



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ciencias Químicas-Programa de Doctorado en Ciencias con mención en  
Química.

**Inmovilización de Compuestos de Coordinación tipo  
Pd-SALOPHEN sobre Resinas Poliméricas de Elevada  
Superficie con Aplicación en Catálisis Heterogénea.**



Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Con mención en Química

CLAUDIO ANDRÉS MELLA GONZÁLEZ

CONCEPCIÓN-CHILE

2019

Profesor Guía: Gina Ángela Pecchi Sánchez

Profesor Co-Guía: Cristian Hugo A. Campos Figueroa

Dpto. de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas



## ACTA DE EXAMEN DE GRADO

**Candidato** : Claudio Andrés Mella González.

**Tesis** : Inmovilización de compuestos de coordinación tipo Pd-SALOPHEN sobre Resinas poliméricas de elevada superficie con aplicación en catálisis heterogénea.

**Fecha** : 02 de Septiembre de 2019.

### CALIFICACIÓN

**Concepto** :

**Puntaje** :

### COMISIÓN EXAMINADORA:

**Dra. Gina Pecchi Sánchez, Profesora Guía**  
Dpto. Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

**Dr. Cristian H Campos Figueroa, Profesor Co-Guía**  
Dpto. Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

**Dra. Doris Ruiz Vázquez**  
Dpto. Físicoquímica - Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

**Dr. Bruno Urbano Cantillana**  
Dpto. Polímeros- Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

**Dr. René Rojas G**  
Dpto. Química Inorgánica- Facultad de Química y de Farmacia  
Pontificia Universidad Católica de Chile

**Dr. Rafael García Lovera**  
Director Programa

Dedicado a mis padres y especialmente a mí amada esposa Karen, que me demostró que hasta un pequeño libro puede cambiar la perspectiva acerca del mundo cotidiano.

*“El entendimiento humano no es una luz pura, exenta de sofisticación. Influencias procedentes de la voluntad y la concupiscencia lo enturbian. De este modo se hace de las ciencias lo que se quiere. Lo que se desea creer, esto lo creemos fácilmente.*

*Y, así deseamos: lo difícil, porque al investigarlo perdemos la paciencia; lo humilde y sobrio, porque no se aviene con nuestras esperanzas de grandeza; las ocultas fuerzas que mueven la naturaleza, porque somos supersticiosos; la luz de la experiencia, porque somos arrogantes y orgullosos y no queremos dar la impresión de que nuestro espíritu se ocupe en cosas viles y mutables; las opiniones nuevas y extraordinarias, porque somos afectos a las que están de moda.*

*En resumen: nuestras propensiones afectivas impregnan y envenenan al entendimiento de incontables modos y, a menudo, de una manera imperceptible”*

*Sir Francis Bacon.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Mis agradecimientos a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica, CONICYT, por la beca de Formación de capital humano avanzado otorgada para la realización del Doctorado, como también a la Dirección de Posgrado de la Universidad de Concepción y al director del programa de Doctorado en Ciencias con mención en Química, Dr. Rafael García, por el apoyo económico para la asistencia a eventos de divulgación científica y pasantía.

Además, agradecer a mis padres Karina y Andrés, quienes me apoyaron al comienzo de esta travesía, recordándome que el trabajo y la constancia siempre tienen recompensa. También a mis hermanos, familiares y amigos, que demostraron constantemente su preocupación y consejos cariñosos y sus muestras de afecto, a pesar de mis defectos. Agradecer especialmente a mi esposa Karen, quien fue mi apoyo incondicional en cada decisión tomada durante este largo camino, siempre demostrándome su amor comprensivo, su consejo y disposición en las nuevas aventuras.

Agradecer a la Comisión Evaluadora, Dr. Bruno Urbano, Dra. Doris Ruiz y Dr. Rene Rojas por sus correcciones, comentarios y sugerencias, durante el desarrollo de esta investigación. Finalmente, agradecer a mis profesores, la Dra. Gina Pecchi y el Dr. Cristian H. Campos, quienes me guiaron por este camino, poniendo su conocimiento y experiencia a mi disposición y entregándome apoyo y responsabilidades, así como también la crítica sincera y constructiva, que me ayudaron a crecer como profesional.

## TABLA DE CONTENIDOS

TABLA DE CONTENIDOS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Química Fina.....	1
1.2 Reacción de Acoplamiento de Heck y uso de ligandos tipo SALEN y SALOPHEN.....	3
1.3 Heterogenización de compuestos de coordinación.....	7
1.4 Resinas poliméricas con elevada superficie específica.....	13
1.5 Propuesta de Investigación.....	14
2. HIPÓTESIS.....	16
3. OBJETIVOS.....	17
3.1 Objetivo General.....	17
3.2 Objetivos Específicos.....	17
4. METODOLOGÍA.....	19
4.1 Síntesis de precursores y catalizadores.....	19
4.1.1 Solventes, reactivos y materiales.....	19
4.1.2 Síntesis de ligando y metal- monómero.....	20
4.1.3 Síntesis de polímeros con elevada superficie específica.....	23
4.2 Técnicas de caracterización.....	27
4.2.1 Isotermas de Adsorción-Desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C.....	27
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	29
4.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	30
4.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	31
4.2.5 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado líquido y sólido.....	32
4.2.6 Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).....	32
4.2.7 Espectroscopia UV-vis de líquidos y Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS UV-Vis).....	33

4.2.8 Espectrometría de emisión Óptica inducida por Plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	34
4.2.9 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	35
4.2.10 Difracción de Rayos X de Polvo (DRX).....	36
4.2.11 Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS).....	37
4.2.12 Análisis Elemental Orgánico (AEO).....	37
4.2.13 Espectrometría de Masas (ESI-Q-TOF-MS).....	38
4.3 Evaluación Catalítica. ....	39
4.3.1 Reactivos y patrones. ....	39
4.3.2 Evaluación Catalítica. ....	39
4.3.3 Estudio de Estabilidad Catalítica. ....	43
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	45
5.1 Caracterización ligando AS y metal-monómero PdAS. ....	45
5.1.1 RMN ligando AS. ....	45
5.1.2 FT-IR ligando AS.....	48
5.1.3 UV-Vis ligando AS.....	49
5.1.4 AEO y ESI-Q-TOF-MS del ligando AS. ....	50
5.1.5 RMN metal-monómero PdAS.....	50
5.1.6 FT-IR metal-monómero PdAS.....	53
5.1.7 UV-Vis Metal-monómero PdAS.....	54
5.1.8 XPS metal-monómero PdAS. ....	55
5.1.9 AEO y ESI-Q-TOF-MS del metal-monómero PdAS. ....	56
5.2 Caracterización co-polímeros PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15. ....	58
5.2.1 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	58
5.2.2 ICP-OES serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	61
5.2.3 SEM serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	62
5.2.4 TGA serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	65
5.2.5 RMN de <sup>13</sup> C con CP-MAS serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15. ....	67
5.2.6 FT-IR serie PdAS(x)-St; x=1, 2, 5, 10, 15. ....	68
5.2.7 DRS UV-Vis serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	69
5.2.8 XPS serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	71
5.2.9 TEM serie PdAS(x)-St, x= 1, 2, 5, 10, 15.....	73

5.2.10 Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a -196 °C serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	75
5.2.11 ICP-OES serie PdAS(x)-MA. ....	77
5.2.12 SEM serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	78
5.2.13 TGA serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	81
5.2.14 RMN de <sup>13</sup> C con CP-MAS serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	83
5.2.15 FT-IR serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	84
5.2.16 DRS UV-Vis serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	86
5.2.17 XPS serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.....	87
5.2.18 TEM materiales PdAS(x)-MA, x= 1, 2, 5, 10, 15.....	89
5.3 Actividad catalítica. ....	91
5.3.1 Actividad catalítica sistemas homogéneos.....	91
5.3.2 Actividad catalítica serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5.....	96
5.3.3 Actividad catalítica serie PdAS(x)-MA; x=1, 2, 5, 10.....	100
5.3.3 Estabilidad catalítica PdAS(10)-MA. ....	106
6. CONCLUSIONES.....	112
7. BIBLIOGRAFÍA.....	115
8. ANEXOS.....	125
8.1 Caracterización complementaria ligando AS y metal-monómero PdAS.....	125
8.2 Caracterización materiales control PdAS(0)-St y PdAS(0)-MA. ....	129
8.3 Caracterización complementaria co-polímeros PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA. .	131
8.4 Caracterización catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN.....	135
8.5 Datos actividad catalítica catalizadores PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA.....	137
8.6 Caracterización Post reacción catalizador PdAS(10)-MA.....	139

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de acoplamiento de Heck. ....	3
Figura 2. Publicaciones relacionadas con la reacción de Heck. ....	4
Figura 3. Síntesis de ligandos tipo SALEN y SALOPHEN. ....	6
Figura 4. Metodologías de heterogenización de catalizadores homogéneos en una matriz sólida. a) encapsulamiento; b) adsorción; c) adsorción por formación de pares iónicos; d) anclaje por enlace covalente. ....	8
Figura 5. Rutas de inmovilización por enlace covalente de compuestos de coordinación. a) Anclaje directo. b) Previa inmovilización de ligandos. ....	10
Figura 6. Ruta de lixiviación de los compuestos de coordinación inmovilizados en matrices tipo oxido inorgánico. ....	11
Figura 7. a) Estructura del metal-monómero PdAS. b) Estructura del Pd-SALOPHEN. ... .....	14
Figura 8. Estructura molecular Ligando AS. ....	20
Figura 9. Esquema de síntesis del metal-monómero PdAS. ....	22
Figura 10. Esquema de acoplamiento de Heck entre IB y MA. ....	40
Figura 11. Reactor Semi Batch tipo Parr, con pre-cámara de inyección de reactantes y controlador de temperatura digital. ....	41
Figura 12. Espectro RMN de <sup>1</sup> H ligando AS. ....	46
Figura 13. Espectro RMN de <sup>13</sup> C ligando AS. ....	47
Figura 14. Espectro FT-IR ligando AS. ....	48
Figura 15. Espectro UV-Vis ligando AS. ....	49
Figura 16. Espectro RMN de <sup>1</sup> H metal-monómero PdAS. ....	51
Figura 17. Espectro RMN de <sup>13</sup> C metal-monómero PdAS. ....	52
Figura 18. Espectro FT-IR metal-monómero PdAS. ....	54
Figura 19. Espectro UV-Vis Metal-monómero PdAS. ....	55
Figura 20. Espectro XPS metal-monómero PdAS. ....	56
Figura 21. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C para polímeros PdAS(x)-St. ....	59
Figura 22. Micrografías SEM a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. d) PdAS(10)-St. e) PdAS(15)-St. ....	63
Figura 23. Perfiles TGA serie PdAS(x)-St a) PdAS(1)-St. ....	66
Figura 24. Espectros RMN de <sup>13</sup> C con CP-MAS serie PdAS(x)-St. ....	67
Figura 25. Espectro FT-IR serie PdAS(x)-St. ....	69
Figura 26. Espectro electrónico DRS UV-Vis serie PdAS(x)-St. ....	70

Figura 27. Espectro XPS serie PdAS(x)-St. ....	71
Figura 28. Micrografías TEM a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. d) PdAS(10)-St. e) PdAS(15)-St. ....	74
Figura 29. Isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a -196 °C, serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15. ....	75
Figura 30. Micrografías SEM a) PdAS(1)-MA. ....	79
Figura 31. Perfiles TGA a) PdAS(1)-MA. ....	82
Figura 32. Espectros RMN de <sup>13</sup> C con CP-MAS serie PdAS(x)-MA. ....	83
Figura 33. Espectro FT-IR serie PdAS(x)-MA. ....	85
Figura 34. Espectro electrónico DRS UV-Vis serie PdAS(x)-MA. ....	86
Figura 35. Espectro XPS serie PdAS(x)-MA. ....	87
Figura 36. Micrografías TEM a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. d) PdAS(15)-MA. ....	89
Figura 37. Curvas de conversión de IB y test de amalgamación con Hg, para catalizadores homogéneos a) Pd(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> b) Pd-SALOPHEN. ....	92
Figura 38. Mecanismos de reacción, y sistemas post reacción a) Pd(CH <sub>3</sub> CHOO) <sub>2</sub> , adaptado desde [125] b) Pd(II)-L <sub>4</sub> , adaptado desde [126]. ....	93
Figura 39. Micrografías post-reacción. a) Catalizador Pd(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . b) Catalizador Pd-SALOPHEN. ....	95
Figura 40. Curvas de conversión de IB para catalizadores PdAS(x)-St; x= 1, 2 y 5. ....	97
Figura 41. Micrografías TEM post-reacción catalizadores serie PdAS(x)-St. a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. ....	98
Figura 42. Curvas de conversión de IB para catalizadores PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5 y 10. ....	101
Figura 43. Micrografías TEM post-reacción a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. ....	103
Figura 44. Estudio de estabilidad catalítica del sistema PdAS(10)-MA, en la reacción de Heck entre IB y MA. ....	106
Figura 45. Evaluación del test de Sheldon en catalizador PdAS(10)-MA. a) Catalizador fresco. b) Catalizador quinto ciclo. ....	108
Figura 46. Caracterización post reacción en ciclos catalíticos consecutivos catalizador PdAS(10)-MA. a) TEM post ciclo 1. b) TEM post ciclo 3. c) TEM post ciclo 5. d) DRX post ciclo 1, 3 y 5 (* basado en cartilla (JCPDS 65-2867)). ....	109
Figura 47. Micrografías SEM catalizador PdAS(10)-MA. a) Post ciclo 1. b) Post ciclo 3. c) Post ciclo 5. ....	110
Anexo 1. Espectros de correlación <sup>1</sup> H- <sup>13</sup> C HSQC ligando AS. ....	125

Anexo 2. Análisis ESI-Q-TOF-MS ligando AS.....	126
Anexo 3. Espectros de correlación $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ HSQC metal-monómero PdAS.....	127
Anexo 4. Análisis ESI-Q-TOF-MS metal-monómero PdAS. ....	128
Anexo 5. Caracterización material control PdAS(0)-St. a) SEM. b) Isotherma adsorción-desorción de $\text{N}_2$ . c) TGA. d) FT-IR. e) DRS UV-Vis. ....	129
Anexo 6. Caracterización material control PdAS(0)-MA. a) SEM. b) Isotherma adsorción-desorción de $\text{N}_2$ . c) TGA. d) FT-IR. e) DRS UV-Vis. ....	130
Anexo 7. Distribución $D_{\text{poro}}$ serie PdAS(x)-St. a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. d) PdAS(10)-St. e) PdAS(15)-St.....	131
Anexo 8. Distribución diámetro de partícula, serie PdAS(x)-St. a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St.....	132
Anexo 9. Análisis DRX co-polímeros PdAS(x)-St con $x= 1, 5, 15$ . ....	132
Anexo 10. Distribución $D_{\text{poro}}$ serie PdAS(x)-MA. a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. e) PdAS(15)-MA. ....	133
Anexo 11. Distribución diámetro de partícula, serie PdAS(x)-MA. a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. ....	134
Anexo 12. Análisis DRX co-polímeros PdAS(x)-MA, con $x= 1, 5, 15$ . ....	134
Anexo 13. RMN catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN. a) RMN de $^1\text{H}$ . b) RMN de $^{13}\text{C}$ . 135	
Anexo 14. Análisis ESI-Q-TOF-MS catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN. ....	136
Anexo 15. Curvas y ajustes exponenciales serie PdAS(x)-St a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St.....	137
Anexo 16. Curvas y ajustes exponenciales serie PdAS(x)-MA a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. ....	138
Anexo 17. Distribución de diámetros de NPs de Pd obtenidas post reacción a) Post ciclo 1. b) Post ciclo 3. c) Post ciclo 5. ....	139
Anexo 18. Micrografías SEM catalizador PdAS(10)-MA. a) Catalizador fresco. b) Catalizador recuperado desde DMF a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y agitación magnética. ....	139

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. a) Composición Serie PdAS(x)-MA. ....	25
Tabla 1. b) Composición serie PdAS(x)-St. ....	26
Tabla 2. Condiciones método cromatográfico utilizado. ....	42
Tabla 3. Tiempo de retención de los productos de reacción. ....	43
Tabla 4. Asignación de señales, integrales y constantes de acoplamiento del espectro RMN de $^1\text{H}$ para ligando AS. ....	46
Tabla 5. Asignación de señales del espectro RMN de $^{13}\text{C}$ para el ligando AS. ....	47
Tabla 6. Resultados de análisis orgánico elemental del ligando AS. ....	50
Tabla 7. Asignación de señales, integrales y constantes de acoplamiento del espectro RMN de $^1\text{H}$ para metal-monómero PdAS. ....	51
Tabla 8. Asignación de señales del espectro RMN de $^{13}\text{C}$ del metal-monómero PdAS. ....	53
Tabla 9. Resultados de análisis orgánico elemental metal-monómero PdAS. ....	57
Tabla 10. Superficie específica, diámetro promedio y volumen de poro para serie PdAS(x)-St. ....	60
Tabla 11. Resultados de análisis Pd por ICP-OES, razón $\text{Pd}_{\text{exp}}/\text{Pd}_{\text{nominal}}$ y $\text{PdAS}_{\text{inmovilizado}}$ para la serie PdAS(x)-St. ....	62
Tabla 12. Diámetro promedio y desviación estándar de las esferas serie PdAS(x)-St....	63
Tabla 13. Resumen análisis XPS en Polímeros serie PdAS(x)-St. ....	72
Tabla 14. Superficie específica, diámetro promedio y volumen de poro para serie PdAS(x)-MA. ....	76
Tabla 15. Contenido de Pd por ICP-OES, razón $\text{Pd}_{\text{exp}}/\text{Pd}_{\text{nominal}}$ y $\text{PdAS}_{\text{inmovilizado}}$ para la serie PdAS(x)-MA. ....	78
Tabla 16. Diámetro promedio y desviación estándar de las esferas serie PdAS(x)-MA. ....	80
Tabla 17. Energías de ligadura XPS en materiales serie PdAS(x)-MA; $x= 1, 2, 5, 10, 15$ . ....	88
Tabla 18. Resultados de velocidad de reacción ( $v_0$ ), TOF y tiempo de conversión del 5% de IB ( $t_{5\% \text{ conv}}$ ), de los catalizadores homogéneos y heterogéneos serie PdAS(x)-St. ....	97
Tabla 19. Resultados de velocidad de reacción ( $v_0$ ), TOF y tiempo de conversión del 5% de IB ( $t_{5\% \text{ conv}}$ ), de los catalizadores homogéneos y heterogéneos serie PdAS(x)-MA. ....	102
Tabla 20. Resultados de desempeño del catalizador PdAS(10)-MA, en la reacción de Heck para diferentes moléculas reactantes. ....	105

## RESUMEN

La inmovilización de compuesto de coordinación sobre materiales poliméricos, se considera un método eficiente para proveer estabilidad operacional a catalizadores homogéneos, posibilitando su separación y reutilización catalítica. Es común, utilizar resinas reticuladas del tipo Merrifield, debido a su gran estabilidad, aunque estas, presentan baja superficie específica, en comparación a otros materiales inorgánicos utilizados en catálisis heterogénea. Por esto, se considera interesante la búsqueda de nuevas metodologías que proporcionen propiedades texturales a los sistemas inmovilizados.

Se estudió la inmovilización de un compuesto de coordinación del tipo Pd-SALOPHEN, sobre co-polímeros, por medio de polimerización en suspensión del metal-monómero Pd N,N-bis(3-alilsalicilideno)-o-fenilendiamina (PdAS) junto a divinilbenceno (DVB) y un co-monómero espaciador, utilizando un agente porógeno para obtener un polímero con elevada superficie específica. Se estudió el efecto de la naturaleza del co-monómero espaciador, utilizando estireno (St) y metilacrilato (MA), y el contenido de PdAS en la síntesis de los materiales poliméricos, denominados PdAS(x)-MA y PdAS(x)-St; con x = 1, 2, 5, 10 y 15% en masa nominal.

Mediante la caracterización de los materiales, se comprobaron las características texturales y físico químicas de los co-polímeros sintetizados, y también confirmó la inmovilización del compuesto de coordinación tipo Pd-SALOPHEN, sin evidenciar descomposición durante el proceso de inmovilización. El estudio de la naturaleza del co-monómero espaciador demostró que la naturaleza fisicoquímica del espaciador influye

en la distribución del compuesto de coordinación en el material, mientras que el estudio del contenido de PdAS, resultó influir directamente en la aparición de nanopartículas (NPs) de Pd en la superficie polimérica, posterior al desempeño catalítico. Los materiales fueron evaluados en la reacción de acoplamiento de Heck, demostrando ser activos y 100% selectivos hacia el producto trans, siendo el catalizador, PdAS(10)-MA el que proporciona el mejor desempeño catalítico con un TOF de  $6123 \text{ mol}_{\text{B}} \text{ mol}_{\text{Pd}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , presentando gran estabilidad catalítica, al ser evaluado de forma continua durante 5 ciclos catalíticos. Finalmente se demostró su aplicabilidad en la síntesis de compuestos de elevado valor agregado, como el cinoxato y octinoxato.



## ABSTRACT

The immobilization of coordination compound on polymeric materials is considered an efficient method to provide operational stability to homogeneous catalysts, enabling their separation and catalytic reuse. Merrifield crosslinked resin has been extensively used for this purpose, due to their high stability, although these have lower specific surface area, than inorganic materials used in heterogeneous catalysis. For this reason, the search of methodologies that provide textural properties to immobilized systems is considered interesting.

A Pd-SALOPHEN kind coordination compound on co-polymers was immobilized by suspension polymerization of metal monomer Pd N,N-bis (3-allylsalicylidene) -o-phenylenediamine (PdAS) together with divinylbenzene (DVB) and a spacer co-monomer, using porogen to provide high specific surface area. Styrene (St) and Methylacrylate (MA) was used to study the nature of spacer co-monomer was studied. Effect of PdAS content on synthesis of polymeric materials was also studied. The materials obtained was called PdAS (x) -MA and PdAS (x) - St; with  $x = 1, 2, 5, 10$  and 15% in nominal mass of PdAS.

The characterization of the materials, verified the textural and physical chemical properties of the synthesized co-polymers. The Pd-SALOPHEN immobilization was also confirmed, without evidencing of decomposition during the immobilization process. The study of spacer monomer nature associated the physicochemical nature of spacer with distribution of the coordination compound in the material, while the study of PdAS content, showed a directly influenced in the formation of nanoparticles (NPs) of Pd on

the polymeric surface, after catalytic performance. The materials were evaluated in the Heck reaction, proving to be active and 100% selective towards to trans coupling product. Additionally, PdAS(10)-MA catalyst provide the best catalytic performance with a TOF of  $6123 \text{ mol}_{\text{IB}} \text{ mol}_{\text{Pd}} \text{ h}^{-1}$ , with great catalytic stability, when evaluated continuously for 5 catalytic cycles. Finally, its applicability was demonstrated in the synthesis of compounds with high added value, such as Cinoxate and Octinoxate.



## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1 Química Fina.

La Química Fina es una disciplina centrada en la obtención de compuestos químicos de alta especificidad, sintetizados a pequeña escala, con elevado costo de producción y de comercialización [1]. En la actualidad este tipo de compuestos ha presentado una demanda creciente debido a su aplicación directa o como intermediarios (*building blocks*) de productos farmacéuticos, aditivos empleados en la industria alimentaria, agroquímicos y compuestos aplicados a la cosmetología[2]. Muchos de estos compuestos se sintetizan a través de síntesis orgánica clásica, lo que conlleva una consecuencia medioambiental, debido a la necesidad de utilizar cantidades estequiométrica de reactantes, generación de subproductos indeseados, con la consecuente disminución del rendimiento hacia el producto de interés. Debido a esto, la producción clásica de compuestos de Química Fina en general se considera poco sustentable y contrapuesta a la visión de Química Verde [3]. Una forma sencilla de análisis de la eficiencia e impacto ambiental de un proceso sintético, se puede realizar por medio del factor E o “*Environment Factor*” (Ecuación 1), introducido por Sheldon, con un valor ideal de E=0, es decir un proceso libre de solventes y compuestos no deseados [4].

$$E = \frac{\text{Masa total de subproductos}}{\text{Masa de producto deseado}} \quad \text{Ec. 1}$$

Es por medio de este factor que se puede identificar fácilmente, que la mayoría de los productos de Química Fina, especialmente los farmacéuticos, presentan valores altos del

factor E ( $5 < E < 100$ ) en comparación a los procesos de obtención de compuestos químicos básicos como los de la industria petroquímica ( $E < 1$ ) [5].

Debido a lo anterior, se hace necesario buscar soluciones tecnológicas que promuevan la eficiencia energética y disminución de residuos de difícil disposición, lo que queda de manifiesto en las bases de la Química Verde [6]. Debido a esto, el uso de catalizadores destaca como la herramienta tecnológica de mayor proyección, como solución para este desafío.

Dentro de los catalizadores más utilizados en Química Fina destacan los sistemas homogéneos, especialmente los compuestos de coordinación [7-9], que se caracterizan por presentar elevada actividad catalítica y gran selectividad hacia productos de interés. Lo anterior se explica por la disponibilidad de ligandos que pueden coordinar centros metálicos, generando un diseño molecular del sitio activo que permite el diseño racional en términos de su actividad y selectividad. Dentro de los ejemplos más destacados de Catálisis Homogénea en Química Fina, se encuentran las reacciones de oxidación parcial, hidrogenación selectiva y estereoespecífica, reacciones de carbonilación e hidroformilación y especialmente las reacciones de acoplamiento cruzado C-X y C-C [8, 10], estas últimas son reconocidas como un método eficiente para la producción de compuestos por medio de nuevos enlaces  $Csp^2-Csp^2$ .

## 1.2 Reacción de Acoplamiento de Heck y uso de ligandos tipo SALEN y SALOPHEN.

La primera reacción de acoplamiento cruzado, fue desarrollada a principios de la década de los 70' por Francis R. Heck [11] y Tsutomu Mizoroki [12], de forma independiente, y denominada en su honor como reacción de acoplamiento de Heck o Mizoroki-Heck. La reacción se basa en el acoplamiento entre una olefina (nucleófilo) y un electrófilo (generalmente un haluro poco reactivo en reacciones de sustitución nucleófila) en presencia de una base, como se muestra en la Figura 1, y se define como una novedosa ruta de vinilación de anillos aromáticos, catalizada en forma homogénea por compuestos de coordinación de Pd.

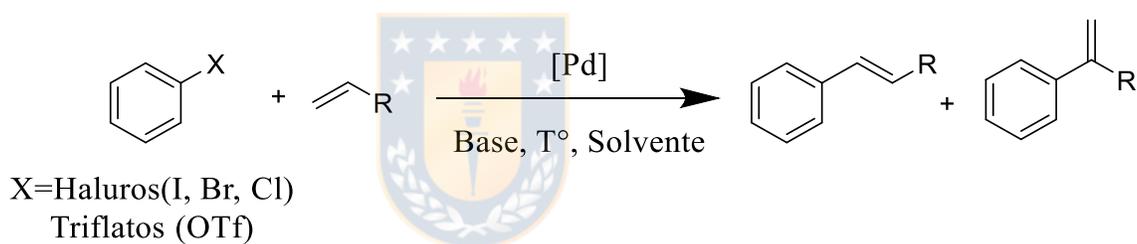


Figura 1. Reacción de acoplamiento de Heck. *Fuente: Elaboración Propia.*

La reacción de Heck se ha utilizado en la síntesis de intermediarios farmacéuticos [13-15], agroquímicos [14], cristales líquidos [16], tintas [17], entre otros. Una de las síntesis más destacadas es la del precursor vinílico del Naproxeno, un importante compuesto utilizado en la industria farmacéutica con acción antiinflamatoria [18, 19]. Otros ejemplos destacados son la síntesis de Montelukast [19, 20], un medicamento utilizado en el tratamiento del asma, además de la síntesis de ésteres acrílicos con propiedades de filtro UV utilizados en la industria cosmetológica, como lo son el 2-etoxietil-3-(4-

metoxifenil)propenoato y 2-etilhexil-(2E)-3-(4-metoxifenil)prop-2-enoato, cuyo nombre comercial es cinoxato y octinoxato [21].

Debido al destacado rol en el desarrollo de este tipo de reacciones, considerada una de las mayores herramientas de la química actual y la piedra angular de la síntesis orgánica moderna, se le otorgó el Premio Nobel de Química a los investigadores Richard Heck, Ei-ichi Negishi y Akira Suzuki en el año 2010 [20, 22]. Lo anterior se refleja en la gran cantidad de artículos científicos relacionados, con la reacción de Suzuki y la reacción de Heck, esta última con un total 10134 publicaciones relacionadas que presentan un crecimiento exponencial hasta el año 2015, tal como se observa en la Figura 2. Dentro de los artículos relacionados, se puede destacar el estudio de diversas variables, tales como el efecto del disolvente, la naturaleza de la base y de los reactantes, el diseño de los ligandos y la naturaleza del catalizador homogéneo.

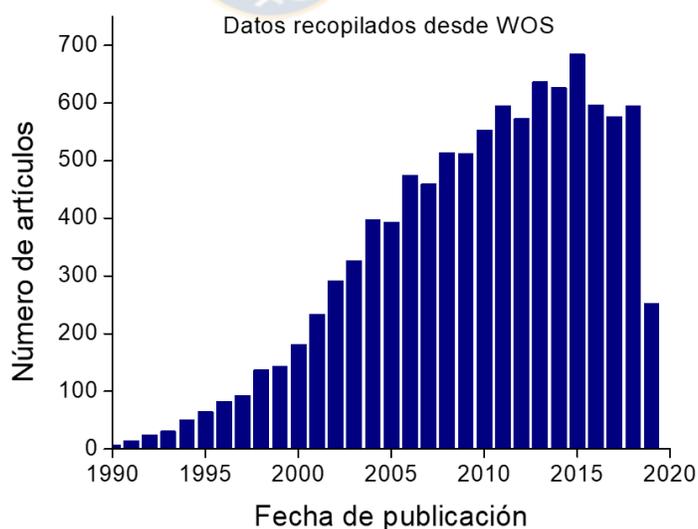


Figura 2. Publicaciones relacionadas con la reacción de Heck. *Fuente: Elaboración Propia. Datos recopilados desde WOS (16 de julio de 2019, palabras clave: Heck reaction).*

La reacción propuesta por Richard Heck considera el uso de catalizadores en base a un compuesto de coordinación típico, que corresponde a un centro de paladio (Pd), coordinado por ligandos trifenilfosfina ( $P(Ph)_3$ ) o algún derivado [23]. El centro metálico sufre cambios de estado de oxidación pasando de Pd(II) a Pd(0) dentro de un ciclo catalítico, que inicia con la formación de una especie de Pd(0) por medio de un equilibrio entre especies con menor número de centros de coordinación, aspecto ampliamente descrito en la bibliografía [24]. Sin embargo, los compuestos de coordinación en base a ligandos  $P(Ph)_3$  y/o sus derivados presentan una serie de inconvenientes, como lo es su elevado costo y toxicidad, junto a una baja estabilidad a elevada temperatura y condiciones ambientales, que han desincentivado su uso. Esta baja estabilidad se traduce en la oxidación del fósforo, centro coordinante del ligando, que provoca la descomposición del compuesto de coordinación, lo que lleva a un ciclo catalítico incompleto y la sucesiva agregación de paladio metálico, conocido comúnmente como Pd negro [24]. Debido a esto se hace necesaria la búsqueda de ligandos económicamente rentables y estables en condiciones ambientales para evitar la descomposición del catalizador homogéneo.

Una alternativa para producir catalizadores homogéneos activos y estables en reacciones de acoplamiento C-C reemplazando los ligandos fosforados, es utilizar moléculas que contengan centros N-dador como átomo coordinante [25, 26]. En la actualidad, los ligandos nitrogenados más reportados en reacciones de acoplamiento son los del tipo triazinas [27], oximas [28], carbenos N-heterocíclicos [29] y Bases de Schiff [30, 31]. Dentro de la amplia variedad de bases de Schiff, destacan los ligandos tipo SALEN y

SALOPHEN, que se sintetizan por reacción de condensación entre derivados del salicilaldehído y una amina primaria, como se muestra en la Figura 3.

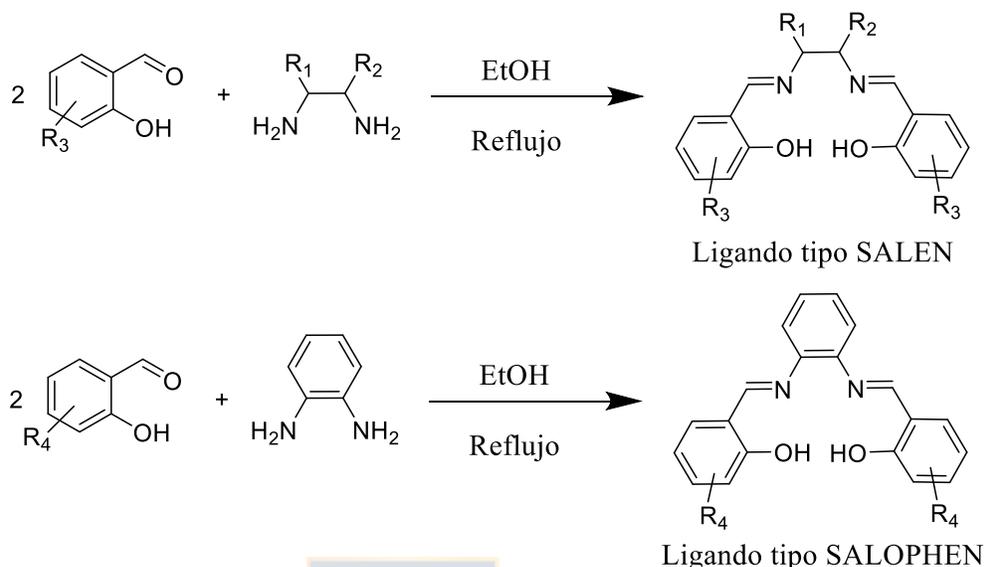


Figura 3. Síntesis de ligandos tipo SALEN y SALOPHEN. *Fuente: Elaboración Propia.*

Este tipo de ligandos tetradentados se caracterizan por su estabilidad a temperaturas superiores a los 100 °C, y capacidad de coordinar una amplia variedad de metales de transición con distintos estados de oxidación [32]. Cozzi y col. destacan estas características, definiéndolos como “ligandos privilegiados”, ya que permiten la síntesis de variados compuestos de coordinación estables, aplicables en diferentes reacciones catalíticas [31]. El ejemplo más relevante se encuentra en reacciones de oxidación enantioselectiva, reconociendo al catalizador de Jacobsen como uno de los más activos y selectivos [33-35]. Basado en lo anterior, y considerando las condiciones de elevada temperatura necesarias para la reacción de Heck, es que se han utilizado distintos ligandos tipo SALEN y SALOPHEN para la síntesis de compuestos de coordinación de Pd, obteniendo resultados prometedores al aplicarlos en reacciones de acoplamiento de

carbonos de distintos iodo y bromo arenos [16, 36-39], al igual que en otras reacciones de acoplamiento de carbono [40, 41].

Como ya se referenció, existe gran cantidad de bibliografía relacionada con la reacción de acoplamiento de Heck en fase homogénea, sin embargo, presenta la desventaja inherente que supone la dificultad de separar el catalizador desde la mezcla de reacción, sin posibilidad de reutilizarlo. Una forma de enfrentar este problema es transformar el sistema catalítico homogéneo, hacia uno que opere en fase heterogénea. Es en este aspecto donde los ligandos SALEN y SALOPHEN presentan una importante característica, debido a la capacidad de modificarlos por medio de reacciones simples, que pueden permitir la heterogenización del sistema homogéneo sobre una matriz insoluble [30, 42-46].



### *1.3 Heterogenización de compuestos de coordinación.*

El excelente desempeño catalítico, en términos de actividad y selectividad de la Catálisis Homogénea, no ha conseguido revertir la desventaja que representa su separación desde el medio de reacción, realizado generalmente por purificación con solventes o procedimientos complejos, con consecuencias económicas y ambientales [47] y la dificultad que esto genera en su reutilización. En la actualidad se privilegia que los sistemas catalíticos además de ser activos y selectivos deben ser estables y reutilizables [48, 49], debido a esto, durante la última década se ha planteado como una posible solución tecnológica la heterogenización de sistemas homogéneos, especialmente en reacciones de importancia en síntesis orgánica [50].

La mayoría de las estrategias reportadas para conseguir la heterogenización de un catalizador homogéneo considera el uso de una matriz insoluble, que actúa como soporte y le confieren al sistema la posibilidad de recuperar el lecho catalítico por simple separación física (filtración, centrifugación o aplicación de un campo magnético). Algunas de las metodologías de heterogenización de catalizadores homogéneos más utilizadas se indican en la Figura 4.

El encapsulamiento o modelo de barco en una botella (Figura 4a) consiste de atrapar al catalizador en una matriz la cual posee poros con cavidades de mayor tamaño que el de la entrada al poro [51, 52], denominado ink-bottle [53]. En este proceso, el compuesto de coordinación se debe sintetizar en el interior del poro, y para que quede encapsulado el volumen del complejo debe ser mayor que el diámetro de la entrada del poro.

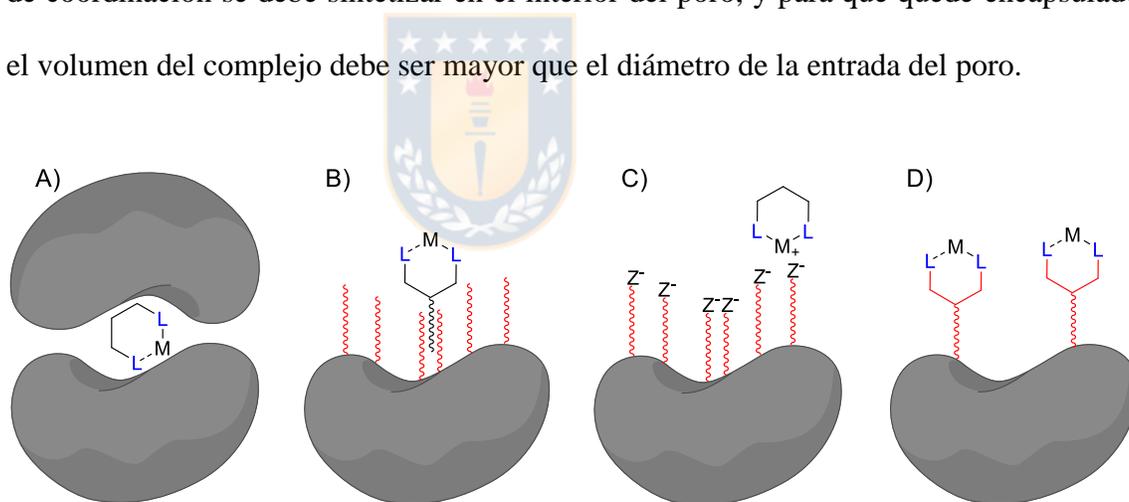
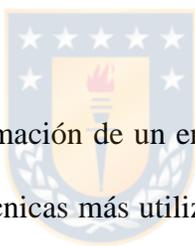


Figura 4. Metodologías de heterogenización de catalizadores homogéneos en una matriz sólida. a) encapsulamiento; b) adsorción; c) adsorción por formación de pares iónicos; d) anclaje por enlace covalente. Fuente: *Elaboración Propia*.

En la inmovilización por adsorción (Figura 4b), el catalizador debe interactuar con la superficie del sólido por medio de fuerzas tipo Van der Waals para mantener a la fase activa en la superficie del soporte [54]. Esta técnica, generalmente tiene la desventaja de

presentar una rápida pérdida del catalizador por lixiviación debido a las débiles fuerzas que lo mantienen inmovilizado [55]. Un proceso similar a la inmovilización por adsorción, pero con mejores resultados en relación a la estabilidad, recuperación y reutilización del catalizador se presenta a través del proceso de heterogenización por adsorción par-iónico (Figura 4c), especialmente utilizado para inmovilizar compuestos de coordinación con carga o en los que se emplean enzimas como especies activas [56, 57]. En este proceso, la formación de una interacción electrostática que permite la adherencia superficial entre el catalizador y el soporte, sin embargo, al utilizar un compuesto de coordinación con carga se presenta la dificultad adicional de que este mantenga su carga durante el ciclo catalítico y no permita el intercambio iónico en las condiciones de reacción[58].



La heterogenización por formación de un enlace covalente sobre una matriz inorgánica (Figura 4d), es una de las técnicas más utilizadas en la síntesis de catalizadores pseudo-homogéneos o heterogenizados [50, 59, 60] y consiste en un proceso de inmovilización mediante el empleo de agentes de acople, generalmente del tipo alcoxi silano ((CH<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>-<sub>x</sub>Si-R<sub>x</sub>) [61, 62], capaces de modificar la superficie de un sólido con grupos M-OH disponibles.

En general el proceso de inmovilización por enlace covalente puede ser realizado por dos rutas, tal como se muestra en la Figura 5. La ruta “A” implica el anclaje directo del compuesto de coordinación en un material que le confiere insolubilidad, y la ruta “B”, considera la inmovilización previa de los ligandos en un material insoluble y posteriormente se sintetiza el compuesto de coordinación en la superficie del material [63-65].

Existe gran cantidad de información disponible en bibliografía, y con promisorios resultados, sobre procesos de inmovilización de compuestos de coordinación, tanto por la ruta de anclaje directo (ruta A) [66], como por la ruta de la previa inmovilización de los ligandos (ruta B), utilizando variados materiales insolubles del tipo óxido inorgánico como la  $\text{SiO}_2$  [50, 67],  $\text{TiO}_2$  [68],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [69], así como también materiales magnéticos como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [46, 70]. Sin embargo, la principal desventaja del proceso de heterogenización por enlace covalente sobre una matriz inorgánica es la competencia entre la inmovilización sobre el anclaje y la inmovilización directa sobre el soporte por adsorción simple.

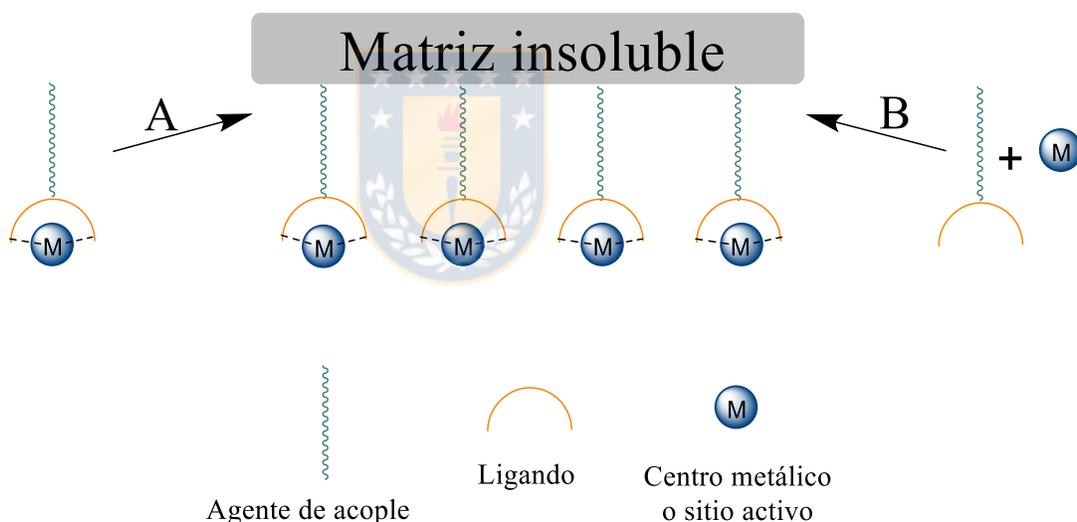


Figura 5. Rutas de inmovilización por enlace covalente de compuestos de coordinación.

a) Anclaje directo. b) Previa inmovilización de ligandos. *Fuente: Elaboración Propia.*

Otra desventaja, es que la baja estabilidad del anclaje del compuesto inmovilizado es susceptible al pH o presencia de especies que pueden actuar como nucleófilos. Lo anterior se debe a que los grupos alcóxidos inmovilizados en la superficie del

soporte, por medio de un enlace M-O-Si, pueden ser desplazados promoviendo la lixiviación del catalizador [71], tal como se muestra en el Figura 6.

Debido a esto, una matriz polimérica se presenta como un material con gran potencial para inmovilizar catalizadores homogéneos, sin presentar la desventaja de adsorción competitiva [72].

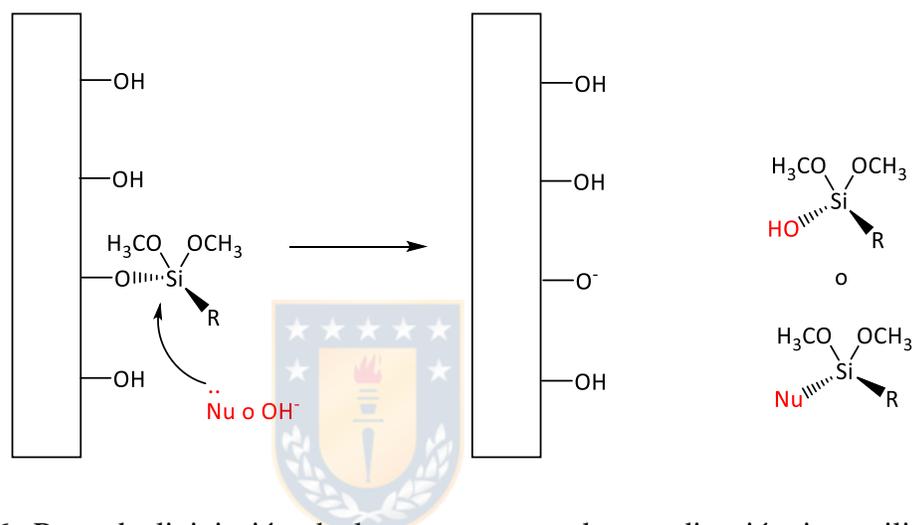


Figura 6. Ruta de lixiviación de los compuestos de coordinación inmovilizados en matrices tipo óxido inorgánico. *Fuente: Elaboración Propia.*

Dentro de los materiales poliméricos típicos utilizados para inmovilización de catalizadores homogéneos, se encuentran polímeros naturales como el quitosano [73, 74], polímeros porosos de coordinación (en inglés, *metal organic frameworks, MOFs*) [75], así como también polímeros porosos orgánicos (en inglés, *porous organic polymers, POPs*) [76] y polímeros sintéticos insolubles, conocidos comúnmente como resinas sintéticas, siendo las más reportados las resinas en base a poliestireno (PS) y las resinas entrecruzadas en base a polidivinilbenceno (P-DVB) [72, 77-79]. En estas resinas, que tienen la ventaja de ser química y mecánicamente estables, se evitan

procesos secundarios indeseados [80] y se pueden funcionalizar por medio de la elección adecuada de los monómeros o co-monómeros. La extensa bibliografía relacionada con el uso de resinas poliméricas como soporte catalítico, muestra que los más utilizados son homo-polímeros y co-polímeros derivados de monómeros vinílicos, sintetizados mediante polimerización radicalaria, y entrecruzados para mejorar las propiedades mecánicas. Este tipo de materiales se encuentra disponible en forma comercial, siendo los más comunes los homopolímeros en base a estireno (PS) [81] y co-polímeros entrecruzados en base estireno (St), clorometil estireno (ClMe-St) [82] y Divinilbenceno (DVB) como agente entrecruzador [83, 84], especialmente las resinas Merrifield [85, 86].

En general, el proceso de  inmovilización de sistemas homogéneos sobre resinas poliméricas se puede llevar a cabo por 3 rutas diferentes:

- a) Sintetizar un compuesto de coordinación que contenga en su estructura un grupo vinilo polimerizable, que le permita actuar como *co*-monómero durante la síntesis del material, proceso denominado polimerización de metal-monómero (del inglés *metal containing monomer, MCM*) [87, 88].
- b) Sintetizar un ligando que contenga un grupo vinilo polimerizable y que actúe como *co*-monómero y así posteriormente sintetizar el compuesto de coordinación en la superficie de la matriz polimérica [89].
- c) Sintetizar resinas poliméricas con grupos funcionales que permitan la posterior inmovilización del ligando o del compuesto de coordinación en superficie [86].

A pesar de que la ruta c) es la más habitual, se ha reportado que las rutas a) y b) permiten conseguir un mejor control de la cantidad y homogeneidad de la fase activa disponible en la superficie del soporte [88, 90].

#### *1.4 Resinas poliméricas con elevada superficie específica.*

Debido a que la mayoría de las resinas comerciales presentan una baja superficie específica [91], uno de los mayores desafíos en la preparación de catalizadores inmovilizados en matrices poliméricas es conseguir un material de partida que posea características texturales, que favorezcan la buena dispersión de la fase activa y alta actividad catalítica [77, 92]. Algunas de las estrategias reportadas para conseguir resinas poliméricas de elevada superficie específica son, los procesos de polimerización por microemulsión y polimerización en suspensión, utilizando contenidos elevados de entrecruzador [93, 94], en comparación a las resinas comerciales que contienen generalmente 1% en masa de entrecruzador, favoreciendo la obtención de superficies específicas sobre  $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y diámetros de poro entre 5 y 15 nm, siendo clasificado como un material mesoporoso [53], lo que es considerado un rango adecuado para su uso como soporte catalítico [95].

La polimerización en suspensión se ha reportado como una atractiva síntesis de materiales porosos o no porosos, pudiendo modular la porosidad según la afinidad del(los) monómero(s) con la fase dispersante (orgánica) y la fase continua (acuosa) [92, 94, 96]. Por otro lado, se ha reportado que la gran afinidad del DVB y St con el tolueno, cuando este actúa como fase dispersante, genera resinas con elevada superficie

específica y forma esférica bien definida [97], por lo que su uso es adecuado para la obtención de un material polimérico aplicable como soporte catalítico.

### 1.5 Propuesta de Investigación.

De acuerdo a los antecedentes entregados, en este trabajo de tesis se propuso la inmovilización de compuesto de coordinación tipo Pd-SALOPHEN, sobre una matriz polimérica con elevada superficie específica, debido a su estabilidad y probado desempeño como catalizador homogéneo, además de presentar las condiciones estructurales óptimas para mantener la geometría molecular luego de ser inmovilizado. Además, se consideró la ruta de inmovilización por polimerización de metal-monómero, mediante el método de polimerización radicalaria en suspensión del metal-monómero, junto a un un co-monómero espaciador y un alto contenido de DVB como entrecruzador. Para ello se sintetizó el metal-monómero Pd-N,N'-bis(3-alilsalicilden)-o-fenilendiamina (PdAS) y cuya estructura se muestra en la Figura 7a, y se estudiará el efecto de la naturaleza del co-monómero espaciador.

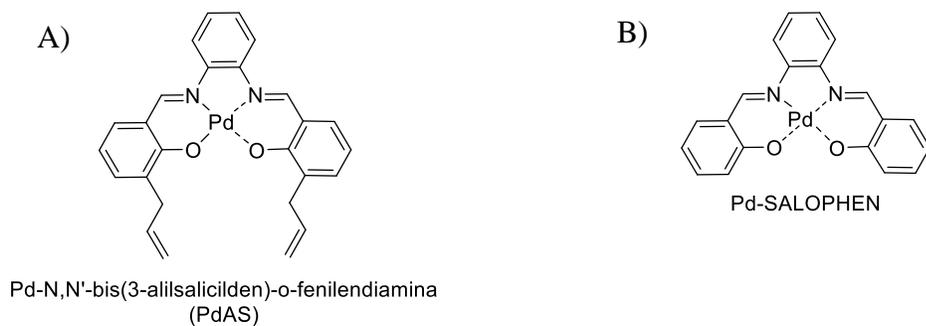


Figura 7. a) Estructura del metal-monómero PdAS. b) Estructura del Pd-SALOPHEN.

Fuente: *Elaboración Propia.*

Se utilizó estireno (St) y metil Acrilato (MA), como co-monómeros espaciadores, el primero debido a la similitud con las resinas comerciales, mientras que MA, posee menor impedimento espacial y características probadas para obtener materiales de elevada superficie[98]. Además, se estudió el efecto del contenido de PdAS, entre 1 y 15% en masa, manteniendo el porcentaje en masa de DVB y AIBN constante en 60 y 1% respectivamente y utilizando tolueno como fase dispersante.

Los sistemas sintetizados se dividen en dos series, denominadas PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA, donde PdAS señala al compuesto de coordinación y “x” representa el contenido nominal de PdAS. Los sistemas se caracterizaron y evaluaron como catalizadores en reacciones de acoplamiento de Heck de iodobenceno (IB) y metil acrilato (MA), comparando su desempeño catalítico con los catalizadores homogéneos Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y Pd-SALOPHEN (Figura 7b). Finalmente se estudió la estabilidad catalítica del catalizador con mayor proyección, por medio de ciclos consecutivos y caracterización post reacción y además se evaluó el catalizador en la reacción de Heck para la obtención de los compuestos de interés cosmetológico-farmacéutico octinoxato y cinoxato, a través de la reacción de acoplamiento de C-C de Heck.

## 2. HIPÓTESIS.

- a) La síntesis y polimerización en suspensión del metal-monómero Pd-N,N'-bis(3-alilsalicilden)-o-fenilendiamina (PdAS) permitirá obtener resinas poliméricas de elevada superficie específica.
- b) Las resinas poliméricas de elevada superficie específica, presentarán un compuesto de coordinación Pd-SALOPHEN en la superficie de las resinas poliméricas.
- c) La presencia del compuesto de coordinación tipo Pd-SALOPHEN en la superficie de las resinas poliméricas permitirá su aplicación como catalizadores estables y reutilizables en la reacción de acoplamiento de Heck.



### 3. OBJETIVOS.

#### 3.1 Objetivo General.

Sintetizar compuestos de coordinación tipo Pd-SALOPHEN inmovilizados sobre resinas poliméricas de elevada superficie específica para ser utilizados como catalizadores en la reacción de acoplamiento de Heck y posterior reutilización en ciclos consecutivos de operación.

#### 3.2 Objetivos Específicos.

- a) Sintetizar el metal monómero Pd-N,N'-bis(3-alilsalicilden)-o-fenilendiamina (PdAS).
- b) Sintetizar resinas poliméricas por método de polimerización en suspensión radicalaria.
- c) Estudiar el efecto de la concentración de PdAS en las propiedades texturales de las resinas poliméricas.
- d) Estudiar el efecto del co-monómero espaciador sobre las propiedades texturales de las resinas poliméricas.
- e) Evaluar la actividad catalítica de los compuestos de coordinación tipo Pd-SALOPHEN inmovilizados sobre las resinas poliméricas en la reacción de acoplamiento de Heck.

f) Caracterizar los sistemas preparados en sus etapas intermedias y finales por medio de RMN, DRS-UV-vis, FT-IR, TGA, Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, ICP-OES, SEM, TEM y XPS.

g) Evaluar la estabilidad de los sistemas en ciclos catalíticos por medio de caracterización post-reacción.



## 4. METODOLOGÍA.

### 4.1 Síntesis de precursores y catalizadores

#### 4.1.1 Solventes, reactivos y materiales.

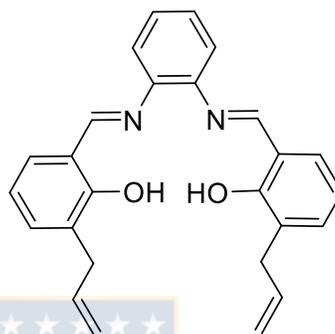
Los solventes acetona (99.5%, Merck), metanol (MeOH, Merck<sup>®</sup>), etanol absoluto (EtOH, Merck<sup>®</sup>) y n-hexano (Merck<sup>®</sup>) fueron utilizados como solventes sin purificación previa. Por otra parte, tolueno (99.9%, Merck<sup>®</sup>) fue previamente secado sobre sodio y destilado previo a su uso, mientras que diclorometano (DCM, 99% Merck<sup>®</sup>) fue previamente secado con CaH<sub>2</sub>.

Los reactivos cloruro de sodio (NaCl, Merck<sup>®</sup>), hidroxietilcelulosa (HEC, 99%, ~90,000 WM, Sigma<sup>®</sup>), 3-álilsalicilaldehído (97%, Sigma<sup>®</sup>), 1,2-fenilendiamina (99.5%, Sigma<sup>®</sup>), acetato de paladio (Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Merck<sup>®</sup>), divinilbenceno (DVB, grado técnico 80%, Aldrich<sup>®</sup>), fueron utilizados sin previa purificación, mientras que estireno (St, ≥99% Aldrich<sup>®</sup>) y metil acrilato (MA, 99% Aldrich<sup>®</sup>) fueron destilados a presión normal en presencia de *p*-tert-butilcatecol como inhibidor de polimerización. El agente iniciador radicalario 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN, Aldrich<sup>®</sup>) fue purificado por recristalización desde metanol previo a su utilización.

El material de vidrio fue exhaustivamente lavado y secado en una estufa de convección forzada a 50 °C por una noche previo a su uso.

#### 4.1.2 Síntesis de ligando y metal- monómero

Se propuso un compuesto de coordinación del tipo Pd-SALOPHEN, como base para los materiales poliméricos objeto de esta investigación. Para ello, se inició por la síntesis del ligando 6,6'-((1E,1'E)-(1,2-fenilenbis(azaniliden))bis(metaniliden))bis(2-alilfenol), denominado como AS, representado en la Figura 8.



6,6'-((1E,1'E)-(1,2-fenilenbis(azaniliden))bis(metaniliden))bis(2-alilfenol)  
(AS)

Figura 8. Estructura molecular Ligando AS. Fuente: *Elaboración Propia*.

La síntesis se basa en una reacción de condensación entre un equivalente de una diamina aromática con dos equivalentes de salicilaldehído o derivados de este, formando los grupos azometinos. El procedimiento experimental se basa en lo reportado por He y col. [99], y consiste en:

- i) Un balón de fondo redondo (250 mL) provisto de 2 cuellos y se instaló dentro de un baño de glicerina, sobre placa calefactora dotada con sensor controlador de temperatura. Se agregó 5.726 mL de 3-alilsalicaldehído (40.0 mmol; 5.9032 g) y 100 mL de EtOH (disolución A), homogenizando, bajo burbujeo de nitrógeno, durante 20 min por medio de agitación magnética (200 rpm) a temperatura ambiente.

ii) En un vaso de precipitado (200 mL) se preparó una segunda disolución (disolución B), formada por 2.1630 g de 1,2-fenilendiamina (20.0 mmol) y 50.0 mL de EtOH, homogenizando por medio de agitación magnética (200 rpm) a temperatura ambiente y posteriormente se trasvasió a un embudo de goteo con sistema de igualación de presión.

iii) Se instaló el embudo de goteo sobre el balón de fondo redondo y la disolución B se goteó durante 15 min hacía la disolución A, bajo agitación constante y flujo de nitrógeno.

iv) Se aumentó la temperatura del baño de glicerina, llevando la mezcla de reacción hasta reflujo del EtOH, durante 2 h bajo agitación magnética. Finalizada la reacción, la mezcla se llevó a temperatura ambiente y posteriormente se enfrió hasta 0 °C por 12 h para obtener un precipitado a la forma de gel de color naranja.

v) El precipitado se separó y traspasó a un vaso de precipitado (200 mL) y se disolvió en 25 mL de EtOH para su recristalización, obteniendo un sólido naranja de cristales bien definidos, que finalmente se secó en estufa de vacío a 35 °C por una noche, obteniendo el ligando AS con un rendimiento de 81%.

Una vez obtenido el ligando AS, se procedió a sintetizar el compuesto de coordinación Pd-N,N'-bis(3-alilsalicilden)-o-fenilendiamina, denominado PdAS, adaptando el procedimiento reportado por Che Soh y col. [37], que consiste en:

i) Tomar balón de fondo redondo (250 mL) provisto de 2 cuellos, que se instaló dentro de un baño de glicerina, sobre placa calefactora dotada con sensor controlador de temperatura. Se agregó 5.5424 g de ligando AS (15.0 mmol), junto a 100 mL de DCM

(disolución C), homogenizando bajo burbujeo de nitrógeno durante 10 min por medio de agitación magnética (200 rpm) a temperatura ambiente sobre un baño de glicerina.

ii) Se determinó la masa de 15.5 mmol (3.4798 g) de  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  y se agregó directamente a la disolución C, llevando la mezcla de reacción hasta reflujo de DCM, la que se mantuvo por 12 h hasta que apareció un precipitado de color café, el que se separó por filtración simple y se lavó con MeOH (3 x 5 mL) y DCM (1x 5 mL).

iii) El metal-monómero PdAS fue recristalizado utilizando una mezcla 1:3 v/v de DCM/n-hexano respectivamente y luego secado a vacío por 12 h a 30 °C, obteniendo un rendimiento de 76%.

En la Figura 9, se esquematiza la ruta de síntesis completa, para la obtención del metal-monómero PdAS.

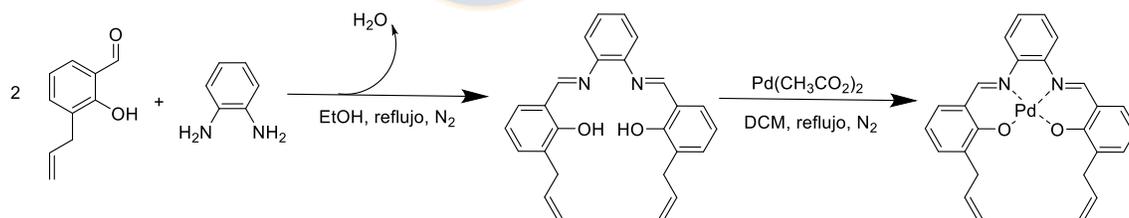


Figura 9. Esquema de síntesis del metal-monómero PdAS. Fuente: *Elaboración Propia*.

#### 4.1.3 Síntesis de polímeros con elevada superficie específica.

Los materiales poliméricos se sintetizaron por el método de polimerización radicalaria en suspensión, en presencia de tolueno como fase dispersante y porógeno [100], el que permitió la obtención de polímeros insolubles, con características texturales favorables para uso catalítico. Los polímeros se sintetizaron utilizando DVB como agente entrecruzador, PdAS como especie inmovilizada, AIBN como agente iniciador radicalario y St o MA como co-monómero espaciador. Debido a esto, en función del co-monómero espaciador se consiguieron dos series de polímeros, denominados PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA. En ambas series se mantuvo constante el porcentaje en masa de DVB (60%) y AIBN (1%), incrementando el porcentaje en masa de PdAS gradualmente mientras disminuye la del co-monómero espaciador, según los valores de  $x= 1, 2, 5, 10, 15\%$  en masa de PdAS. El procedimiento experimental consistió en:

i) Poner un vaso de precipitado (50 mL), junto a una barra magnética agitadora, sobre una placa agitadora. Luego se agregó con pipeta el volumen necesario de DVB y co-monómero espaciador al vaso de precipitado. Se determinó la masa de PdAS y AIBN y se agregaron directamente al vaso de precipitado, homogenizando mediante agitación magnética. Se midió el volumen necesario de tolueno, para obtener una relación 1:3 v/v de monómeros:tolueno y se agregó al vaso de precipitado, homogenizando toda la mezcla durante 10 min a temperatura ambiente.

ii) Se instaló un reactor de polimerización de 3 cuellos sobre un manto calefactor con controlador de temperatura. En un cuello lateral se instaló un sistema de flujo de nitrógeno y en el cuello principal se instaló el sistema de agitación mecánica.

iii) Se agregó al reactor el volumen necesario de disolución acuosa (20% NaCl y 0.2% HEC, en masa), para obtener una relación 1:3, fase orgánica: disolución acuosa. Se ajustó la agitación mecánica a 400 rpm y se agregó la mezcla con la fase orgánica mediante pipeta pasteur a temperatura ambiente. Además, se ajustó el flujo de nitrógeno a  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , mediante controlador de flujo y finalmente instaló el sensor de temperatura, que ajustó, por medio de controlador de temperatura a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

iv) Se mantuvo la polimerización a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 14 h y luego se aumentó hasta  $88 \text{ }^\circ\text{C}$  por otras 4 h, obteniendo un material insoluble con forma de perlas bien definidas.

v) El material obtenido se separó por filtración simple y se traspasó a un cono de extracción y luego se lavó de forma continua durante 48 h con agua y posteriormente 24 h con DCM en sistema de extracción Soxhlet. Los co-polímeros, se secaron durante una noche a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  en estufa de vacío y luego se envasaron, obteniendo rendimientos entre 65-70%.

En la Tabla 1, se muestra la composición nominal de los materiales poliméricos propuestos en esta tesis, donde además se agregaron los materiales control de cada serie. Para una mejor visualización se muestra también el contenido experimental (masa y % masa) utilizado para cada polímero sintetizado.

Tabla 1. a) Composición Serie PdAS(x)-MA.

<b>X</b>	<b>Masa y/o volumen experimental (nominal)</b>				<b>% masa</b>			
	DVB mL	MA mL	PdAS g	AIBN g	DVB	MA	PdAS	AIBN
<b>0*</b>	3.282 (3.282)	2.040 (2.040)	0.0000 (0.0000)	0.0487 (0.0500)	60	39	0	1
<b>1</b>	3.282 (3.282)	1.987 (1.987)	0.0522 (0.0500)	0.0533 (0.0500)	60	38	1	1
<b>2</b>	3.282 (3.282)	1.935 (1.935)	0.1007 (0.1000)	0.0512 (0.0500)	60	37	2	1
<b>5</b>	3.282 (3.282)	1.778 (1.778)	0.2506 (0.2500)	0.0519 (0.0500)	60	34	5	1
<b>10</b>	3.282 (3.282)	1.517 (1.517)	0.5011 (0.5000)	0.0522 (0.0500)	60	29	10	1
<b>15</b>	3.282 (3.282)	1.255 (1.255)	0.7497 (0.7500)	0.0521 (0.0500)	60	24	15	1

(\*) polímero control serie PdAS(x)-MA. *Fuente: Elaboración propia.*

Tabla 1. b) Composición serie PdAS(x)-St.

<b>X</b>	<b>Masa y/o volumen experimental (nominal)</b>				<b>% masa</b>			
	DVB mL	St mL	PdAS g	AIBN g	DVB	MA	PdAS	AIBN
<b>0**</b>	3.282 (3.282)	2.152 (2.152)	0.0000 (0.0000)	0.0514 (0.0500)	60	39	0	1
<b>1</b>	3.282 (3.282)	2.097 (2.097)	0.0518 (0.0500)	0.0497 (0.0500)	60	38	1	1
<b>2</b>	3.282 (3.282)	2.042 (2.042)	0.1023 (0.1000)	0.0516 (0.0500)	60	37	2	1
<b>5</b>	3.282 (3.282)	1.876 (1.876)	0.2512 (0.2500)	0.0513 (0.0500)	60	34	5	1
<b>10</b>	3.282 (3.282)	1.600 (1.600)	0.5026 (0.5000)	0.0519 (0.0500)	60	29	10	1
<b>15</b>	3.282 (3.282)	1.324 (1.324)	0.7502 (0.7500)	0.0504 (0.0500)	60	24	15	1
(**) polímero control serie PdAS(x)-St. <i>Fuente: Elaboración propia.</i>								

## 4.2 Técnicas de caracterización.

### 4.2.1 Isotermas de Adsorción-Desorción de $N_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

La caracterización textural de los materiales fue realizada por isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta técnica entrega características de la porosidad en los sólidos sintetizados, y su capacidad de adsorber gases, debido a fuerzas de Van de Waals entre la superficie y las moléculas de gas utilizado como adsorbato. El  $N_2$  es un adsorbato adecuado para esta técnica, debido a que sus características moleculares cumplen los requerimientos para formar una capa homogénea, ocupando una sección transversal similar por molécula adsorbida sobre la superficie del sólido. Además, permite abarcar un extenso rango de porosidad, sin interactuar químicamente con los materiales sintetizados.

En la actualidad la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) ha establecido una actualización de la clasificación para isotermas de adsorción-desorción [53], realizadas por Brunauer, Deming, Deming y Teller (B.D.D.T), las que se pueden relacionar con las características del tipo y geometría de poro presente en un material. Por otra parte el desarrollo matemático realizado por Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T) [101], permite evaluar la superficie específica B.E.T ( $S_{B.E.T}$ ), utilizando la datos correspondientes al rango de presiones relativas ( $P/P^\circ$ )  $0.005 \leq P/P^\circ \leq 0.350$ , aceptado como rango confiable. La ecuación B.E.T (Ecuación 1) se basa en el modelo cinético de adsorción de Langmuir, considerando que la adsorción es un proceso de equilibrio dinámico entre las moléculas adsorbidas en la superficie libre y las moléculas desorbidas desde la superficie ocupada, donde P y  $P^\circ$  representan la presión experimental y la

presión de saturación a la temperatura experimental del adsorbato,  $V_{ads}$  y  $V_{mon}$  como cantidad adsorbida de gas en el equilibrio y capacidad específica de monocapa, mientras que el parámetro  $C$  se relaciona exponencialmente con la energía de interacción adsorbato-adsorbente.

$$\frac{(P)}{V_{ads} \cdot (P^\circ - P)} = \frac{1}{V_{mon} \cdot C} + \frac{C - 1}{V_{mon} \cdot C} \cdot (P/P^\circ) \quad (Ec. 1)$$

Despejando  $V_{mon}$ , desde los datos de intercepto y pendiente de la ecuación 1 del tipo lineal, se puede calcular  $S_{BET}$ , según la ecuación 2

$$S_{BET} = \frac{V_{mon} \cdot N_0 \cdot \sigma_m \cdot 10^{-18}}{V_{STP}} \quad (Ec. 2)$$

Donde  $N_0$ , representa el número de Avogadro;  $V_{STP}$  el volumen molar en condiciones estándar y  $\sigma_m$  la sección transversal de una molécula de adsorbato.

Aunque la ecuación B.E.T considera varias suposiciones teóricas frágiles, especialmente en la aplicación a materiales microporosos, es ampliamente aceptada por la comunidad científica como un método fiable para la evaluación de superficie específica en materiales no porosos, macroporosos y mesoporosos, bajo condiciones cuidadosamente controladas.

Por otra parte, el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), permite calcular la distribución de tamaños de poro en el rango de los mesoporos (2-50 nm,

según la clasificación IUPAC), a partir de la isoterma experimental, basándose en la ecuación de Kelvin para poros cilíndricos (Ecuación 3)

$$\ln \left( \frac{P}{P^{\circ}} \right) = \frac{2\gamma V_m}{RT} \quad (\text{Ec. 3})$$

El procedimiento para realizar las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> consistió en desgasificar la muestra durante 3 h a 120 °C mediante arrastre con N<sub>2</sub>. Luego se llevó la muestra al equipo *Micromeritics Instrument Corporation*, modelo Tristar II 3020, realizando vacío total a la muestra, luego se introdujo N<sub>2</sub> de forma controlada a -196 °C (temperatura de licuefacción del gas). El equipo registró la variación de presión, una medida indirecta del volumen de gas adsorbido entre un intervalo de P/P° entre 0.005 y 0.995, considerando una presión de saturación de N<sub>2</sub> de 760 mmHg.



#### 4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La caracterización morfológica de los materiales, para conocer la forma y tamaño del material polimérico sintetizado, se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido (del inglés, *Scanning Electron Microscopy, SEM*) [102]. La técnica se basa en usar un haz de electrones, en condiciones de alto vacío, enviado desde el microscopio hacia la muestra, barriendo su superficie. La interacción entre los electrones y la muestra puede ser elástica o inelástica, generando retrodispersión de electrones y/o electrones secundarios [102] que el software recibe y transforma en una imagen en un rango de escala nano o micrométrica.

Todos los materiales poliméricos sintetizados fueron analizados, en el microscopio Jeol modelo JSM-6380LV, del Centro de Espectroscopia y Microscopía Electrónica (CESMI) de la Universidad de Concepción, y en un microscopio TESCAN modelo Vega 3 LMU, ubicado en el Departamento de Ciencias Químicas de la Universidad Andrés Bello. El procedimiento consistió en montar la muestra en un portamuestras metálico, para luego ser recubierta por una delgada película de oro (bajo ambiente de argón) o carbón, generando una superficie conductora al haz de electrones, para luego ser llevadas al microscopio.

El diámetro de partícula, en los materiales de morfología regular, se determinó por conteo de 600 partículas bien definidas por medio del software *Image J 1.48v*, para luego obtener el diámetro promedio por medio de la distribución de diámetros y un ajuste del tipo Gaussiano.



#### *4.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)*

La caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (en inglés, *Transmission Electron Microscopy, TEM*), fue utilizada para detectar especies de Paladio metálico en la superficie de los materiales poliméricos, especialmente en la caracterización post-reacción. La generación de imágenes se produce a través de choque o “disparo” de un haz ininterrumpido de electrones de alta energía (hasta ~120 kV), en condiciones de alto vacío, enviados desde un filamento de tungsteno, el cual incide en la muestra generando una imagen aumentada de la sombra en una pantalla fluorescente con alta definición.

Los análisis se llevaron a cabo en el equipo Jeol, modelo JEM-1200 EXII, perteneciente al CESMI, de la Universidad de Concepción. Previo al análisis, las muestras se trituraron y depositaron en tubo Eppendorf, luego se agregó 1mL de una mezcla EtOH:H<sub>2</sub>O (1:1 v/v) y se dispersó dentro de un equipo de ultrasonido por 20 min, finalmente se midieron 10 uL de la mezcla y se depositaron sobre una grilla de cobre, eliminando el exceso de disolución y secando antes de llevarla al microscopio.

#### 4.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).

Para conocer la estabilidad térmica de los materiales poliméricos sintetizados se realizó Análisis Termogravimétrico (en inglés, *Thermal Gravimetric Analysis, TGA*). El TGA se basa en la pérdida de masa que sufre una muestra frente a la evolución de temperatura en un rango deseado y de forma controlada. A cada pérdida de masa se le puede asociar una transformación, descomposición o volatilización de uno o más componentes de la muestra, por ejemplo, la pérdida de componentes fisisorbidos se presenta a temperaturas más bajas que los componentes unidos químicamente. También se puede detectar cambios en la masa de muestra por variación de la estructura de la muestra, y ser asociado el proceso a una temperatura definida.

Los análisis se llevaron a cabo en una termobalanza marca NETZSCH TG, modelo 209F1 Iris. El procedimiento experimental consistió en colocar ~3.0 mg de muestra sobre un crisol de alumina, que luego se ingresó a la termobalanza. Se configuró una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000 °C, a una velocidad de 10°min<sup>-1</sup> y un flujo de N<sub>2</sub> de 8.0 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.5 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear en estado líquido y sólido.

Para conocer la estructura molecular de los precursores y de los materiales poliméricos sintetizados, se realizó análisis por resonancia magnética nuclear en un espectrómetro Bruker modelo ASCEND de 400 MHz. La caracterización de AS y PdAS se realizó por experimentos de RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  desacoplado de protones y HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation), para ello se utilizó tubos de marca Wilmad® de 5 mm de diámetro y 175 mm de largo,  $\text{CDCl}_3$  como solvente deuterado ( $\text{CDCl}_3$ , 99.8%, Merck®), utilizando y una sonda PABBI 1H/D-BB Z-GRD multinúcleos inversa. La caracterización de los polímeros se realizó por RMN CP-MAS (*CP-MAS*, *Cross Polarization-Magic Angle Spinning*), utilizando una sonda MAS BB/1HK3166/0185 multinúcleos.



#### 4.2.6 Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR).

La Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (en inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, *FT-IR*) se utilizó como técnica de análisis para detectar grupos funcionales característicos tanto en los precursores, como en los polímeros de elevada superficie. La técnica se basa en las transiciones vibracionales que genera la absorción de radiación electromagnética del rango infrarrojo sobre distintos tipos de enlace y es considerada una técnica básica en la determinación de estructuras moleculares en sólidos, líquidos y gases [103].

Se determinó la masa del material polimérico y bromuro de potasio (agente dispersante) los que fueron mezclados y luego prensados consiguiendo una pastilla con la transparencia necesaria. Las pastillas se llevaron a un espectrómetro ThermoFisher Scientific, modelo Nicolet FTIR Magna IR 550 y se analizaron en condiciones atmosféricas, con una acumulación de 32 barridos y  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolución, informando en modo de transmitancia.

#### *4.2.7 Espectroscopia UV-vis de líquidos y Reflectancia Difusa UV- Vis (DRS UV-Vis)*

La caracterización por espectroscopia en el rango UV-vis, se basa en transiciones electrónicas entre orbitales moleculares que se producen por la irradiación con una fuente emisora en el rango UV-vis, según el principio de Franck-Condon [104].

La caracterización del ligando AS y metal monómero PdAS se realizó por espectroscopia UV- Vis en fase líquida, disolviendo el sólido en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y midiéndolo en el equipo Spectroquant-Merck modelo Pharo 300. La caracterización de los materiales PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA sintetizados, se realizó por Reflectancia Difusa UV-Vis en un equipo Thermo Scientific Bio UV-Vis Spectrophotometer modelo Evolution 260, sin previo tratamiento y utilizando un portamuestras para sólidos, con un barrido entre 290 y 900 nm.

#### 4.2.8 Espectrometría de emisión Óptica inducida por Plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Esta técnica fue utilizada para la cuantificación del contenido de Pd en los materiales sintetizados. La técnica se basa en la excitación electrónica de los niveles superiores de los elementos por medio de una fuente de plasma, el regreso al estado de energía basal de estos electrones emite una longitud de onda característica para cada elemento. La intensidad de esta emisión se relaciona directamente con el número de átomos del elemento en la muestra, que es cuantificada por el espectrofotómetro de emisión óptico y comparada con una curva de calibración para cada elemento analizado.

La metodología para el análisis cuantitativo consideró la determinación de masa de la muestra y su traspaso a un reactor de teflón. La muestra se trató por digestión con 10 mL de una mezcla ácida de  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  (8:2), en microondas marca Milestone Srl, modelo Ethos Easy, con una rampa de 10 °C/min hasta 150 °C. La mezcla con la muestra disuelta se trasladó a un matraz volumétrico de 50 mL y se completó hasta el aforo con  $\text{H}_2\text{O}$  de grado mili-Q. Finalmente, se midieron las muestras en el equipo ICP-OES Spectro, modelo Spectro Arcos, perteneciente al *Servei de Recurcs Científics i Tècnics* de la *Universitat Rovira i Virgili*, realizando la cuantificación por comparación con curva de calibrado de patrón de Pd.

#### 4.2.9 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se realizó caracterización química superficial por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (en inglés, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS). La técnica de XPS es ampliamente utilizada en catálisis heterogénea y química superficial [105], debido a la gran versatilidad y sensibilidad, ya que es capaz de analizar un espesor de 10 nm desde la superficie de la muestra. La técnica se basa en el efecto fotoeléctrico que sufren los electrones al ser excitados mediante radiación monocromática, midiendo la energía cinética y el número de electrones que se producen por dicha irradiación [106]. La energía necesaria para producirlo, se denomina energía de ligadura y varía tanto si se excitan electrones en diferentes orbitales moleculares (por ejemplo, orbitales más internos), así como también en el caso de que el ambiente químico perturbe la energía basal de los orbitales. La técnica permite obtener una estimación de la relación y composición superficial de la muestra, además de entregar información sobre el entorno molecular a través de la identificación de estados de oxidación, orbitales moleculares y enlaces químicos presentes.

El metal-monómero PdAS, junto a los materiales PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA fueron analizados, acumulando mediciones durante 9 h, en un espectrofotómetro marca STAIB Instruments modelo RQ-300, utilizando Al K $\alpha$  ( $h\nu=11486.6$  eV) operado a 75 W como fuente de radiación monocromática y un analizador hemisférico de electrones DESA 150 detector/2700 V, perteneciente a la Unidad de Equipamiento Científico (MAINI) de la Universidad Católica del Norte.

#### 4.2.10 Difracción de Rayos X de Polvo (DRX)

La difracción de rayos X de polvo (DRX), fue utilizada como técnica complementaria para detectar fases cristalinas de Pd metálico y/o Pd óxido en los materiales, especialmente en la caracterización post-reacción. El fundamento de la técnica se basa en que la interacción producida por un haz monocromático sobre un cristal genera interferencias constructivas y un rayo difractado que cumple con la ley de Bragg [107] (Ecuación 4), generando un patrón de difracción particular, por lo que se considera una importante técnica en la caracterización de sólidos cristalinos.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ec. 4})$$

La metodología consideró la trituration de la muestra, la que luego se depositó en un portamuestra y se compactó, para ser analizada por barrido de radiación entre  $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$ , a una velocidad de  $2^\circ \text{min}^{-1}$ , en el equipo Rigaku 3700 E, ubicado en el departamento de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción. Se utilizó la línea  $K_{\alpha 1}$  del anticátodo de cobre ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$   $\text{CuK}_{\alpha}$ ) como fuente irradiante, además de un filtro de níquel para evitar la línea  $K_{\beta}$  de la fuente emisora. La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de los picos de difracción obtenidos con base de datos PDF, *Powder Diffraction File*.

#### 4.2.11 Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS)

La espectrofotometría de absorción atómica (en inglés, *Atomic Absorption Spectrophotometry, AAS*), se utilizó para la cuantificación de Pd lixiviado desde las disoluciones post-reacción. La técnica se basa en disociar la muestra líquida hasta el estado atómico, por medio de una pulverización (atomizador) de la muestra y posterior calentamiento hasta 2000 °C. La concentración se determina por la energía absorbida por el analito en estado basal, al ser irradiado por una fuente de excitación con la longitud de onda apropiada, correspondiente a la diferencia de dos niveles energéticos y comparando posteriormente con una curva de calibración, permitiendo detectar concentraciones del orden de los  $\mu\text{g/L}$ .

Para el análisis, 4 mL de muestra se trató con  $\text{Et}_2\text{O}$  para extraer los compuestos orgánicos, luego se agregó 4 mL de disolución acuosa  $2 \text{ molL}^{-1}$  de HCl y luego se traspasó a un matraz aforado de 10.0 mL y se completó hasta el aforo con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, para luego ser analizada en un equipo Thermo Fisher Scientific modelo iCE 3000 Series, perteneciente al Servicio de Asistencia Técnica (SAT), de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción.

#### 4.2.12 Análisis Elemental Orgánico (AEO)

El Análisis Elemental Orgánico, se realizó para cuantificar Carbono (C), Hidrogeno (H) y Nitrógeno (N) en el Ligando AS y el metal-monómero PdAS. El procedimiento consistió en pesar la muestra sobre una cápsula de Sn en balanza marca Sartorius,

modelo M2P. Luego se analizó la composición de C, H y N, en la muestra, utilizando un analizador elemental marca Perkin Elmer, modelo EA2400, ubicados en el *Serveis Tècnics de Recerca*, de la *Universitat de Girona*.

#### 4.2.13 Espectrometría de Masas (ESI-Q-TOF-MS)

Se realizó el análisis de espectrometría de masas, para la confirmación de la fórmula molecular del Ligando AS y el metal-monómero PdAS, utilizando la técnica ESI-Q-TOF-MS [108], (del inglés, *Electrospray-ionisation quadrupole time-of-flight mass spectrometry*), que se basa en la dispersión de la muestra en un solvente volátil. Esta disolución, es forzada a través de un pequeño capilar calentado en un campo eléctrico para producir una neblina muy fina de gotitas cargadas (*Electrospray-ionisation*). Inicialmente, los iones se mantienen estables por un campo eléctrico generado por un cuadrupolo, que luego acelera la muestra hasta una misma energía cinética (*quadrupole*), midiendo el tiempo necesario para que cada ion alcance un detector a una distancia conocida y que depende de la relación masa-carga del ión (*time-of-flight*).

Para el análisis la muestra se disolvió en acetonitrilo, y se midió en un espectrómetro de masas marca Waters, modelo QTOF Micro-MS, perteneciente al Instituto de Química de Recursos Naturales, de la Universidad de Talca. El equipo se utilizó, en modo de tubo inteligente con voltaje capilar establecido a 3,5 kV, cono de voltaje a 30 V y temperatura de desolvatación a 120 ° C.

### 4.3 Evaluación Catalítica.

#### 4.3.1 Reactivos y patrones.

Los reactivos iodo benceno (IB, 99% Merck<sup>®</sup>), N,N-dimetilformamida (DMF, Merck<sup>®</sup>), dietiléter (Et<sub>2</sub>O, Merck<sup>®</sup>), 4-metoxi-1-iodobenceno (Metoxi-IB, Sigma<sup>®</sup>), 2-etilhexil acrilato (2-EHA, Merck<sup>®</sup>) y dodecano (99%, Merck<sup>®</sup>) fueron utilizados sin previa purificación, mientras que trietilamina (TEA, ≥99% Sigma<sup>®</sup>) purificado por destilación a presión reducida en presencia de CaH<sub>2</sub> y MA fue destilado a presión normal en presencia de *p*-tert-butilcatecol como inhibidor de polimerización. Además, el ácido acrílico (99%, Merck<sup>®</sup>), 2-etoxietanol (99%, Merck<sup>®</sup>) y cloruro de tionilo (≥99%, Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) fueron utilizados para sintetizar el 2-etoxietil acrilato (2-EEtA).

Para una mayor precisión cromatográfica, se realizó comparación con patrones comerciales (E)-metil cinamato (MCin, 99.5%, Sigma<sup>®</sup>), (E)-2-etilhexil-4-metoxicinamato (octinoxato, 98%, Sigma<sup>®</sup>) y (E)-2-etoxietil-4-metoxicinamato (cinoxato, 98%, Sigma<sup>®</sup>).

#### 4.3.2 Evaluación Catalítica.

En una primera etapa ambas series, PdAS(x)-MA y PdAS(x)-St, fueron utilizados como catalizadores heterogéneos en la reacción de acoplamiento cruzado Mizoroki-Heck entre IB y MA, usando TEA como base y DMF como solvente, según detalla en la Figura 10, comparándolos con los catalizadores homogéneos Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y Pd-SALOPHEN.

Posteriormente el material con desempeño catalítico promisorio, fue evaluado en la reacción de Heck la obtención de las moléculas cinoxato y octinoxato.

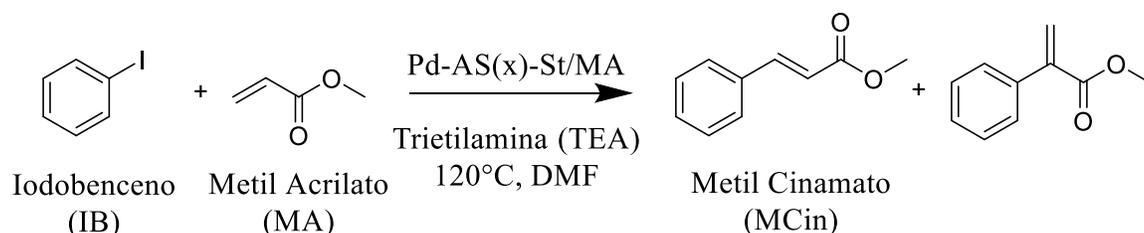


Figura 10. Esquema de acoplamiento de Heck entre IB y MA. *Fuente: Elaboración Propia.*

Todas las reacciones se llevaron a cabo en un reactor semi Batch tipo Parr, de acero inoxidable, con horno calefactor y adaptado con una pre-cámara para la inyección de reactivos. El reactor fue montado sobre una placa con control de agitación magnética y se conectó a un controlador de temperatura, tal como se muestra en la Figura 11, mientras que en el interior se recubrió con un vaso de vidrio removible. El procedimiento experimental consistió en agregar el catalizador junto con a la cantidad necesaria de DMF, IB y dodecano como estándar interno, homogenizando con agitación magnética a 770 rpm y 1.5 bar de Ar. Luego el reactor se sometió a un proceso de calentamiento hasta 120 °C. MA y TEA fueron cargados en la pre-cámara, y luego por diferencia de presión y arrastrados con 5 bar de Argón, fueron agregados al interior del reactor.

Las reacciones se llevaron a cabo utilizando una relación molar IB: Sitio activo= 2000 y IB: MA: TEA= 1: 1.25: 2, completando con DMF hasta obtener un volumen total de reacción de 50 mL, y se tomaron muestras a distintos tiempos, iniciando con el tiempo

$t=0$  min, las que fueron recibidas en 1000  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y extraída con 1000  $\mu\text{L}$  de  $\text{Et}_2\text{O}$ , para luego ser lavada con 1000  $\mu\text{L}$  de salmuera.



Figura 11. Reactor Semi Batch tipo Parr, con pre-cámara de inyección de reactantes y controlador de temperatura digital. *Fuente: Elaboración Propia.*

La fase orgánica fue inyectada en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo Clarus 680 equipado con inyector automático, una columna capilar modelo Elite-MS5 y un detector de ionización de llama (FID, del inglés Flame Ionization Detector), según el método cromatográfico resumido en la Tabla 2. Los tiempos de retención de reactivos y productos se establecieron por comparación con patrones, y se resumen en la Tabla 3.

La evaluación de actividad catalítica, se realizó considerando la conversión del reactivo limitante IB (o iodo areno utilizado) en el tiempo, según la ecuación 5, donde la concentración de IB se calculó comparando el área del pico asociado al IB al inicio de la reacción, con el área del pico asociada al estándar interno dodecano de concentración conocida y luego el área del pico asociado al IB a distintos tiempos de reacción.

$$\text{Conversión IB(\%)} = \frac{[IB]_0 - [IB]_t}{[IB]_0} * 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

Tabla 2. Condiciones método cromatográfico utilizado.

<b>Temperatura del Detector</b>	260 °C
<b>Temperatura del inyector</b>	240 °C
<b>Flujo Gas carrier (He)</b>	2 mL min <sup>-1</sup>
<b>Rampa de Calentamiento</b>	50 °C por 2 min 50 °C hasta 120 °C a 20 °C min <sup>-1</sup> 120 °C por 2 min 120 °C hasta 220 °C a 20 °C min <sup>-1</sup> 220 °C hasta 260 °C a 30 °C min <sup>-1</sup> 260 °C por 5 min
<i>Fuente: Elaboración propia.</i>	

Además, se ajustaron curvas exponenciales para el decrecimiento del reactivo limitante IB, en base a las que se calcularon velocidades iniciales, velocidad de reacción a 5 minutos de reacción y números de recambio, conocidos habitualmente como TOF (del inglés *Turn Over Frequency*).

Tabla 3. Tiempo de retención de los productos de reacción.

<b>Reactante- Producto</b>	<b>Tiempo de Retención (min)</b>	<b>Reactante- Producto</b>	<b>Tiempo de Retención (min)</b>
<b>Et<sub>2</sub>O</b>	2.0	2-EHA	8.8
<b>MA</b>	2.3	Metoxi-IB	9.8
<b>TEA</b>	2.7	MCin	10.6
<b>DMF</b>	3.7	Metoxi-MCin	12.3
<b>2-EEtA</b>	5.	2-EHCin	14.3
<b>IB</b>	6.4	octinoxato	15.9
<b>Dodecano</b>	8.4	cinoxato	15.2

*Fuente: Elaboración propia.*

#### 4.3.3 Estudio de Estabilidad Catalítica.

El estudio de estabilidad catalítica se realizó por medio de ciclos catalíticos consecutivos, test de lixiviado, conocido comúnmente como “Test de Sheldon”. Para los estudios de reciclo se realizó la reacción con catalizador fresco y luego se separó el catalizador por filtrado en caliente, mientras la disolución se utilizó para realizar mediciones de Pd por AAS, el catalizador fue reutilizado en condiciones idénticas al sistema fresco.

Por otra parte, para realizar el Test de Sheldon, se inicia la reacción catalítica heterogénea, la que se detuvo cuando la reacción aún no se completaba, luego se separó el catalizador heterogéneo desde la mezcla de reacción por filtrado en caliente, la disolución se cargó nuevamente con los reactivos volátiles y se mantuvo por un tiempo definido en las condiciones de reacción, para la evaluación de actividad catalítica, producto de especies activas lixiviadas desde el catalizador sólido a la disolución.

Además, se realizaron pruebas de amalgamación para los catalizadores homogéneos Pd-SALOPHEN y Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Para ello se utilizaron los catalizadores en condiciones normales y además se agregó un exceso de mercurio líquido (1 gota de mercurio, ~0.05 mL, ~3.3x10<sup>-3</sup> mol Hg a 20 °C, Hg: Pd ≅ 2500), analizando la reacción de forma normal.



## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 5.1 Caracterización ligando AS y metal-monómero PdAS.

Debido a que la finalidad es obtener un compuesto de coordinación inmovilizado con estructura molecular definida, se realizó la caracterización del ligando AS y el metal-monómero PdAS.

#### 5.1.1 RMN ligando AS.

La determinación estructural del ligando AS, se realizó por espectroscopia RMN. En el espectro RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ), que se muestra en la Figura 12, se pueden observar dos singletes a campo bajo, correspondientes a las señales típicas asociadas a los grupos hidroxilo (-OH) y azometino (-HC=N-). En la zona de resonancia de los H aromáticos, se observan señales complejas, atribuibles a la presencia de los tres anillos aromáticos que conforman el ligando. A campo alto se observan las señales con multiplicidad esperada para el grupo alilo presentes en el ligando, además, de señales correspondientes al  $\text{H}_2\text{O}$  de hidratación del disolvente y n-hexano residuales, a 1.57 y 1.27 ppm.

La integración de las señales de AS, se resumen en la Tabla 4, y corresponde a 24 núcleos de H, concordantes con la fórmula molecular del ligando AS ( $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ). La integración de las señales, como los desplazamientos químicos observados, se ajustan a los reportados para el ligando AS [99].

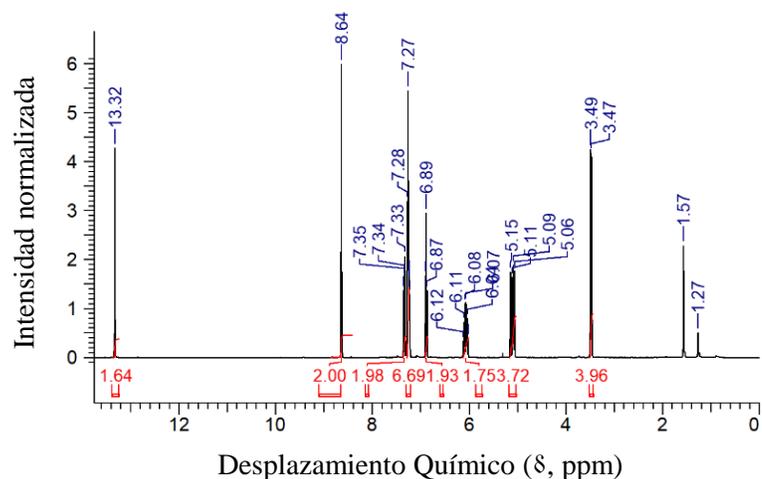


Figura 12. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  ligando AS. Fuente: *Elaboración Propia*.

Tabla 4. Asignación de señales, integrales y constantes de acoplamiento del espectro RMN de  $^1\text{H}$  para ligando AS.

Tipo H*	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integral	J(Hz)
-OH	13.33	Singlete (s)	2	-
-N=C-H	8.66	Singlete (s)	2	-
H-Ar	7.36-7.33	Multiplete (m)	2	-
H-Ar	7.28-7.24	Multiplete (m)	6**	-
H-Ar	6.89	Triplete (t)	2	7.8
-HC=C	6.08	Multiplete (m)	2	6.7; 10.2; 17.2
HC=C-	5.13	Doblete (d)	2	17.2
HC=C-	5.08	Doblete (d)	2	10.2
-CH <sub>2</sub> -	3.48	Doblete (d)	4	6.7

\*Asignación basada en espectro HSQC (Ver Anexo 1). \*\* Integración confirmada por espectro en DMSO-d<sub>6</sub>. Fuente: *Elaboración propia*.

El espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del ligando AS, que se muestra en la Figura 13, presenta 2 señales más desapantalladas, correspondientes al C azometínico y al C aromático unido al hidroxilo, a 164.10 y 159.21 ppm respectivamente. Entre los 142-115 ppm, se observan las señales correspondientes a los  $\text{Csp}^2$  de los anillos aromáticos y al alqueno del grupo alilo, finalmente a campo alto, aparece el  $\text{Csp}^3$  del grupo metileno, tal como se muestra en la Tabla 5.

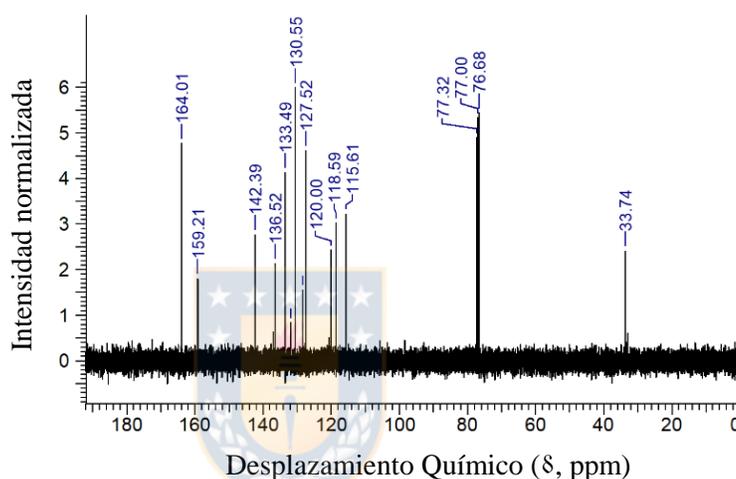


Figura 13. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  ligando AS. Fuente: *Elaboración Propia*.

Tabla 5. Asignación de señales del espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  para el ligando AS.

Tipo C	$\delta$ (ppm)	Tipo C	$\delta$ (ppm)	Tipo C	$\delta$ (ppm)
<b>-N=C-H</b>	164.01	<b>Ar</b>	131.88	<b>Ar</b>	118.59
<b>Ar-O</b>	159.21	<b>Ar</b>	130.55	<b>H<sub>2</sub>C=CH-</b>	115.61
<b>Ar</b>	142.39	<b>Ar</b>	128.39	<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	33.74
<b>H<sub>2</sub>C=CH-</b>	136.52	<b>Ar</b>	127.52		
<b>Ar</b>	133.49	<b>Ar</b>	120.00		

\*Asignación basado en espectro HSQC (Ver Anexo 1). Fuente: *Elaboración propia*.

### 5.1.2 FT-IR ligando AS.

Se utilizó la espectroscopia FT-IR, para confirmar la presencia de distintos grupos funcionales en el ligando AS. En el espectro FT-IR, que se muestra en la Figura 14, se pueden observar las señales a 3440 (OH) y 1614  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C = N +  $\nu$  aromático C = C +  $\delta$  C-OH), esta última banda de combinación, específica para la detección de grupos azometínos por FT-IR [99].

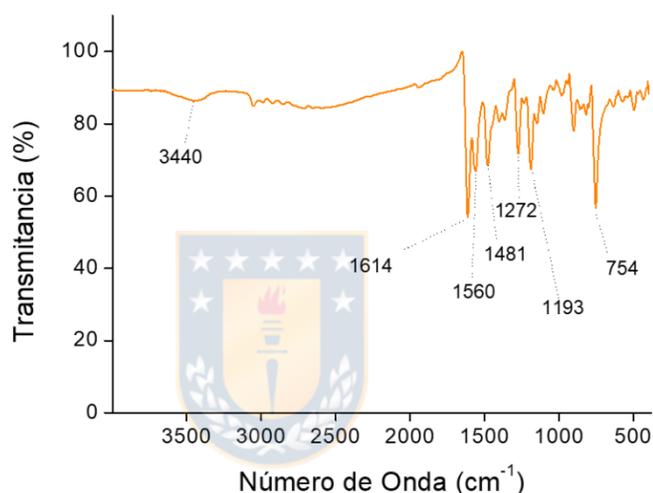


Figura 14. Espectro FT-IR ligando AS. Fuente: *Elaboración Propia*.

En línea con los resultados de espectroscopia RMN, no se observa presencia de la tensión C=O del aldehído, confirmando la condensación del salicilaldehído con los grupos amina de la o-fenilendiamina, durante la formación del ligando AS, y la posterior purificación del ligando AS. También, se observan las bandas de combinación a 1560 ( $\nu$  aromático C=C + C-OH), 1481 (C-OH), 1273 ( $\delta$  CO +  $\delta$  CH aromático), 1193 ( $\delta$  CH aromático) y 751  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-OH asim +  $\delta$  CH). Estos números de onda presentan valores similares, a los reportados para bases de Schiff del tipo SALOPHEN [109, 110], que indican la obtención del ligando AS. Mota y col. [109], compararon los números de onda

experimentales, con los obtenidos mediante cálculo DFT, para analizar la posibilidad de tautomerismo ceto-enol. La ausencia de bandas características asociadas a especies tautoméricas, indica que las estructuras tipo SALOPHEN, presentan una preferencia hacia la estructura molecular que presenta dos grupos hidroxilos y dos azometinos, similar a lo obtenido para el ligando AS.

### 5.1.3 UV-Vis ligando AS.

El espectro electrónico en el rango UV-Vis, en la Figura 15, muestra una longitud de onda máxima a 278 nm, que junto a la banda a 229 nm se atribuye a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los grupos aromáticos y el grupo azometino presentes en la estructura del AS, y la banda a 341 nm se atribuye a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo azometino. Los valores de longitud de onda, son cercanos a los reportados por Kumari y col. [52] para un ligando tipo SALOPHEN modificado, evidenciando la formación del ligando AS.

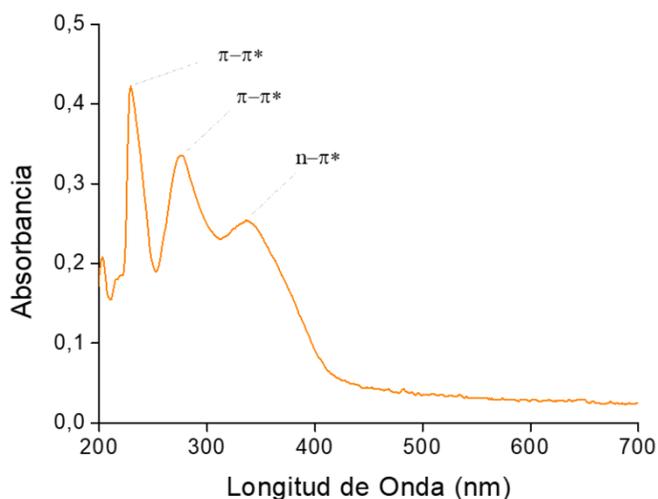


Figura 15. Espectro UV-Vis ligando AS. Fuente: *Elaboración Propia*.

#### 5.1.4 AEO y ESI-Q-TOF-MS del ligando AS.

En la Tabla 6 se muestra el resultado del análisis elemental orgánico del ligando AS, donde se incluye el valor teórico de la fórmula molecular  $C_{26}H_{24}N_2O_2$ . Los valores experimentales cercanos a los teóricos, también apunta a confirmar la obtención del ligando AS. Por otro lado, los espectros de ESI-Q-TOF-MS (Ver Anexo 2), mostraron un ión molecular  $[M+1]$  de 397.19 m/z, que también evidencia una síntesis exitosa del ligando AS.

Tabla 6. Resultados de análisis orgánico elemental del ligando AS.

Muestra	% C <sub>Exp</sub>	% H <sub>Exp</sub>	% N <sub>Exp</sub>
AS	78.7 (78.8)	5.9 (6.1)	7.3 (7.1)

\*en paréntesis contenido teórico. Fuente: *Elaboración propia.*

#### 5.1.5 RMN metal-monómero PdAS.

El espectro de RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ) del metal-monómero PdAS, se muestra en la Figura 16. Se observa desde campo más bajo a campo alto un singlete correspondiente al grupo azometino ( $-HC=N-$ ) y en la zona aromática, se puede diferenciar un doblete-doblete, un multiplete y un triplete. A continuación, se observa la presencia de los H correspondientes al alqueno del grupo alilo y finalmente, tal como se esperaba la señal más apantallada, corresponde al metileno del grupo alilo.

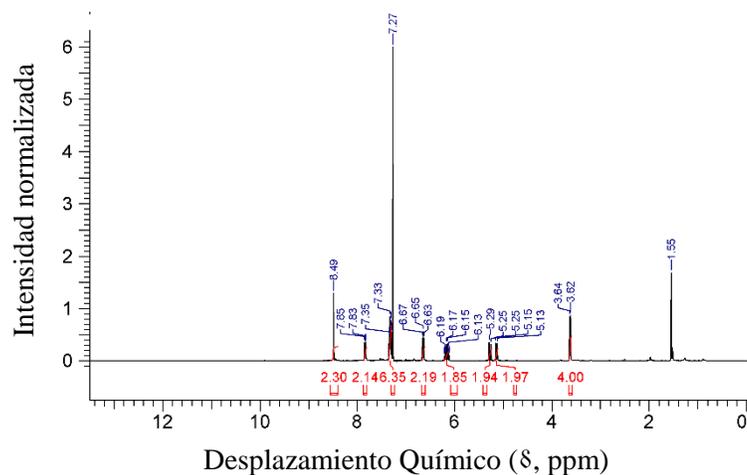


Figura 16. Espectro RMN de  $^1\text{H}$  metal-monómero PdAS. Fuente: *Elaboración Propia*.

Tabla 7. Asignación de señales, integrales y constantes de acoplamiento del espectro RMN de  $^1\text{H}$  para metal-monómero PdAS.

Tipo H	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integral	J(Hz)
-N=C-H	8.49	Singlete (s)	2	-
H-Ar	7.85	Doblete-doblete (dd)	2	3.2; 6.1
H-Ar	7.35-7.30	Multiplete (m)	6*	-
H-Ar	6.65	Triplete (t)	2	7.9
-HC=C	6.16	Multiplete (m)	2	7.3; 10.4; 17.1
HC=C-	5.13	Doblete-doblete(dd)	2	1.9; 17.1
HC=C-	5.14	Doblete (d)	2	10.4
-CH <sub>2</sub> -	3.63	Doblete (d)	4	7.3

(\*) Integración por medio de espectro en DMSO- $d_6$ . Fuente: *Elaboración propia*.

El desplazamiento químico de cada señal, la multiplicidad, integración y constantes de acoplamiento se muestran en la Tabla 7. La integración de las señales de PdAS, corresponde a 22 núcleos de H, concordante con la fórmula molecular del metal-monómero ( $\text{PdC}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ ), que como consecuencia de la coordinación del centro de Pd por parte de los grupos hidroxilos del ligando AS, ha perdido dos H. Al comparar con el espectro RMN de  $^1\text{H}$  del ligando AS, se observa un desplazamiento de todas las señales aromáticas, hacia campo más bajo. Este comportamiento se atribuye a la coordinación del centro metálico, y puede considerarse evidencia contundente de la obtención del metal-monómero PdAS, con una estructura molecular definida.

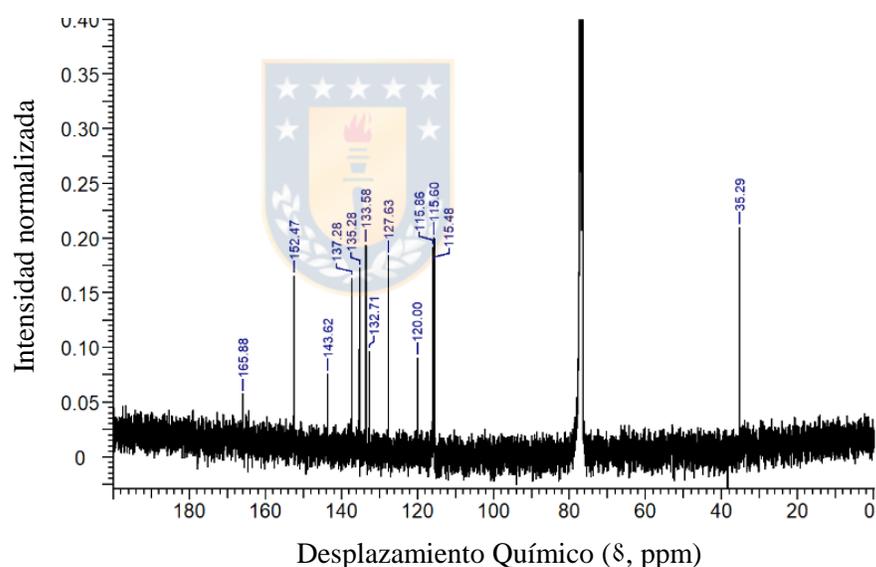


Figura 17. Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$  metal-monómero PdAS. Fuente: *Elaboración Propia*.

En la Figura 17, se muestra el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) del metal-monómero PdAS. Si se compara este espectro con el correspondiente RMN de  $^{13}\text{C}$  del ligando AS, se observa una disminución en la intensidad del C aromático unido al O coordinante a 164.10 ppm, y un corrimiento de la señal del C azometínico a 152.47 ppm, concordante con la coordinación del centro metálico. Nuevamente, entre 142-115 ppm,

aparecen las señales correspondientes a los  $Csp^2$  de los anillos aromáticos y al alqueno del grupo alilo, mientras que el  $Csp^3$  del metileno, aparece a 35.29 ppm. La asignación de todas las señales se detalla en la Tabla 8, realizadas en base al espectro HSQC, de correlación  $^1H-^{13}C$ , que va adjunto Anexo 3. A través de los datos obtenidos por RMN, se puede concluir que la síntesis es adecuada para la obtención del metal-monómero con grupos alilos.

Tabla 8. Asignación de señales del espectro RMN de  $^{13}C$  del metal-monómero PdAS.

Tipo C	$\delta$ (ppm)	Tipo C	$\delta$ (ppm)	Tipo C	$\delta$ (ppm)
<b>-N=C-H</b>	165.88	<b>Ar</b>	133.58	<b>Ar</b>	115.60
<b>Ar-O</b>	152.47	<b>Ar</b>	132.71	<b>H<sub>2</sub>C=CH-</b>	115.48
<b>Ar</b>	143.62	<b>Ar</b>	127.63	<b>-CH<sub>2</sub>-</b>	35.29
<b>H<sub>2</sub>C=CH-</b>	137.28	<b>Ar</b>	120.00		
<b>Ar</b>	135.28	<b>Ar</b>	115.86.		

\*Asignación basada en espectro HSQC (Ver Anexo 3). *Fuente: Elaboración propia.*

#### 5.1.6 FT-IR metal-monómero PdAS.

En el espectro FT-IR del metal-monómero PdAS, que se muestra en la Figura 18, se pueden observar las señales a 1602 ( $\nu$  C=N +  $\nu$  aromático C=C), 1514 ( $\nu$  aromático C=C + C-O), 1439 (C-O), 1179 ( $\delta$  CH aromático) y 750  $cm^{-1}$  ( $\nu$  C-O asim +  $\delta$  CH). Los valores obtenidos, indican un desplazamiento en todas las señales de los átomos coordinantes hacia menores números de onda. Este desplazamiento, junto a la

desaparición de las señales a 3440 y 1481  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a los grupos OH y C-OH, refuerzan los resultados de RMN discutidos previamente, que indican la obtención del compuesto de coordinación, correspondiente al metal-monómero PdAS, propuesto.

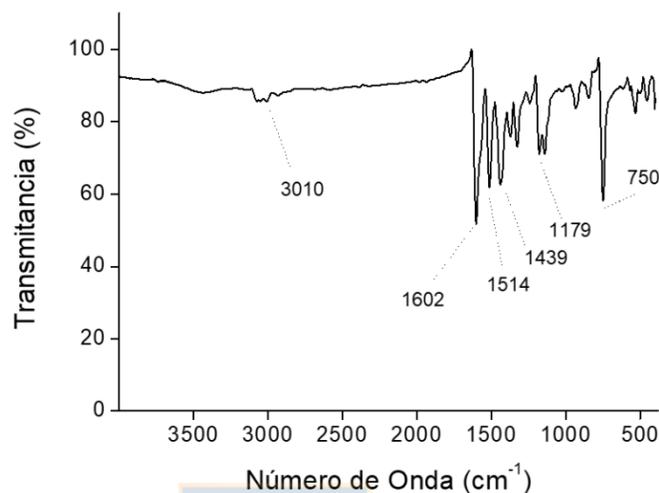


Figura 18. Espectro FT-IR metal-monómero PdAS. Fuente: *Elaboración Propia*.

#### 5.1.7 UV-Vis Metal-monómero PdAS.

El espectro electrónico UV-Vis del metal-monómero PdAS, se muestra en la Figura 19. Se observa una banda a 256 nm asociada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , otra banda que aparece como un hombro a 336 nm correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  y la transición  $n \rightarrow \pi^*$  que aparece a 355 nm. Al igual que en las técnicas discutidas previamente, se observa un desplazamiento batocrómico de las bandas de transición en el metal-monómero PdAS, respecto del ligando AS. Esta condición, se relaciona con la modificación del ambiente electrónico de la estructura orgánica, por coordinación del centro de Pd en el metal-monómero PdAS, lo que se confirma con la aparición de una nueva banda de

transición a 481 nm, relacionada con la transferencia de carga (TC) metal-ligando. Aunque, no es posible distinguir la transición  $d \rightarrow d$ , esperada para un compuesto de coordinación en base a un metal de transición, se puede explicar mediante la teoría del campo ligando. Choudhary y col. [111] postulan, que la mayor división orbital producida en metales del grupo 4d como el Pd, hacen que la transición  $d \rightarrow d$ , se desplace hacia una mayor energía, provocando el enmascaramiento con la banda de transferencia de carga (TC) metal-ligando.

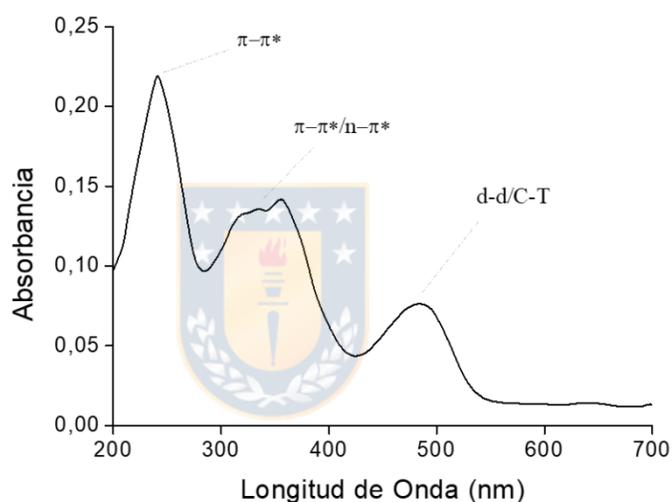


Figura 19. Espectro UV-Vis Metal-monómero PdAS. *Fuente: Elaboración Propia.*

#### 5.1.8 XPS metal-monómero PdAS.

Se realizó la caracterización por XPS, para conocer el ambiente químico del metal-monómero PdAS, midiendo los niveles energéticos y emisiones Auger de los componentes atómicos, como se puede observar en el espectro de la Figura 20.

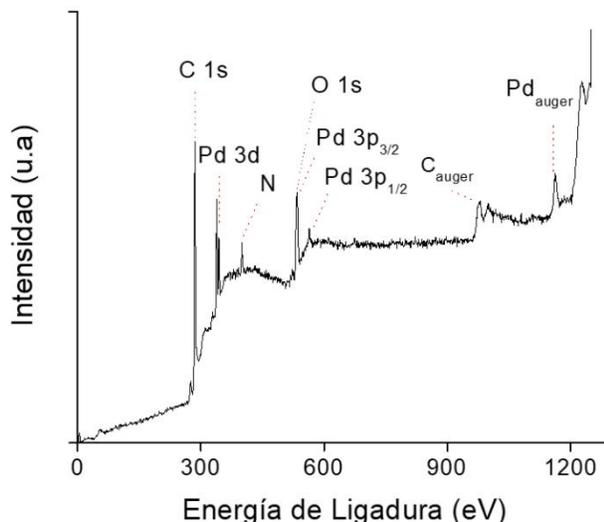


Figura 20. Espectro XPS metal-monómero PdAS. Fuente: *Elaboración Propia*.

Se observan los niveles energéticos 1s del N y del C, con energías de ligadura típicas a 400.1 y 285 eV respectivamente y, la señal correspondiente al O 1s enmascarada bajo la señal del Pd 3p<sub>3/2</sub>. Por otro lado, el nivel energético 3d del Pd, indica la presencia de una sola especie de Pd, por análisis del nivel energético 3d del Pd, con una energía de ligadura a 338.40 eV para el orbital 3d<sub>5/2</sub>, con división orbital de espín a 5.3 eV. Estos valores de energía de ligadura para Pd, es similar a los reportados por Fonseca y col. y Kumeri y col., para compuestos Pd-SALEN [112] y Pd-SALOPHEN [52], lo que es importante evidencia de la formación del metal-monómero PdAS.

#### 5.1.9 AEO y ESI-Q-TOF-MS del metal-monómero PdAS.

En la Tabla 9 se muestra el resultado de contenido de C, H y N, obtenido por análisis elemental orgánico, presente en el metal-monómero PdAS y en paréntesis el contenido

teórico, asumiendo la fórmula  $C_{26}H_{22}N_2O_2$ . En línea con lo anterior, los espectros de ESI-Q-TOF-MS (Ver Anexo 4), muestran un ión molecular  $[M+1]$  a 501.08 m/z, mientras que el valor referencial calculado es 501.07 m/z.

Por lo tanto, el adecuado ajuste de los valores experimentales respecto al teórico en ambos análisis, sumados a la evidencia espectroscópica discutida previamente, permite confirmar la obtención del metal-monómero propuesto, denominado PdAS.

Tabla 9. Resultados de análisis orgánico elemental metal-monómero PdAS.

<b>Muestra</b>	<b>% C<sub>Exp</sub></b>	<b>% H<sub>Exp</sub></b>	<b>% N<sub>Exp</sub></b>
<b>PdAS</b>	60.3 (62.4)	3.9 (4.4)	6.1 (5.6)
*en paréntesis contenido teórico. <i>Fuente: Elaboración propia.</i>			

Como resumen, la caracterización espectroscópica y composicional del ligando AS y el metal-monómero PdAS, confirman la obtención del metal-monómero por medio de la ruta de síntesis propuesta. El metal-monómero PdAS, se utilizó posteriormente en la síntesis de los materiales poliméricos PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA.

## 5.2 Caracterización co-polímeros PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.

La caracterización de los co-polímeros denominados, PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA, con  $x = 1, 2, 5, 10, 15$ ; se realizó para determinar propiedades morfológicas, espectroscópicas, texturales y composición química de los materiales. Además, se resume la caracterización de los materiales control denominados, PdAS(0)-St y PdAS(0)-MA, en los Anexos 5 y 6 respectivamente.

### 5.2.1 Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ serie PdAS(x)-St; $x = 1, 2, 5, 10, 15$ .

Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de la serie PdAS(x)-St, se presentan en la Figura 21. Todos los materiales exhiben isotermas tipo IV, según la clasificación IUPAC, asociadas a materiales mesoporos y/o agregados de partículas[53], con diferencia notable en la cantidad de gas adsorbido, así como en la forma del ciclo de histéresis. Los polímeros PdAS(x)-St; con  $x = 1, 2, 5$ , muestran un ciclo de histéresis bien definido, del tipo H1, asociado a la porosidad con una estructura regular y bien definida, y en los polímeros PdAS(x)-St;  $x = 10, 15$ , se observa un ciclo de histéresis del tipo H2, relacionado con una estructura de poro menos regular del tipo botella de tinta.

Un resumen de los resultados texturales de los polímeros PdAS(x)-St, se muestran en la Tabla 10. Se observa que a contenidos de metal-monómero PdAS  $\leq 5\%$  en masa nominal, la superficie específica calculada por el método B.E.T ( $S_{B.E.T}$ ), es similar, con valores alrededor de  $600\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , y diámetro promedio de poro que cumple las

características de mesoporosidad. Esta tendencia desaparece a un contenido mayor de PdAS, donde se observa una brusca caída en la superficie específica y porosidad, con valores de diámetro de poro cercano al límite inferior de la clasificación de mesoporo. Este resultado se atribuye a que a contenido de PdAS  $\geq 5\%$  en masa nominal, se produce un bloqueo parcial de poros por parte de las fracciones que polimerizan de forma más desordenada e irregular y que se depositan sobre la superficie del material.

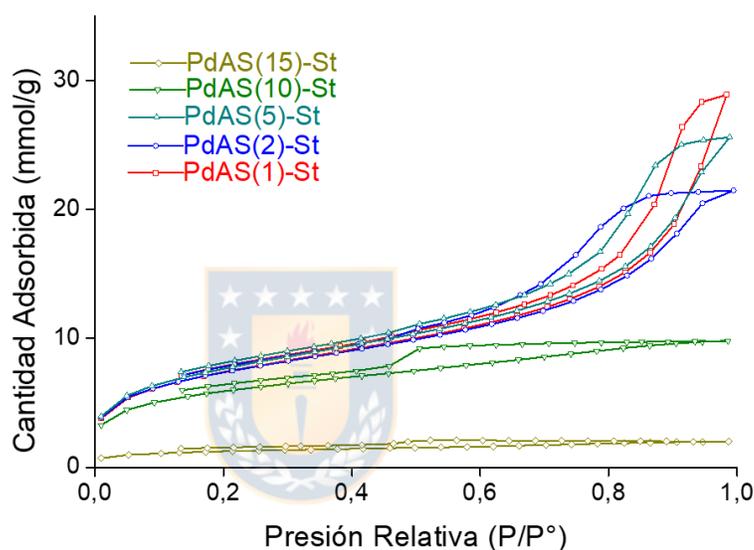


Figura 21. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C para polímeros PdAS(x)-St. *Fuente:*

*Elaboración Propia.*

A pesar de la variación de componentes en los materiales, no se observan diferencias significativas de  $S_{BET}$  en los materiales de forma regular, lo que se puede explicar considerando que cada micropartícula, está constituida por aglomerados de nanopartículas de polímero, cuyo orden se ve afectado por los parámetros de solubilidad ( $\delta$ ) de los monómeros y porógenos[94, 97, 113]. Cai y col. han reportado la síntesis de perlas de terpolímero de poli(acrilonitrilo-co-St-co-DVB) reticuladas, utilizando

polimerización en suspensión en presencia de un agente porógeno[114], de los parámetros de solubilidad de los porógenos utilizados, sobre el orden de las nanoesferas. Cai informa los  $\delta$  para tolueno, heptano, DVB, St y acrilonitrilo con valores de 8.9, 7.5, 8.5, 8.7 y 10.45 (cal cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup> respectivamente. Se compararon distintas relaciones de tolueno: heptano como solvente porógeno, asociando la disminución del  $\Delta\delta$  ( $\delta$  porógeno- $\delta$  monómeros), con el aumento de desorden de las nanoesferas que componen la partícula de diámetro micro. Un aumento en el desorden genera una disminución del diámetro de poro y un aumento de la superficie específica. Al considerar los copolímeros PdAS(x)-St, solo se observa una pequeña disminución del diámetro de poro, al sustituir el St, por una pequeña cantidad de PdAS que se introduce en el material.

Tabla 10. Superficie específica, diámetro promedio y volumen de poro para serie PdAS(x)-St.



<b>Muestra</b>	<b>S<sub>B.E.T</sub> (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>poro</sub> BJH (nm)*</b>	<b>V<sub>poro</sub> BJH</b>
<b>PdAS(1)-St</b>	593	17.6	0.941
<b>PdAS(2)-St</b>	588	8.6	0.672
<b>PdAS(5)-St</b>	614	12.4	0.814
<b>PdAS(10)-St</b>	464	3.8	0.242
<b>PdAS(15)-St</b>	96	2.5	0.046

*\*Distribución D<sub>poro</sub> en Anexo 7. Fuente: Elaboración propia.*

Cabe destacar, que los valores de S<sub>B.E.T</sub>, de los co-polímeros de esta serie, son elevados al comparar con los valores reportados tradicionalmente para materiales del tipo resina

sintética que presentan valores cercanos a  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [91]. Por lo tanto, se puede concluir que la metodología propuesta de polimerización en suspensión, ha sido exitosa para la síntesis de polímeros con propiedades texturales mejoradas y que potencialmente pueden ser utilizados como sistemas catalíticos heterogéneos.

### 5.2.2 ICP-OES serie PdAS(x)-St; $x= 1, 2, 5, 10, 15$ .

Para conocer la carga de Pd incorporada en la serie de polímeros PdAS(x)-St, se llevaron a cabo mediciones de ICP-OES, los que se muestran en la Tabla 11. Se incluye la razón  $\text{Pd}_{\text{experimental}}/\text{Pd}_{\text{nominal}}$  correspondiente a la razón entre el contenido experimental y el contenido nominal de Pd utilizado en la síntesis de los co-polímeros. Además, se informa el denominado  $\text{PdAS}_{\text{inmovilizado}}$  ( $\text{mmol}_{\text{PdAS}} \text{ g}^{-1} \text{ catalizador}$  y  $\mu\text{mol}_{\text{PdAS}} \text{ m}^{-2}$ ), que se ha calculado asumiendo que todo el contenido de Pd experimental corresponde al compuesto de coordinación PdAS inmovilizado en el polímero PdAS(x)-St.

Se observa que el contenido de PdAS inmovilizado aumenta con el contenido nominal de PdAS en el polímero, llegando a un máximo de 1.38 % en masa para el polímero PdAS(10)-St y que luego se mantiene constante, pero que la concentración de PdAS inmovilizado por unidad de área aumenta de forma importante especialmente a contenidos de  $x \geq 5$ .

Tabla 11. Resultados de análisis Pd por ICP-OES, razón  $Pd_{exp}/Pd_{nominal}$  y  $PdAS_{inmovilizado}$  para la serie PdAS(x)-St.

<b>Muestra</b>	<b>%masa exp Pd</b>	<b><math>Pd_{exp}/Pd_{nom}</math></b>	<b><math>PdAS_{inmovilizado}</math> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>PdAS_{inmovilizado}</math> (<math>\mu</math>mol m<sup>-2</sup>)</b>
<b>PdAS(1)-St</b>	0.13	0.47	0.012	0.020
<b>PdAS(2)-St</b>	0.21	0.40	0.020	0.034
<b>PdAS(5)-St</b>	0.52	0.39	0.050	0.081
<b>PdAS(10)-St</b>	1.38	0.53	0.13	0.28
<b>PdAS(15)-St</b>	1.34	0.35	0.13	1.35

*Fuente: Elaboración propia.*

### 5.2.3 SEM serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15.

Se caracterizó la morfología de los materiales PdAS(x)-St, por medio de micrográficas SEM, que se muestran en la Figura 22. Se observa que los materiales con un contenido nominal de PdAS entre x=0 y x=5, presentan una morfología en forma de esferas bien definidas, típica para resinas poliméricas sintetizadas por polimerización en suspensión, descritas como perlas [93, 115], con diámetros promedio cercanos a 200  $\mu$ m, determinados por curvas de distribución (Ver Anexo 8), como se resume en la Tabla 12, mientras que los co-polímeros, PdAS(10)-St y PdAS(15)-St, presentan una morfología amorfa e irregular.

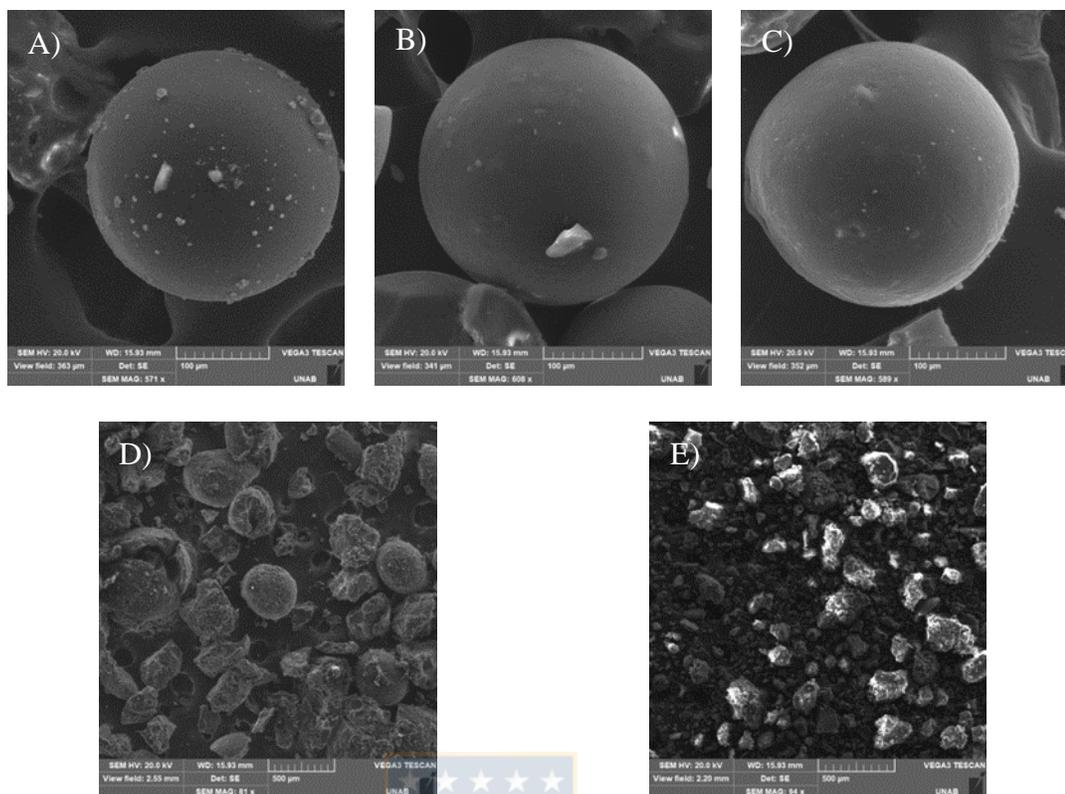


Figura 22. Micrografías SEM a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. d) PdAS(10)-St. e) PdAS(15)-St. Fuente: *Elaboración Propia*.

Tabla 12. Diámetro promedio y desviación estándar de las esferas serie PdAS(x)-St.

Muestra	Diámetro promedio $\mu\text{m}$	Desviación estándar
PdAS(1)-St	257	$\pm 31$
PdAS(2)-St	209	$\pm 42$
PdAS(5)-St	200	$\pm 47$
PdAS(10)-St	n.d	n.d
PdAS(15)-St	n.d	n.d

\*n.d: no determinado. Fuente: *Elaboración propia*.

Debido al complejo proceso de polimerización de los materiales PdAS(x)-St, también se debe considerar la relación de reactividad de los co-monómeros en el medio de polimerización. Para esto se puede utilizar una serie de formulaciones matemáticas para la predicción de reactividad y velocidad de reacción de monómeros que participen en co-polimerización radicalaria [116]. Entre todas las formulaciones reportadas, la más utilizada para predecir la capacidad de incorporación y disposición espacial de los co-monómeros dentro de un co-polímero, a partir de una mezcla binaria, es el esquema Alfrey-Price Q-e, que en su forma más simplificada se muestra en la ecuación 6, y considera la polaridad y la reactividad de los monómeros, como base para la predicción de velocidades de co-polimerización.

$$r_1 \cdot r_2 = \exp^{-(e_1 - e_2)^2} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde “e”, representa la polaridad del monómero, y  $r_1$  y  $r_2$ , la velocidad de polimerización de cada monómero. La distribución de monómeros en el polímero se estima a partir del valor de  $r_1 \cdot r_2$ , obtenido desde la ecuación 6. Si  $r_1 \cdot r_2 = 1$ , el polímero se considera como ideal o cuantitativamente co-polimerizado, si  $r_1 \cdot r_2 < 1$ , se obtendría un polímero estadístico y si  $r_1 \cdot r_2 = 0$ , el polímero será alternante.

Al considerar las estructuras del metal-monómero PdAS y el entrecruzador DVB, se observa que poseen dos centros de propagación del tipo vinílico, mientras que St solo tiene uno. Para simplificar la aproximación, se ha considerado el predictor Q-e de  $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  para St y DVB, y  $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  para el metal-monómero PdAS, cuyos valores “e” son -0.80[116] y -0.06 [117] respectivamente, lo que lleva a valores

calculados de  $r_{St} \cdot r_{St} = 1.0$  y  $r_{St} \cdot r_{PdAS} = 0.58$ . Estos valores indican que St y DVB, co-polimerizan más velozmente entre sí, que con el metal-monómero PdAS, lo que se hace notorio cuando la carga nominal de PdAS es superior al 5% en masa. Esta explicación tiene como consecuencia, una acumulación de PdAS en el medio de polimerización, que sería responsable del cambio en la morfología de las esferas. Cabe destacar que esta consideración se ajusta a los resultados de ICP-OES, que muestra una saturación de los polímeros PdAS(x)-St, a una carga máxima de 1.38% en masa de Pd, sin incorporar una mayor cantidad de PdAS en el co-polímero. Este cambio de la morfología observado para los materiales de carga PdAS > 5 en las micrografías SEM, se ajusta a la hipótesis de un bloqueo de la superficie de la estructura porosa en los co-polímeros, asociada a la brusca caída de la  $S_{B.E.T}$ , observada a través de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ .



#### 5.2.4 TGA serie PdAS(x)-St; $x = 1, 2, 5, 10, 15$ .

Posterior a la caracterización textural de los polímeros sintetizados, se hace necesario conocer su estabilidad térmica, para lo cual se realizaron medidas de TGA. Los perfiles de pérdida de masa en función de la temperatura bajo un flujo de  $N_2$  se muestran en la Figura 23.

Se observa que todos los materiales son estables en  $N_2$  hasta una temperatura de  $390^\circ C$  y posteriormente muestran solo una región de pérdida de masa correspondiente a la despolimerización/descomposición de la estructura de co-polímero reticulado, en línea

con lo reportado para microesferas del tipo PS-DVB [118]. Esta elevada estabilidad de los co-polímeros de esta serie confirma la adecuada selección del agente entrecruzador, que consigue otorgar una elevada estabilidad térmica al material. Cabe destacar que esta estabilidad térmica favorece el potencial uso de estos materiales como catalizadores heterogéneos estables en reacciones que operen en rangos de temperaturas máximos de 300 °C.

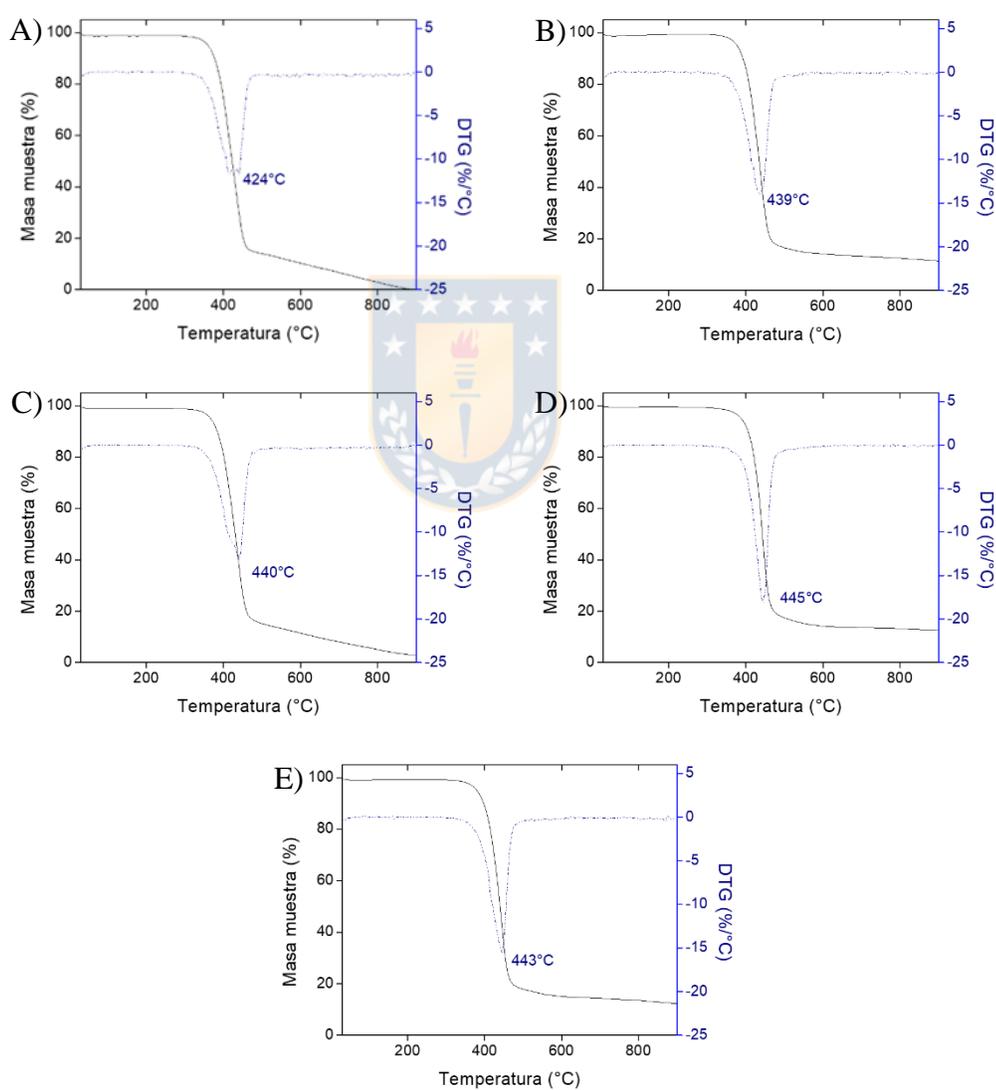


Figura 23. Perfiles TGA serie PdAS(x)-St a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. d) PdAS(10)-St. e) PdAS(15)-St. Fuente: *Elaboración Propia*

### 5.2.5 RMN de $^{13}\text{C}$ con CP-MAS serie PdAS(x)-St; $x= 1, 2, 5, 10, 15$ .

Para caracterizar la modificación química del proceso de inmovilización del metal-monómero PdAS en los polímeros PdAS(x)-St, se realizaron análisis de RMN de  $^{13}\text{C}$  con CP-MAS, cuyos espectros, se muestran en la Figura 24. Los perfiles de los espectros obtenidos, son similares a los reportados por Law y col. y Zhu y col. [119, 120], relacionados con una estructura del tipo p-DVB, debido a que es el componente principal de los polímeros PdAS(x)-St sintetizados (60% masa DVB).

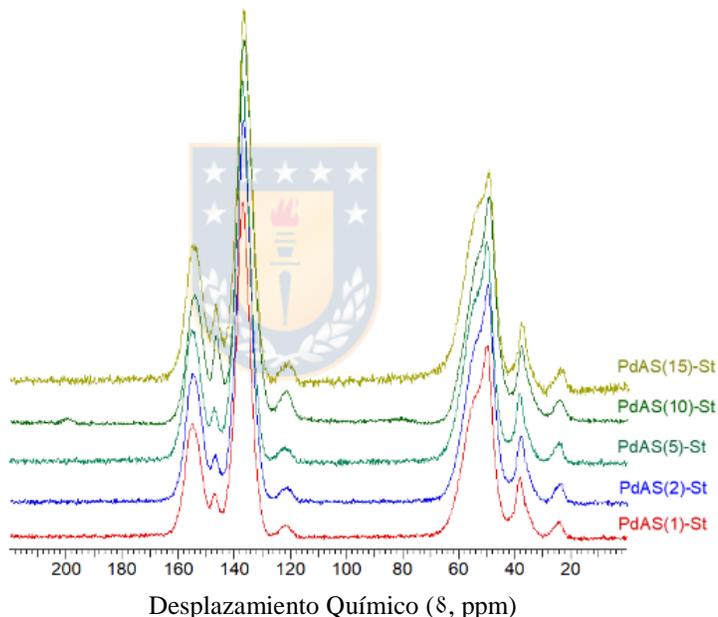


Figura 24. Espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  con CP-MAS serie PdAS(x)-St. Fuente: *Elaboración Propia*.

Al avanzar desde campo bajo hacia campo alto en la Figura 24, se observan cuatro bandas entre 117-163 ppm, correspondientes a los carbonos aromáticos del entrecruzador DVB. Luego, se diferencian tres señales a campo alto, la banda más ancha entre 65-44 ppm, característica de los  $\text{Csp}^3$  de los grupos  $-\text{CH}_2-$  presentes en las cadenas

polimerizadas de la matriz polimérica, junto a las bandas a 33 y 18 ppm, atribuidos a los grupos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$ , correspondientes a fracciones de etilbenceno, presentes en el DVB de grado técnico. Por otro lado, al comparar los espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS, con el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del metal-monómero PdAS, no se identifican señales que puedan ser atribuidas al compuesto de coordinación PdAS. Este resultado no esperado, se puede explicar debido a la similitud estructural del metal-monómero PdAS con el St y DVB, pudiendo resultar en el enmascaramiento de las señales de menor intensidad del PdAS, bajo la amplia e intensa señal de los C aromáticos del DVB.

#### 5.2.6 FT-IR serie PdAS(x)-St; $x=1, 2, 5, 10, 15$ .

Los espectros FT-IR de toda la serie de co-polímeros se muestran en la Figura 25. Al igual que en la discusión de los espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  con CP-MAS, se observan las señales características de polímeros entrecruzados con DVB, las que no presentan diferencias significativas, entre el material control y los materiales que contienen PdAS. En la zona de tensión de los enlaces C-H, aparece la banda a  $3021\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la tensión C-H aromática, a  $2923\text{ cm}^{-1}$ , la correspondiente tensión C-H en grupos alquilo, presentes en las cadenas de metilenos, formadas durante la polimerización. Las bandas a  $1599, 1496$  y  $1448\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a tensiones  $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$  de los anillos aromáticos, y las bandas a  $794$  y  $703\text{ cm}^{-1}$ , a la flexión fuera del plano de los anillos aromáticos monosustituídos [115]. Por otro lado, se puede observar que las bandas de mayor intensidad del metal-monómero PdAS son similares a los obtenidos para toda la serie PdAS(x)-St, por lo tanto, al igual la caracterización por RMN, no se puede establecer

evidencia concreta sobre la inmovilización de PdAS, debido al enmascaramiento de las señales.

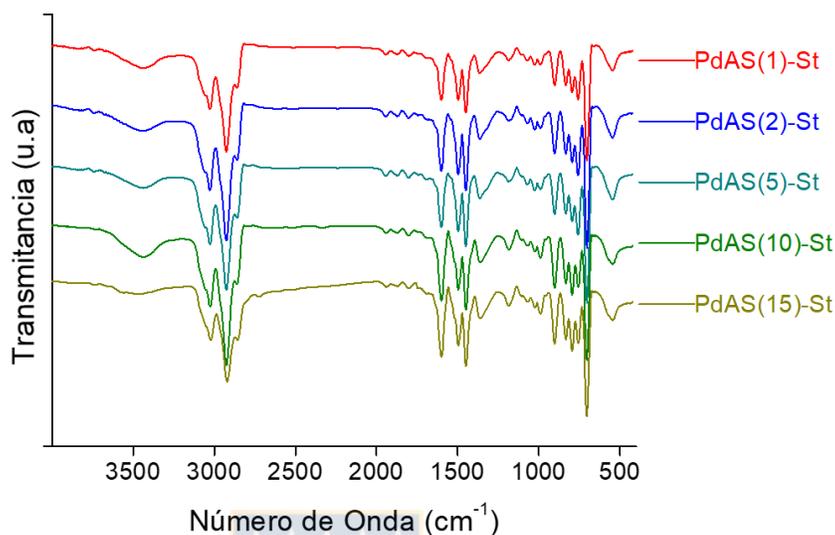


Figura 25. Espectro FT-IR serie PdAS(x)-St. *Fuente: Elaboración Propia.*

### 5.2.7 DRS UV-Vis serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5, 10, 15.

Los espectros DRS UV-vis de estado sólido para la serie PdAS(x)-St, se muestran en la Figura 26. El espectro del co-polímero control PdAS(0)-St, se incluye en Anexo 5 y sólo mostró absorción en el rango UV, esperable para un material que solo contiene restos aromáticos, mientras que los materiales PdAS(x)-St, sintetizados con el metal-monómero PdAS, presentan además de la banda en el UV, absorciones a otras longitudes de onda mayor, que incrementan en intensidad a medida que aumenta la carga del metal-monómero PdAS en el material.

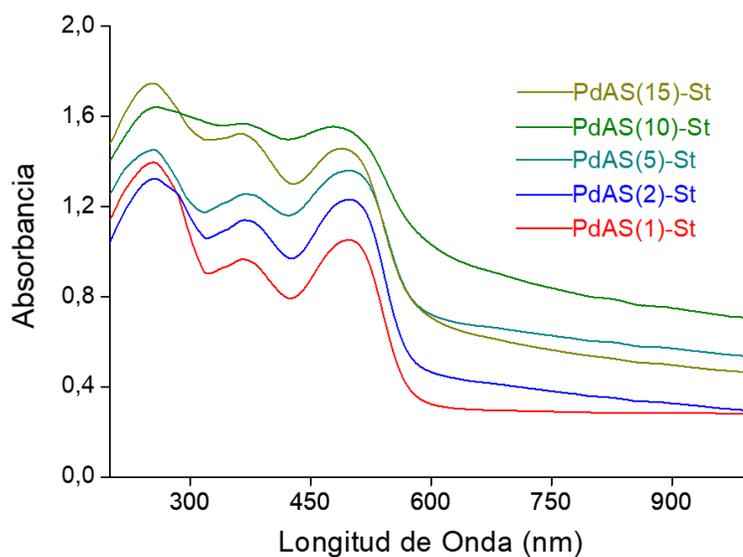


Figura 26. Espectro electrónico DRS UV-Vis serie PdAS(x)-St. Fuente: Elaboración

*Propia.*

Los co-polímeros PdAS(x)-St, presentan bandas bien definidas a 241 nm, atribuida a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los aromáticos, entre 336 y 355 nm aparece la transición  $n \rightarrow \pi^*$  asociada al grupo azometino y la banda a 481 nm, característica de la transferencia de carga metal-ligando de compuestos de coordinación cuadrado planos de una base de Schiff tetradentada. Esta banda aparece, junto a la transición  $d \rightarrow d$ , previamente discutida para el metal-monómero PdAS. Debido a que las bandas en la serie PdAS(x)-St, presenta longitudes de onda en presentan valores similares a las del metal-monómero PdAS, se puede asumir que el PdAS se encuentra inmovilizado en la estructura de los polímeros PdAS(x)-St. Por otro lado, el efecto hipsocrómico, que se observa sobre la banda de transferencia de carga, solo se puede atribuir a la perturbación electrónica que provoca el resto del material, con sus electrones  $\pi$ , en el compuesto PdAS inmovilizado.

### 5.2.8 XPS serie PdAS(x)-St; $x= 1, 2, 5, 10, 15$ .

Los espectros XPS en rango amplio para los co-polímeros PdAS(x)-St, se muestran en la Figura 27. Para una mejor visualización de las especies de Pd, se muestra un zoom de la zona de análisis del nivel energético Pd 3d.

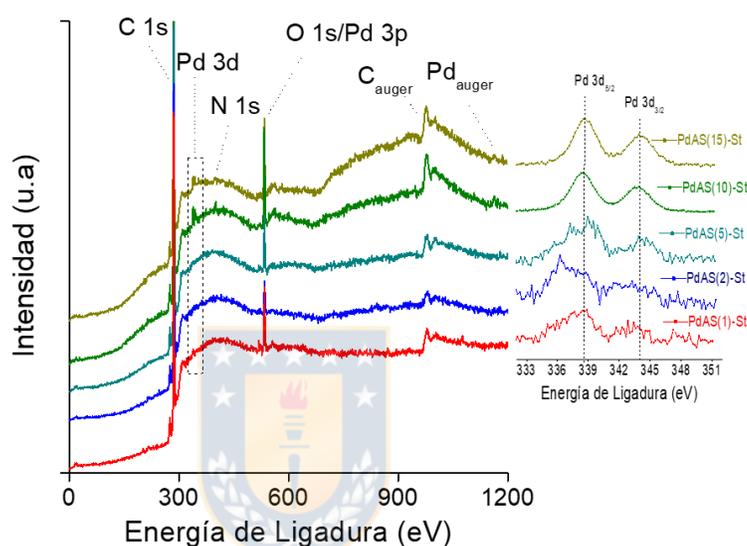


Figura 27. Espectro XPS serie PdAS(x)-St. Fuente: *Elaboración Propia*.

Se observa que las bandas del Pd 3d, que aparece como un doblete aumentan en intensidad y resolución con el contenido de PdAS en el polímero. Este resultado se puede explicar considerando por un lado que al aumentar la cantidad se produce una señal más limpia en los co-polímeros PdAS(10)-St y PdAS(15)-St, concordante con el aumento significativo de la concentración de PdAS inmovilizado por unidad de superficie, discutido previamente. Cabe destacar, que para todos los contenidos de PdAS aparece la banda de Pd 3d<sub>5/2</sub> a una energía de ligadura de 338.6 eV, con su correspondiente división spin-orbital a 5.27 eV. En la Tabla 13 se muestran las energías

de ligadura correspondientes a los elementos C 1s, N 1s y O 2p. Para el C 1s, se observa el pico satélite correspondiente a la presencia de los enlaces  $\pi$ , en la estructura polimérica. Por otro lado, la energía de ligadura del Pd corresponde a especies superficiales de Pd<sup>2+</sup>, y corresponden a la obtenida para el metal-monómero PdAS. Por lo tanto, los resultados XPS son una clara evidencia de la inmovilización de la especie metal-monómero PdAS en los polímeros de la serie PdAS(x)-St, sin descomposición del compuesto de coordinación.

Tabla 13. Resumen análisis XPS en Polímeros serie PdAS(x)-St.

Muestra	Energías de Ligadura (eV)			
	C 1s	Pd 3d <sub>5/2</sub>	N 1s	O 2p*
<b>PdAS(1)-St</b>	284,8; 286.0; 291.9	338.4	400.8	533.6
<b>PdAS(2)-St</b>	284,8; 286.0 ;291.9	338.6	400.4	533.9
<b>PdAS(5)-St</b>	284,8; 286.4 ;291.7	338.4	400.2	533.8
<b>PdAS(10)-St</b>	284,8; 286.2 ;291.3	338.4	400.0	533.5
<b>PdAS(15)-St</b>	284,9; 286.1 ;291.2	338.4	400.4	533.6

*\*Señal del oxígeno se traslapa con la señal Pd 3p (de baja intensidad)*

*Fuente: Elaboración propia.*

Los resultados discutidos permiten concluir desde un punto de vista metodológico, que se ha conseguido desarrollar efectivamente un compuesto de coordinación del tipo Pd-SALOPHEN, con estructura molecular bien definida en la superficie del material. Este resultado es muy importante ya que otros materiales previamente reportados, muestran

resultados aleatorios, que varían entre un compuesto de coordinación bien definido [121], y la descomposición del compuesto de coordinación, obteniendo  $\text{Pd}^0$ , en forma de nanopartículas (NPs) de Pd [122].

#### 5.2.9 TEM serie PdAS(x)-St, $x= 1, 2, 5, 10, 15$ .

La caracterización por TEM, se realizó como una técnica complementaria para comprobar las observaciones realizadas por XPS. En la Figura 28, se muestran las micrografías TEM de los co-polímeros PdAS(x)-St, que no evidencian la presencia de NPs de Pd sobre la superficie de los co-polímeros PdAS(x)-St, como tampoco se evidencia difracción en el análisis de difracción de electrones que se muestra en el recuadro superior del sistema PdAS(15)-St. Adicionalmente se realizó la caracterización DRX (Difractogramas de los sistemas PdAS(x)-St;  $x= 1, 5, 15$ , se muestran en los Anexo 9), el cual no presenta patrones de difracción asociados a especies de Pd metálico o PdO. Por lo tanto, los análisis DRX y TEM, refuerzan los resultados previos obtenidos por XPS, que apuntan a la presencia de una sola especie de Pd en los polímeros, asociados a la inmovilización del metal-monómero PdAS.

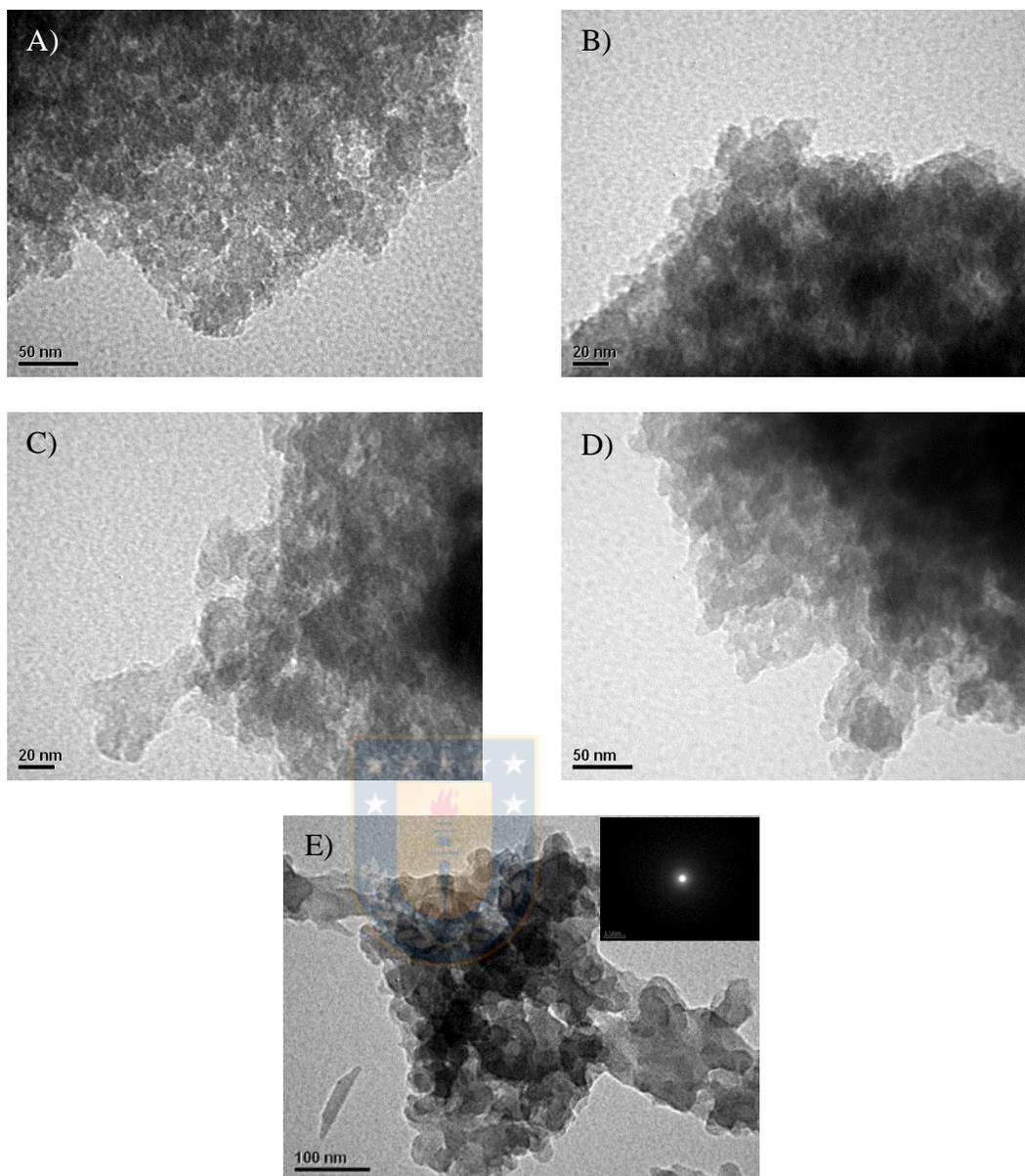


Figura 28. Micrografías TEM a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. d)PdAS(10)-St. e) PdAS(15)-St. *Fuente: Elaboración Propia.*

5.2.10 Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  serie PdAS(x)-MA;  $x=1, 2, 5, 10, 15$ .

Las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de la serie PdAS(x)-MA, se presentan en la Figura 29. Todos los materiales exhiben isotermas tipo IV, según la clasificación IUPAC, con presencia del típico ciclo de histéresis relacionado con la característica mesoporosa de los materiales. Los polímeros PdAS(x)-MA con  $x=1, 2, 5, 10$  muestran un ciclo de histéresis del tipo H1, asociado a estructuras porosas bien definidas, mientras que el material PdAS(15)-MA, muestra un ciclo de histéresis del tipo H2, con un descenso abrupto en la cantidad de  $N_2$  adsorbido en la isoterma de adsorción, característicos de poros tipo botella de tinta.

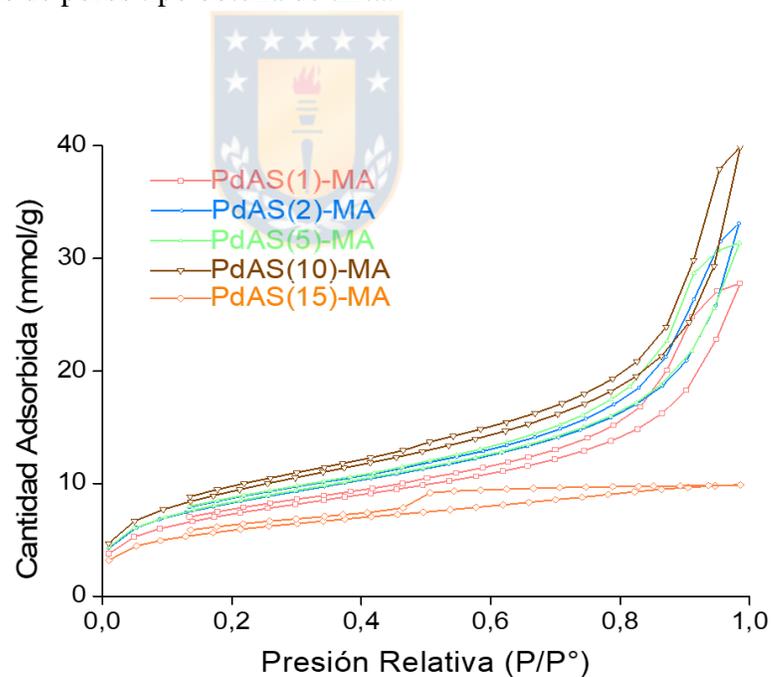


Figura 29. Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , serie PdAS(x)-MA;  $x=1, 2, 5, 10, 15$ . Fuente: *Elaboración Propia*.

En la Tabla 14, se muestran los resultados de la caracterización textural para la serie PdAS(x)-MA. La  $S_{B.E.T}$ , muestra un aumento sostenido, a medida que aumenta la cantidad nominal de PdAS, desde  $586 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  en el material de menor contenido, hasta  $754 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para PdAS(10)-MA y luego una disminución abrupta para el co-polímero PdAS(15)-MA.

Tabla 14. Superficie específica, diámetro promedio y volumen de poro para serie PdAS(x)-MA.

<b>Muestra</b>	<b><math>S_{B.E.T} \text{ (m}^2\text{g}^{-1}\text{)}</math></b>	<b><math>D_{\text{poro BJH}} \text{ (nm)}^*</math></b>	<b><math>V_{\text{poro BJH}}</math></b>
<b>PdAS(1)-MA</b>	586	17.0	0.894
<b>PdAS(2)-MA</b>	665	19.7	1.079
<b>PdAS(5)-MA</b>	671	17.3	1.011
<b>PdAS(10)-MA</b>	754	22.3	1.314
<b>PdAS(15)-MA</b>	461	3.9	0.255

*\*Distribución  $D_{\text{poro}}$  en Anexo 10. Fuente: Elaboración propia.*

Al considerar el comportamiento de aumento constante de la  $S_{B.E.T}$ , se puede abordar considerando los parámetros de solubilidad de los monómeros respecto del porógeno. Los parámetros de solubilidad ( $\delta$ ) del tolueno, DVB y MA, son 8.9, 8.5 y 10.0 ( $\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$  respectivamente[123]. Al considerar que la inserción de PdAS, en la serie PdAS(x)-St, no generó variaciones significativas en las propiedades texturales, se presume que PdAS, presenta un valor de  $\delta$  similar al DVB, St y tolueno, mientras que en el caso de PdAS(x)-MA, se obtiene un  $\Delta\delta$  mayor al considerar las diferencias de  $\delta$  entre el MA y el

resto de los componentes, especialmente a contenidos mayores de MA. Este  $\Delta\delta$ , luego disminuye progresivamente a medida que aumenta el contenido de PdAS, provocando desorden en la superficie del co-polímero y un aumento significativo de la  $S_{B.E.T}$ , en concordancia por lo reportado por Cai y col[114].

### 5.2.11 ICP-OES serie PdAS(x)-MA.

La Tabla 15, muestra el contenido de Pd determinado de forma experimental por ICP-OES, para los materiales PdAS(x)-MA, incluyendo la razón  $Pd_{\text{experimental}}/Pd_{\text{nominal}}$  y el denominado  $PdAS_{\text{inmovilizado}}$  ( $mmol_{PdAS} g^{-1}_{\text{catalizador}}$  y  $\mu mol_{PdAS} m^{-2}$ ). Tal como era esperado, se observa un aumento en el % en masa de Pd, a medida que aumenta el contenido nominal de PdAS utilizado en la síntesis.

Se observa que el sistema PdAS(1)-MA, presenta una cantidad de Pd mayor al contenido nominal, el que luego decrece hasta llegar alrededor de 55% respecto del nominal, para los materiales, PdAS(x)-MA; con  $x \geq 5$  % masa nominal de PdAS. Además, se puede observar que el sistema PdAS(15)-MA es el único que aumenta considerablemente, cuando se analiza el incremento de PdAS inmovilizado en función de la superficie de material.

Al comparar el contenido de Pd en ambas series, se puede concluir que los sistemas PdAS(x)-MA pueden inmovilizar una mayor cantidad de PdAS, comparado con los materiales PdAS(x)-St, con un aumento continuo del Pd en todo el rango de contenido nominales de PdAS estudiado (1 a 15% en masa).

Tabla 15. Contenido de Pd por ICP-OES, razón  $Pd_{exp}/Pd_{nominal}$  y  $PdAS_{inmovilizado}$  para la serie PdAS(x)-MA.

<b>Muestra</b>	<b>%masa Pd</b>	<b><math>Pd_{exp}/Pd_{nom}</math></b>	<b><math>PdAS_{inmovilizado}</math> (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>PdAS_{inmovilizado}</math> (<math>\mu</math>mol m<sup>-2</sup>)</b>
<b>PdAS(1)-MA</b>	0.36	1.33	0.034	0.058
<b>PdAS(2)-MA</b>	0.41	0.78	0.040	0.060
<b>PdAS(5)-MA</b>	0.77	0.58	0.074	0.11
<b>PdAS(10)-MA</b>	1.38	0.53	0.13	0.17
<b>PdAS(15)-MA</b>	2.24	0.58	0.22	0.48

*Fuente: Elaboración propia.*

#### 5.2.12 SEM serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.

Las micrografías de la serie PdAS(x)-MA, se muestran en la Figura 30. Se puede observar que los materiales con contenido nominal de PdAS  $x \leq 10$ , presentan una morfología en forma de esferas bien definidas, con diámetros de partícula promedio cercanos a 200  $\mu$ m, determinados por curvas de distribución (Ver Anexo 11), tal como se muestra en la Tabla 16. El material PdAS(15)-MA, escapa a esta tendencia perdiendo la morfología esférica característica.

Para explicar la diferencia en la morfología de PdAS(15)-MA, y la correlación entre el contenido nominal y real de PdAS en la estructura de las resinas, se calcularon las velocidades de polimerización mediante los cálculos del predictor Alfrey-Price Q-e, al

igual que para la serie PdAS(x)-St. Para el cálculo, se consideró la variable “e” del  $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  para DVB ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$  para MA y  $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  para el metal-monómero PdAS con valores de -0.08, -0.64 [116] y -0.06, respectivamente.

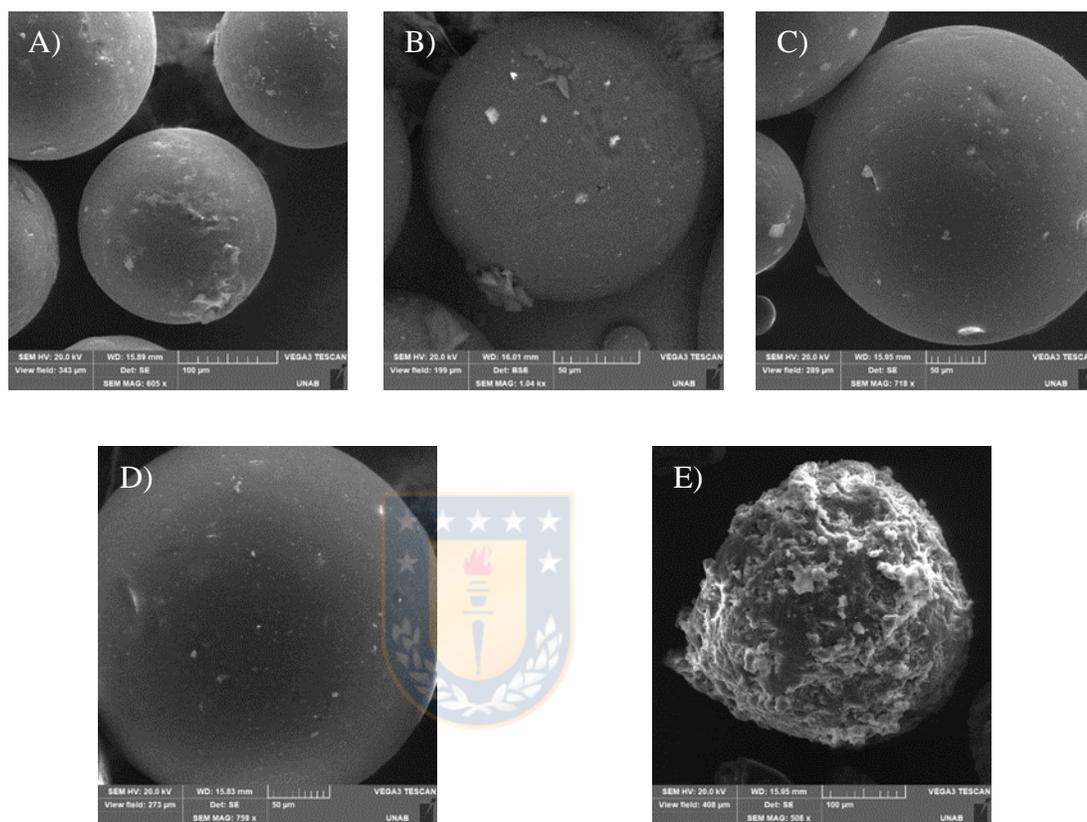


Figura 30. Micrografías SEM a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. e) PdAS(15)-MA. Fuente: *Elaboración Propia*.

Esta consideración, lleva a valores calculados de  $r_{\text{DVB}} \cdot r_{\text{DVB}} = 1.0$ ,  $r_{\text{DVB}} \cdot r_{\text{MA}} = 0.77$ ,  $r_{\text{DVB}} \cdot r_{\text{PdAS}} = 0.56$  y  $r_{\text{MA}} \cdot r_{\text{PdAS}} = 0.71$ . Los valores obtenidos indican que la co-polimerización del MA con DVB es levemente más rápida que la de PdAS y DVB, mientras que la velocidad de co-polimerización del co-monómero espaciador MA y el metal-monómero PdAS se ve más favorecida, en comparación a la serie de PdAS(x)-St.

Tabla 16. Diámetro promedio y desviación estándar de las esferas serie PdAS(x)-MA.

Muestra	Diámetro promedio $\mu\text{m}$	Desviación estándar
<b>PdAS(1)-MA</b>	184	$\pm 20$
<b>PdAS(2)-MA</b>	196	$\pm 28$
<b>PdAS(5)-MA</b>	227	$\pm 32$
<b>PdAS(10)-MA</b>	272	$\pm 41$
<b>PdAS(15)-MA</b>	n.d	n.d

\*n.d: no determinado. Fuente: *Elaboración propia.*

Aunque la velocidad de co-polimerización de PdAS y DVB, no es ideal, el PdAS se inserta en la matriz polimérica por medio de la polimerización junto a los monómeros de MA, haciendo comprensible que solo el material con mayor contenido de PdAS, presente un efecto significativo de las diferencias de reactividad, que provoca la diferencia morfológica para el material PdAS(15)-MA. Esta diferencia morfológica, presenta una relación directa con la brusca caída observada en las propiedades texturales del co-polímero PdAS(15)-MA, confirmando que la irregularidad en la polimerización produce un bloqueo superficial de los poros, por parte de una fracción que polimeriza de forma desordenada e irregular sobre la superficie del material. Adicionalmente, el análisis por medio del predictor Alfrey-Price Q-e, permite entender la mayor presencia de PdAS en los co-polímeros PdAS(x)-MA observado previamente por ICP-OES, ya que el uso del MA acrilato como espaciador, facilita la inserción del metal-monómero PdAS al polimerizar con mayor velocidad respecto de la co-polimerización entre PdAS

y el St observado en la serie anterior. Esto, se refuerza al observar que a bajo contenido de PdAS se observa la mayor razón  $PdAS_{exp}/PdAS_{nom}$  debido a que el PdAS presente, polimeriza rápidamente con el MA presente en la mezcla de polimerización, mientras que al aumentar la cantidad nominal de PdAS, se observa una menor presencia de PdAS respecto del nominal en los co-polímeros, debido a la disminución del contenido de MA que permite la polimerización del PdAS.

Por otro lado, la similitud en el diámetro promedio de los materiales con forma esférica de las serie PdAS(x)-St (Tabla 12) con la serie PdAS(x)-MA (Tabla 16), se explica debido a que el diámetro final del material está definido principalmente por el tamaño de las microgotas de la mezcla monomérica, suspendidas sobre la fase continua, controladas por medio de agitación [93, 113], ya que la mezcla de co-monómeros es termodinámicamente favorable en términos de solubilidad de las especies, lo que promueve una dispersión uniforme de la mezcla de polimerización en la fase continua.

#### *5.2.13 TGA serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.*

La estabilidad térmica de los materiales PdAS(x)-MA se caracterizó mediante TGA, la evolución de la masa de muestra en función de la temperatura, se muestra en la Figura 31. Se observa que todos los materiales son estables en N<sub>2</sub> hasta una temperatura de 390 °C, y luego se observa una caída abrupta, correspondiente al proceso de despolimerización/descomposición de la estructura de polímero reticulado.

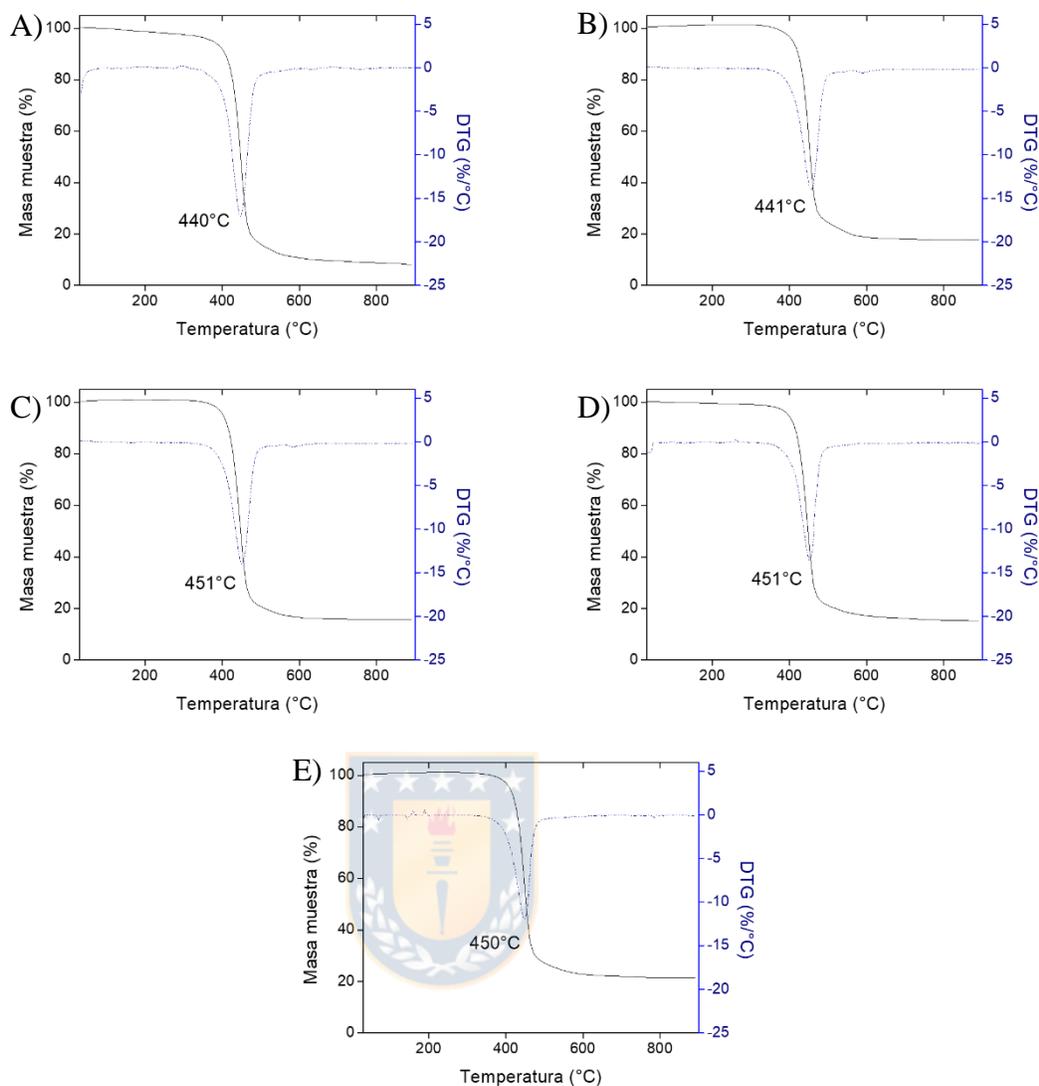


Figura 31. Perfiles TGA a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. e) PdAS(15)-MA. Fuente: *Elaboración Propia*.

Chen y col [124] han reportado que la temperatura de despolimerización/descomposición del poli metil acrilato (pMA), ocurre en dos etapas, alrededor de los 300 °C, por lo tanto el análisis TGA de la serie PdAS(x)-MA, demuestra que el entrecruzador DVB y PdAS, otorgan estabilidad térmica a los materiales sintetizados, ya que incrementa significativamente la temperatura de

despolimerización/descomposición de los materiales, la que es similar en ambas series, PdAS(x)-St (Figura 23) y PdAS(x)-MA (Figura 31).

#### 5.2.14 RMN de $^{13}\text{C}$ con CP-MAS serie PdAS(x)-MA; $x= 1, 2, 5, 10, 15$ .

Los espectros  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR para la serie PdAS(x)-MA, se muestran en la Figura 32.

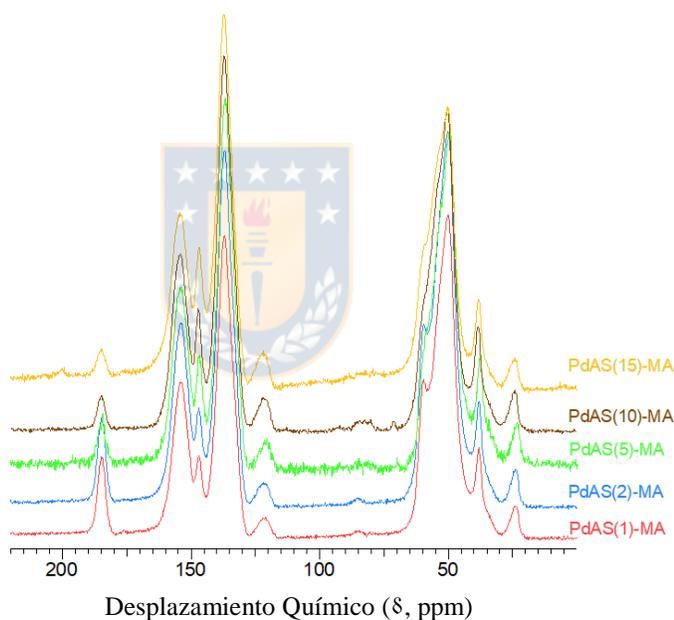


Figura 32. Espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  con CP-MAS serie PdAS(x)-MA. *Fuente: Elaboración Propia.*

Se observa un perfil característico en la zona aromática, que se relacionan con la estructura tipo p-DVB. Además, se observa la banda principal de los grupos  $-\text{CH}_2-$ , de la estructura principal del polímero a 50 ppm, y las bandas características de los restos  $-\text{CH}_2-$  y  $-\text{CH}_3$  del etilbenceno, presentes en el DVB técnico a 33 y 18 ppm. En todos los

espectros, también se observan dos señales relacionadas directamente con los fragmentos del MA, un hombro agudo, a 58 ppm, atribuido a los grupos  $-\text{OCH}_3$ , y una banda de menor intensidad, que se relaciona con los grupos  $\text{C}=\text{O}$ , centrada en 184 ppm.

Nuevamente, no se puede asignar señales que aseguren la presencia del metal-monómero PdAS de forma directa, debido al enmascaramiento con las bandas aromáticas del DVB, sin embargo, la disminución en las señales del MA, con el aumento del contenido nominal de PdAS, evidencia una modificación de los tipos de carbono contenidos en el material, pudiendo indicar indirectamente un aumento del contenido de PdAS.



#### 5.2.15 FT-IR serie PdAS(x)-MA; $x= 1, 2, 5, 10, 15$ .

Los espectros FT-IR de la serie PdAS(x)-MA se muestran en la Figura 33, donde se pueden observar las bandas a  $3021\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a la tensión C-H aromática y a  $2923\text{ cm}^{-1}$ , la correspondiente tensión C-H en grupos metilenos. El crecimiento sostenido de la banda relacionada con los grupos OH, a medida que aumenta el contenido de PdAS, indica una mayor tendencia de las resinas a retener humedad.

A diferencia de los materiales de la serie PdAS(x)-St (Figura 25), las bandas predominantes en los espectros de la serie PdAS(x)-MA (Figura 33), corresponden a los grupos funcionales típicos del MA, con absorción característica a  $1739\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas con la tensión del grupo  $\text{C}=\text{O}$  presente en esteres y a  $1164\text{ cm}^{-1}$  la tensión C-O. Además, la tensión  $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$  de los anillos aromáticos se observan a 1600 y 1446

$\text{cm}^{-1}$ , presentando una menor intensidad relativa, y la banda a  $1496 \text{ cm}^{-1}$ , aparece como un hombro, debido a la estructura más rígida de los anillos aromáticos presentes que disminuyen la libertad de flexión de los anillos aromáticos. Las bandas a  $796$  y  $711 \text{ cm}^{-1}$ , corresponden a la flexión de C-H aromáticos. Nuevamente, a pesar de que no se detectan de forma directa bandas atribuibles al metal-monómero PdAS, debido al enmascaramiento de las señales, la disminución en la banda de tensión C=O y C-O, permite confirmar la modificación en la estructura del material, con el aumento en el contenido de PdAS, en línea con los resultados de caracterización por RMN de  $^{13}\text{C}$  con CP-MAS en estado sólido.

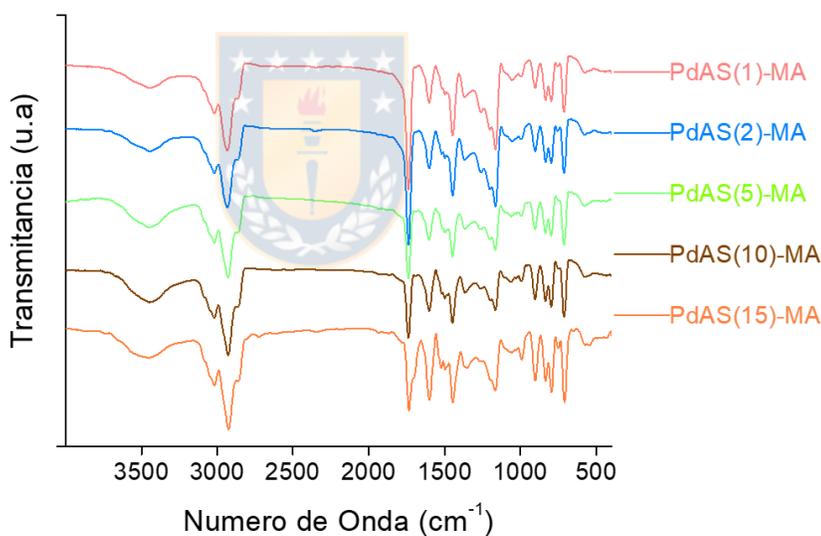


Figura 33. Espectro FT-IR serie PdAS(x)-MA. Fuente: *Elaboración Propia*.

### 5.2.16 DRS UV-Vis serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.

La caracterización por DRS UV-vis del material control PdAS(0)-MA, se muestra en Anexo 6, y no presenta absorción en la región del UV medio, mientras que los espectros DRS UV-vis de sólido para la serie PdAS(x)-MA presentados en la Figura 34, muestran tres bandas de absorción entre el UV medio y la región del visible.

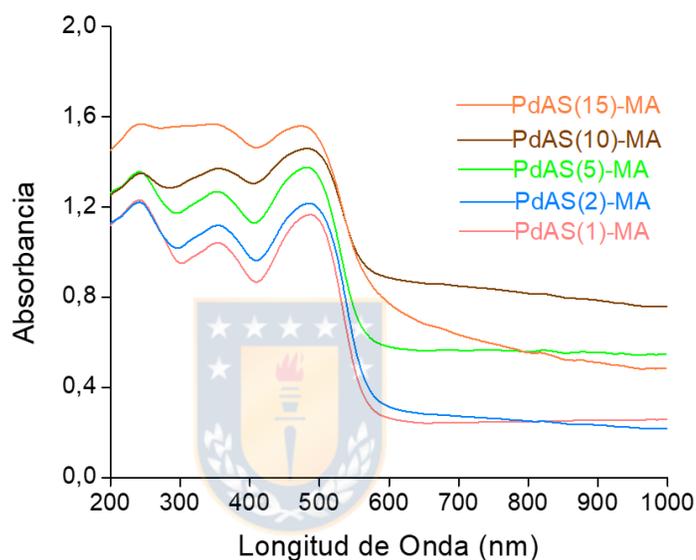


Figura 34. Espectro electrónico DRS UV-Vis serie PdAS(x)-MA. Fuente: *Elaboración Propia.*

Los co-polímeros PdAS(x)-MA, presentan bandas a 241 nm, atribuida a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los aromáticos, entre 336 y 355 nm la transición  $n \rightarrow \pi^*$  asociada al grupo azometino y la banda a 481 nm, relacionada con la banda TC metal-ligando, con valores ajustados al obtenido para el metal-monómero PdAS. Por otro lado, el aumento sostenido de absorción en todas las bandas con el contenido nominal de PdAS, indica una mayor presencia del compuesto de coordinación en la estructura polimérica, resultado que relaciona directamente la presencia de PdAS. Por lo tanto, los resultados

de UV-Vis, FTIR y RMN, pueden considerarse una evidencia concreta de la inmovilización del compuesto de coordinación PdAS, para todos los co-polímeros PdAS(x)-MA, con  $x \neq 0$ .

### 5.2.17 XPS serie PdAS(x)-MA; $x = 1, 2, 5, 10, 15$ .

Los espectros XPS de la serie PdAS(x)-MA para los elementos C 1s, Pd 3d, O 1s, N 1s y un zoom de la región del nivel energético correspondiente a Pd 3d, se muestran en la Figura 35.

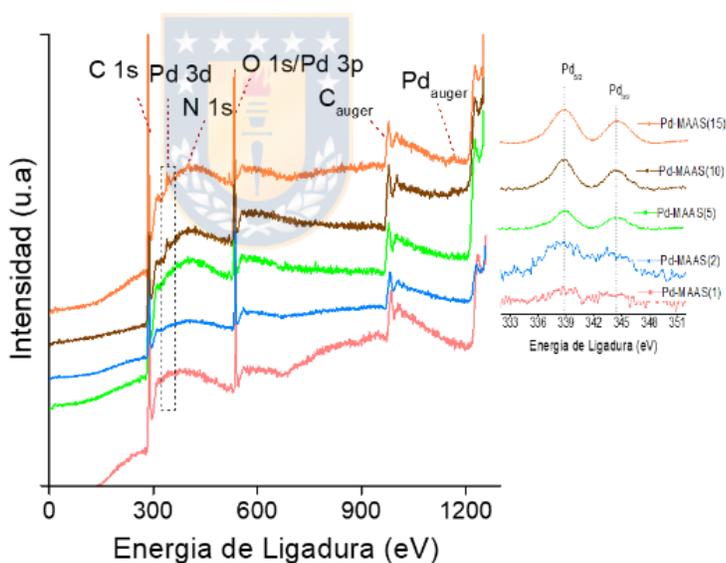


Figura 35. Espectro XPS serie PdAS(x)-MA. Fuente: *Elaboración Propia*.

En la Tabla 17, se muestran los correspondientes valores de energía de ligadura para los niveles energéticos de Pd, C, N y O. Los valores para el Pd 3d, con una energía de ligadura alrededor de 386.6 eV y desdoblamiento spin-orbital típico para el orbital 3d a una energía de 343.9 eV, se atribuye a la presencia de especies de Pd<sup>2+</sup> en la superficie

de los materiales, sin detectar paladio metálico. Adicionalmente, los valores obtenidos para el Pd 3d en la serie PdAS(x)-MA, similares al detectado para el Pd 3d del metal monómero PdAS que presenta una energía de ligadura de 338.40 eV, y la ausencia de especies Pd<sup>0</sup> en la superficie es otra evidencia de que se ha conseguido una correcta inmovilización de PdAS en la serie PdAS(x)-MA, sin descomposición del compuesto de coordinación. Por otro lado, el aumento de intensidad y resolución en el doblete del nivel energético Pd 3d (zoom Figura 35), es otra evidencia de una mayor presencia superficial del metal-monómero PdAS, concordante con el aumento del contenido de PdAS observado por ICP-OES (Tabla 14).

Tabla 17. Energías de ligadura XPS en materiales serie PdAS(x)-MA; x= 1, 2, 5, 10, 15.

Muestra	Energía de ligadura (eV)			
	C 1s	Pd 3d <sub>5/2</sub>	N 1s	O 2p*
<b>PdAS(1)-MA</b>	284,8; 286.3	338.0	400.2	534.0
<b>PdAS(2)-MA</b>	284,8; 286.3	338.8	400.0	533.5
<b>PdAS(5)-MA</b>	284,8; 286.2	338.5	400.0	533.9
<b>PdAS(10)-MA</b>	284,8; 286.2	338.3	400.4	534.0
<b>PdAS(15)-MA</b>	284,8; 286.1	338.6	400.2	533.5

\*Señal se traslapa con la señal de baja intensidad del orbital Pd 3p.

Fuente: Elaboración propia.

### 5.2.18 TEM materiales PdAS(x)-MA, $x= 1, 2, 5, 10, 15$ .

En la Figura 36, se muestran las micrografías TEM de los co-polímeros PdAS(x)-MA, donde no se observa la presencia de NPs de Pd metálico o PdO, sobre la superficie de los co-polímeros.

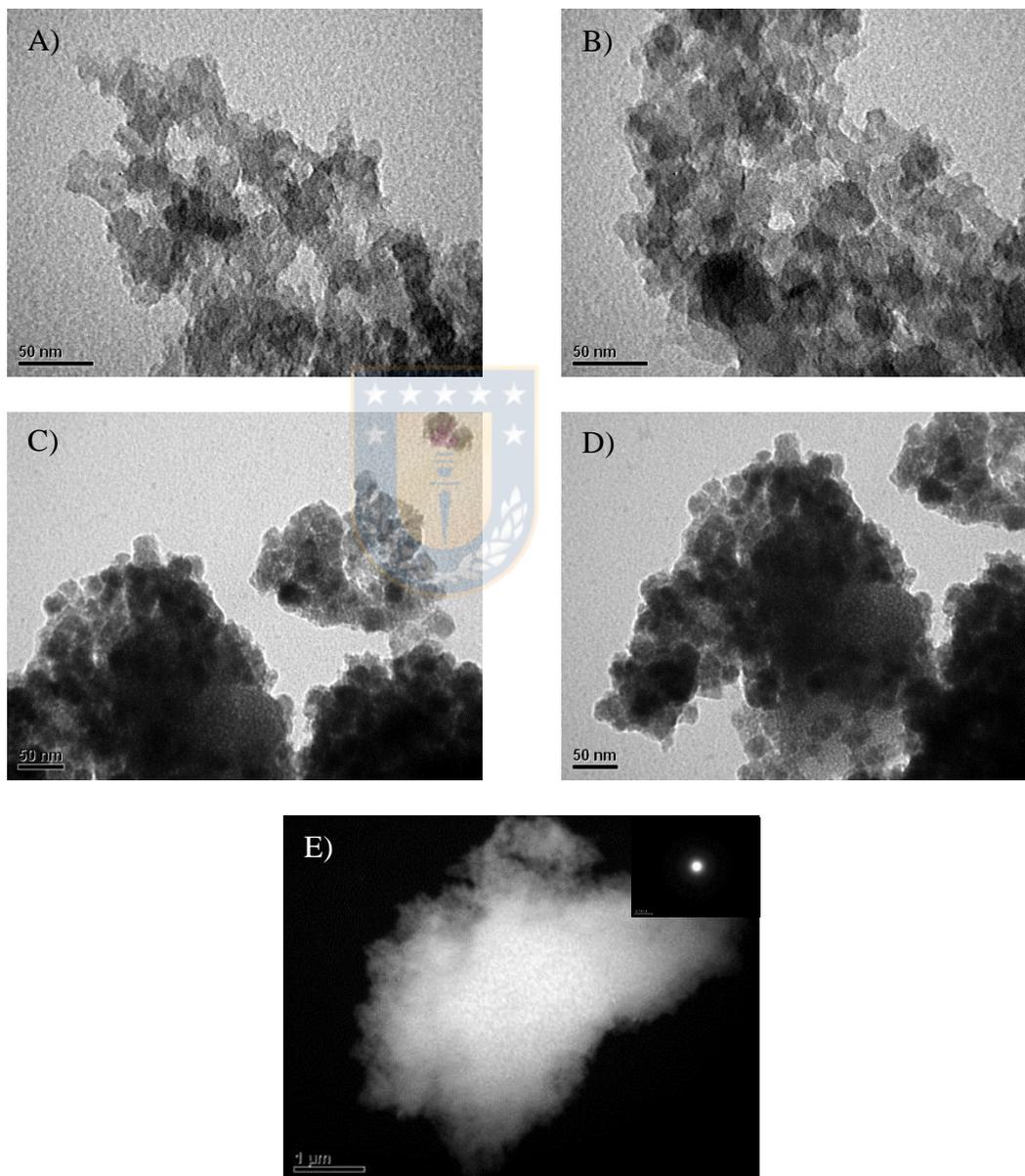


Figura 36. Micrografías TEM a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. d) PdAS(15)-MA. Fuente: *Elaboración Propia*.

Además, se realizó la caracterización DRX (Difractogramas de los sistemas PdAS(x)-MA; x= 1, 5 y 15 se muestran en los Anexo 12), que concuerda con el resultado observado en TEM. Por lo tanto, los resultados DRX y TEM, confirma que la presencia de especies de Pd<sup>2+</sup> detectadas por XPS, se deben atribuir únicamente a la inmovilización del compuesto de coordinación PdAS, sin descomposición del metal-monómero.

Por lo tanto, las técnicas de caracterización utilizadas, permiten confirmar la presencia de la especie del tipo Pd-SALOPHEN en los materiales poliméricos del tipo PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA, x=1, 2, 5, 10, 15 por medio de la metodología de polimerización de metal-monómero, sin descomposición del compuesto de coordinación durante el proceso de inmovilización.



### 5.3 Actividad catalítica.

Para la evaluación catalítica, solo se consideraron los sistemas que presentaron características morfológicas de microesferas, es decir los materiales PdAS(x)-St, con  $x=1, 2$  y  $5$ , y los materiales PdAS(x)-MA con  $x=1, 2, 5$  y  $10$ . Además, se evaluaron los catalizadores homogéneos Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y Pd-SALOPHEN (ver caracterización del Pd-SALOPHEN en Anexos 13 y 14), como sistemas control. Se seleccionó el Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, ya que es el catalizador más utilizado para llevar a cabo la reacción de Heck a escala de laboratorio, y Pd-SALOPHEN, debido a que su estructura molecular es similar al compuesto de coordinación tipo Pd-SALOPHEN inmovilizado en los materiales sintetizados.



#### *5.3.1 Actividad catalítica sistemas homogéneos.*

Las curvas de conversión de IB para los sistemas homogéneos, se presentan en la Figura 37, donde se observa que ambos sistemas fueron catalíticamente activos para la reacción de acoplamiento de IB y MA, presentando selectividad completa hacia el producto metil cinamato (Mcin), sin presencia del subproducto geminal. Al comparar, ambos sistemas, se puede diferenciar fácilmente que el catalizador Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> presenta una actividad superior, convirtiendo completamente el IB en 10 min de reacción, mientras que el catalizador Pd-SALOPHEN, alcanza el 100% de conversión a las 4 h de reacción. Estas diferencias de actividad catalítica, se pueden explicar desde el punto de vista de los mecanismos planteados en literatura, ya que las especies activas se forman y se mantienen durante el ciclo catalítico por rutas diferentes.

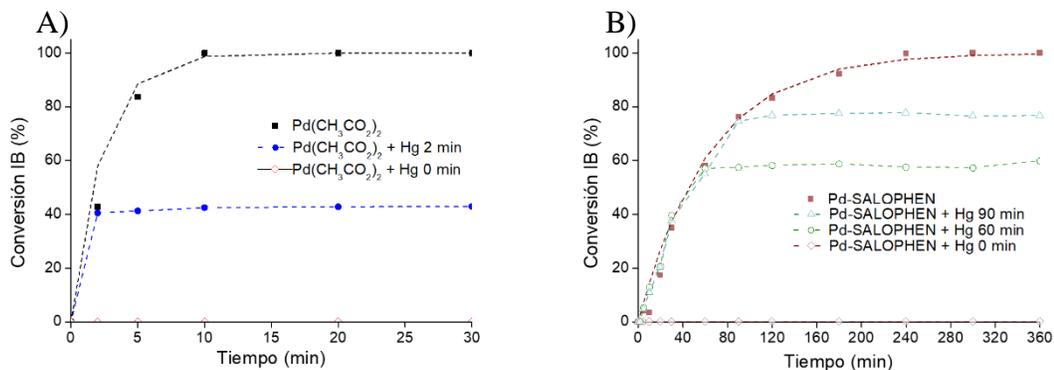
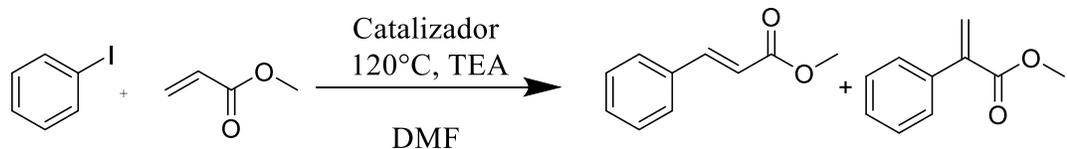


Figura 37. Curvas de conversión de IB y test de amalgamación con Hg, para catalizadores homogéneos a) Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> b) Pd-SALOPHEN. Fuente: *Elaboración Propia*.

El ciclo catalítico propuesto para Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, se muestra en la Figura 38a. De Vries [125] señala que el Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sufre una primera reacción para llegar a un complejo de Pd-halogenuro aniónico altamente reactivo, que luego entra al ciclo catalítico, pasando por las etapas típicas de una reacción de acoplamiento. Al llegar a la etapa de β-eliminación, puede dirigirse a la formación de nuevas especies de Pd: (i) hacia formación de las especies de Ph-Pd-I<sub>2</sub> activas en el ciclo catalítico, (ii) a la formación de otras especies aniónicas no activas o (iii) hacia la formación de agregados de partículas metálicas activas en la reacción de acoplamiento.

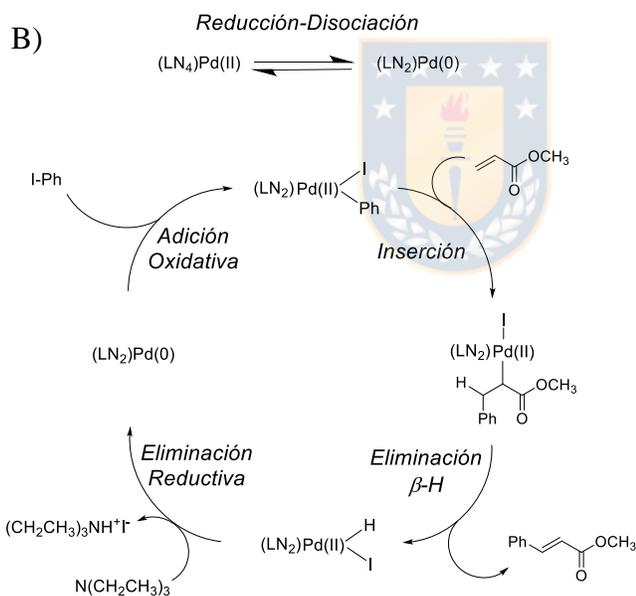
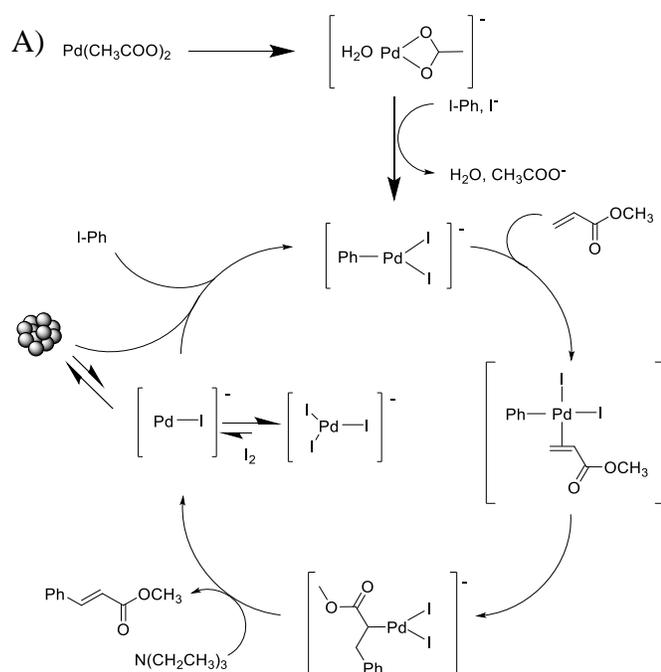


Figura 38. Mecanismos de reacción, y sistemas post reacción a)  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , adaptado desde [125] b)  $\text{Pd(II)-L}_4$ , adaptado desde [126].

El sustento del ciclo propuesto por De Vries queda sujeto a la concentración del haluro de arilo, ya que cuando se agota el reactante en el medio de reacción, comienza el

procesos de sinterización de las nanopartículas de Pd generadas, provocando la desactivación del catalizador [125].

Por otra parte, los compuestos de coordinación obtenidos por ligandos tetra-coordinantes, presentan mayor complejidad al momento de proponer un ciclo catalítico. Rao y col. [126] proponen un mecanismo catalítico para compuestos de coordinación tetra-coordinados de paladio (II) ( $\text{Pd(II)-L}_4$ ), que se muestra en la Figura 38b. En este mecanismo, se genera un equilibrio inicial, mediado por reducción y disociación de enlaces coordinantes, entre la especie  $\text{Pd(II)-L}_4$  y una especie de  $\text{Pd(0)-L}_2$  con sólo dos centros coordinantes. Luego esta especie cero-valente, entra al ciclo catalítico en forma directa, sin pasar por una especie de Pd metálico durante el ciclo. Por lo tanto, las diferencias observadas en la velocidad de reacción, se pueden relacionar con la reactividad de los intermediarios del ciclo catalítico. Sin embargo, no se puede descartar que el sistema Pd-SALOPHEN pueda seguir un ciclo catalítico que involucre estados de oxidación del tipo  $\text{Pd(II)/Pd(IV)}$ . Fortea-Pérez y col. han demostrado en forma experimental que catalizadores del tipo bis(oxamato) paladato(II) ( $\text{PdN}_2\text{O}_2$ ) son activos y selectivos en reacciones de acoplamiento del tipo Suzuki y Heck [127], proponiendo un ciclo catalítico que involucra especies  $\text{Pd(IV)}$ .

Como una forma de determinar las especies activas de los catalizadores homogéneos, se hicieron test de amalgamación por mercurio metálico (Hg), tal como se muestra en la Figura 37. En el caso del sistema  $\text{Pd(CH}_3\text{CO}_2)_2$ , se confirma la desactivación del catalizador debido la formación de amalgamas de Pd-Hg, que inactiva a las especies activas de  $\text{Pd(0)}$  en el ciclo catalítico. Por otra parte, el catalizador Pd-SALOPHEN muestra una completa desactivación cuando se agrega Hg a diferentes tiempos de

reacción, lo que sugiere que la especie activa en el ciclo catalítico sigue una ruta que involucra la formación de especies de Pd(0).

De acuerdo a lo anterior, para confirmar la hipótesis de formación de especies de Pd metálico en el medio de reacción se realizó una caracterización post-reacción mediante TEM para los sistemas homogéneos tal como se muestra en la Figura 39. Se encontró que el catalizador Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> forma NPs de Pd posterior al primer ciclo de reacción, mientras que para el sistema Pd-SALOPHEN, solo se observó el producto MCin sólido, sin evidenciar la presencia de Pd metálico.

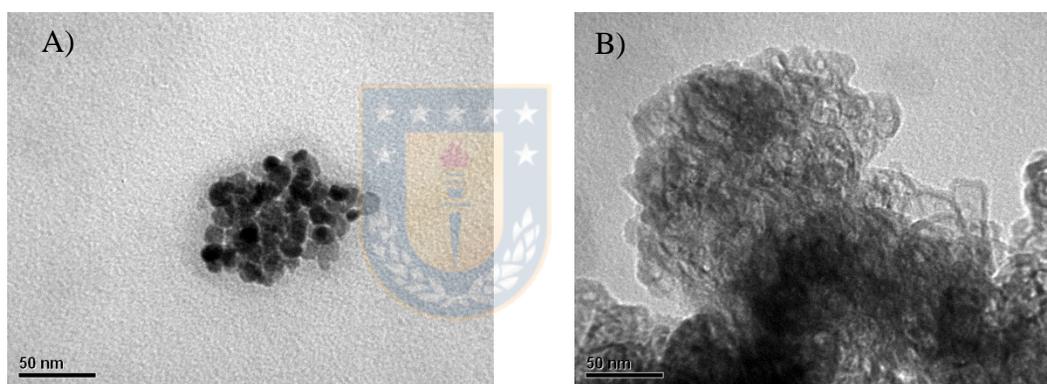


Figura 39. Micrografías post-reacción. a) Catalizador Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. b) Catalizador Pd-SALOPHEN. Fuente: *Elaboración Propia*.

En base a la evidencia encontrada por el test de Hg y la caracterización por TEM, se propone que el catalizador Pd-SALOPHEN sigue una ruta catalítica del tipo Pd(II)/Pd(0), que consiste en: i) la formación de la especie catalíticamente activa Pd(0)-L<sub>2</sub>, que podría seguir el ciclo propuesto por Rao y col. hasta que se consume el IB, ii) Posterior a que se agota el reactivo limitante, comienza una acumulación de la especie Pd(0)-L<sub>2</sub> la cual puede entrar en equilibrio con la especie Pd(II)-L<sub>4</sub> evitándose la

sinterización del metal en el medio de reacción. La presencia de este equilibrio también podría explicar la diferencia en la cinética de la reacción de acoplamiento de IB con MA, ya que la presencia de las especies que inician el ciclo catalítico en el catalizador Pd-SALOPHEN quedan sujetas al equilibrio termodinámico entre  $\text{Pd(0)-L}_2 \rightleftharpoons \text{Pd(II)-L}_4$ . Para poder complementar esta hipótesis, es necesario incluir cálculos DFT para las especies que se forman en el ciclo propuesto. En el caso de esta investigación no fueron incluidos, pero se plantea como trabajo a futuro en el grupo de investigación realizar estudios de esta naturaleza para poder interpretar con mayor profundidad los resultados catalíticos obtenidos para el sistema Pd-SALOPHEN.



### 5.3.2 Actividad catalítica serie PdAS(x)-St; x= 1, 2, 5.

Se evaluaron los catalizadores heterogéneos obtenidos, utilizando 100 mg de material, 50 mL de volumen total de reacción y relación molar IB:Pd=2000, IB:MA=1.25, IB:TEA=2, basados en los contenidos metálicos cuantificados por ICP-OES. Se encontró que los materiales evaluados son activos en la reacción de acoplamiento C-C entre IB y MA tal como se muestra en las curvas de conversión en función del tiempo de la Figura 40, siendo además 100% selectivos a la formación del producto MCin, descartándose la formación del producto de acoplamiento geminal. Los catalizadores de la serie PdAS(x)-St, presentaron una tendencia creciente en la actividad PdAS(1)-St < PdAS(2)-St < PdAS(5)-St. Por otro lado, se observa que los catalizadores con carga nominal x= 2 y 5, presentan una actividad relativamente mayor que el sistema

homogéneo Pd-SALOPHEN, lo que se confirma al analizar los valores calculados de TOF y velocidades iniciales que se resumen en la Tabla 18.

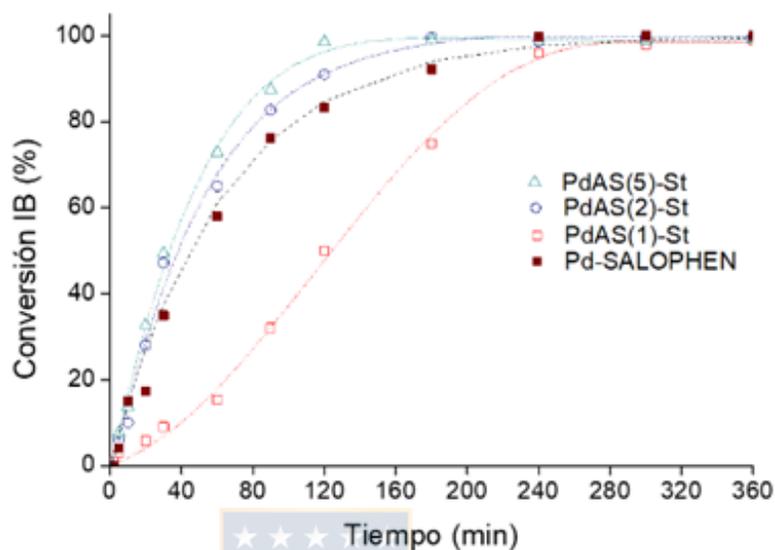


Figura 40. Curvas de conversión de IB para catalizadores PdAS(x)-St; x= 1, 2 y 5.

Fuente: *Elaboración Propia.*

Tabla 18. Resultados de velocidad de reacción ( $v_0$ ), TOF y tiempo de conversión del 5% de IB ( $t_{5\% \text{ conv}}$ ), de los catalizadores homogéneos y heterogéneos serie PdAS(x)-St.

Catalizador	$t_{5\% \text{ conv}}$ (min)*	$v_0$ ( $\times 10^4$ ) ( $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )*	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )*
<b>Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub></b>	0.20	1280	29554
<b>Pd-SALOPHEN</b>	5.0	51.5	1188
<b>PdAS(1)-St</b>	18.4	2.58	325
<b>PdAS(2)-St</b>	4.9	16.2	1221
<b>PdAS(5)-St</b>	4.1	23.9	1468

\* Calculados basados en ajuste exponencial, Anexo 15. Fuente: *Elaboración propia.*

Para interpretar estos resultados, se ha realizado caracterización post-reacción por TEM tal como se muestra en la Figura 41. Se encontró que los sistemas PdAS(x)-St con  $x = 2$  y 5 muestran formación de NPs de Pd metálico, posterior al primer ciclo de reacción, por lo tanto se sugiere que estos catalizadores siguen el mecanismo catalítico tipo  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ . Lo anterior es consecuencia de la naturaleza del material obtenido durante su proceso de síntesis. Tal como se discutió en la sección de caracterización, la diferencia en la reactividad de los co-monómeros empleados en la preparación del material determinó que PdAS se incluyó de forma más heterogénea en las matrices poliméricas alcanzando sólo morfologías esféricas a contenidos nominales del 5% en masa.

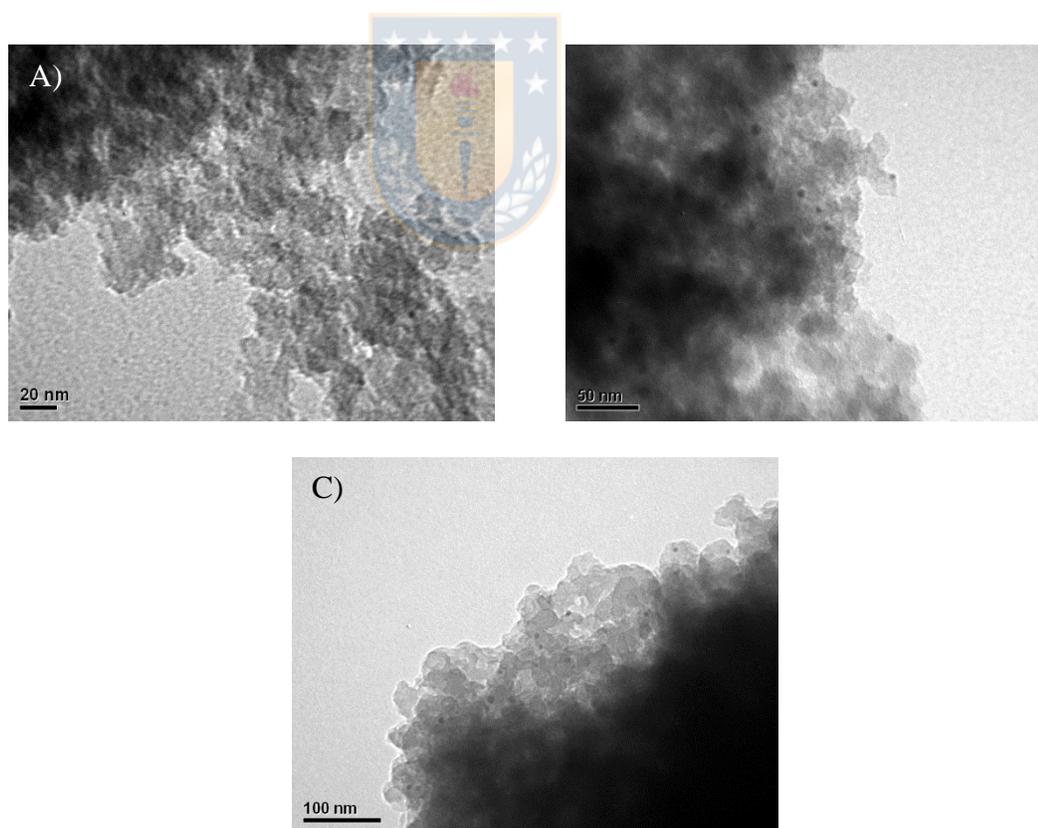


Figura 41. Micrografías TEM post-reacción catalizadores serie PdAS(x)-St. a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. *Fuente: Elaboración Propia.*

Debido a que los resultados catalíticos del sistema homogéneo Pd-SALOPHEN sugieren un ciclo Pd(II)/Pd(0), también se puede postular que los sistemas PdAS(x)-St; con  $x = 1, 2$  y  $5$ , sigan el mismo mecanismo. Si se considera que el ciclo catalítico involucra la formación de las especies activas Pd(0)-L<sub>2</sub> en la superficie del catalizador, la distribución de los sitios activos juega un rol fundamental en la formación de la nanopartículas de Pd durante la secuencia catalítica. Si los centros reactivos se encuentran muy cercanos entre sí, existe la posibilidad que se aglomeren para formar clusters de metal de mayor tamaño por efecto Ostwald [128]. Debido a que en las micrografías TEM post-reacción los catalizadores PdAS(2)-St y PdAS(5)-St, presentan formación de NPs, se puede sugerir que a esos contenidos de PdAS, la incorporación del metal-monómero no fue homogénea. Esta suposición, está en línea con lo discutido previamente sobre los parámetros de co-polimerización en la sección de caracterización, generando hetero-agregados que favorecieron la formación de cluster de Pd para los catalizadores PdAS(2)-St y PdAS(5)-St. Un resultado similar ha sido reportado por Bi y col. [129], para catalizadores tipo Pd-salen inmovilizado en polímeros porosos hiper-reticulados como catalizadores para la reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura. Los autores evaluaron la actividad de complejos Pd-salen preparados por polimerización por condensación tipo Friedel-Crafts, empleando benceno como co-monómero, encontrando que después del primer ciclo catalítico se detecta la formación de Pd metálico caracterizado por XPS y TEM. A pesar de que el artículo no hace énfasis en la metalización del compuesto de coordinación posterior al primer ciclo catalítico, la formulación de los catalizadores incluía el uso de un 13% en masa de los compuestos Pd-SALEN. Independientemente de la naturaleza electrónica del compuesto de la familia SALEN utilizada, en todos los sistemas, se observó la aparición de

nanopartículas de Pd posterior al primer ciclo de reacción. Por lo tanto, esto nos lleva a plantear la hipótesis que es la cercanía de los centros activos inmovilizados lo que promueve la aglomeración del Pd para formar cluster metálicos sin conseguir establecer el equilibrio entre las especies  $\text{Pd(0)-L}_2 \rightleftharpoons \text{Pd(II)-L}_4$ , ya que el proceso de formación y crecimiento de clusters está favorecido termodinámicamente [128].

En base a los resultados de caracterización, se puede concluir que el aumento en el contenido de metal-monómero PdAS modifica la naturaleza fisicoquímica de los materiales, lo que incide directamente en la actividad catalítica. La diferencia fundamental se observa en el sistema PdAS(1)-St, que presenta la menor actividad catalítica y un TOF de  $325 \text{ h}^{-1}$  en comparación con los sistemas PdAS(2)-St y PdAS(5)-St que alcanzan valores de  $\text{TOF} > 1200$ . Lo anterior se atribuye a que el menor contenido de PdAS, disminuye la posibilidad de formación de cluster de Pd, trabajando como sitios pseudo-homogéneos con menor actividad catalítica que los cristales de Pd metálico en la reacción de acoplamiento de IB con MA.

### 5.3.3 Actividad catalítica serie PdAS(x)-MA; $x=1, 2, 5, 10$ .

Se evaluaron los catalizadores heterogéneos de la serie PdAS(x)-MA, en la reacción test de acoplamiento C-C, en iguales condiciones que la serie PdAS(x)-St. Todos los materiales evaluados, resultaron ser catalíticamente activos en la reacción de acoplamiento C-C entre IB y MA, tal como se muestra en las curvas de conversión en función del tiempo de la Figura 42. Al igual que la serie anterior, se mantiene un 100% de selectividad hacia la formación del producto MCin. Nuevamente se observa un

aumento progresivo de la actividad catalítica de los sistemas a medida que aumenta el contenido nominal de PdAS en los catalizadores. En esta serie de catalizadores, los resultados de actividad catalítica, se pueden agrupar según el contenido de PdAS. Los catalizadores con carga nominal  $x < 5$ , presentan una actividad menor que el sistema homogéneo Pd-SALOPHEN, el catalizador PdAS(5)-MA, una actividad catalítica similar al catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN, y el catalizador con mayor contenido nominal, PdAS(10)-MA, presenta una curva que se acerca más la del catalizador homogéneo de  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ . Lo anterior, se confirma con los valores de TOF y velocidad inicial que se resumen en la Tabla 19.

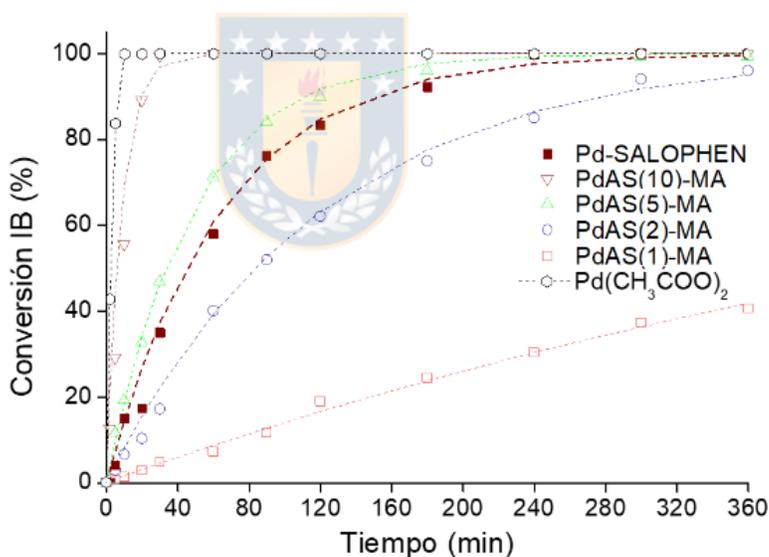


Figura 42. Curvas de conversión de IB para catalizadores PdAS(x)-MA;  $x = 1, 2, 5$  y  $10$ .

Fuente: *Elaboración Propia*.

La caracterización TEM post-reacción, muestra que en la serie PdAS(x)-MA solo se forman NPs en los catalizadores con carga nominal de PdAS  $\geq 5$ . Basado en la naturaleza de las especies activas encontradas en el material, se puede postular que los

catalizadores de PdAS(x)-MA, con  $x = 5$  y  $10$ , siguen el mismo mecanismo catalítico que el del catalizador homogéneo de  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , mientras que los catalizadores PdAS(x)-MA, con  $x = 1$  y  $2$ , en los que no se observa la presencia de NPs de Pd en el análisis post-reacción, presentan un mecanismo similar al del Pd-SALOPHEN.

Tabla 19. Resultados de velocidad de reacción ( $v_0$ ), TOF y tiempo de conversión del 5% de IB ( $t_{5\% \text{ conv}}$ ), de los catalizadores homogéneos y heterogéneos serie PdAS(x)-MA.

<b>Catalizador</b>	<b><math>t_{5\% \text{ conv}}</math> (min)*</b>	<b><math>v_0</math> (<math>\times 10^4</math>) (<math>\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}</math>)*</b>	<b>TOF (<math>\text{h}^{-1}</math>)*</b>
<b>Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub></b>	0.20	1280	29554
<b>Pd-SALOPHEN</b>	5.0	51.5	1188
<b>PdAS(1)-MA</b>	43.66	1.53	137
<b>PdAS(2)-MA</b>	8.33	9.37	720
<b>PdAS(5)-MA</b>	2.16	67.2	2782
<b>PdAS(10)-MA</b>	0.98	265	6123

\* Calculados basados en ajuste exponencial, Anexo 16. Fuente: *Elaboración propia.*

Tal como se discutió en la sección de caracterización, la diferencia en los parámetros de co-polimerización, afecta la distribución del PdAS en el polímero. La elección del MA como espaciador, favorece que la polimerización del PdAS sea más homogénea y mejor distribuida sobre la superficie de los co-polímeros, haciendo que en los catalizadores con menor contenido de PdAS sea menos probable la vecindad de sitios activos PdAS. En concordancia, los resultados de actividad catalítica, de los sistemas PdAS(1)-MA y PdAS(2)-MA, es menor al catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN, lo que se

consideraría un efecto común en el proceso de inmovilización de compuestos de coordinación, debido a las restricciones estéricas provistas por la resina influyendo en la geometría del complejo Pd-SALOPHEN y por consiguiente, modificando las propiedades electrónicas del sitio activo [52]. Por otro lado, los catalizadores con contenido de PdAS  $\geq 5$ , se aumenta la concentración superficial del compuesto de coordinación, lo que hace más probable la presencia de sitios activos del tipo Pd(0)-L<sub>2</sub> vecinales que posibilitan el efecto Ostwald, y la formación de NPs de Pd, tal como se observa en las micrografías TEM de la Figura 43.

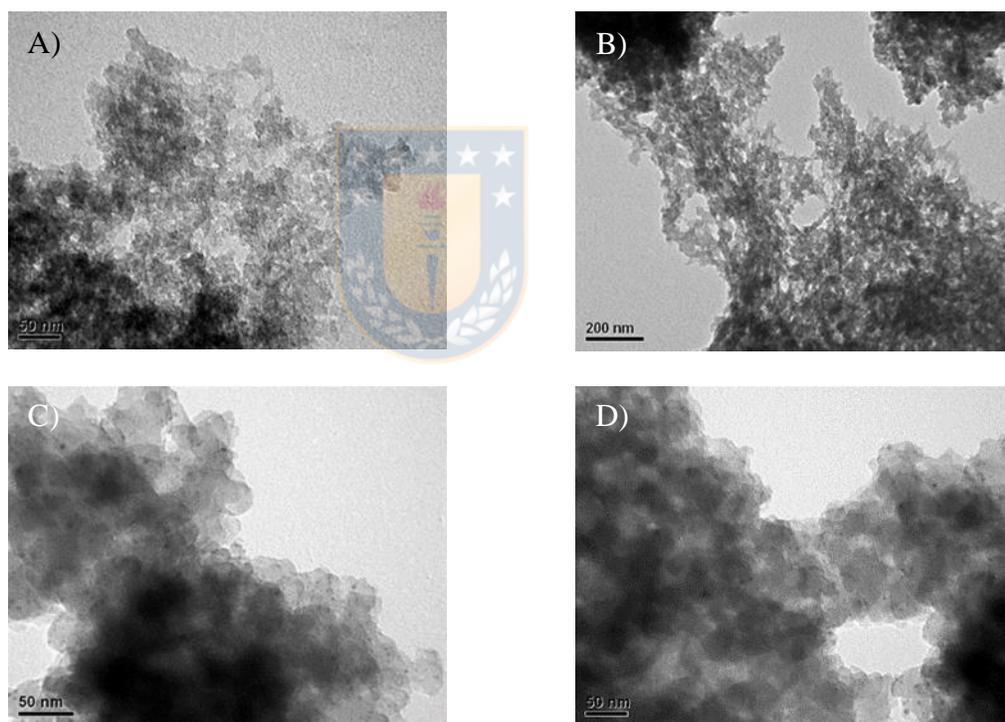


Figura 43. Micrografías TEM post-reacción a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. Fuente: *Elaboración Propia*.

Al analizar los resultados de actividad catalítica de todos los catalizadores evaluados, se observa que el catalizador PdAS(10)-MA, presenta un TOF 5 veces mayor al del

catalizador Pd-SALOPHEN. Este resultado se asocia a una mayor presencia de las distintas especies catalíticas activas durante el proceso catalítico, sobre la superficie del material polimérico, asemejándose al ciclo que sufre el  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ . Debido a este mejor desempeño catalítico, se utilizó el catalizador PdAS(10)-MA, para la evaluación catalítica de otras moléculas por medio de la reacción de Heck, cuyos resultados se resumen en la Tabla 20.

Todas las reacciones presentaron 100% de conversión dentro de los 60 min de reacción, con selectividad completa hacia el isómero trans. Especial importancia se presenta en los resultados de la entrada 3 y 4, ya que ambos productos tienen aplicación en la industria farmacéutica-cosmetológica, debido a su uso como agentes activos, aprobados por la FDA, presentes en pantallas solares del tipo UV-A y UV-B. Recientemente Hamasaka y col., reporta la síntesis de 10g de octinoxato a escala de laboratorio, como un resultado exitoso para probar la aplicabilidad de catalizadores homogéneos de Pd [21]. Cabe destacar, que en la evaluación del catalizador PdAS(10)-MA, se obtuvo 7.55g de octinoxato y 6.87g de cinoxato, un resultado interesante, que lo perfila como un material potencialmente escalable o aplicable para la síntesis de otros sustratos de interés farmacéutico, que involucren rutas de acoplamiento de Heck.

Tabla 20. Resultados de desempeño del catalizador PdAS(10)-MA, en la reacción de Heck para diferentes moléculas reactantes.

$$\text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-I} + \text{CH}_2=\text{CH-CO}_2\text{R}_2 \xrightarrow[\text{TEA, DMF, 120}^\circ\text{C}]{\text{PdAS(10)-MA}} \text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-CO}_2\text{R}_2 + \text{R}_1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CO}_2\text{R}_2$$

Entrada	Reactante 1	Reactante 2	Conversión*	Producto
1			100	 2-Etilhexil cinamato (2-EHCin)
2			100	 Metil(E)-3-(4- metoxifenil) acrilato (Metoxi MCin)
3			100	 octinoxato
4			100	 cinoxato

\* Conversión basado en la desaparición de Iodoareno a los 60 minutos de reacción.

*Fuente: Elaboración propia.*

### 5.3.3 Estabilidad catalítica PdAS(10)-MA.

Debido a que el catalizador PdAS(10)-MA fue el que mostró los mejores resultados en términos de actividad catalítica en reacciones de acoplamiento de Heck, se estudió su estabilidad catalítica en ciclos consecutivos de reacción. Además, se realizaron test de Sheldon, en la reacción de acoplamiento C-C entre IB y MA, en las mismas condiciones del catalizador fresco, para descartar la lixiviación de la fase activa hacia el medio de reacción. Se realizó la evaluación catalítica durante cinco ciclos consecutivos, tal como se muestra en la Figura 44, donde también se muestra la cuantificación de Pd lixiviado, separado de la mezcla de reacción por filtrado en caliente, y cuantificado por medio de AAS.

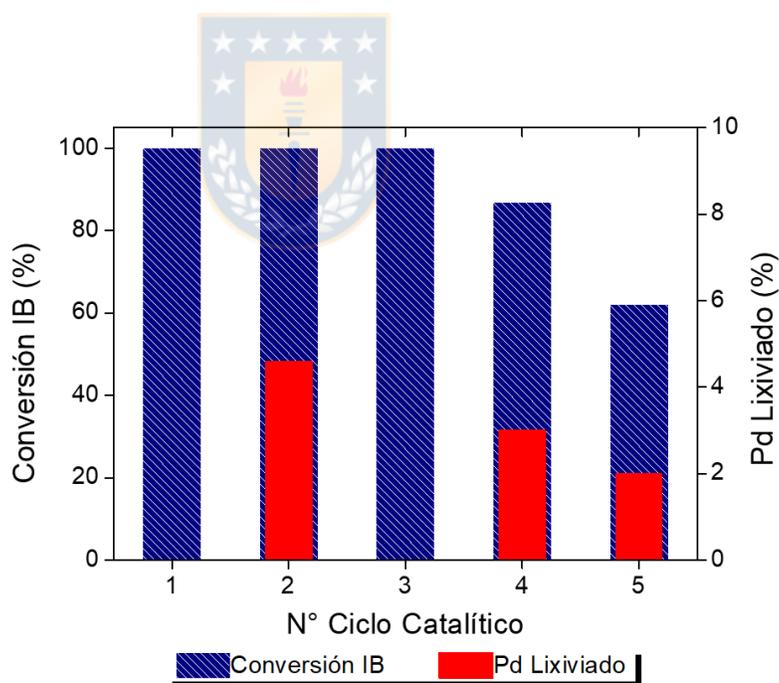


Figura 44. Estudio de estabilidad catalítica del sistema PdAS(10)-MA, en la reacción de Heck entre IB y MA. *Fuente: Elaboración Propia.*

Se observa que la actividad catalítica se mantiene durante tres ciclos, obteniendo la conversión completa, lo que luego comienza a decrecer llegando a un 62% de conversión en el quinto ciclo medido. Además, se observa que la cantidad de Pd lixiviado es despreciable, siempre menor al 5% del Pd total presente en el catalizador. Este resultado indica que la disminución de la actividad catalítica, no se atribuye al proceso de lixiviación del Pd desde la estructura del catalizador heterogéneo. Debido a esto se realizó la caracterización post-reacción del catalizador, por medio de TEM, DRX, y SEM.

Consecuentemente, el test de Sheldon para el sistema PdAS(10)-MA, que se muestra en la Figura 45, muestra que la reacción se detiene de forma inmediata al retirar el catalizador fresco, manteniéndose la conversión alrededor del 27% de conversión de IB durante 5 h. Este resultado, se correlaciona con lo observado mediante AAS, donde sólo se puede atribuir la conversión de IB a la actividad catalítica del catalizador heterogéneo, sin la presencia de especies lixiviadas al medio de reacción. Para el catalizador utilizado en el quinto ciclo consecutivo de reacción, se puede observar que, al momento de filtrar el catalizador heterogéneo, la fase homogénea continúa la reacción con una velocidad menor, por lo que se sugiere que, durante los ciclos catalíticos consecutivos, la pequeña fracción de Pd lixiviado, observado por AAS, actúa de forma cooperativa con el sistema heterogéneo.

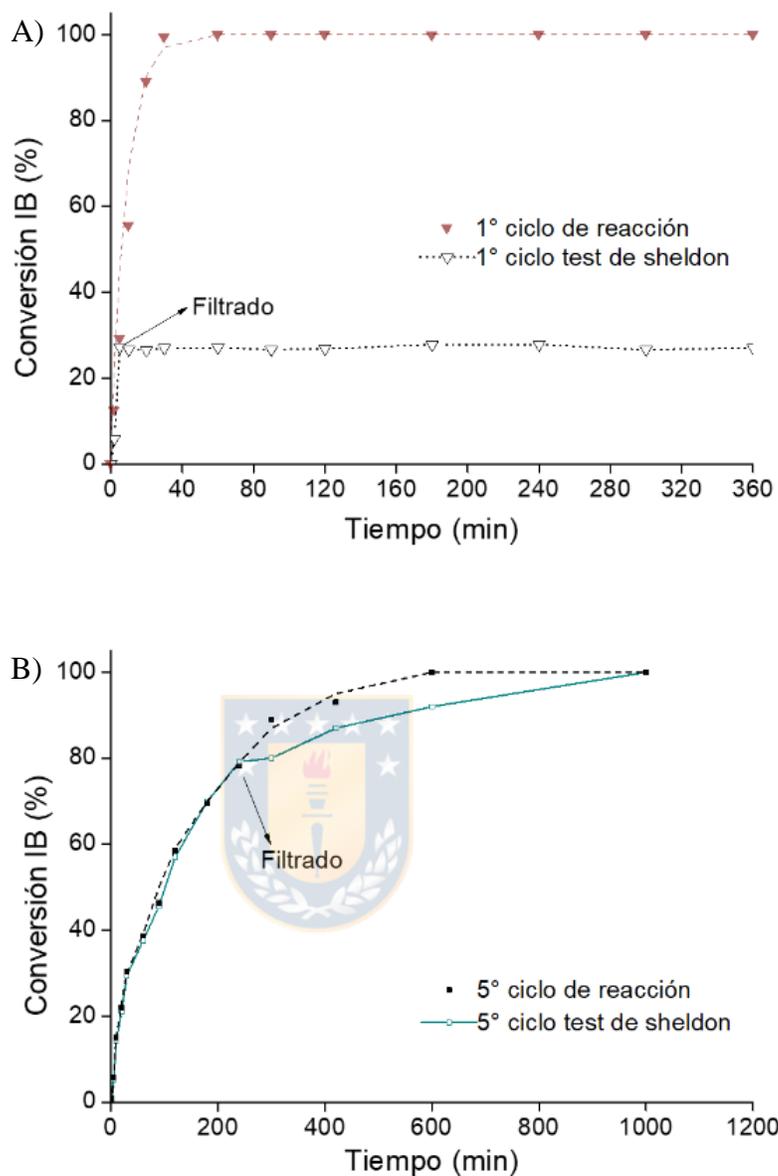


Figura 45. Evaluación del test de Sheldon en catalizador PdAS(10)-MA. a) Catalizador fresco. b) Catalizador quinto ciclo. *Fuente: Elaboración Propia.*

Micrografías TEM y difractogramas DRX se muestran junto a los perfiles DRX, del catalizador PdAS(10)-MA recuperado, se muestran en la Figura 46. En las micrografías TEM, se observa que el diámetro de las partículas de Pd, comienza a aumentar progresivamente a medida que transcurren los ciclos catalíticos pasando de diámetros

medios de 2 hasta 6 nm de diámetro promedio, según se determinó por distribución de diámetros (Ver Anexo 17), mientras que el análisis DRX muestra aparición de señales a  $40.0$ ,  $46.4$  y  $68.2^\circ$ , que corresponden a los planos  $(1,1,0)$ ,  $(2,0,0)$  y  $(2,2,0)$  de la estructura cristalina centrada en las caras para Pd metálico. Además, es posible observar un aumento en la intensidad de las señales a medida que ocurren los ciclos catalíticos consecutivos, lo que se atribuye al crecimiento de los cristales, y concuerda con lo observado previamente por TEM.

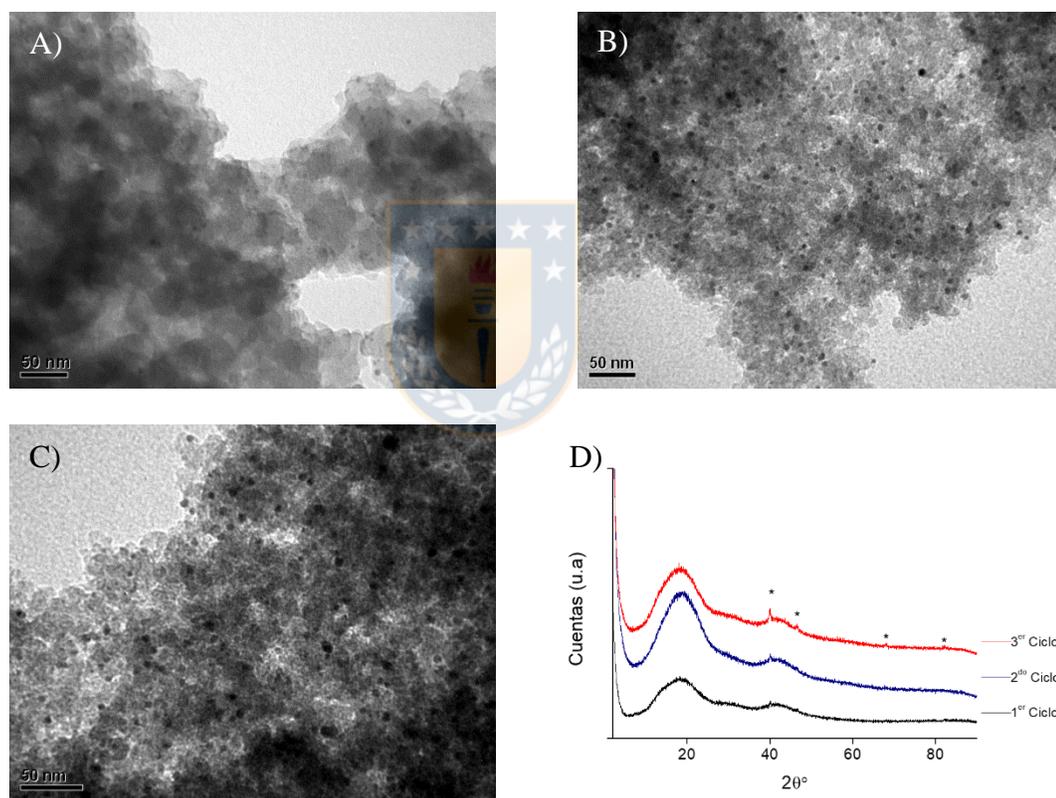


Figura 46. Caracterización post reacción en ciclos catalíticos consecutivos catalizador PdAS(10)-MA. a) TEM post ciclo 1. b) TEM post ciclo 3. c) TEM post ciclo 5. d) DRX post ciclo 1, 3 y 5 (\* basado en cartilla (JCPDS 65-2867)). Fuente: *Elaboración Propia*.

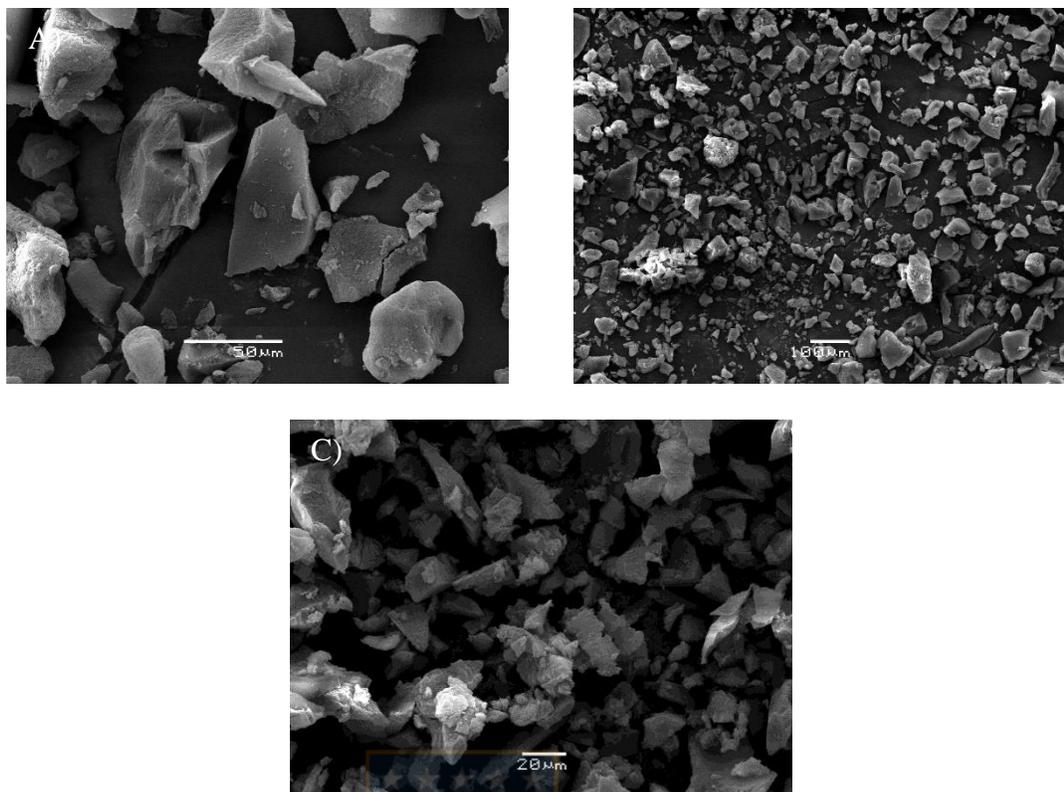


Figura 47. Micrografías SEM catalizador PdAS(10)-MA. a) Post ciclo 1. b) Post ciclo 3. c) Post ciclo 5. *Fuente: Elaboración Propia.*

Por otra parte, la caracterización por micrografías SEM se muestran en la Figura 47. Se observa, que el material polimérico, sufre un cambio morfológico evidente luego de la reacción catalítica, perdiendo la morfología de forma esférica, característica de las resinas poliméricas sintetizadas por polimerización en suspensión. Este cambio morfológico, se puede relacionar con los impedimentos estéricos que tiene que lograr vencer el sitio activo inmovilizado para la formación de las especies cero-valentes, obligando a la fractura del material. Para corroborar que el catalizador heterogéneo, no sufre alguna modificación por hinchamiento al estar en contacto con el solvente, se probó dejar el material a 120 °C, bajo agitación magnética en DMF, sin observar

cambios morfológicos (Ver Anexo 18), por lo que se asume que la modificación solo ocurre durante el proceso catalítico.

Finalmente, se observó que a medida que aumenta la cantidad de ciclos catalíticos consecutivos, el fraccionamiento también aumenta de manera progresiva, probablemente por la modificación superficial que supone la aparición de cristales metálicos de mayor tamaño. Por lo tanto, los resultados asociados a la estabilidad catalítica, permite suponer que la progresiva disminución en la actividad catalítica, se produce por un efecto combinado entre el crecimiento de las NPs metálicas de Pd, provocando la menor exposición de especies catalíticamente activas, junto con el continuo desgaste y características de polvo que presenta el catalizador, permitiendo que en los últimos ciclos también ocurra pérdida del catalizador en el toma muestra.



## 6. CONCLUSIONES.

- La metodología de polimerización en suspensión, en presencia de un solvente porógeno, es efectiva para la síntesis de co-polímeros del tipo PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA, con propiedades texturales y morfológicas bien definidas. El contenido de DVB produce un elevado grado de reticulación de los materiales y estabilidad térmica a los materiales. La metodología utilizada, permite el uso de distintos co-monómeros, facilitando la polimerización de compuestos de coordinación que presenten grupos vinílicos, lo que ha permitido la obtención de un material polimérico con un compuesto de coordinación del tipo Pd-SALOPHEN, mediante la co-polimerización del metal-monómero PdAS, sin detectarse descomposición del esqueleto principal del PdAS, obteniendo un compuesto de coordinación molecularmente bien definido en la estructura del material, con contenido menor al nominal propuesto.
- El efecto de la naturaleza del co-monómero espaciador, St y MA, se relaciona con la velocidad de co-polimerización, afectando directamente en la cantidad de compuesto de coordinación inmovilizado y sobre la homogeneidad del compuesto de coordinación, en la estructura del material. Por otra parte, el efecto del contenido de metal-monómero PdAS se evidencia con más claridad al aumentar el contenido, ya que produce una modificación textural y morfológica del material, lo que se atribuye a la naturaleza fisicoquímica de la mezcla de co-monómeros que se forman en la suspensión y especialmente a la velocidad de co-polimerización de los componentes en distintas relaciones en masa.

- Los materiales PdAS(x)-St; con x= 1, 2, 5 y PdAS(x)-MA; con x= 1, 2, 5, 10, resultaron ser catalíticamente activos en la reacción de acoplamiento de Heck entre IB y MA propuesta como reacción test, con selectividad completa hacia el producto de interés MCin. Adicionalmente, se observó que los catalizadores heterogéneos PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA, generan distintos tipos de sitios activos, en función del contenido de metal-monómero PdAS y la naturaleza del co-monómero espaciador, que determinan la distribución del compuesto de coordinación sobre la superficie de los materiales. Para los catalizadores con mayor contenido de compuesto de coordinación se observa la aparición de NPs de Pd metálico explicadas, asociados a la vecindad de los centros cero-valentes formados durante el ciclo catalítico, mientras que, a contenidos menores no se observan NPs, debido a la mejor distribución del centro activo en la superficie polimérica. En el caso de los materiales con presencia de NPs de Pd, se observó un mejor desempeño catalítico de los catalizadores heterogéneos, asemejándose al comportamiento del catalizador homogéneo Pd(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> como catalizador, mientras que en aquellos que no se observó NPs, presentaron desempeños catalíticos más cercanos al catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN.
- El catalizador PdAS(10)-MA presenta el mejor desempeño catalítico, demostrando su utilidad en el acoplamiento de IB y MA y en la síntesis de compuestos de gran importancia en la industria fármaco-cosmetológica como son el cinoxato y octinoxato. Además, se demostró que es posible utilizar el catalizador PdAS(10)-MA durante 5 ciclos consecutivos, con un grado de lixiviación despreciable y una disminución progresiva de la actividad catalítica a

partir del tercer ciclo consecutivo, que se atribuye a un aumento del tamaño en las NPs de Pd metálico y al desgaste del material catalítico que provocó pérdida de catalizador durante la evaluación catalítica.



## 7. BIBLIOGRAFÍA.

1. Ciriminna, R. and M. Pagliaro, *Green Chemistry in the Fine Chemicals and Pharmaceutical Industries*. Organic Process Research & Development, 2013. **17**(12): p. 1479-1484.
2. Joshi, S.S., A. Bhatnagar, and V.V. Ranade, *Chapter 8 - Catalysis for Fine and Specialty Chemicals*, in *Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals*, S.S. Joshi and V.V. Ranade, Editors. 2016, Elsevier: Amsterdam. p. 317-392.
3. *Green Chemistry By Paul T. Anastas and John C. Warner*. Oxford University Press: Oxford. 2000. Paperback. 135 pp. £14.99. ISBN 0-19-850698-9. Organic Process Research & Development, 2000. **4**(5): p. 437-438.
4. Sheldon, R.A., *The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability*. Green Chemistry, 2017. **19**(1): p. 18-43.
5. Roschangar, F., R.A. Sheldon, and C.H. Senanayake, *Overcoming barriers to green chemistry in the pharmaceutical industry – the Green Aspiration Level™ concept*. Green Chemistry, 2015. **17**(2): p. 752-768.
6. Sheldon, R.A., *Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(4): p. 1437-1451.
7. Shaikh, I.R., *Organocatalysis: Key Trends in Green Synthetic Chemistry, Challenges, Scope towards Heterogenization, and Importance from Research and Industrial Point of View*. Journal of Catalysts, 2014. **2014**: p. 35.
8. Beletskaya, I.P. and L.M. Kustov, *Catalysis as an important tool of green chemistry*. Russian Chemical Reviews, 2010. **79**(6): p. 441-461.
9. Blaser, H.-U., A. Indolese, and A. Schnyder, *Applied homogeneous catalysis by organometallic complexes*. Current Science, 2000. **78**(11): p. 1336-1344.
10. Blaser, H.-U. and M. Studer, *The role of catalysis for the clean production of fine chemicals*. Applied Catalysis A: General, 1999. **189**(2): p. 191-204.
11. Heck, R.F., *Palladium-catalyzed reactions of organic halides with olefins*. Accounts of Chemical Research, 1979. **12**(4): p. 146-151.
12. Tsutomu, M., M. Kunio, and O. Atsumu, *Arylation of Olefin with Aryl Iodide Catalyzed by Palladium*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1971. **44**(2): p. 581-581.
13. Prasad, M., *Palladium-Catalyzed Heck Arylations in the Synthesis of Active Pharmaceutical Ingredients*, in *Organometallics in Process Chemistry*. 2004, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 181-203.
14. Torborg, C. and M. Beller, *Recent Applications of Palladium-Catalyzed Coupling Reactions in the Pharmaceutical, Agrochemical, and Fine Chemical Industries*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2009. **351**(18): p. 3027-3043.

15. Zhang, Q.-S., et al., *Palladium-catalyzed asymmetric intermolecular Mizoroki–Heck reaction for construction of a chiral quaternary carbon center*. *Chemical Communications*, 2015. **51**(61): p. 12235-12238.
16. Borhade, S.R. and S.B. Waghmode, *Phosphine-free Pd–salen complexes as efficient and inexpensive catalysts for Heck and Suzuki reactions under aerobic conditions*. *Tetrahedron Letters*, 2008. **49**(21): p. 3423-3429.
17. Schiedel, M.-S., C.A. Briehn, and P. Bäuerle, *C–C Cross-coupling reactions for the combinatorial synthesis of novel organic materials*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2002. **653**(1): p. 200-208.
18. de Vries, J.G., *The Heck reaction in the production of fine chemicals*. *Canadian Journal of Chemistry*, 2001. **79**(5-6): p. 1086-1092.
19. Zapf, A. and M. Beller, *Fine Chemical Synthesis with Homogeneous Palladium Catalysts: Examples, Status and Trends*. *Topics in Catalysis*, 2002. **19**(1): p. 101-109.
20. Wu, X.-F., et al., *From Noble Metal to Nobel Prize: Palladium-Catalyzed Coupling Reactions as Key Methods in Organic Synthesis*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010. **49**(48): p. 9047-9050.
21. Hamasaka, G., S. Ichii, and Y. Uozumi, *A Palladium NNC-Pincer Complex as an Efficient Catalyst Precursor for the Mizoroki–Heck Reaction*. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2018. **360**(9): p. 1833-1840.
22. Johansson Seechurn, C.C.C., et al., *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling: A Historical Contextual Perspective to the 2010 Nobel Prize*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012. **51**(21): p. 5062-5085.
23. Jagtap, S., *Heck Reaction—State of the Art*. *Catalysts*, 2017. **7**(9): p. 267.
24. Beletskaya, I.P. and A.V. Cheprakov, *The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis*. *Chemical Reviews*, 2000. **100**(8): p. 3009-3066.
25. Kumbhar, A., *Functionalized nitrogen ligands for palladium catalyzed cross-coupling reactions (part I)*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2017. **848**: p. 22-88.
26. Iyer, S., G.M. Kulkarni, and C. Ramesh, *Mizoroki–Heck reaction, catalysis by nitrogen ligand Pd complexes and activation of aryl bromides*. *Tetrahedron*, 2004. **60**(9): p. 2163-2172.
27. Bakherad, M., B. Bahramian, and S. Jajarmi, *A novel 1,2,4-triazine-functionalized polystyrene resin-supported Pd(II) complex: A copper- and solvent-free highly efficient catalyst for Sonogashira coupling reactions*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2014. **749**(Supplement C): p. 405-409.
28. Alacid, E., et al., *Oxime palladacycles revisited: stone-stable complexes nonetheless very active catalysts*. *The Chemical Record*, 2006. **6**(3): p. 117-132.
29. Sau, S.C., et al., *Abnormal N-heterocyclic carbene palladium complex: living catalyst for activation of aryl chlorides in Suzuki–Miyaura cross coupling*. *Chemical Communications*, 2012. **48**(4): p. 555-557.

30. Gupta, K.C. and A.K. Sutar, *Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2008. **252**(12): p. 1420-1450.
31. Cozzi, P.G., *Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects*. Chemical Society Reviews, 2004. **33**(7): p. 410-421.
32. Clarke, R.M., K. Herasymchuk, and T. Storr, *Electronic structure elucidation in oxidized metal–salen complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2017. **352**: p. 67-82.
33. De Decker, J., et al., *Covalent immobilization of the Jacobsen catalyst on mesoporous phenolic polymer: A highly enantioselective and stable asymmetric epoxidation catalyst*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **141**(2): p. 967-972.
34. Larrow, J.F. and E.N. Jacobsen, *Asymmetric Processes Catalyzed by Chiral (Salen)Metal Complexes*, in *Organometallics in Process Chemistry*. 2004, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 123-152.
35. Hanson, J., *Synthesis and Use of Jacobsen's Catalyst: Enantioselective Epoxidation in the Introductory Organic Laboratory*. Journal of Chemical Education, 2001. **78**(9): p. 1266.
36. Andrade, A.P.S., et al., *Palladium Complexes with Tetradentate Schiff Bases or their Corresponding Amines: Synthesis and Application in Heck Reactions*. ChemistrySelect, 2016. **1**(5): p. 886-890.
37. Che Soh, S.K. and M. Shamsuddin, *Tetradentate N2O2 Chelated Palladium(II) Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity towards Mizoroki-Heck Reaction of Aryl Bromides*. Journal of Chemistry, 2013. **2013**: p. 8.
38. Yuan, L., et al., *A water-soluble palladium-salen catalyst modified by pyridinium salt showing higher reactivity and recoverability for Heck coupling reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015. **396**: p. 55-60.
39. Heo, Y., et al., *Synthesis, characterization of palladium hydroxysalen complex and its application in the coupling reaction of arylboronic acids: Mizoroki–Heck type reaction and decarboxylative couplings*. Inorganic Chemistry Communications, 2012. **23**: p. 1-5.
40. Dewan, A., U. Bora, and G. Borah, *A simple and efficient tetradentate Schiff base derived palladium complex for Suzuki–Miyaura reaction in water*. Tetrahedron Letters, 2014. **55**(10): p. 1689-1692.
41. Bakherad, M., et al., *Copper-free Sonogashira coupling reactions catalyzed by a water-soluble Pd–salen complex under aerobic conditions*. Tetrahedron Letters, 2009. **50**(14): p. 1557-1559.
42. Phan, N.T.S., D.H. Brown, and P. Styring, *A polymer-supported salen-type palladium complex as a catalyst for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction*. Tetrahedron Letters, 2004. **45**(42): p. 7915-7919.
43. He, Y. and C. Cai, *Polymer-supported macrocyclic Schiff base palladium complex: An efficient and reusable catalyst for Suzuki cross-coupling reaction under ambient condition*. Catalysis Communications, 2011. **12**(7): p. 678-683.

44. Balinge, K.R., A.G. Khiratkar, and P.R. Bhagat, *A highly recoverable polymer-supported ionic salen-palladium complex as a catalyst for the Suzuki-Miyaura cross coupling in neat water*. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2018. **854**: p. 131-139.
45. Ayala, V., et al., *Hybrid organic–inorganic catalysts: a cooperative effect between support, and palladium and nickel salen complexes on catalytic hydrogenation of imines*. *Journal of Catalysis*, 2004. **224**(1): p. 170-177.
46. Sardarian, A.R., M. Kazemnejadi, and M. Esmaeilpour, *Bis-salophen palladium complex immobilized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles as a highly active and durable phosphine-free catalyst for Heck and copper-free Sonogashira coupling reactions*. *Dalton Transactions*, 2019. **48**(9): p. 3132-3145.
47. Cole-Hamilton, D.J., *Homogeneous Catalysis--New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling*. *Science*, 2003. **299**(5613): p. 1702-1706.
48. Fadhel, A.Z., et al., *Combining the Benefits of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis with Tunable Solvents and Nearcritical Water*. *Molecules*, 2010. **15**(11): p. 8400-8424.
49. Pálincó, I., *Chapter 3.12 - Heterogeneous Catalysis: A Fundamental Pillar of Sustainable Synthesis*, in *Green Chemistry*, B. Török and T. Dransfield, Editors. 2018, Elsevier. p. 415-447.
50. Corma, A. and H. García, *Silica-Bound Homogenous Catalysts as Recoverable and Reusable Catalysts in Organic Synthesis*. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2006. **348**(12-13): p. 1391-1412.
51. Zhang, S., et al., *Encapsulation of Homogeneous Catalysts in Mesoporous Materials Using Diffusion-Limited Atomic Layer Deposition*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018. **57**(4): p. 1091-1095.
52. Kumari, S., et al., *Palladium–Schiff Base Complexes Encapsulated in Zeolite-Y Host: Functionality Controlled by the Structure of a Guest Complex*. *Inorganic Chemistry*, 2019. **58**(2): p. 1527-1540.
53. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, in *Pure and Applied Chemistry* 2015. p. 1051.
54. Fraile, J.M., J.I. García, and J.A. Mayoral, *Noncovalent Immobilization of Enantioselective Catalysts*. *Chemical Reviews*, 2009. **109**(2): p. 360-417.
55. Kumagai, N. and M. Shibasaki, *Strategic Immobilization of Molecular Catalysts onto Carbon Nanotubes via Noncovalent Interaction for Catalytic Organic Transformations*. *Israel Journal of Chemistry*, 2017. **57**(3-4): p. 270-278.
56. Zhao, X.S., et al., *Immobilizing catalysts on porous materials*. *Materials Today*, 2006. **9**(3): p. 32-39.
57. Losch, P., et al., *Ionic liquid immobilization on carbon nanofibers and zeolites: Catalyst design for the liquid-phase toluene chlorination*. *Comptes Rendus Chimie*, 2015. **18**(3): p. 324-329.

58. Macquarrie, D., *Fine Chemicals Synthesis Through Heterogenized Catalysts: Scopes, Challenges and Needs*, in *Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production: Materials and Processes*, P. Barbaro and F. Liguori, Editors. 2010, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 1-35.
59. Cozzi, F., *Catalyst Immobilization Strategy: Some General Considerations and a Comparison of the Main Features of Different Supports*, in *Recoverable and Recyclable Catalysts*. 2009, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 427-461.
60. Ghorbani-Choghamarani, A., et al., *Covalent immobilization of Co complex on the surface of SBA-15: Green, novel and efficient catalyst for the oxidation of sulfides and synthesis of polyhydroquinoline derivatives in green condition*. *Polyhedron*, 2019. **158**: p. 25-35.
61. Blümel, J., *Linkers and catalysts immobilized on oxide supports: New insights by solid-state NMR spectroscopy*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008. **252**(21): p. 2410-2423.
62. Gutmann, T. and G. Buntkowsky, *Solid-state NMR Studies of Supported Transition Metal Catalysts and Nanoparticles*, in *Modern Magnetic Resonance*, G.A. Webb, Editor. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 1-21.
63. Veerakumar, P., et al., *Functionalized Silica Matrices and Palladium: A Versatile Heterogeneous Catalyst for Suzuki, Heck, and Sonogashira Reactions*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. **5**(8): p. 6357-6376.
64. Smith, B.J., et al., *Metal complex assembly controlled by surface ligand distribution on mesoporous silica: Quantification using refractive index matching and impact on catalysis*. *Journal of Catalysis*, 2016. **335**: p. 197-203.
65. Nikoorazm, M., et al., *Pd(0)- S-propyl-2-aminobenzothioate immobilized onto functionalized magnetic nanoporous MCM-41 as efficient and recyclable nanocatalyst for the Suzuki, Stille and Heck cross coupling reactions*. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018. **32**(4): p. e4282.
66. Polshettiwar, V. and Á. Molnár, *Silica-supported Pd catalysts for Heck coupling reactions*. *Tetrahedron*, 2007. **63**(30): p. 6949-6976.
67. Nuri, A., et al., *Magnetic Mesoporous SBA-15 Functionalized with a NHC Pd(II) Complex: An Efficient and Recoverable Nanocatalyst for Hiyama Reaction*. *ChemistrySelect*, 2019. **4**(5): p. 1820-1829.
68. Kılınc, D. and Ö. Şahin, *Effective TiO<sub>2</sub> supported Cu-Complex catalyst in NaBH<sub>4</sub> hydrolysis reaction to hydrogen generation*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.
69. Bharathi, M., et al., *Immobilized Ni-Schiff-base metal complex on MCM-41 as a heterogeneous catalyst for the green synthesis of benzimidazole derivatives using glycerol as a solvent*. *Journal of Porous Materials*, 2019.
70. Sobhani, S., et al., *Palladium-Schiff Base Complex Immobilized Covalently on Magnetic Nanoparticles as an Efficient and Recyclable Catalyst for Heck and Suzuki Cross-Coupling Reactions*. *Catalysis Letters*, 2016. **146**(1): p. 255-268.

71. Mehendale, N.C., et al., *Novel silica immobilized NCN-pincer palladium(II) and platinum(II) complexes: Application as Lewis acid catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **257**(1): p. 167-175.
72. Boruah, J.J., et al., *Merrifield resin supported peroxomolybdenum(vi) compounds: recoverable heterogeneous catalysts for the efficient, selective and mild oxidation of organic sulfides with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Green Chemistry, 2013. **15**(10): p. 2944-2959.
73. Antony, R., T. Arun, and S.T.D. Manickam, *A review on applications of chitosan-based Schiff bases*. International Journal of Biological Macromolecules, 2019. **129**: p. 615-633.
74. Baran, T. and A. Menteş, *Polymeric material prepared from Schiff base based on O-carboxymethyl chitosan and its Cu(II) and Pd(II) complexes*. Journal of Molecular Structure, 2016. **1115**: p. 220-227.
75. Dhakshinamoorthy, A., A.M. Asiri, and H. Garcia, *Metal-organic frameworks catalyzed C-C and C-heteroatom coupling reactions*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(7): p. 1922-1947.
76. Zhang, Y. and S.N. Riduan, *Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(6): p. 2083-2094.
77. Santora, B.P., et al., *Porogen and Cross-Linking Effects on the Surface Area, Pore Volume Distribution, and Morphology of Macroporous Polymers Obtained by Bulk Polymerization*. Macromolecules, 2001. **34**(3): p. 658-661.
78. Leadbeater, N.E. and M. Marco, *Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis*. Chemical Reviews, 2002. **102**(10): p. 3217-3274.
79. Albéniz, A.C. and N. Carrera, *Polymers for Green C–C Couplings*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2011. **2011**(15): p. 2347-2360.
80. Murugan, E., J.N. Jebaranjitham, and A. Usha, *Synthesis of polymer-supported dendritic palladium nanoparticle catalysts for Suzuki coupling reaction*. Applied Nanoscience, 2012. **2**(3): p. 211-222.
81. Reddy, M.V., et al., *Amino-polystyrene supported hexaethylene glycol-bridged ionic liquid as an efficient heterogeneous catalyst for water-mediated nucleophilic hydroxylation*. RSC Advances, 2019. **9**(17): p. 9435-9442.
82. Dehbanipour, Z., et al., *Chloromethylated polystyrene supported copper (II) bis-thiazole complex: Preparation, characterization and its application as a heterogeneous catalyst for chemoselective and homoselective synthesis of aryl azides*. Applied Organometallic Chemistry, 2018. **32**(9): p. e4436.
83. Popa, A., et al., *Styrene-co-divinylbenzene/silica hybrid supports for immobilization transitional metals and their application in catalysis*. Polymer Bulletin, 2019. **76**(1): p. 139-152.
84. Xu, D., J. Guo, and F. Yan, *Porous ionic polymers: Design, synthesis, and applications*. Progress in Polymer Science, 2018. **79**: p. 121-143.

85. Xia, L., et al., *Grubbs Catalysts Immobilized on Merrifield Resin for Metathesis of Leaf Alcohols by using a Convenient Recycling Approach*. ChemistryOpen, 2019. **8**(1): p. 45-48.
86. Jadhav, S.N., et al., *A Merrifield resin supported Pd-NHC complex with a spacer(Pd-NHC@SP-PS) for the Sonogashira coupling reaction under copper- and solvent-free conditions*. New Journal of Chemistry, 2015. **39**(3): p. 2333-2341.
87. Dzhardimalieva, G.I., A.D. Pomogailo, and V.A. Volpert, *Frontal Polymerization of Metal-Containing Monomers: A Topical Review*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2002. **12**(1): p. 1-21.
88. Mastrorilli, P. and C.F. Nobile, *Supported catalysts from polymerizable transition metal complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 2004. **248**(3): p. 377-395.
89. Gupta, K.C., H.K. Abdulkadir, and S. Chand, *Synthesis of polymer anchored N,N'-bis(3-allyl salicylidene)o-phenylenediamine cobalt(II) Schiff base complex and its catalytic activity for decomposition of hydrogen peroxide*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003. **202**(1): p. 253-268.
90. Maria Michela, D., et al., *Polymer Supported Catalysts Obtained from Metal-Containing Monomers*. Current Organic Chemistry, 2013. **17**(12): p. 1236-1273.
91. C. Sherrington, D., *Preparation, structure and morphology of polymer supports*. Chemical Communications, 1998(21): p. 2275-2286.
92. Hao, D.-x., et al., *Porogen effects in synthesis of uniform micrometer-sized poly(divinylbenzene) microspheres with high surface areas*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **323**(1): p. 52-59.
93. Dowding, P.J. and B. Vincent, *Suspension polymerisation to form polymer beads*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **161**(2): p. 259-269.
94. Gokmen, M.T. and F.E. Du Prez, *Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications*. Progress in Polymer Science, 2012. **37**(3): p. 365-405.
95. Campos, C.H., et al., *Rhodium(i) diphenylphosphine complexes supported on porous organic polymers as efficient and recyclable catalysts for alkene hydrogenation*. RSC Advances, 2017. **7**(6): p. 3398-3407.
96. He, Y., et al., *Controlling the Internal Structures of Polymeric Microspheres via the Introduction of a Water-Soluble Organic Solvent*. Polymers, 2018. **10**(7): p. 789.
97. Mohamed, M.H. and L.D. Wilson, *Porous Copolymer Resins: Tuning Pore Structure and Surface Area with Non Reactive Porogens*. Nanomaterials, 2012. **2**(2): p. 163.
98. Wei, J., X.Y. Bai, and J. Yan, *Water-Swellable Hydrophobic Porous Copolymers Based on Divinylbenzene and Methyl Acrylate: Preparation and Water-Swelling Behavior*. Macromolecules, 2003. **36**(13): p. 4960-4966.

99. He, F.F., et al., *Magnetic Th(IV)-ion imprinted polymers with salophen schiff base for separation and recognition of Th(IV)*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013. **295**(1): p. 167-177.
100. Wei, J., X. Zhao, and J. Yan, *Pore structure of water-wettable hydrophobic resins based on divinylbenzene and methyl acrylate*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **92**(4): p. 2681-2688.
101. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
102. Lee, J., et al., *Scanning electron microscopy characterization of structural features in suspended and non-suspended graphene by customized CVD growth*. Diamond and Related Materials, 2015. **54**: p. 64-73.
103. Ismail, A.A., F.R. van de Voort, and J. Sedman, *Chapter 4 Fourier transform infrared spectroscopy: Principles and applications*, in *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, J.R.J. Paré and J.M.R. Bélanger, Editors. 1997, Elsevier. p. 93-139.
104. Salman, S.R., *Electronic Spectroscopy, Study of Chemical Reactions*, in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, J.C. Lindon, G.E. Tranter, and D.W. Koppenaal, Editors. 2017, Academic Press: Oxford. p. 470-475.
105. Stickle, W.F. and C.N. Young, *Applying XPS to support industrial research and manufacturing*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2019. **231**: p. 50-56.
106. Zambonin, P.G. and E. Desimoni, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Principles, Instrumentation, Data Processing and Molten Salt Applications*, in *Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications*, G. Mamantov and R. Marassi, Editors. 1987, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 425-445.
107. Bunaciu, A.A., E.g. Udriștioiu, and H.Y. Aboul-Enein, *X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications*. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2015. **45**(4): p. 289-299.
108. Esteban-Fernández, D., et al., *Analytical methodologies for metallomics studies of antitumor Pt-containing drugs*. Metallomics, 2010. **2**(1): p. 19-38.
109. Mota, V.Z., et al., *Crystal structure and theoretical studies of the keto-enol isomerism of N,N'-bis(salicylidene)-o-phenylenediamine (salophen)*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012. **99**: p. 110-115.
110. Ambika, S., et al., *Biomolecular Interaction, Anti-Cancer and Anti-Angiogenic Properties of Cobalt(III) Schiff Base Complexes*. Scientific Reports, 2019. **9**(1): p. 2721.
111. Choudhary, A., S. Kumari, and S. Ray, *Tuning of Catalytic Property Controlled by the Molecular Dimension of Palladium-Schiff Base Complexes Encapsulated in Zeolite Y*. ACS Omega, 2017. **2**(10): p. 6636-6645.

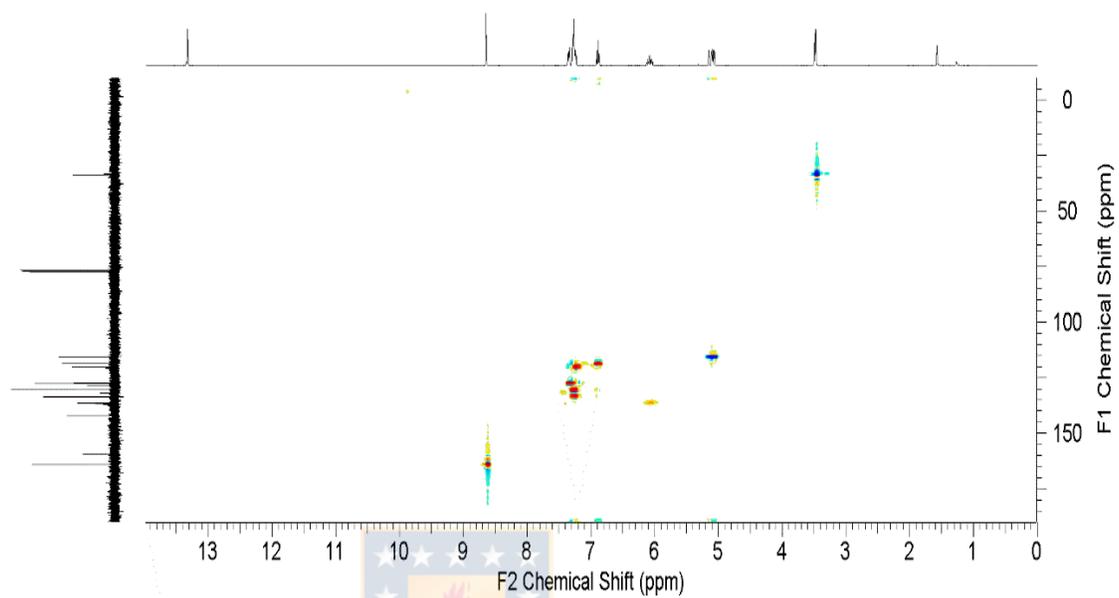
112. Fonseca, J., et al., *Structural and electrochemical characterisation of [Pd(salen)]-type conducting polymer films*. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(26): p. 7726-7736.
113. Brooks, B., *Suspension Polymerization Processes*. *Chemical Engineering & Technology*, 2010. **33**(11): p. 1737-1744.
114. Cai, Y., et al., *Influence of solubility parameter difference between monomer and porogen on structures of poly (acrylonitrile–styrene–divinylbenzene) resins*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019. **136**(3): p. 46979.
115. Rahmatpour, A., N. Goodarzi, and M. Moazzez, *A novel route for synthesis of cross-linked polystyrene copolymer beads with tunable porosity using guar and xanthan gums from bioresources as alternative synthetic suspension stabilizers*. *Designed monomers and polymers*, 2018. **21**(1): p. 116-129.
116. Rudin, A. and P. Choi, *Chapter 9 - Copolymerization*, in *The Elements of Polymer Science & Engineering (Third Edition)*, A. Rudin and P. Choi, Editors. 2013, Academic Press: Boston. p. 391-425.
117. Greenley, R.Z., *An Expanded Listing of Revised Q and e Values*. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1980. **14**(4): p. 427-443.
118. Gülbakan, B., et al., *Solid phase extraction of organochlorine pesticides with modified poly (styrene-divinylbenzene) microbeads using home-made solid phase extraction syringes*. *Reactive and Functional Polymers*, 2008. **68**(2): p. 580-593.
119. Law, R.V., D.C. Sherrington, and C.E. Snape, *Quantitative Solid State <sup>13</sup>C NMR Studies of Highly Cross-Linked Poly(divinylbenzene) Resins*. *Macromolecules*, 1997. **30**(10): p. 2868-2875.
120. Zhu, X.X., et al., *Cross-Linked Porous Polymer Resins with Reverse Micellar Imprints: Factors Affecting the Porosity of the Polymers*. *Macromolecules*, 1999. **32**(2): p. 277-281.
121. Mikhaylov, V.N., et al., *Polystyrene-Supported Acyclic Diaminocarbene Palladium Complexes in Sonogashira Cross-Coupling: Stability vs. Catalytic Activity*. *Catalysts*, 2018. **8**(4): p. 141.
122. More, S., et al., *Palladium supported ionic liquid phase catalyst (Pd@SILP-PS) for room temperature Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction*. *Molecular Catalysis*, 2017. **442**: p. 126-132.
123. Hiorns, R., *Polymer Handbook, 4th edn, Edited by J Brandup, EH Immergut and EA Grulke, Associate Editors A Abe and DR Bloch, John Wiley and Sons, New York, 1999, pp 2250, price £210 ISBN 0-471-16628-6*. *Polymer International*, 2000. **49**(7): p. 807-807.
124. Chen, W. and B. Qu, *Enhanced thermal and mechanical properties of poly(methyl acrylate)/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites formed by in situ polymerisation*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. **90**(1): p. 162-166.

125. de Vries, J.G., *A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species.* Dalton Transactions, 2006(3): p. 421-429.
126. Rao, K.U., et al., *Palladium(II)-Porphyrin Complexes as Efficient and Eco-Friendly Catalysts for Mizoroki-Heck Coupling.* ChemistrySelect, 2017. **2**(24): p. 7394-7398.
127. Fortea-Pérez, F.R., et al., *Synthesis and structural characterization of well-defined bis(oxamato)palladate(II) precatalysts for Suzuki and Heck reactions.* Inorganica Chimica Acta, 2018. **471**: p. 788-796.
128. Hübner, S., J.G. de Vries, and V. Farina, *Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts?* Advanced Synthesis & Catalysis, 2016. **358**(1): p. 3-25.
129. Bi, J., et al., *The study and application of three highly porous hyper-crosslinked catalysts possessing similar catalytic centers.* Polymer, 2019. **164**: p. 183-190.

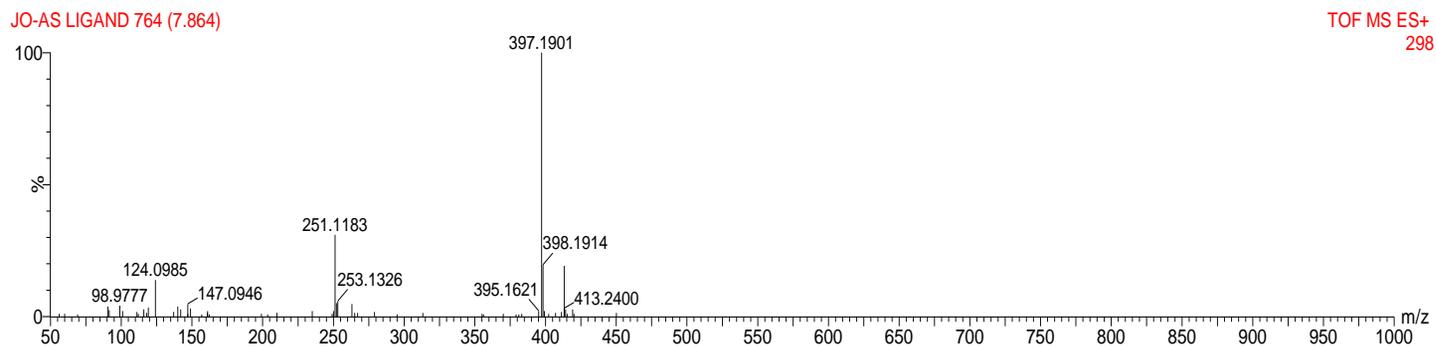


## 8. ANEXOS.

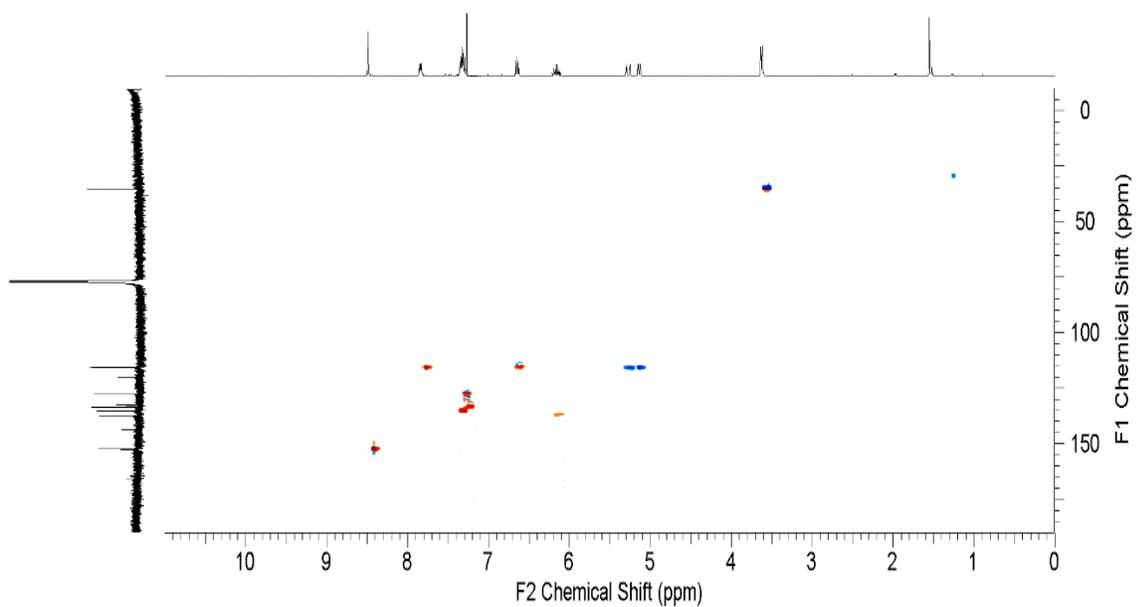
### 8.1 Caracterización complementaria ligando AS y metal-monómero PdAS.



Anexo 1. Espectros de correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC ligando AS. Fuente: *Elaboración Propia.*

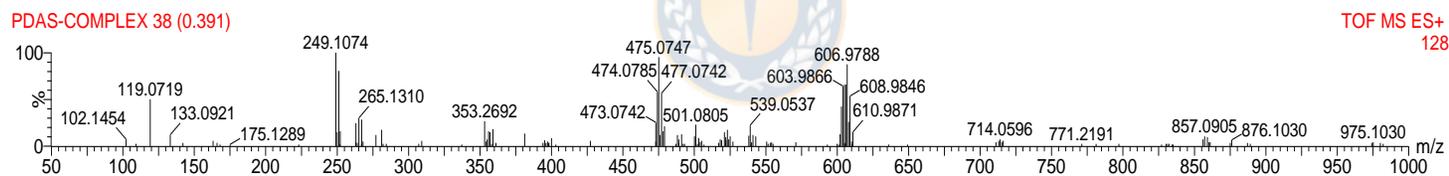
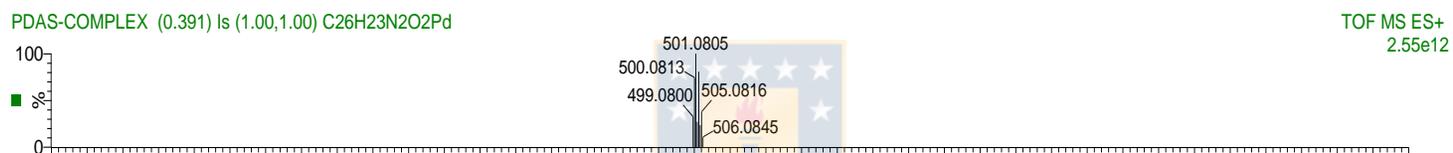
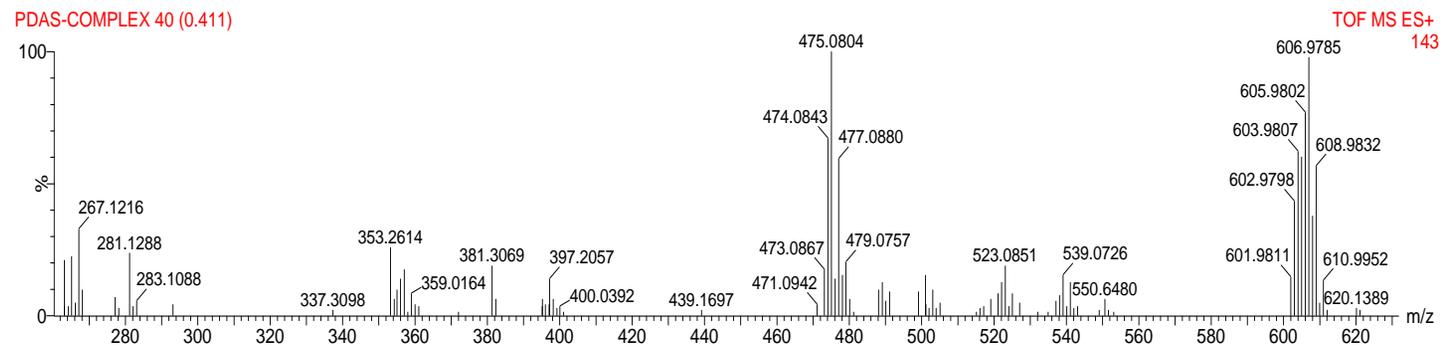


Anexo 2. Análisis ESI-Q-TOF-MS ligando AS. Fuente: Elaboración Propia.



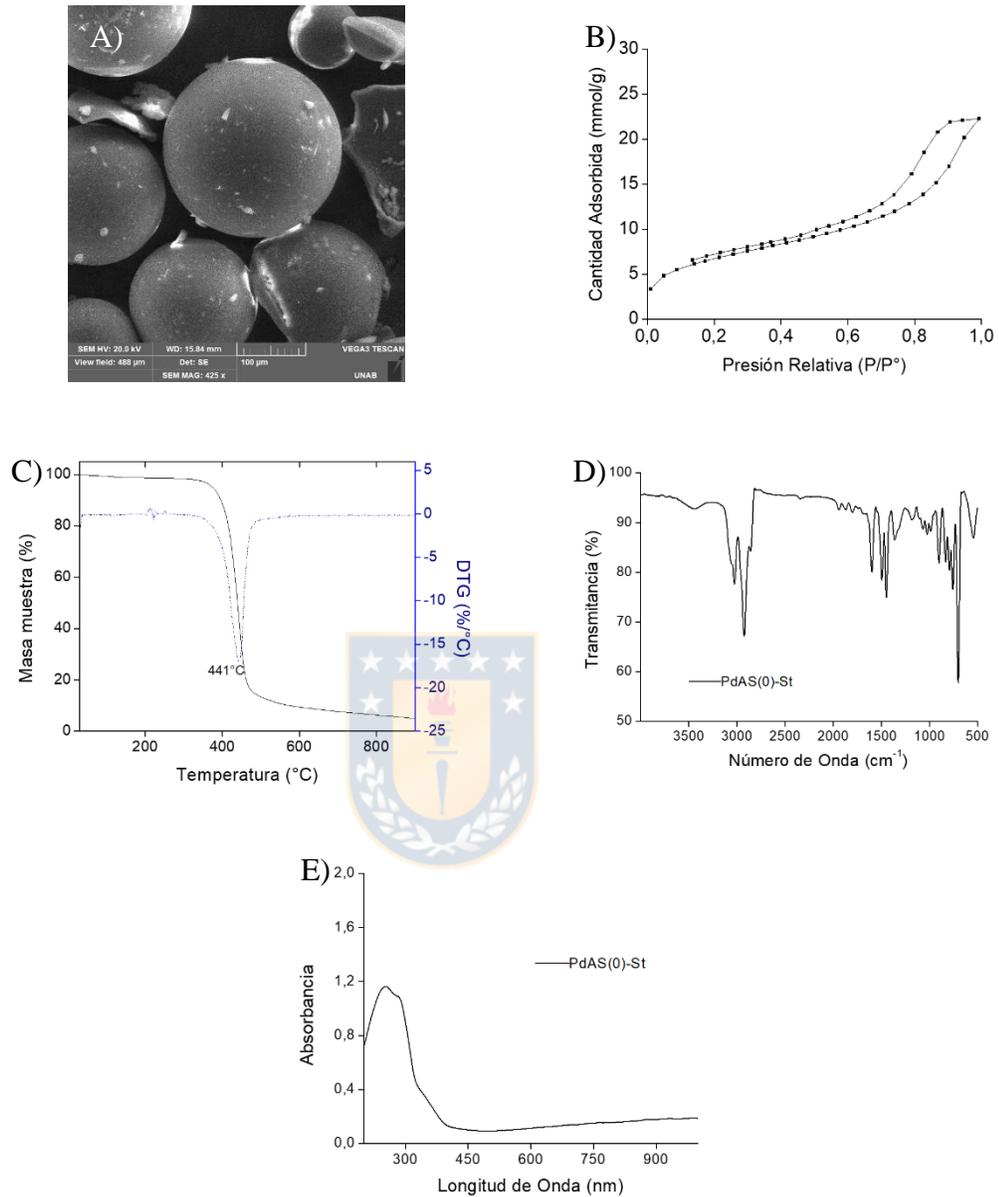
Anexo 3. Espectros de correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC metal-monómero PdAS. *Fuente:*  
*Elaboración Propia.*



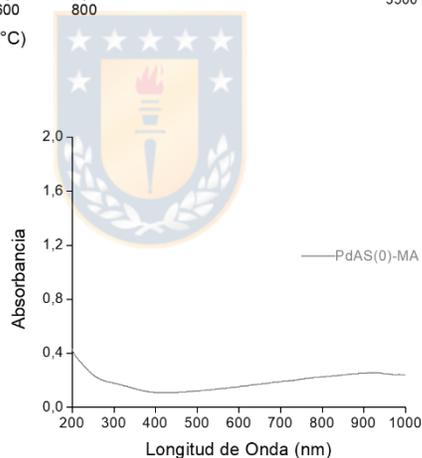
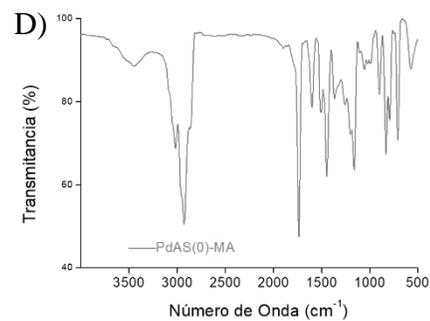
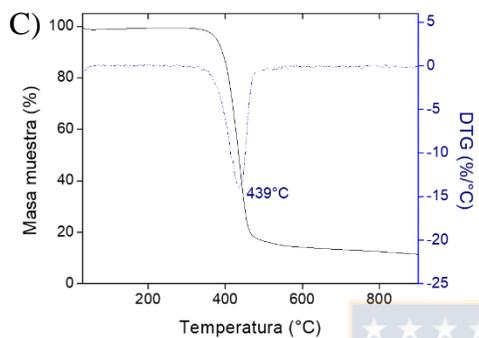
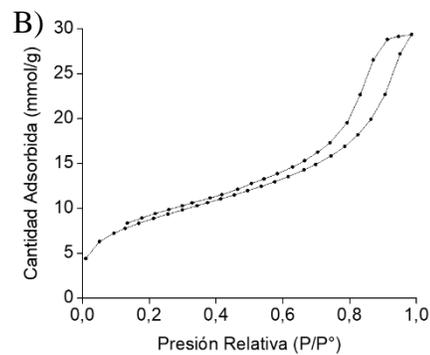
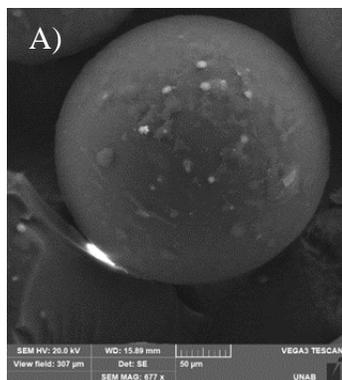


Anexo 4. Análisis ESI-Q-TOF-MS metal-monómero PdAS. Fuente: Elaboración Propia.

## 8.2 Caracterización materiales control PdAS(0)-St y PdAS(0)-MA.

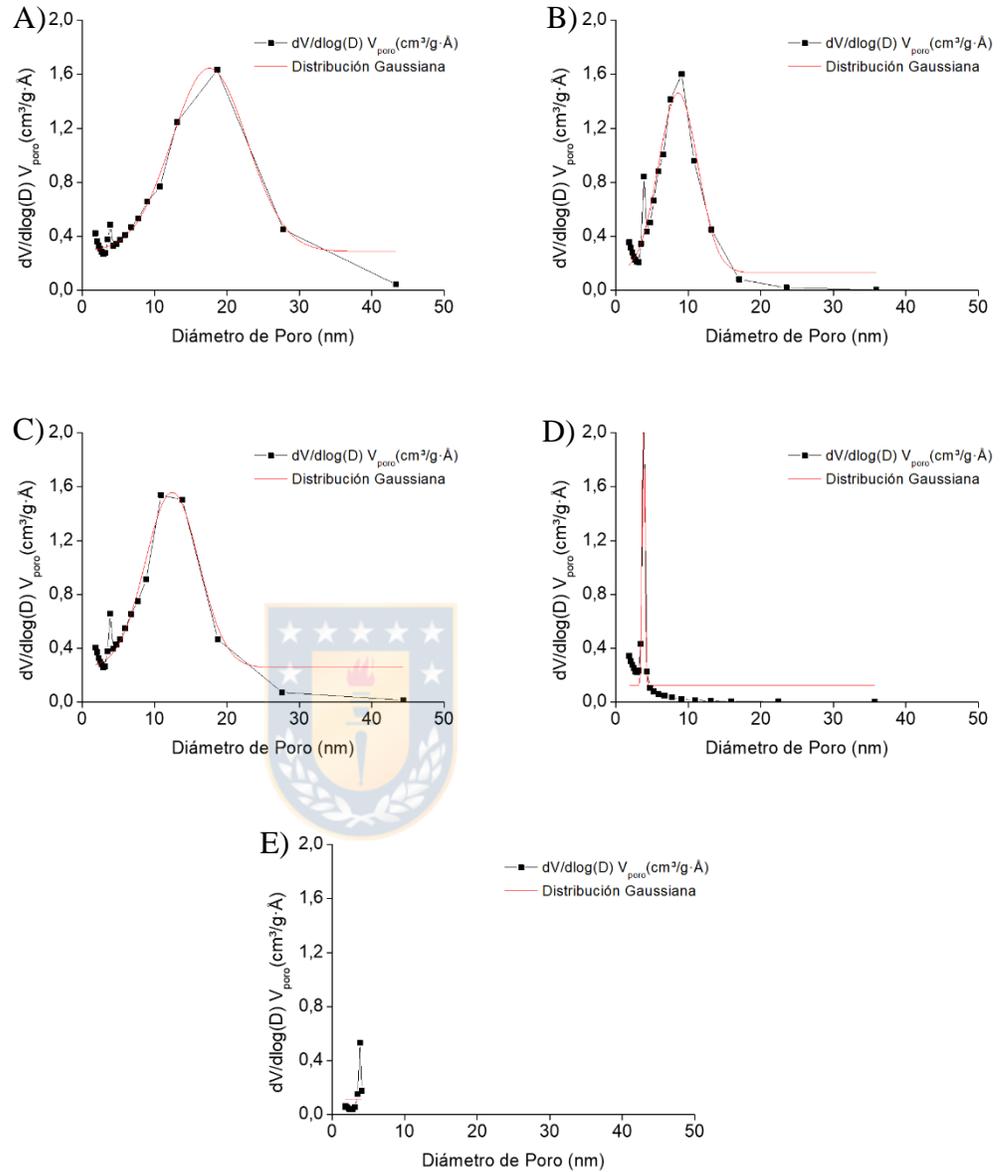


Anexo 5. Caracterización material control PdAS(0)-St. a) SEM. b) Isotherma adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. c) TGA. d) FT-IR. e) DRS UV-Vis. *Fuente: Elaboración Propia.*

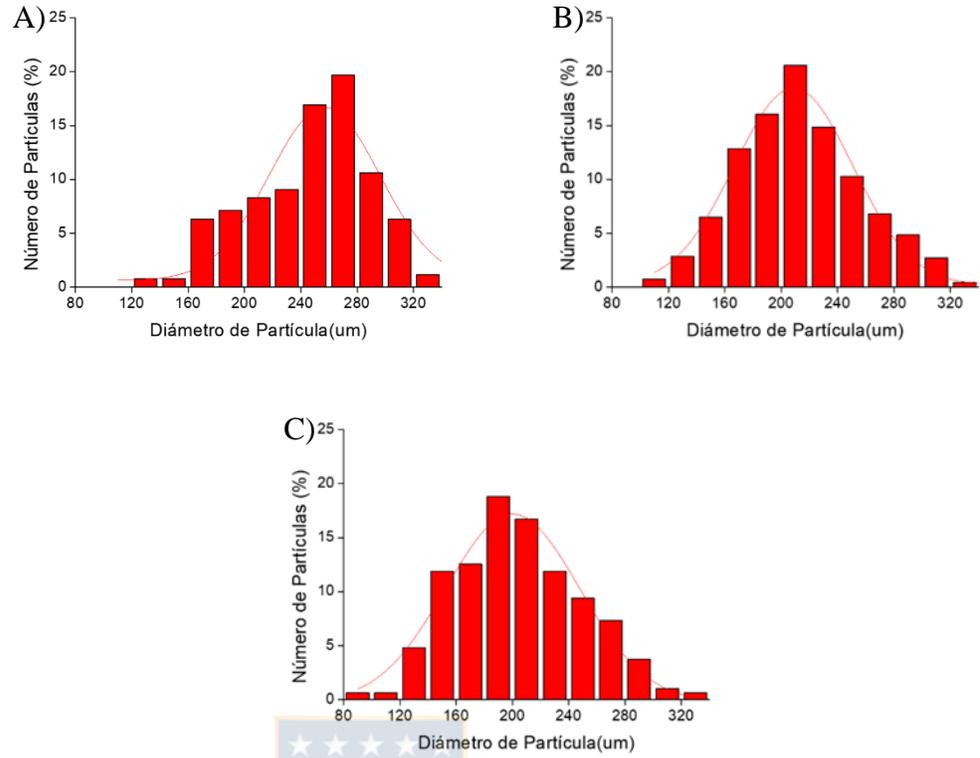


Anexo 6. Caracterización material control PdAS(0)-MA. a) SEM. b) Isotherma adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. c) TGA. d) FT-IR. e) DRS UV-Vis. *Fuente: Elaboración Propia.*

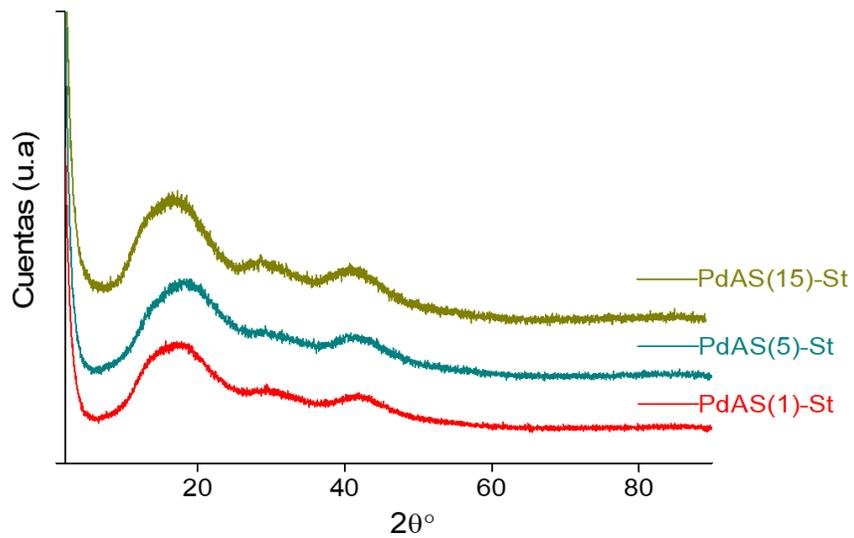
### 8.3 Caracterización complementaria co-polímeros PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA.



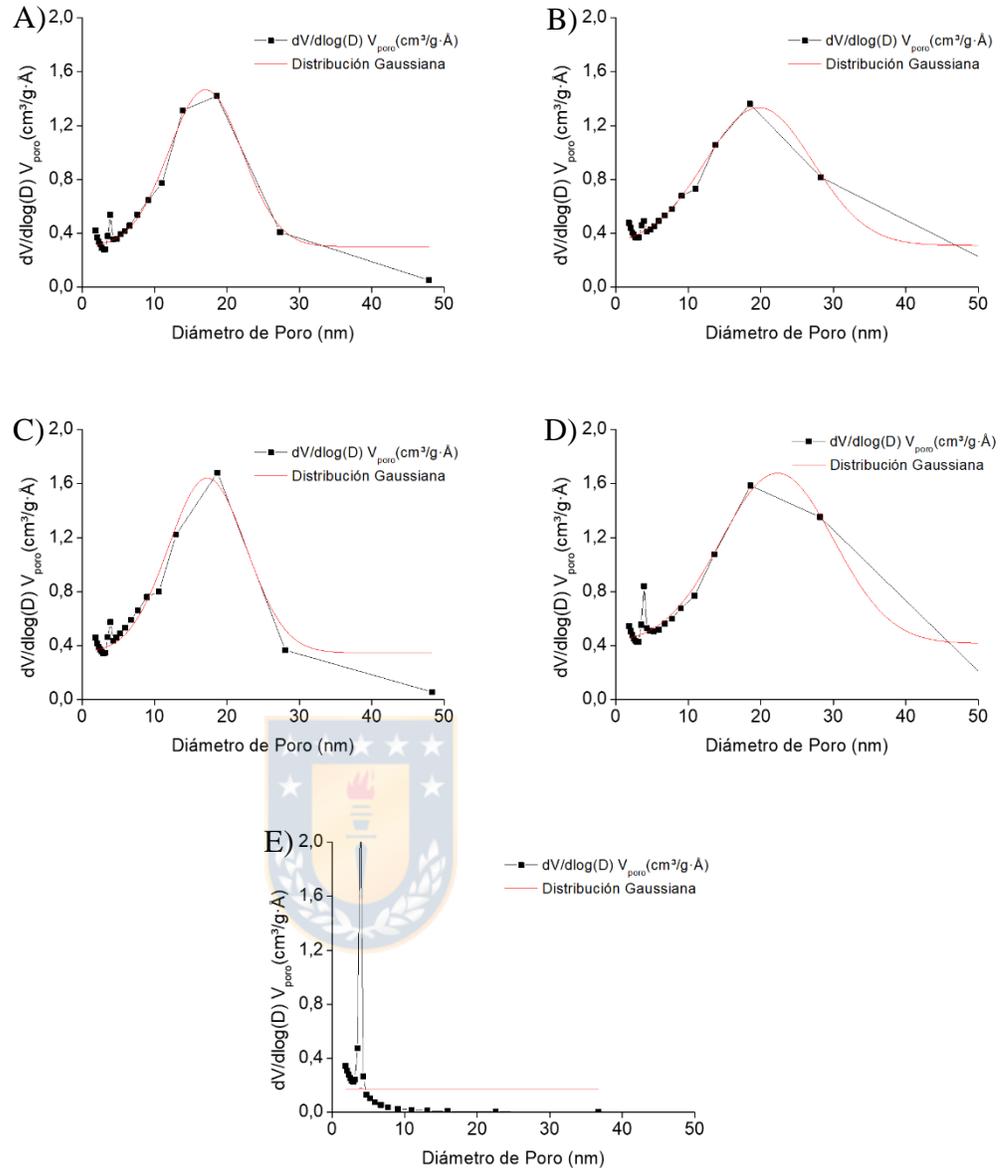
Anexo 7. Distribución  $D_{\text{poro}}$  serie PdAS(x)-St. a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. d) PdAS(10)-St. e) PdAS(15)-St. *Fuente: Elaboración Propia.*



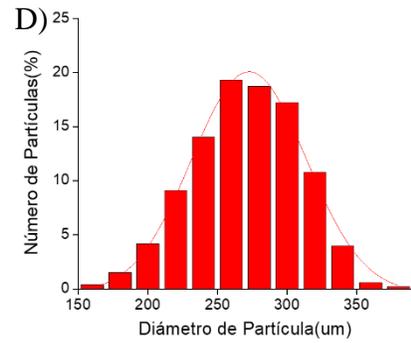
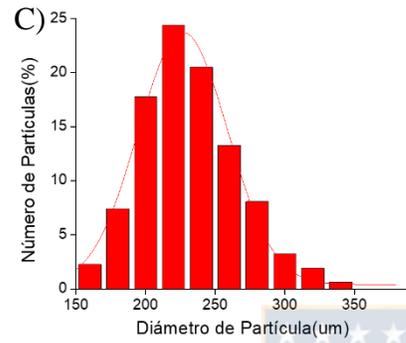
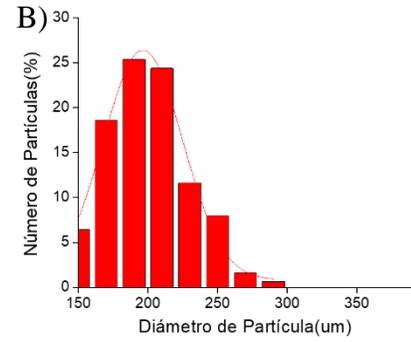
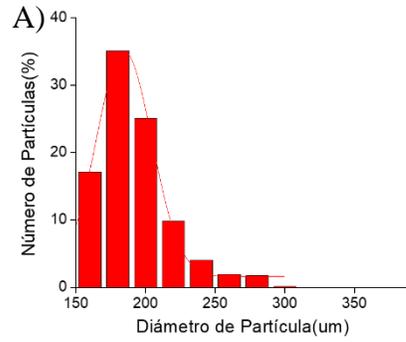
Anexo 8. Distribución diámetro de partícula, serie PdAS(x)-St. a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. *Fuente: Elaboración Propia.*



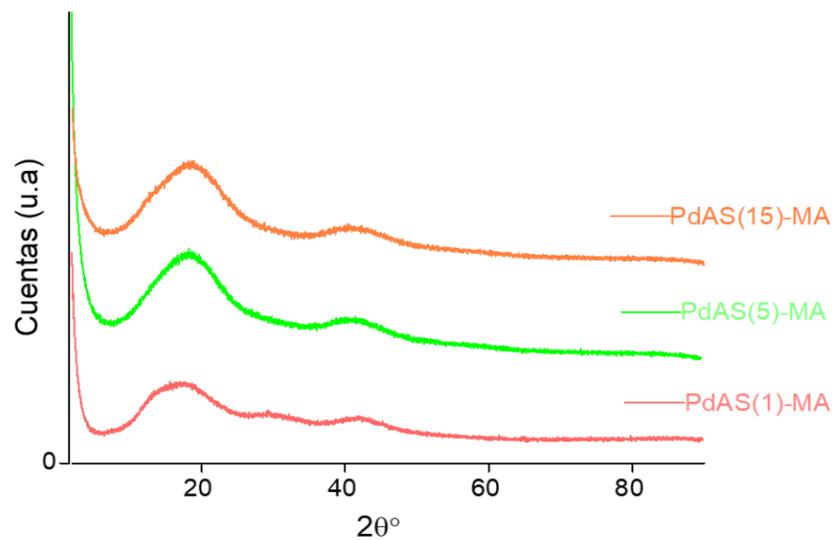
Anexo 9. Análisis DRX co-polímeros PdAS(x)-St con  $x=1, 5, 15$ . *Fuente: Elaboración Propia.*



Anexo 10. Distribución  $D_{\text{poro}}$  serie PdAS(x)-MA. a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. e) PdAS(15)-MA. Fuente: *Elaboración Propia*.

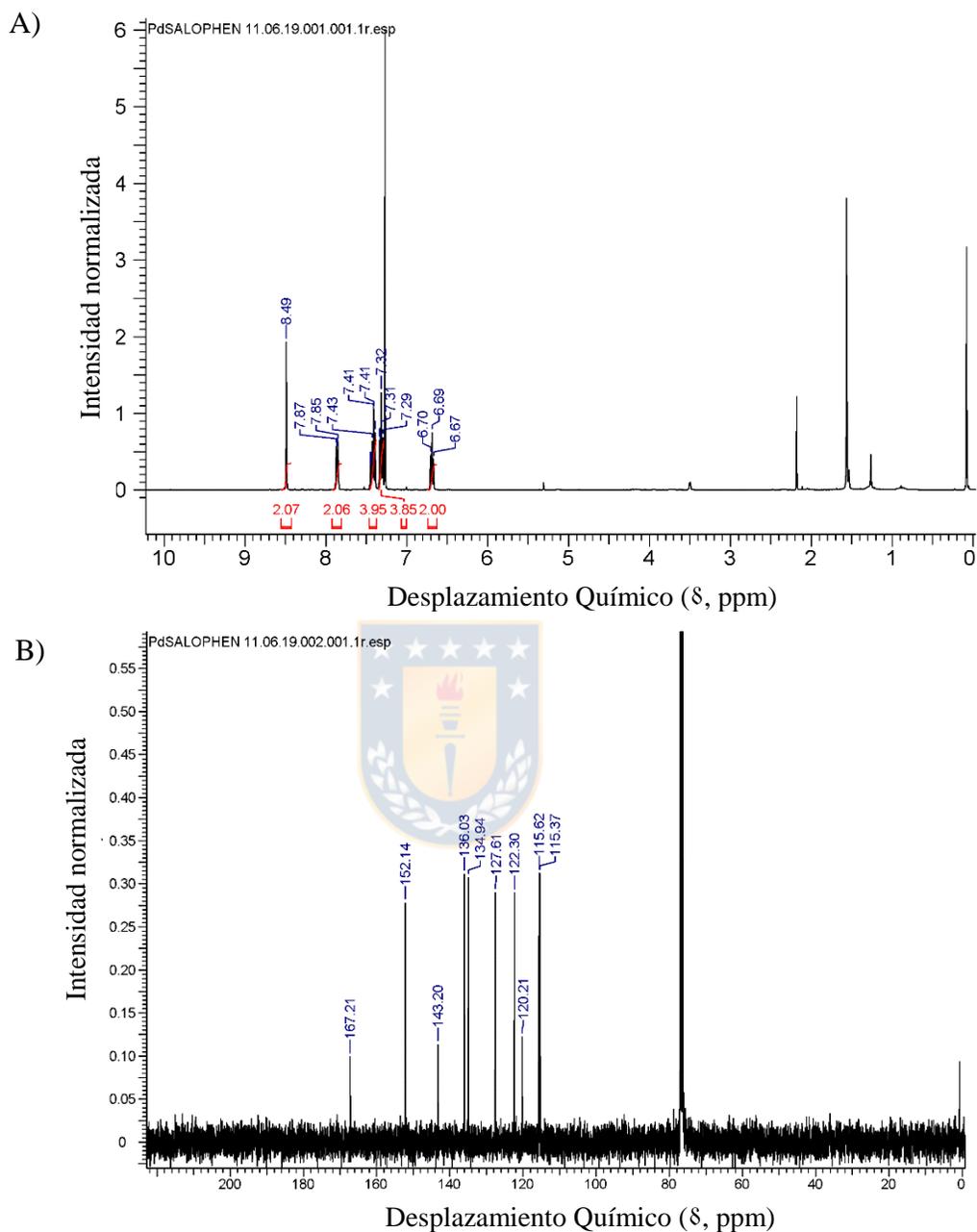


Anexo 11. Distribución diámetro de partícula, serie PdAS(x)-MA. a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) PdAS(10)-MA. Fuente: *Elaboración Propia*.

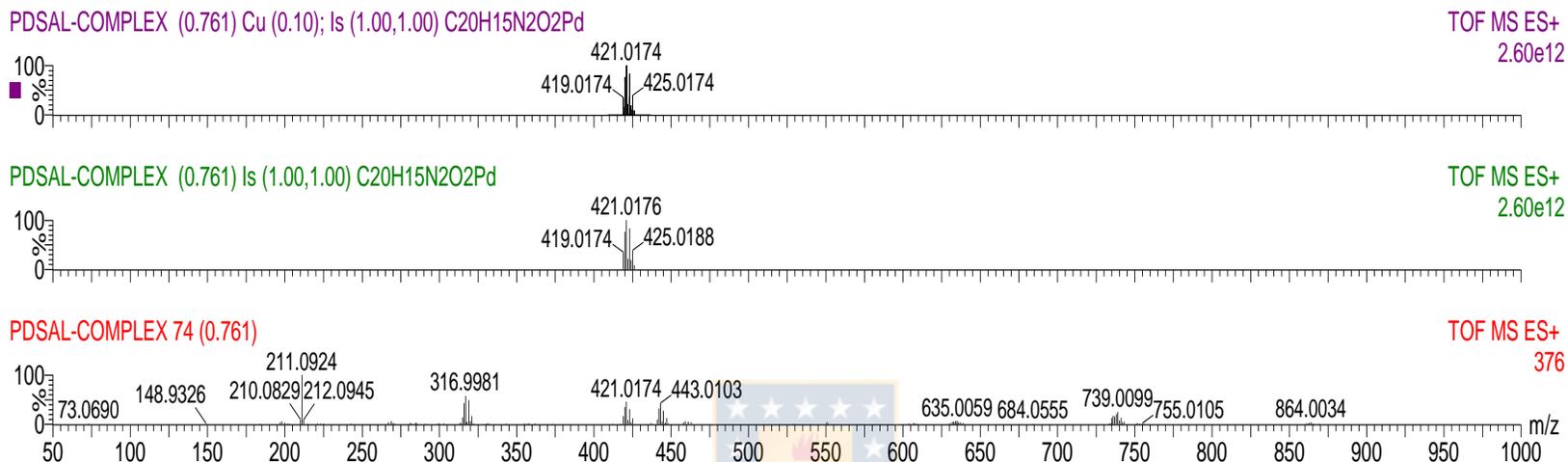


Anexo 12. Análisis DRX co-polímeros PdAS(x)-MA, con x= 1, 5, 15. Fuente: *Elaboración Propia*.

#### 8.4 Caracterización catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN.



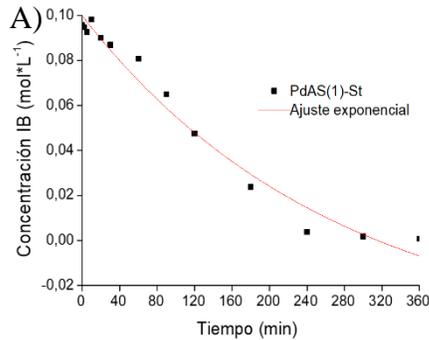
Anexo 13. RMN catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN. a) RMN de  $^1\text{H}$ . b) RMN de  $^{13}\text{C}$ . Fuente: *Elaboración Propia*.



Anexo 14. Análisis ESI-Q-TOF-MS catalizador homogéneo Pd-SALOPHEN. Fuente: *Elaboración Propia*.

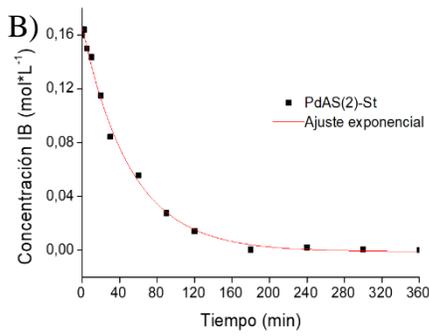
El catalizador Pd-SALOPHEN, se sintetizó siguiendo el procedimiento utilizado para PdAS, es decir inicialmente se obtuvo el ligando SALOPHEN, un sólido amarillo en forma de cristales bien definidos y luego el Pd-SALOPHEN, un sólido café-amarillento, con un rendimiento de 60 %. Los desplazamientos químicos del espectro RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, son consistentes con el compuesto esperado. Por otra parte, la integración del espectro RMN de <sup>1</sup>H y el análisis ESI-Q-TOF-MS, concuerdan con la fórmula molecular del compuesto (PdC<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

8.5 Datos actividad catalítica catalizadores PdAS(x)-St y PdAS(x)-MA.



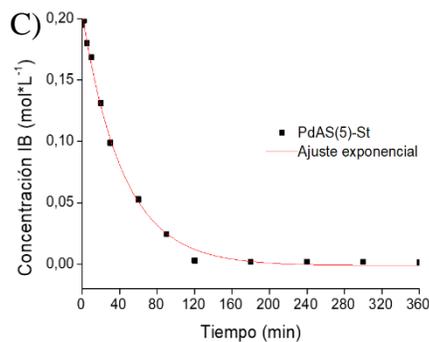
$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \text{ Adj. R-Square } 0,9732$$

	Value	Standard Error
$y_0$	-0,0454	0,02667
$A$	0,1452	0,0255
$R_0$	-0,00369	0,00116



$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \text{ Adj. R-Square } 0,9952$$

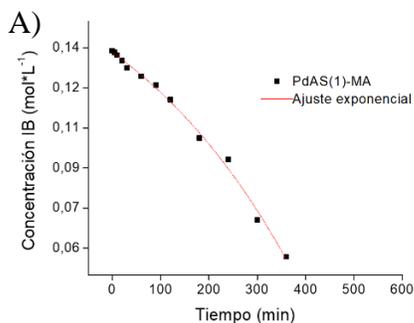
	Value	Standard Error
$y_0$	-9,35776E-4	0,00252
$A$	0,16719	0,00336
$R_0$	-0,01941	0,0012



$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \text{ Adj. R-Square } 0,99619$$

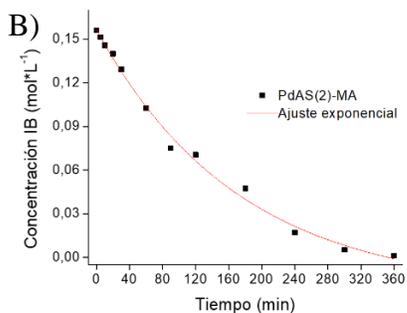
	Value	Standard Error
$y_0$	-0,00114	0,00255
$A$	0,20463	0,00365
$R_0$	-0,02285	0,00124

Anexo 15. Curvas y ajustes exponenciales serie PdAS(x)-St a) PdAS(1)-St. b) PdAS(2)-St. c) PdAS(5)-St. Fuente: *Elaboración Propia*.



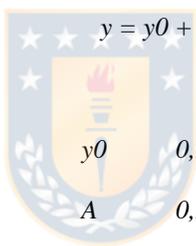
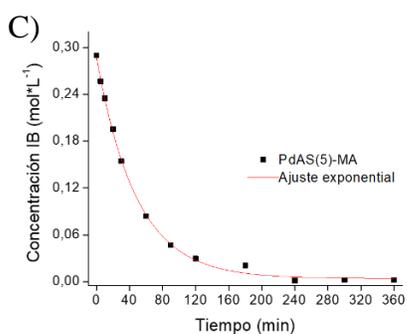
$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \quad \text{Adj. R-Square } 0,99416$$

	Value	Standard Error
$y_0$	0,18613	0,01582
$A$	-0,0527	0,01523
$R_0$	0,00252	4,88351E-4



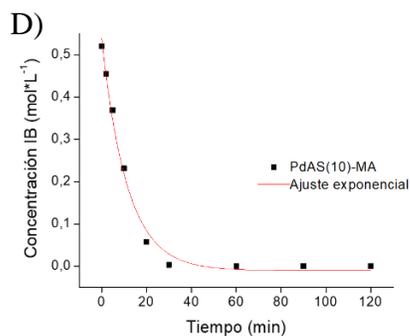
$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \quad \text{Adj. R-Square } 0,99393$$

	Value	Standard Error
$y_0$	-0,02314	0,00868
$A$	0,17985	0,00799
$R_0$	-0,00582	6,24366E-4



$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \quad \text{Adj. R-Square } 0,99844$$

	Value	Standard Error
$y_0$	0,00395	0,00226
$A$	0,28397	0,0034
$R_0$	-0,02074	7,16161E-4

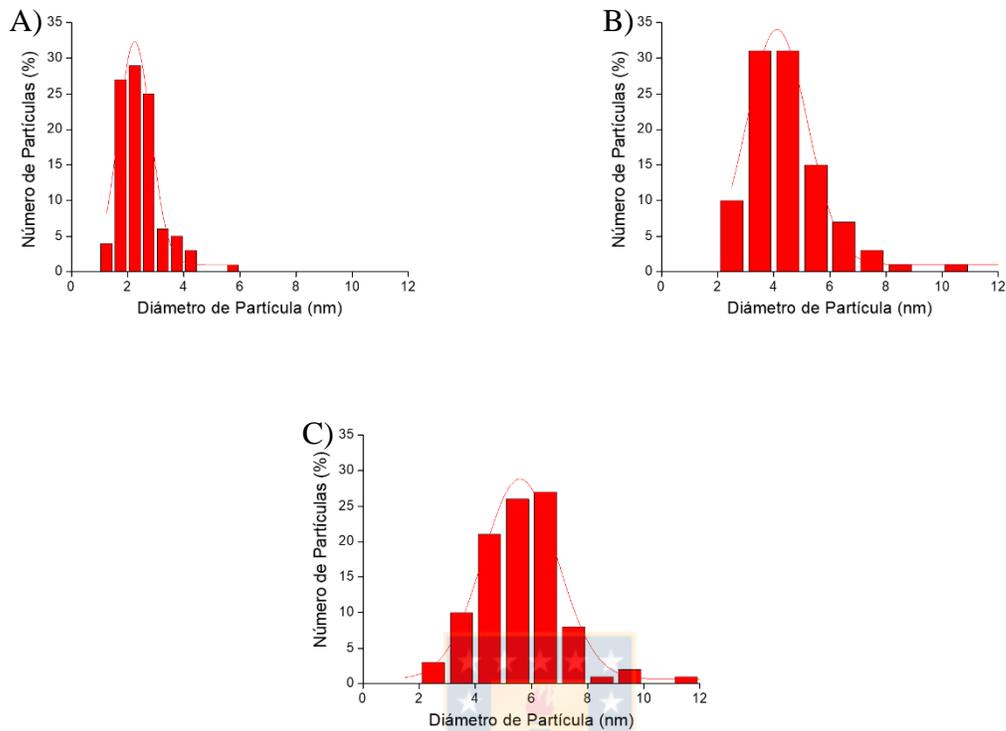


$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 \cdot x) \quad \text{Adj. R-Square } 0,99197$$

	Value	Standard Error
$y_0$	-0,00475	0,00653
$A$	0,54475	0,01505
$R_0$	-0,09003	0,00648

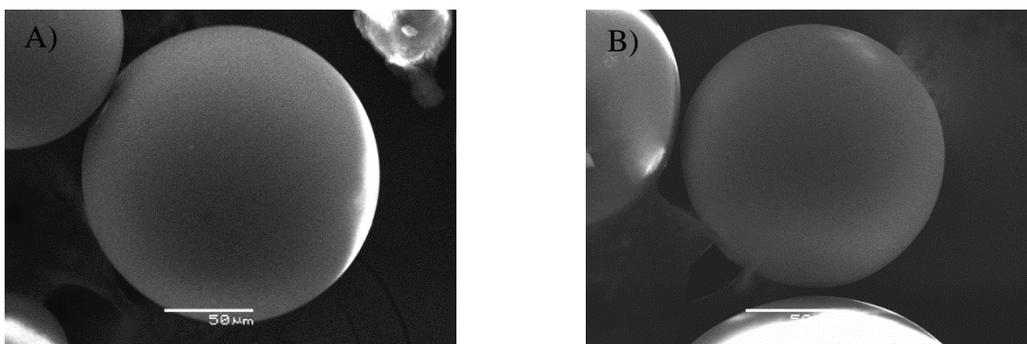
Anexo 16. Curvas y ajustes exponenciales serie PdAS(x)-MA a) PdAS(1)-MA. b) PdAS(2)-MA. c) PdAS(5)-MA. d) a) PdAS(10)-MA. Fuente: *Elaboración Propia.*

## 8.6 Caracterización Post reacción catalizador PdAS(10)-MA.



Anexo 17. Distribución de diámetros de NPs de Pd obtenidas post reacción a) Post ciclo

1. b) Post ciclo 3. c) Post ciclo 5. *Fuente: Elaboración Propia.*



Anexo 18. Micrografías SEM catalizador PdAS(10)-MA. a) Catalizador fresco. b)

Catalizador recuperado desde DMF a 120 °C y agitación magnética. *Fuente:*

*Elaboración Propia.*

