P. Broqvist, and J. V. Lauritsen, “Enhanced wetting of Cu on ZnO by migration of subsurface oxygen vacancies,” *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015.
- [94] T. M. Ivanova *et al.*, “XPS detection of unusual Cu(II) to Cu(I) transition on the surface of complexes with redox-active ligands,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 238, no. July 2019, p. 146878, 2020.
- [95] X. Ma, C. Zhang, J. Hua, P. Ma, J. Wang, and J. Niu, “A binuclear copper-

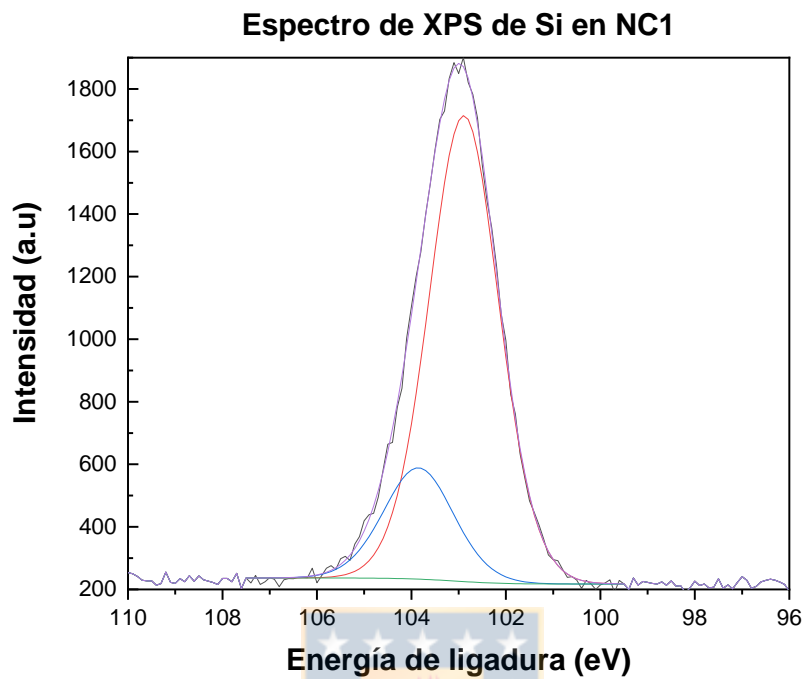


substituted phosphomolybdate with reactive oxygen species catalytic ability and antimicrobial activity,” *CrystEngComm*, vol. 21, no. 3, pp. 394–398, 2019.

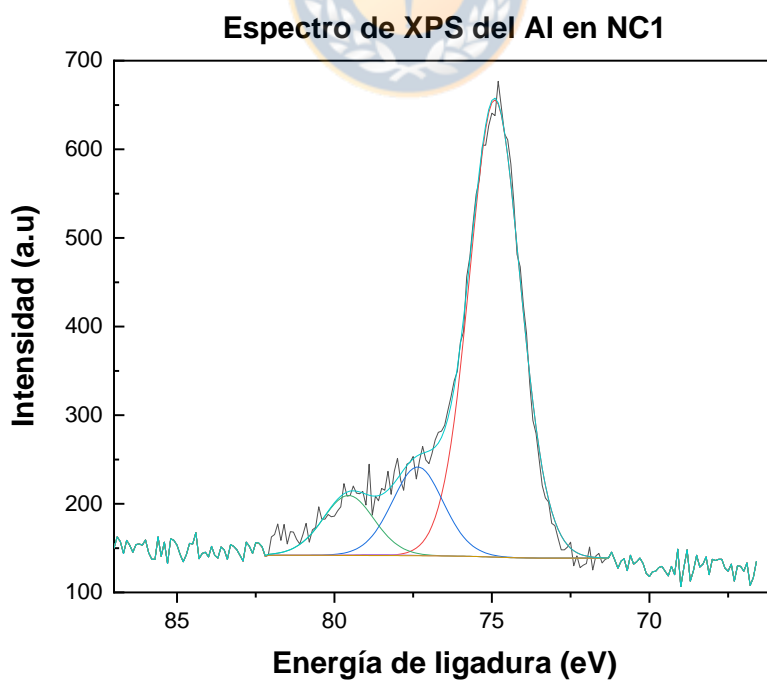
- [96] P. Bhanuchander *et al.*, “Direct Hydrogenolysis of Glycerol to Biopropanols over Metal Phosphate Supported Platinum Catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 147, no. 4, pp. 845–855, 2017.
- [97] R. B. Mane and C. V. Rode, “Continuous dehydration and hydrogenolysis of glycerol over non-chromium copper catalyst: Laboratory-scale process studies,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 16, no. 5, pp. 1043–1052, 2012.
- [98] B. N. Catalysts, “Preparation of Propanols by Glycerol Hydrogenolysis over,” pp. 1–16, 2021.



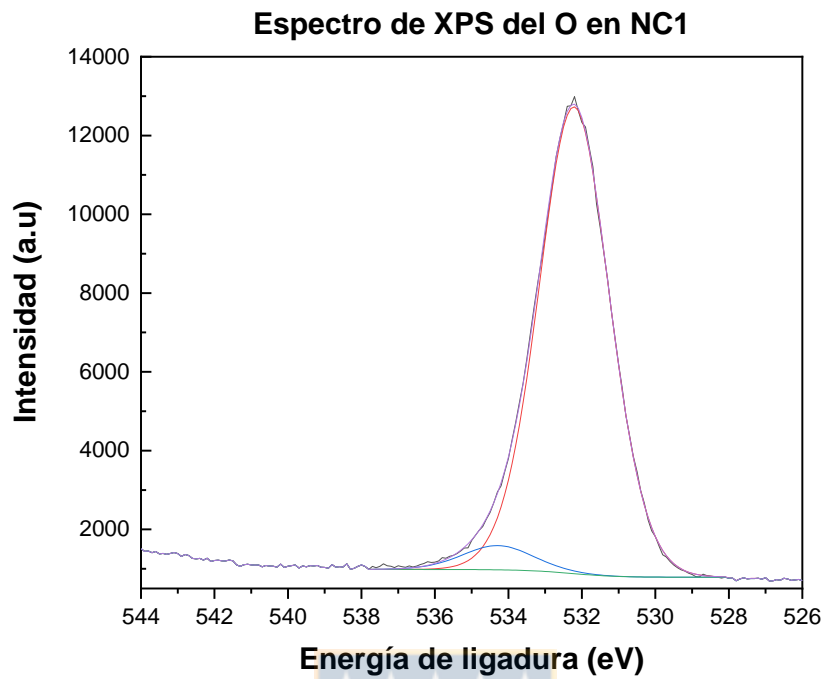
## 7. Anexos



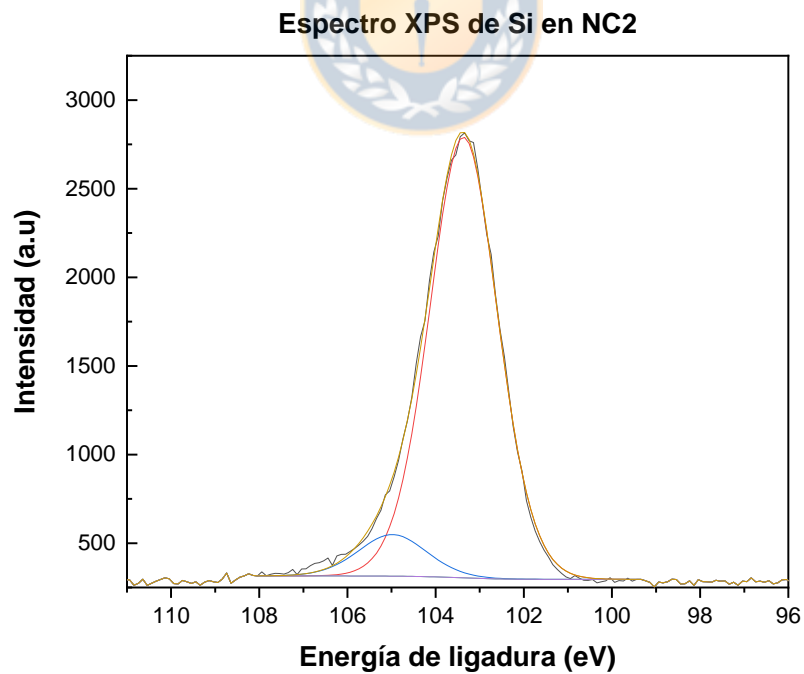
**Figura 47:** Espectro de XPS del átomo de silicio en el nanocomposito NC1



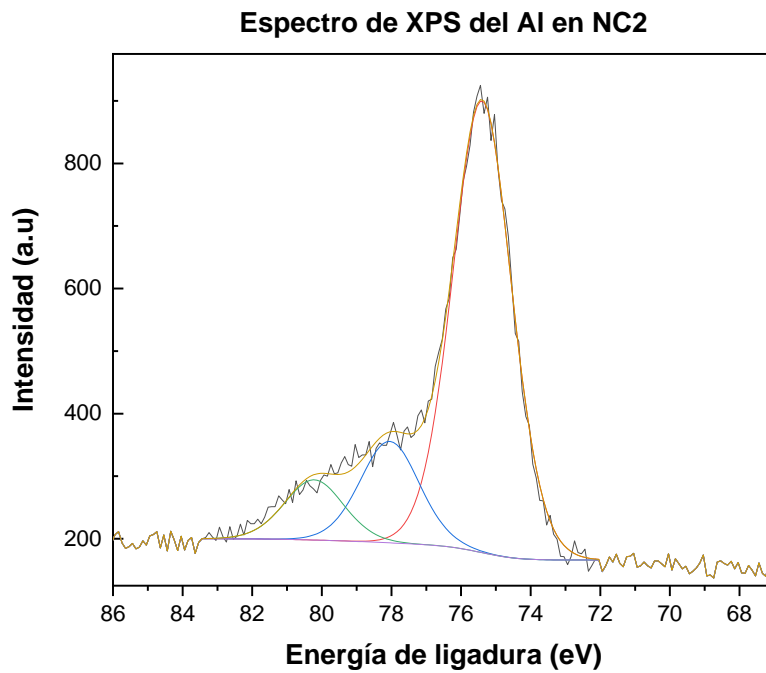
**Figura 48:** Espectro de XPS del átomo de aluminio en el nanocomposito NC1



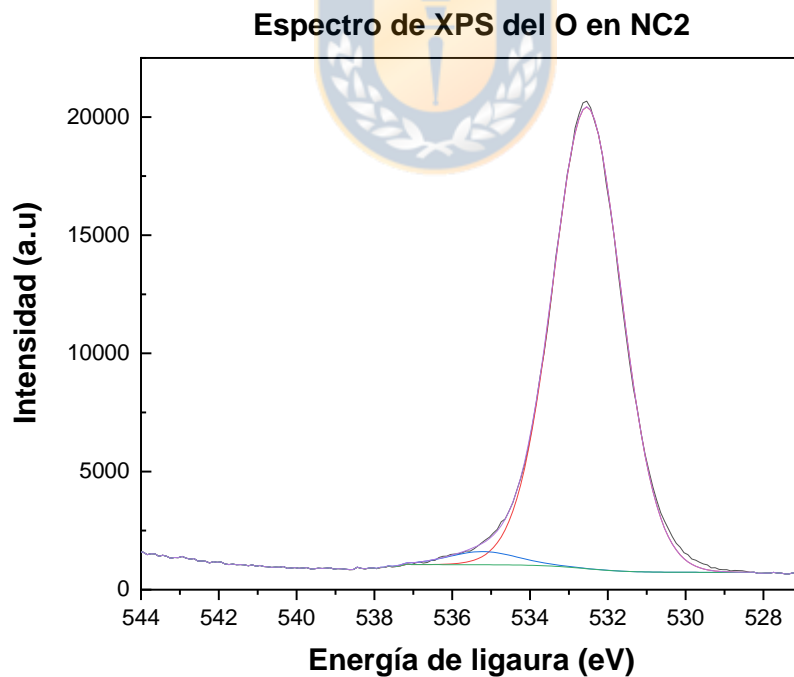
**Figura 49:** Espectro de XPS del átomo de oxígeno en el nanocomposito NC1



**Figura 50:** Espectro de XPS del átomo de silicio en el nanocomposito NC2



**Figura 51:** Espectro de XPS del átomo de aluminio en el nanocomposito NC2



**Figura 52:** Espectro de XPS del átomo de oxígeno en el nanocomposito NC2

**Tabla 7.1:** Áreas de las señales del espectro de XPS del material NC1

<b>Rótulo</b>	<b>Posición (eV)</b>	<b>Area</b>	<b>Area relativa (%)</b>
<b>1</b>	932.9	223.4	38.1
<b>2</b>	935.1	141.3	24.1
<b>3</b>	941.1	16.2	2.8
<b>4</b>	943.2	42	7.2
<b>5</b>	953.0	136.5	23.3
<b>6</b>	962.2	26.6	4.5

**Tabla 7.2:** Áreas de las señales del espectro de XPS del material NC2

<b>Rótulo</b>	<b>Posición (eV)</b>	<b>Area</b>	<b>Area relativa (%)</b>
<b>1</b>	933.3	222.9	18.6
<b>2</b>	935.7	313.9	26.1
<b>3</b>	943.9	244.1	20.3
<b>4</b>	954.5	275	22.9
<b>5</b>	963.0	145.3	12.1

