



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Incorporación Selectiva de Nanopartículas de
Óxido de Paladio en el Interior de los Canales
del Material MCM-41.

Uso del *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ como fuente de Pd.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A :

JESSICA HERNÁNDEZ PINEDA



MÉXICO, D. F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO DE TESIS

Incorporación Selectiva de Nanopartículas de Óxido de Paladio en
el Interior de los Canales del Material MCM-41.
Uso del *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] como fuente de Pd.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA

Jessica Hernández Pineda

MÉXICO, D.F.

2008

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez
Vocal: Prof. María de las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini
Secretario: Prof. Jorge Morgado Moreno
Primer Suplente: Prof. Margarita Chávez Martínez
Segundo Suplente: Prof. José Martín Enrique Carreto Cortés

Sitio donde se desarrollo el tema: Laboratorio de Química Inorgánica C-2, Edificio C.
Facultad de Química.

Asesor: _____

Dr. Jorge Morgado Moreno

Supervisor técnico: _____

Dr. José Manuel del Río García

Sustentante: _____

Jessica Hernández Pineda

A mis padres
Blanca Rosa y Romualdo
A mis hermanos
Saúl, Omar y Erica

Agradecimientos

Agradezco antes que a nadie a Dios por darme la vida y todo aquello que me ha brindado, porque sin ello no hubiese podido llegar a esta etapa tan importante en mi vida. Se que sin Él, nada es posible.

Agradezco a mis padres, Romualdo y Blanca Rosa por ser mis grandes pilares, por su apoyo moral, económico, por creer y confiar siempre en mí y por su cariño incondicional en cualquier circunstancia. Los amo con todo mi corazón. Este triunfo también es suyo...

A mis hermanos Saúl, Omar y Erica por su apoyo, su cariño, sus palabras, su compañía, por ser mis hermanos y por creer en mí. Muchas Gracias... Los amo

A dos pequeñas personitas Marlene y Mariel por esa chispa de esperanza y gran motivación por enseñarme que nunca se deja de ser niño y que se vale soñar.

Al Dr. Jorge Morgado un agradecimiento especial por la oportunidad, el tiempo y la paciencia, las enseñanzas a nivel académico y personal y sobre todo por confiar en mí. Mil gracias.

A mi asesor técnico Dr. José Manuel del Río García por el apoyo y las aportaciones a este trabajo.

A mis sinodales la Profa. Martha Eva de los Ángeles Rodríguez Pérez y la Profa. María de las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini agradezco los comentarios y sugerencias que enriquecieron este "mi primer libro" a ustedes toda mi admiración y respeto.

A mi honorable, amada y respetada alma Mater, la UNAM, por tantos momentos inolvidables, por tantas enseñanzas y oportunidades, en verdad llevo puesta su camiseta y me siento orgullosamente universitaria.

A Beto, por su apoyo y disponibilidad para proporcionar lo necesario para realizar este proyecto y también por tu gran amistad.

A mi primo Paco, agradezco el gran consejo que alguna vez me dio por el cual yo estoy aquí finalizando esta gran etapa. Paco mil gracias por tu cariño y apoyo, te quiero mucho primo.

A mis amigas de primer semestre con las cuales comencé esta aventura Ivonne, Rosalba y Liz. Muchas gracias por su apoyo y motivación.

A mi queridísimo amigo Alan, gracias por todo, por compartir, por motivar, por apoyar... y por tantas cosas más. Alan... tu amistad también es un tesoro para mí.

A Eugenia y Nini esas dos personitas tan importantes para mí, gracias por su amistad, no tengo palabras más que de agradecimiento para ustedes por su apoyo incondicional.

A Karla, Paulina, Mariana y Natalia, amigas mil gracias por todo lo vivido, por el apoyo incondicional, la confianza, la motivación, las risas, las aventuras, los ratos de estudio y desvelo, les agradezco de todo corazón.

A Jonathan, Alejandra, Raquel y Carolina por su amistad y apoyo de años, por continuar a mi lado en la gran aventura de la vida. Los quiero mucho.

A la banda de químicos, por todos aquellos buenos momentos que hicieron fascinante mi trayecto por la facultad, por esta gran etapa mis más sinceros agradecimientos; La Güera, George, Gerardo (Lumivi), Hilda, Marissa, Paola, Uriel, Poncho, Víctor, Moy, Alex (charangas), Daniel, Elisa, Eli, Gina, Malva, Esteban, Karen, Fer, Alex (dedos), María, Laura Kathia, Sergio, Ángel, Chucho, Selene, Ariel, Vero y a todas aquellas personas que forman parte de mi vida y de mi corazón.

Quiero agradecer a Gerardo Croda García por su apoyo, motivación y compañía. Gracias Jerry eres un ejemplo para mí.

Finalmente a la persona que logra una meta y un gran sueño, yo...

Este trabajo fue presentado en el **Tercer Encuentro de Química Inorgánica 2007** en Guanajuato, Agosto del 2007 y fue enviado para su publicación: J. Hernández-Pineda, J. M. del Río, E. Carreto, E. Terrés, J.A. Montoya, M.J. Zuñiga-González, J. Morgado, J. Alloys Compd. xxx (2008) xxx-xxx. *en proceso de edición.*

Índice General

	Página
Índice general	i
Índice de esquemas, figuras y tablas	iii
Abreviaturas y símbolos	vii
Resumen	viii
<i>Capítulo 1</i> Introducción	1
<i>Capítulo 2</i> Objetivos	3
<i>Capítulo 3</i> Antecedentes	4
3.1 Materiales porosos	4
3.1.1 Clasificación por su composición	4
3.1.2 Clasificación por su tamaño de poro	5
3.2 Materiales microporosos y macroporosos	6
3.2.1 Preparación	7
3.3 Materiales mesoporosos	8
3.3.1 Preparación	8
3.3.1.1 Química de los surfactantes y su comportamiento en soluciones acuosas	9
3.3.1.2 Química de los silicatos y proceso Sol-Gel	11
3.3.1.2.1 Preparación de la silica mediante el proceso Sol-Gel	14
3.3.2 Síntesis de MCM-41	16
3.3.2.1 Mecanismo de formación de MCM-41. Moldes de Cristales Líquidos “Liquid Cristal Templating (LCT)”	17
3.3.3 Estrategias para controlar el tamaño de poro	19
3.3.4 Síntesis de compositos de MCM-41. Introducción de metales dentro de los poros del material	21
3.4 Técnicas de caracterización	24

3.4.1	Difracción de Rayos X de polvos, XRPD	24
3.4.2	Propiedades de textura, utilizando nitrógeno como adsorbato. Mediciones de capacidades de adsorción	25
3.4.3	Microscopia de Transmisión Electrónica, TEM y STEM	26
3.4.4	Análisis de Termogravimetría, TGA	27

Capítulo 4 Parte Experimental 28

4.1	Generalidades, Instrumentación y Caracterización	28
4.2	Preparación de Materias Primas	29
4.2.1	Preparación y caracterización de <i>trans</i> -diclorotrietilfostina paladio (II)	29
4.2.2	Preparación y caracterización del material mesoporoso MCM- 41	30
4.3	Preparación de nanopartículas de óxido de paladio (II) dentro de los mesoporos del material MCM-41, PdO/MCM-41	31

Capítulo 5 Resultados y Discusión 32

5.1	Síntesis de Materias Primas	32
5.1.1	Síntesis de <i>trans</i> -diclorotrietilfostina paladio (II)	32
5.1.2	Síntesis del material MCM-41 puro	40
5.2	Síntesis de nanopartículas de óxido de paladio (II) dentro de los mesoporos del material MCM-41, PdO/MCM-41	42

Capítulo 6 Conclusiones 52

Capítulo 7 Referencias 54

Índice de Esquemas, Figuras y Tablas

Esquemas	Página
Esquema 1. Clasificación de las Mallas Moleculares “Molecular Sieves” indicando la variación en composición. Cabe mencionar que las Zeolitas ocupan una subcategoría de los metalosilicatos.	5
Esquema 2. Clasificación de los materiales porosos de acuerdo al tamaño de poro según la IUPAC.	6
Esquema 3. Representación gráfica de la secuencia de fases en un sistema binario surfactante-agua. CMC (Concentración Micelar Crítica).	10
Esquema 4. Secuencia de pasos en el proceso Sol-Gel.	13
Esquema 5. Secuencia de pasos en la formación de materiales mesoporosos del tipo MCM-41 mediante el mecanismo de Moldes Líquidos Cristalinos (LTC).	19
Esquema 6. Mecanismo propuesto para la formación de materiales mesoporosos con metales dentro de sus mesoporos.	23

Figuras	Página
Figura 1. Imagen extraída del trabajo original de descubrimiento de MCM-41 ¹ , Microscopía de Transmisión Electrónica de Barrido de MCM-41, obtenida en un equipo JEOL JXA-840 utilizando una muestra convencional.	9
Figura 2. Representación gráfica de las fases presentes de acuerdo a su concentración y la CMC en un sistema binario surfactante-agua.	11
Figura 3. Estructuras de los silicatos, en a) unidad básica estructural de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y en b) estructura tridimensional del $[\text{SiO}_2]_n$ amorfo.	12
Figura 4. Mecanismos propuestos para la formación del material MCM-41.	18
Figura 5. Formación de micelas en (a) el tamaño de micela puede ser modificado de acuerdo al tamaño de la cadena hidrofóbica del surfactante y en (b) modificación introduciendo moléculas orgánicas en la micela.	20
Figura 6. Estructura molecular del compuesto <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$.	23
Figura 7. Patrones de difracción de Rayos X para materiales óxidos mesoestructurados con Antimonio (V).	25
Figura 8. Espectro de FTIR del compuesto <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en pastilla de KBr. Confirmación de las señales características para este complejo en la zona de huellas digitales $\nu(\text{Pd-Cl})$ 354.83 cm^{-1} y $\delta(\text{CCP})$ 374.28 cm^{-1} .	33
Figura 9. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a) PEt_3 libre en CDCl_3 ; 121 MHz, 25°C y b) <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en acetona 121.421 MHz; 25°C	34
Figura 10. Espectro de RMN ^1H del compuesto <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en acetona, 300 MHz a 25°C.	35
Figura 11. Desdoblamiento de la señales de protón del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en RMN.	36
Figura 12. Acoplamiento virtual en fosfinas en RMN de ^1H .	38

Figura 13. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en acetona, 75 MHz a 25°C.	39
Figura 14. Espectro de FTIR del material MCM-41 puro en pastilla de KBr.	40
Figura 15. Espectro de XRPD del material MCM-41 puro. Comparación con los resultados obtenidos en el trabajo original de descubrimiento del material ¹ .	41
Figura 16. Análisis de la descomposición térmica en presencia de aire, del complejo <i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ incorporado a MCM-41.	43
Figura 17. Análisis de Difracción de Rayos X de las muestras de MCM-41 puro y las soportadas con PdO después de la calcinación con diferentes cantidades de Pd, PdO/MCM-41(0.1-0.5). Se observan los patrones de difracción a ángulos bajos de 2θ .	44
Figura 18. Análisis de difracción de rayos-X de las muestras calcinadas con diferentes cantidades de Pd, PdO/MCM-41(0.1-0.5). Se observan patrones de difracción a ángulos altos de 2θ .	45
Figura 19. Relación entre el volumen y diámetro de poro para las muestras de MCM-41 puro y con Pd PdO/MCM-41(0.1-0.5) calcinadas.	47
Figura 20. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las diferentes muestras calcinadas de MCM-41 puro y con diferentes cantidades de PdO.	48
Figura 21. Micrografías TEM (a) y STEM (b) para la muestra calcinada de PdO/MCM-41(0.5).	49
Figura 22. Micrografías TEM (a) y STEM (b) para la muestra calcinada de PdO/MCM-41(0.3).	49
Figura 23. Micrografías TEM (a) y STEM (b) para la muestra calcinada de PdO/MCM-41(0.1).	50
Figura 24. Distribución de tamaño de partícula para las muestras PdO/MCM-41(0.1-0.3).	50

Tablas	Página
Tabla 1. Resumen de los métodos de síntesis empleados para los materiales porosos micro y macro.	7
Tabla 2. Posibles rutas de generación de las mesofases. Principales surfactantes y materiales inorgánicos empleados para la síntesis de materiales mesoporosos. (S = surfactante, I = especie inorgánica, H = haluros, M ⁺ = cationes alcalinos).	17
Tabla 3. Propiedades de Textura para los materiales mesoporosos con y sin contenido de PdO.	46

Símbolos y Abreviaturas

LCT	Moldes de Cristales Líquidos (Liquid Crystal Templating)
M41S	Mallas Moleculares Mesoporosas (Mesoporous Molecular Sieves)
MCM-41	Mobil Composition of Matter No. 41
CMC	Concentración Micelar Crítica
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio, $[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]^+Br^-$
TEOS	Tetraetil ortosilicato, $Si(OC_2H_5)_4$
Na_2PdCl_4	Tetracloro paladato (II) de sodio
PdO	Óxido de paladio
PEt_3	Trietilfosfina
<i>trans</i> - $[PdCl_2(PEt_3)_2]$	<i>trans</i> -diclorobis(trietilfosfina) paladio (II)
TGA	Análisis Termogravimétrico (Termogravimetric Analysis)
TEM	Microscopía de Transmisión Electrónica (Transmission Electron Microscopy)
STEM	Microscopía de Transmisión Electrónica de Barrido (Scanning Transmission Electron Microscopy)
XRPD	Difracción de Rayos X de Polvos (X-Ray Powder Diffraction)
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo-Transformada de Fourier
RMN 1H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN $^{13}C\{^1H\}$	Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13 desacoplada de protón
RMN $^{31}P\{^1H\}$	Resonancia Magnética Nuclear de fósforo 31 desacoplado de protón
h	hora
g	gramo
mL	mililitro
L	litro
nm	nanómetro (1 nm = 10^{-9} m)
K	Kelvin (273.15 K ~ 0 °C)

Resumen

Las investigaciones en síntesis, caracterización estructural y propiedades catalíticas de materiales mesoporosos de la familia M41S^{1, 2} han impulsado el desarrollo de un área muy interesante a nivel tecnológico y nanotecnológico, así como en la comunidad científica, debido principalmente, a las numerosas aplicaciones en las cuales estos materiales se encuentran involucrados²⁻⁴. En particular, estos materiales son de gran valor como receptores para incorporar partículas metálicas de metales de transición⁵ los cuales, son de gran interés debido a su potencial aplicación en la separación de gases, almacenamiento, magnetismo molecular y catálisis heterogénea entre otras.

En este trabajo se presenta un procedimiento alternativo para preparar partículas de PdO soportadas selectivamente, en el interior de los canales del material mesoporoso MCM-41.

Iniciamos nuestro trabajo introduciendo un panorama general de los materiales porosos que incluye una breve discusión de sus rasgos más relevantes. Después, se discuten algunos métodos para preparar materiales macro, micro y mesoporosos así como algunas de las técnicas usuales para su caracterización.

Una vez que preparamos el material mesoporoso MCM-41 en el laboratorio, se muestra como a través de la técnica empleada se pueden introducir compuestos de coordinación selectivamente dentro de los canales del material. Finalmente, las técnicas de caracterización que se presentan en este trabajo soportan nuestra idea.

Capítulo 1

Introducción

En años recientes, consideraciones ambientales y económicas han llevado a redoblar esfuerzos para rediseñar procesos químicos e industriales en los cuales se obtenga el mayor rendimiento y el menor gasto energético así como reducir la producción de sustancias tóxicas y dañinas para el medio ambiente.

Partiendo de este punto de vista y tomando en cuenta que muchos de estos procesos se llevan a cabo mediante procesos catalíticos, la búsqueda y mejoramiento de materiales empleados para este fin ha estimulado el desarrollo de nuevas áreas de investigación en el ámbito científico.

En los comienzos de los años de 1990, se preparó una nueva clase de materiales mesoporosos compuestos por silica ordenada. Estos materiales fueron reportados por vez primera por Kuroda y sus colaboradores⁶, más tarde el grupo Mobil Oil¹, comenzó a desarrollarlos basándose en las propiedades micelares de algunos surfactantes y recubriéndolos con silica logrando formar estructuras moleculares definidas. Investigaciones acerca de la síntesis, caracterización estructural y propiedades catalíticas de estos materiales denominados M41S “Mesoporous Molecular Sieves” han permitido el desarrollo de una importante área de investigación en el campo de los materiales de esta naturaleza así como de sus diversas aplicaciones.

A partir de esa fecha se han hecho considerables esfuerzos enfocados al mejoramiento de las propiedades de estos materiales (ordenamientos estructurales y diseño de las propiedades de textura, entre otras). Por ejemplo, el diámetro del

empaquetamiento hexagonal y dimensiones del poro de la malla molecular MCM-41 se puede diseñar en un intervalo entre 15-100 Å.

Posteriormente, como veremos más adelante, esta sílica mesoporosa ordenada, también se puede utilizar como receptor para incorporar o alojar nanopartículas individuales de metales de transición en el interior de los sistemas porosos, lo cual hace particularmente interesantes estos materiales.

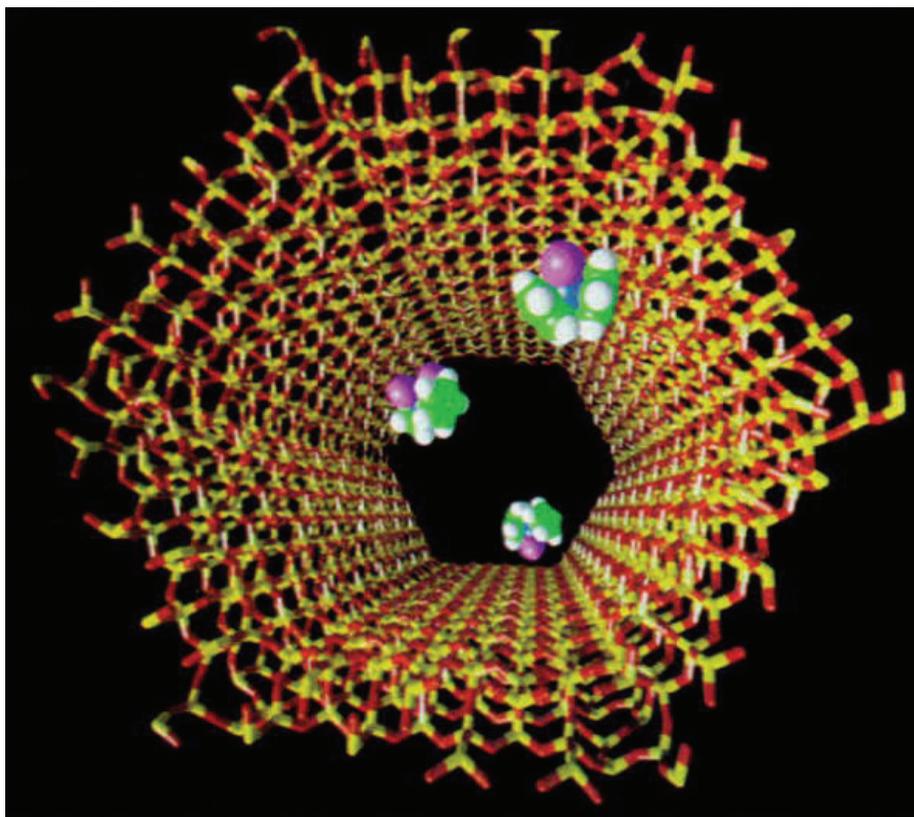
Como veremos en el Capítulo 3, diversos métodos han sido desarrollados para preparar composites de MCM-41 que contienen un metal noble, **metal noble/MCM-41**⁷.

En este sentido, el propósito del presente trabajo es el de preparar partículas de PdO (compuesto con propiedades catalíticas) soportadas selectivamente, en el interior de los canales del material MCM-41.

Capítulo 2

Objetivo

Incorporar nanopartículas de óxido de paladio PdO dentro de los mesoporos del material MCM-41, buscando al mismo tiempo conservar las propiedades físicoquímicas y de cristalinidad del material, logrando buena dispersión y aislamiento de las nanopartículas.



Capítulo 3

Antecedentes

Los materiales porosos en general tienen diversas aplicaciones en muchas áreas de catálisis atribuidas principalmente a sus propiedades físicoquímicas, sin embargo desde el descubrimiento de los materiales de la familia M41S una revolución de investigaciones y desarrollos tecnológicos se han presentado utilizando estos materiales como foco de investigación.

3.1 Materiales porosos

Las investigaciones en síntesis, caracterización estructural y propiedades catalíticas de materiales porosos han sido foco de investigación, debido principalmente, a las numerosas aplicaciones en las cuales estos materiales se pueden emplear; procesos de fraccionamiento del petróleo y producción de químicos, sustitución de catalizadores ácidos en fase líquida, catálisis heterogénea o bien como soporte de metales de transición los cuales son empleados como catalizadores.

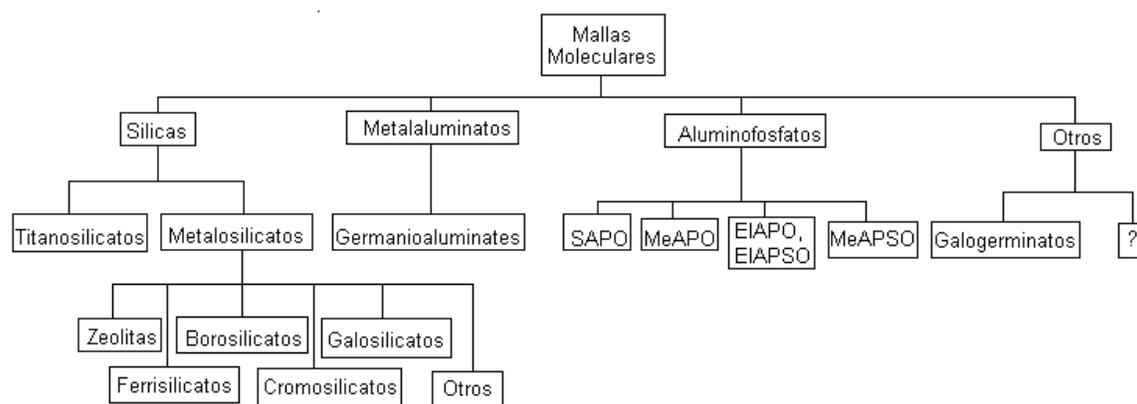
En 1932 McBain propuso el término mallas moleculares “Molecular Sieves” para describir una clase de materiales que exhibían propiedades selectivas de adsorción⁸.

3.1.1 Clasificación por su composición

Las mallas moleculares también conocidos como materiales porosos son polímeros de silicatos, aluminosilicatos y otros análogos que contienen en su estructura

metales isoelectrónicos como Ge^{4+} , Ti^{4+} , Ga^{3+} , B^{3+} entre otros y que a su vez gracias a su estructura forman redes moleculares tridimensionales.

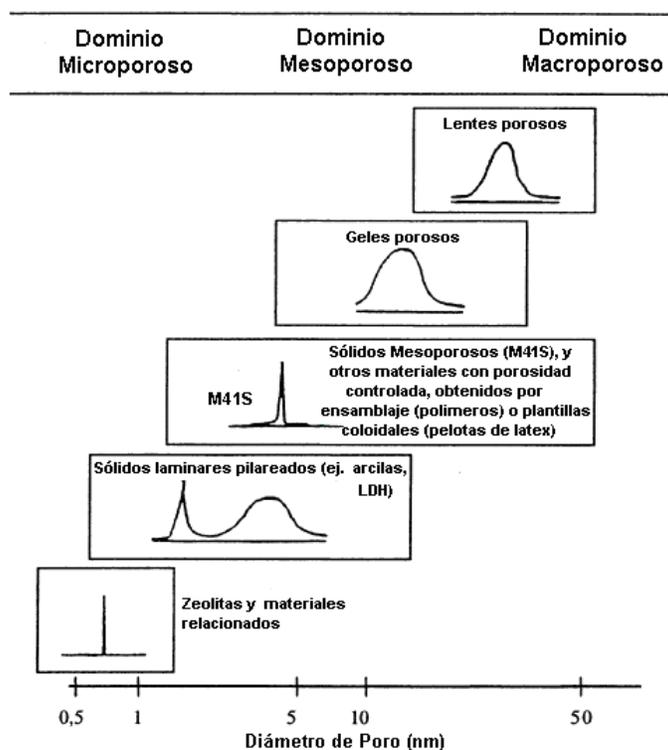
Con el descubrimiento de las mallas moleculares conteniendo otro elementos en su estructura, Szostak⁸ propuso una reclasificación de acuerdo a su composición, involucrando tanto los materiales naturales como los sintéticas, **Esquema 1**.



Esquema 1. Clasificación de las “mallas moleculares” Molecular Sieves indicando la variación en composición. Cabe mencionar que las Zeolitas ocupan una subcategoría de los metalosilicatos.

3.1.2 Clasificación por su tamaño de poro

De acuerdo con la definición de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)^{4,9,10}, los materiales porosos también conocidos como “materiales nanoporosos” se encuentran divididos en tres clases de acuerdo a su tamaño de poro; microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (> 50 nm), **Esquema 2**.



Esquema 2. Clasificación de los materiales porosos de acuerdo al tamaño de poro según la IUPAC.

3.2 Materiales micro y macroporosos

Entre los materiales micro y macroporosos se encuentran las arcillas (pilareadas), aluminas, silicatos, geles, entre otros, **Esquema 2**, la limitante para este tipo de materiales radica en que poseen características estructurales amorfas y paracristalinas encontrando irregularidades en su tamaño y distribución de poro, esto los convierte en materiales poco selectivos.

Sin embargo, entre las familias de materiales microporosos más interesantes para su estudio se encuentran las zeolitas, estos materiales a diferencia de los ya mencionados, poseen un estrecho tamaño de poro y una distribución uniforme gracias a su cristalografía; además presentan propiedades ácidas y de óxido reducción (redox), por lo cual los convierten en materiales muy atractivos para catálisis heterogénea; sin embargo,

la limitante en este caso, se presenta en aquellos procesos en los cuales se encuentran involucradas moléculas de mayor tamaño, especialmente en sistemas de fase líquida, debido a sus limitaciones en los procesos de transferencia de masa por ejemplo, para la síntesis de químicos finos.

Entre los materiales macroporosos encontramos los geles y lentes porosos estos materiales presentan estructuras en tres dimensiones 3D, es decir los poros se encuentran en todas direcciones, por lo cual pueden estar interconectados dentro de la estructura del material. No obstante, debido a su tamaño de poro por arriba de 50 nm son utilizados con otro tipo de aplicaciones como lo son precursores de materiales ceramicos, semiconductores, filtrantes, medios de separación, cromatografía, entre otras.

3.2.1 Preparación

Tanto los materiales macro como los microporosos se pueden preparar por una variedad de métodos. Muchas de las zeolitas naturales y algunas sintéticas se pueden producir por síntesis hidrotérmica, en el caso de lo materiales macroporosos estos se pueden sintetizar vía sol-gel, precipitación de sales, infiltración nanocristalina y polimerización¹¹, **Tabla 1**.

Tabla 1. Resumen de los métodos de síntesis empleados para los materiales porosos micro y macro.

Material	Método de síntesis
Microporoso	Hidrotérmico, sol-gel
Macroporoso	Sol-gel, polimerización, precipitación de sales, infiltración nanocristalina

Todos estos métodos involucran el uso de polímeros o moldes inorgánicos usualmente en forma de esferas empacadas periódicamente. Sin embargo, el método de síntesis más usual para ambos compuestos es el proceso sol-gel, el cual se discutirá más adelante.

3.3 Materiales mesoporosos

El hecho de que los materiales conocidos hasta el momento presentaran limitaciones con respecto al tamaño de poro promovió la búsqueda de materiales con las mismas propiedades o aumentadas pero que a su vez presentaran un intervalo intermedio en el tamaño de poro.

Esta búsqueda condujo al descubrimiento de los materiales mesoporosos de la familia M41S (Mesoporous Molecular Sieves), los cuales presentan un intervalo en el diámetro de poro desde los 5 hasta los 100 nm, además de la aportación más grande del grupo Mobil Oil, en la cual el diámetro podía ser controlado y diseñado mediante fases líquidas cristalinas formadas por surfactantes en medio acuoso¹.

3.3.1 Preparación

En el trabajo original del descubrimiento de la familia de materiales M41S¹, los investigadores propusieron la formación de estos mediante un mecanismo denominado Moldes de Cristales Líquidos (Liquid Crystal “Templating” LCT), en el cual la sílica forma paredes entre las micelas ordenadas de surfactante. En particular, el material MCM-41 es uno de los miembros de esta familia de materiales que presenta un empaquetamiento hexagonal uniforme y dimensiones de poro en los canales de su estructura (redes moleculares) que pueden ser diseñadas en un rango de ~ 15 Å hasta un poco más de 100 Å, exhibiendo una área superficial por encima de 700 m²/g, estabilidad térmica, propiedades hidrofóbicas o hidrofílicas y capacidades de adsorción para hidrocarburos de 0.7 cc/g, **Figura 1**.

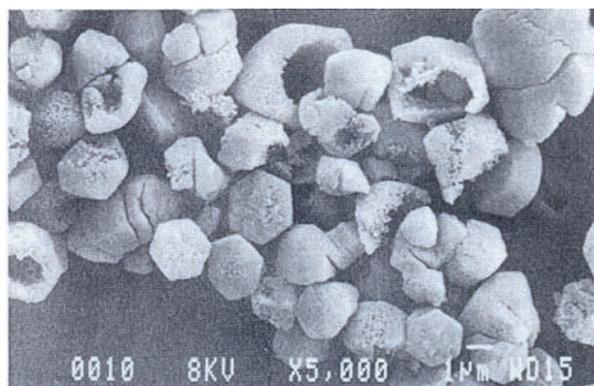


Figura 1. Imagen extraída del trabajo original de descubrimiento de MCM-41¹, Microscopía de Transmisión Electrónica de Barrido de MCM-41, obtenida en un equipo JEOL JXA-840 utilizando una muestra convencional.

Debido a la importancia que representa el material MCM-41 para nuestro trabajo, en lo que sigue, mostramos con cierto detalle algunos aspectos importantes de su preparación.

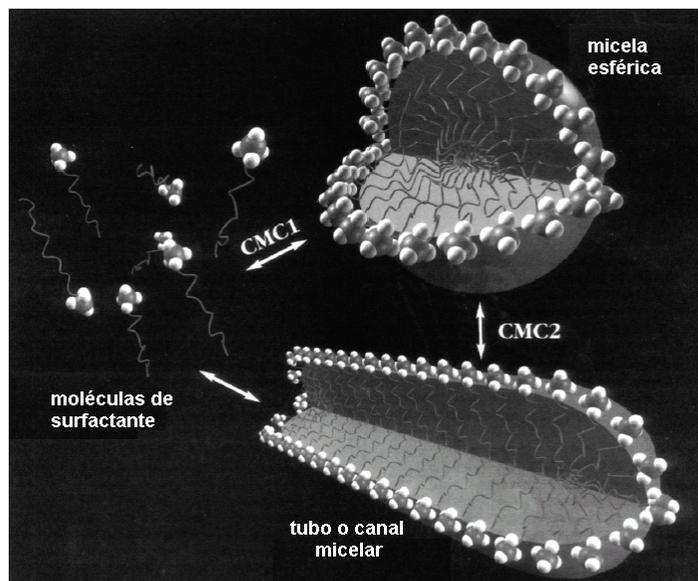
3.3.1.1 Química de los surfactantes y su comportamiento en las soluciones acuosas

Hoy en día se sabe que la formación de los moldes de cristales líquidos se basa en las propiedades micelares de los surfactantes, gracias a la aparición de diferentes fases de acuerdo a la concentración de estos en solución acuosa.

En un sistema binario simple agua-surfactante, las moléculas de surfactante se manifiestan como componentes activos interaccionando entre sí y formando diversas estructuras dependiendo de su concentración en agua. A bajas concentraciones estas moléculas se encuentran dispersas sin interacciones entre sí. Con el incremento de la concentración, las moléculas forman agregados y estos a su vez micelas provocando una disminución en la entropía del sistema. La concentración a la cual estas moléculas monoméricas se agregan para formar micellas isotrópicas se conoce como concentración micelar crítica (CMC), si las moléculas se agregan en forma esférica, se llega a la

concentración micelar crítica uno (CMC1), y si a partir de esta, ocurre una elongación o toma otro tipo de forma se le llama concentración micelar crítica dos (CMC2),

Esquema 3.



Esquema 3. Representación gráfica de la formación de micelas de acuerdo a su CMC en un sistema binario surfactante-agua.

En los procesos de aumento de concentración continua, las micelas comienzan a ordenarse en forma aglomerada, tubular o cilíndrica; el siguiente paso es la coalescencia en forma adyacente de estas estructuras dando origen a empaquetamiento hexagonales, o bien si la coalescencia entre moléculas es paralela se producen fases laminares y en algunos casos pueden aparecer fases cúbicas, **Figura 2.**

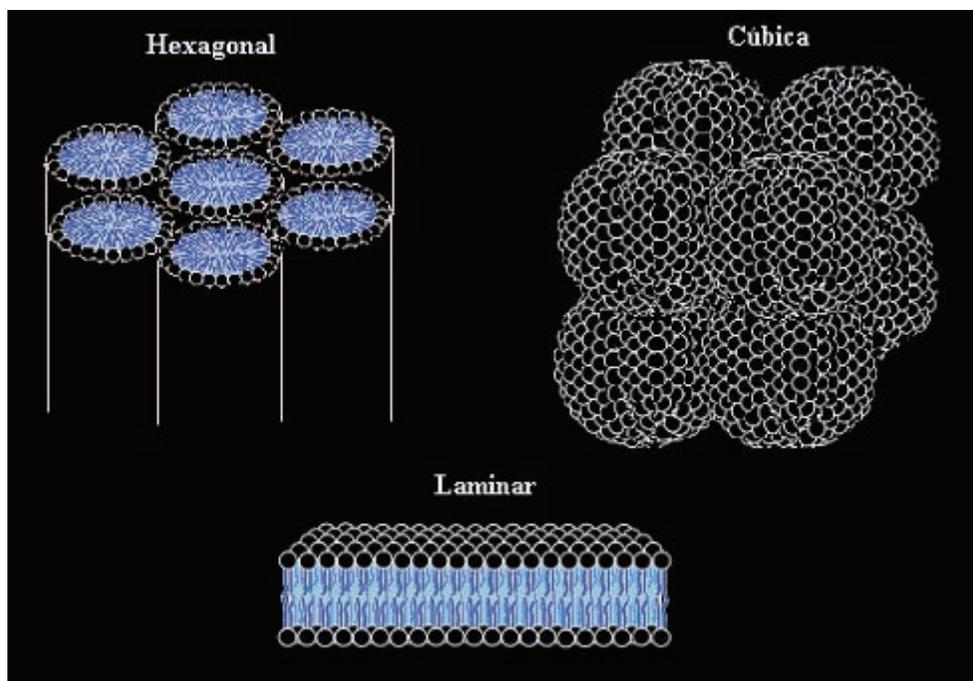


Figura 2. Representación gráfica de las fases presentes de acuerdo a su concentración y la CMC en un sistema binario surfactante-agua.

Cabe hacer notar que la fase presente en la solución acuosa del surfactante, y por consecuencia la morfología final del material mesoporoso en particular del MCM-41 también dependen de la naturaleza del mismo, y además de las condiciones experimentales (pH, temperatura, fuerza iónica, etc), los cuales tienen un efecto importante en el valor de la CMC.

3.3.1.2 Química de los silicatos y el proceso Sol-Gel¹²

Los silicatos tienen como unidad básica estructural, la molécula tetraédrica $[\text{SiO}_4]^{4-}$, la unión de estas unidades da formación a redes tridimensionales infinitas cuya fórmula química se conoce como $[\text{SiO}_2]_n$ (dióxido de silicio). Estas redes tridimensionales forman cavidades (poros) ocupadas por iones de gran tamaño (para asegurar la electroneutralidad) y moléculas de agua proporcionando una considerable

libertad de movimiento, lo que permite que exista transferencia de masa y deshidrataciones reversibles en el interior de la estructura¹³, **Figura 3**.

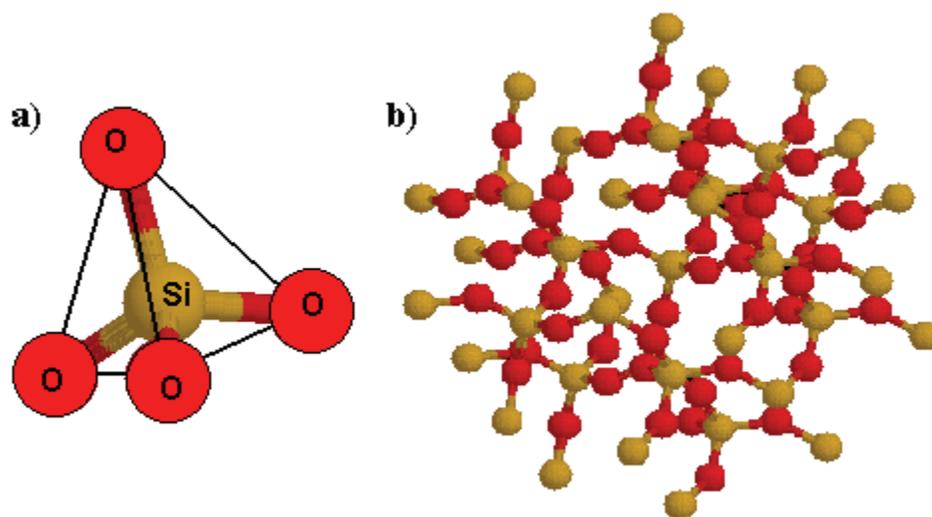


Figura 3. Estructuras de los silicatos, en **a)** unidad básica estructural de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y en **b)** estructura tridimensional del $[\text{SiO}_2]_n$ amorfo.

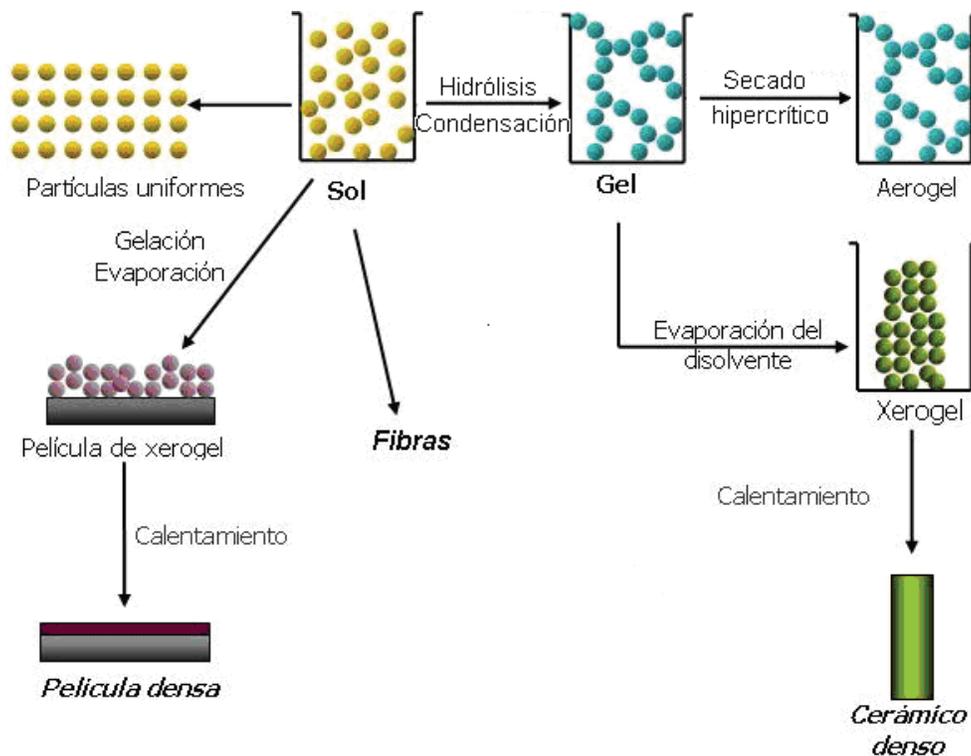
Como se menciona anteriormente, las reacciones químicas en gel (sol-gel) juegan un papel importante en la síntesis de zeolitas y se considera que también en las síntesis de esta familia de materiales porosos en general.

La terminología sol-gel, engloba todos los procesos que partiendo de una solución permiten obtener un sólido.

Este proceso consiste en la preparación del sol, la gelación del mismo y la remoción del solvente para formar el sólido. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. En el proceso sol-gel la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos.

Los precursores más comúnmente utilizados en el proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos. Estos reaccionan con agua a través de las reacciones de hidrólisis y condensación (que es prácticamente una polimerización) hasta conducir a un óxido metálico amorfo, el alcohol producido durante la reacción de hidrólisis se remueve fácilmente durante el proceso.

El término “sol-gel” se aplica entonces ampliamente para describir la síntesis de óxidos inorgánicos por los métodos de la química tradicional. El producto de las transiciones sol-gel se conoce como alcogel. Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional, el resultado es un xerogel. Si se remueve a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel. La remoción del solvente, de los poros del alcogel, tiene efectos dramáticos en las propiedades del producto. Para el caso de los materiales preparados por sol-gel, su estructura final se define después de la transformación de la solución homogénea o sol a un sólido final, **Esquema 4**.



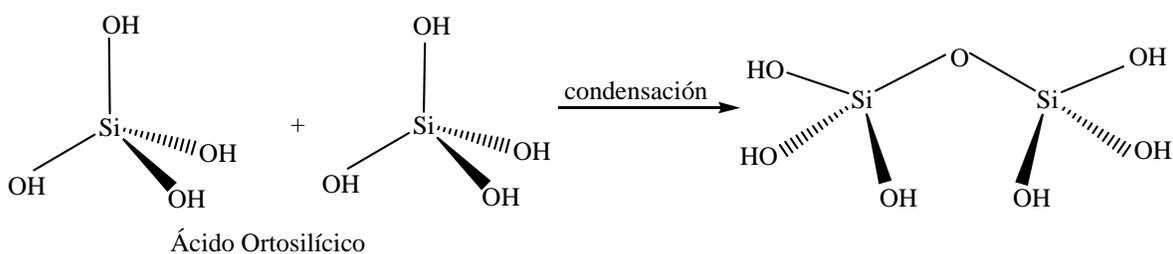
Esquema 4. Secuencia de pasos en el proceso Sol-Gel.

3.3.1.2.1 Preparación de silica mediante el proceso Sol-Gel

La clave para formar silicatos poliméricos, de los cuales algunos son porosos, es la presencia de ácido ortosilícico (H_4SiO_4 ; $\text{Si}(\text{OH})_4$). La formación de estos compuestos, de acuerdo con la química clásica, se da mediante la hidrólisis de sus haluros, SiX_4 donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ó I .

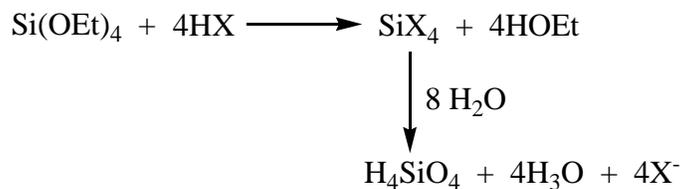


$\text{SiX}_{4-\gamma}(\text{OH})_\gamma$ es un ácido muy débil y tiende a perder sus protones (H^+) y sus grupos hidroxilos (OH^-) para dar formación a estructuras condensadas que contienen enlaces Si-O-Si, como se muestra a continuación.

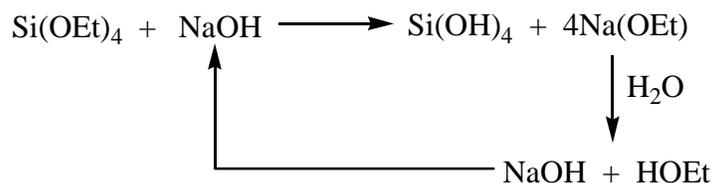


Esta condensación se puede llevar a cabo en medio ácido o básico, mediante reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular.

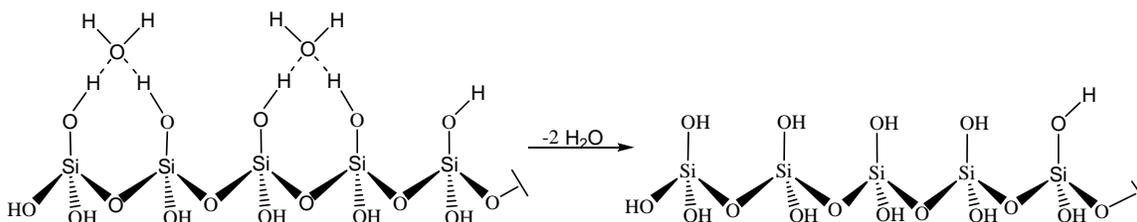
Medio ácido



Medio básico



Una vez que las reacciones de condensación en medio acuoso se llevan a cabo, la estructura en la superficie de la silica queda formada por grupos silanol y agua. Estas últimas moléculas de agua se pierden cuando la muestra se calienta, con lo cual, quedan solo grupos silanol en la superficie del material.



Cuando se forman suficientes enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales o soles. Con el tiempo las partículas coloidales y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales.

En la gelación la viscosidad se incrementa de manera notable, para finalmente formar un sólido que adopta la forma del recipiente o molde que contiene al material. Cuando se remueve el solvente por evaporación para formar xerogeles, se espera que el material colapse a una red con enlaces entrecruzados adicionales, cuyo número depende de los grupos no reactivos -OR y -OH que entran en contacto. Las diversas estructuras de los geles hidrolizados responden de manera diferente a la forma de remover el disolvente que puede ser lenta en medio ácido y rápida en medio básico.

Para el caso de la sílica, esta puede prepararse a partir de la polimerización sol-gel de un alcóxido de silicio, por ejemplo, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraetilortosilicato (TEOS). La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente común, generalmente alcohol etílico, como se esquematiza en la siguiente reacción:



3.3.2 Síntesis de MCM-41

Existen varios métodos conocidos para la síntesis de compuestos mesoporosos, los tradicionales involucran una mezcla de aminas orgánicas (surfactantes catiónicos), sílica y/o fuentes de aluminosilicatos para formar una solución supersaturada a temperaturas entre 70 y 150 °C por ciertos periodos de tiempo. En algunos otros casos se utilizan surfactantes aniónicos o neutros en la **Tabla 2**, se muestra una lista de los surfactantes más empleados en la síntesis de estos materiales. Los métodos reportados hasta el momento se enfocan en ampliar y mejorar las condiciones de síntesis, generalmente acidez, síntesis del MCM-41 con átomos híbridos e identificación de los mecanismos de síntesis.

Una de estas síntesis se realiza mediante la sustitución dentro de la estructura de los silicatos por algún otro átomo como por ejemplo el titanio dando origen a un excelente catalizador denominado zeolita ZSM-5 (TS-1), el cual oxida compuestos orgánicos en presencia de peróxidos¹⁴. También se puede sintetizar MCM-41 rico en Aluminio, formando previamente los aluminosilicatos. Más combinaciones se pueden ver en el **Esquema 1**, p 6.

Por otro lado se ha observado que la adición de ácidos suaves promueve la formación de materiales mesoporosos altamente ordenados debido posiblemente a que MCM-41 se encuentra en equilibrio con sus reactivos según lo sugieren algunos autores¹⁴.

Tabla 2. Posibles rutas de generación de las mesofases. Principales surfactantes y materiales inorgánicos empleados para la síntesis de materiales mesoporosos. (S = surfactante, I = especie inorgánica, H = haluros, M⁺ = cationes alcalinos).

Naturaleza	Surfactante R	material	pH	fase
(S ⁺ I)	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₂	Silicatos	<7 o 10-13	Hexagonal, cúbica o laminar
(S ⁺ I ⁰)	C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ ⁺	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	4	hexagonal
	C ₁₆ H ₃₃ N(C ₂ H ₇) ₃ ⁺	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	2	hexagonal
	C ₁₆ H ₃₃ N(C ₂ H ₅) ₃ ⁺	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	4-4.5	Cúbica (Pm3n)
	C ₁₆ H ₃₃ N(C ₂ H ₅) ₃ (C ₅ H ₁₀) ⁺	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	4-4.5	Cúbica (Pm3n)
	C ₂₀ H ₄₁ N(CH ₃) ₃ ⁺	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	2	Laminar
	(C ₁₂ H ₂₅) ₂ N(CH ₃) ₂ ⁺	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	2.3	Laminar
(S ⁺ I ⁺)	C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ ⁻	Óxidos de plomo	---	hexagonal
	C ₁₂ H ₂₅ PO ₄ ²⁻	Óxidos iónicos	1-5	laminar
(S ⁺ HI ⁺)	[C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃] ⁺ Br ⁻	Silicatos	<2	Hexagonal
	[C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₃ N] ⁺ Br ⁻	Fosfatos de Zinc	<3	Laminar
(S ⁰ I ⁰)	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	<7	hexagonal
	C ₁₅ H ₃₃ N(CH ₃) ₂	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	2	hexagonal
	C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₂ [(CH ₂) ₃ SO ₃]	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	2	hexagonal

3.3.2.1 Mecanismos de formación. Moldes de Cristales Líquidos “Liquid Crystal Templating (LCT)”

Diversos mecanismos se han propuesto para explicar la formación del MCM-41^{14,15}. Uno de ellos propone una transformación de la fase laminar a la fase hexagonal **Figura 4.2**, otro de ellos sugiere el doblamiento de las “hojas” de silica formadas gracias a un intercambio iónico de las especies participantes este último fue denominado “folded Sheets” **Figura 4.3**, sin embargo, dos de los mecanismos propuestos son los más populares. El primero sugiere la cristalización del material vía condensación de la silica alrededor del surfactante, posteriormente el crecimiento gracias a la nucleación mediante esta estructura inicial o mediante el ensamblaje de estas mismas,

pero el crecimiento sería el resultado de la organización de la especie inorgánica (silica)
Figura 4.1.

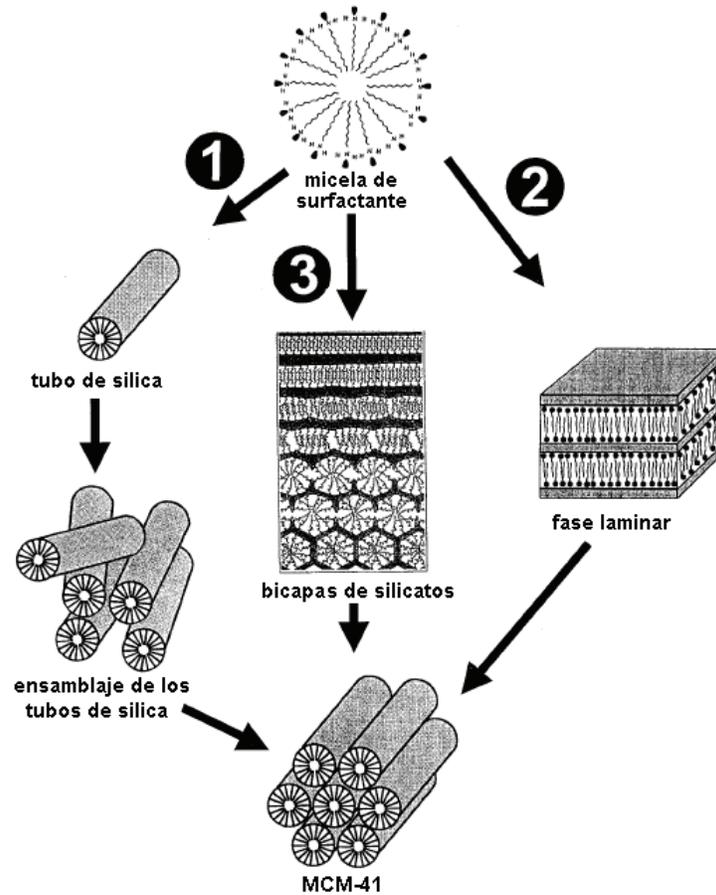


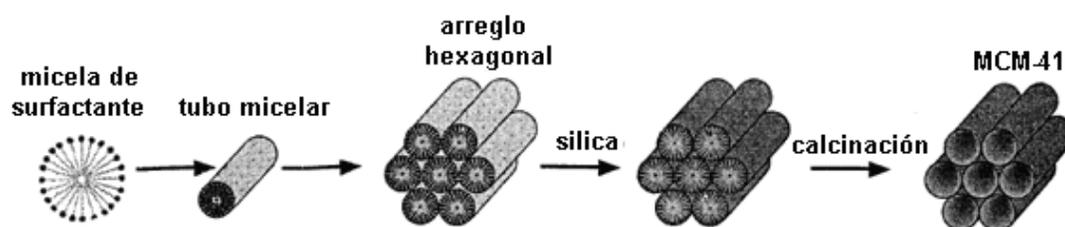
Figura 4. Mecanismos propuestos para la formación del material MCM-41.

El segundo mecanismo, que es el más aceptado propuesto por Beck y sus colaboradores¹, consiste en Moldes de Cristales Líquidos “Liquid Crystal Templating (LCT)”.

En el LCT, la mesofase líquida cristalina o micelas actúan como moldes para formar el armazón del material. La condensación del material no es el factor

determinante en la formación de la estructura mesoporosa. El proceso total puede darse mediante un mecanismo vía dos pasos, **Esquema 5**.

- 1) La mesofase líquida cristalina con arreglos hexagonales puede formarse antes de la adición de los silicatos y posteriormente,
- 2) Las especies de silica agregadas a la mezcla de reacción pueden influenciar al ordenamiento de las micelas en forma de canales para después formar los arreglos hexagonales.

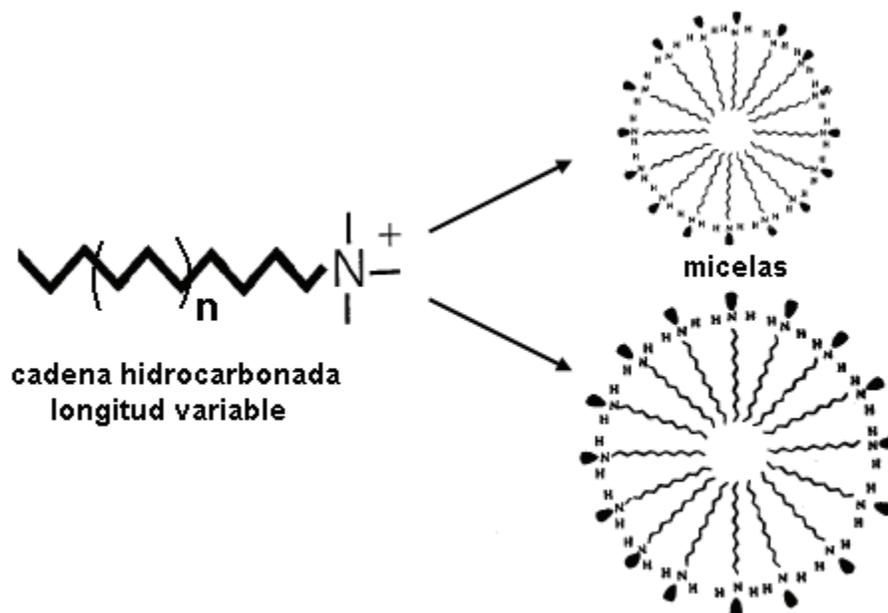


Esquema 5. Secuencia de pasos en la formación de materiales mesoporosos del tipo MCM-41 mediante el mecanismo de Moldes de Cristales Líquidos (LCT)

3.3.3 Estrategias para controlar el tamaño de poro

De lo expuesto hasta el momento es claro que la naturaleza del surfactante utilizado como molde, influye de manera directa en la formación del material MCM-41, por lo cual una manera sencilla de controlar el tamaño de poro consiste en utilizar surfactantes con diferentes longitudes en la cadena hidrocarbonada (grupo alquilo de la molécula del surfactante¹⁶, **Figura 5a**, o bien, mediante la adición de moléculas orgánicas, las cuales son solubles en la región hidrofóbica de los surfactantes promoviendo de esta manera las variaciones en el tamaño de la micella “molde del material mesoporoso”^{1,17-20}, **Figura 5b**.

a)



b)

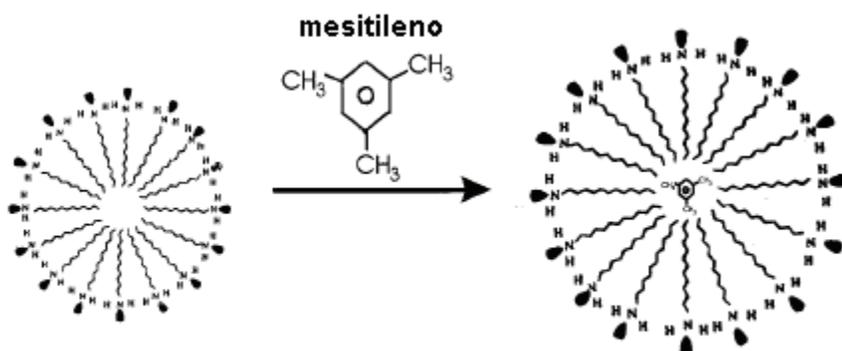


Figura 5. Formación de micelas en (a) el tamaño de micela puede ser modificado de acuerdo al tamaño de la cadena hidrofóbica del surfactante y en (b) modificación introduciendo moléculas orgánicas en la región hidrofóbica de la micela.

Ya que los sistemas micelares como los mostrados en la **Figura 5** contienen un centro hidrofóbico resulta tentador pensar que es posible introducir en este sitio compuestos orgánicos no polares o compuestos organometálicos.

Después de la formación del material con el tamaño de poro diseñado gracias al surfactante, esta silica mesoporosa ordenada es evaluada como receptor para incorporar o alojar nanopartículas individuales de metales de transición los cuales son de particular interés debido a sus potenciales aplicaciones en un sin número de reacciones²¹⁻²⁹, además de proporcionar un incremento en el área superficial³⁰.

3.3.4 Síntesis de compositos de MCM-41. Introducción de metales dentro de los canales del material

MCM-41 es uno de los materiales comúnmente empleados como receptor de nanopartículas metálicas. Diversos métodos han sido descritos en la literatura para la síntesis y caracterización de materiales mesoporosos conteniendo un metal noble, **metal noble/MCM-41**⁷, algunos involucran la ya tradicional impregnación o mediante termólisis de especies organometálicas³¹.

Otros métodos sugieren el intercambio iónico del metal de transición dentro del material seguido de una reducción. En este método, los átomos metálicos se generan inicialmente junto a la posición de intercambio dentro del armazón y estos átomos subsecuentemente forman clusters mientras se mueven hacia la superficie exterior. Sin embargo la distribución de las partículas generadas no es uniforme y el metal puede ser encontrado dentro de los poros y sobre la superficie externa del material³²⁻⁴¹.

La Deposición Química en Fase Vapor “Chemical Vapor Deposition (CVD)” es otro método en el cual las partículas metálicas son formadas por sublimación del precursor metálico principalmente en la superficie externa del material, donde posteriormente es descompuesto. Así, la cantidad de metal introducido es limitado por el volumen de poro del material⁴².

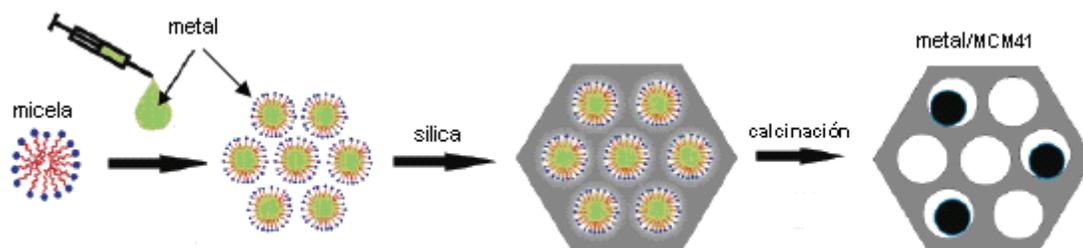
Por otro lado, se encuentran las técnicas de preparación húmeda, no obstante, estas técnicas raramente proporcionan una distribución uniforme de las nanopartículas y por tanto impiden la localización exclusiva dentro del material⁴³.

En particular, para incorporar nanopartículas de Pd sobre MCM-41, estas se han obtenido vía deposición mediante reducción fotocatalítica y mediante irradiación de rayos gamma sobre coloides de Pd⁴⁴.

Otro método consiste en el tratamiento en una solución acuosa de surfactante con un precursor del metal disuelto en un disolvente no polar. De esta manera, el compuesto metálico es introducido dentro del núcleo hidrofóbico inerte del sistema micellar (molde para la estructura del MCM-41), antes de la adición de la fuente de sílica⁴⁵. Bajo este procedimiento, Ohtaki⁴⁶ preparó pequeñas partículas de Fe localizadas en los mesoporos del MCM-41 utilizando una solución de ferroceno en cloroformo como la fuente de metal. De manera similar, Kaskel⁴⁷ incorporó partículas de paladio y platino dentro de los canales de MCM-41 usando una solución $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ y $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ en tolueno respectivamente. Sin embargo, estos últimos no han sido del todo satisfactorios. En otros trabajos reportados, utilizan sales de paladio como precursores por ejemplo $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ ⁴⁸, en este caso la limitante se encuentra en los efectos de solubilidad de la sal en la zona hidrofóbica de la micela.

En el **Esquema 6**, se observa el mecanismo propuesto para la síntesis de materiales con la incorporación de un metal dentro de su estructura, este mecanismo es muy similar al propuesto para la síntesis del MCM-41 puro, la variación la encontramos en el paso de incorporación del metal disuelto en un disolvente no polar, en el *paso 1* se muestra la adición del metal disuelto en un solvente orgánico a la solución inicial del surfactante promoviendo la encapsulación de este en la región hidrofóbica de la micela, cabe mencionar que el tamaño de diámetro de la micela se ve afectado directamente con la incorporación del metal dentro de la matriz del surfactante. Los siguientes pasos como

se menciono, son similares a los conocidos en la síntesis de MCM-41 puro, en el *paso 2* se adiciona la silica recubriendo las micelas seguido de una calcinación *paso 3*.



Esquema 6. Mecanismo propuesto para la formación de materiales mesoporosos con metales dentro de sus mesoporos.

Finalmente, un nuevo método que resulta muy prometedor es mediante la reducción *in situ* del metal precursor dentro del material mesoporoso.

En el presente trabajo de tesis, se investigó el potencial del compuesto *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] **Figura 6** como precursor para la síntesis e incorporación de nanopartículas de PdO, dentro del material MCM-41, como una variación a los métodos empleados haciendo destacar que la incorporación de este es en estado sólido.

Pd fue seleccionado como agente metálico debido a que es una especie altamente activa gracias a sus potenciales aplicaciones en catálisis para la isomerización de hidrocarburos⁴⁹ y la reducción de emisiones de especies NO_x al ambiente⁵⁰⁻⁵³, en reacciones de acoplamiento carbono-carbono (Heck^{54,55} y Suzuki⁵⁶), hidroformilación⁵⁷, hidratación de alquenos²⁵, alquinos⁴⁸, isomerización de alcanos¹⁵ entre otras^{58,59}.

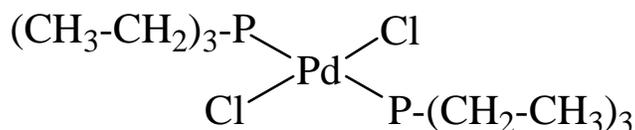


Figura 6. Estructura molecular del compuesto *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂].

3.4 Técnicas de Caracterización

La caracterización de un material o catalizador se refiere a la determinación de sus propiedades físicas y químicas que son asumidas en el catalizador como las responsables de su función en una reacción dada, por lo cual, la caracterización de un material nos ayuda a entender las relaciones entre las propiedades físicas, químicas y catalíticas además de ser una herramienta para monitorear cambios en el material⁶⁰.

Generalmente los materiales porosos se caracterizan por técnicas muy definidas, entre estas se encuentran Difracción de rayos X, mediciones de su Capacidad de Adsorción, Microscopía de Transmisión Electrónica, Espectroscopia de Infrarrojo. A continuación se presentan los fundamentos de las técnicas utilizadas en este trabajo, cabe mencionar que la Resonancia Magnética Nuclear también es utilizada para la caracterización de materiales mesoporosos, sin embargo, en nuestro trabajo esta técnica, solo fue empleada para la caracterización del precursor de Pd. Se realizaron estudios de Termogravimetría para monitorear el material soportado con nanopartículas de PdO.

3.4.1 Difracción de Rayos X de polvos, XRPD⁶¹

El fundamento esta basado en la interacción de la estructura cristalina de un sólido con la fuente de rayos X, la estructura cristalina esta presente en muchos sólidos naturales o sintéticos como las zeolitas, y el MCM-41 y se refiere a la repetición periódica de los átomos o moléculas que forman el sólido en tres direcciones del espacio⁶². Los patrones de difracción (señales, “picos” de detección que son en realidad las reflexiones de los planos de cada fase) proporcionan información del grado de cristalinidad, las fases que componen la muestra, además de la pureza de la fase del material.

Por otro lado, el volumen de celda unitaria, calculados a partir de los datos de difracción son sensibles a las variaciones en las relaciones de SiO/X donde X pueden ser otros elementos en el armazón del material proporcionando así información acerca de la

composición estructural. Los cambios en el volumen de la celda también son indicadores del grado de incorporación de otros elementos al material.

Para la identificación confiable se tienen tabulados los valores de las diferentes fases en fichas y se comparan con los resultados obtenidos. En el caso de un material mesoporoso compuesto con antimonio se tienen los siguientes patrones de difracción **Figura 7**. Se observa que para cada fase los patrones son diferentes.

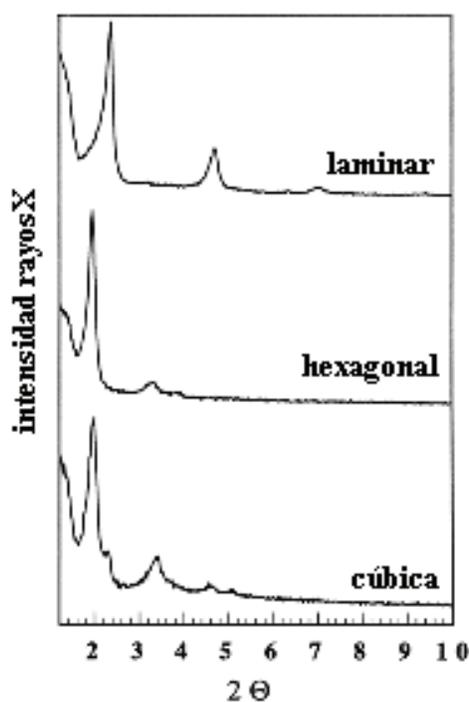


Figura 7. Patrones de difracción de Rayos X para materiales óxidos mesoestructurados con Antimonio (V).

3.4.2 Propiedades de textura, utilizando nitrógeno como adsorbato. Mediciones de capacidades de adsorción⁸

La actividad de la superficie de las celdas moleculares está localizada dentro y fuera de la estructura cristalina, para determinar la actividad dentro de la estructura, la capacidad de adsorción de oxígeno, agua, u otras moléculas, proporciona información acerca del volumen y capacidad de abertura (elasticidad) del poro en la celda. La

capacidad de adsorción también es sensible a la cristalinidad de la muestra. Las propiedades de adsorción de los materiales pueden proporcionar otra información acerca de las paredes de la estructura, como hidrofobicidad e hidrofibicidad en el caso de adsorción de agua; acidez, en caso de desorción de amonio. Por último, las mediciones de difusión de varias moléculas pueden ser indicadores de la reactividad de los sitios activos dentro de la estructura del material.

3.4.3 Microscopía de Transmisión Electrónica: TEM y STEM^{8,63}

Esta técnica es de gran utilidad ya que proporciona información fina y detallada que las anteriores técnicas no logran distinguir acerca de la estructura del material, por ejemplo, defectos estructurales en algunas regiones, también proporciona información sobre el diámetro de poro, la textura y la composición del material.

Esta técnica se apoya de dos instrumentos; el Microscopio de Transmisión Electrónica por sus siglas en inglés TEM (Transmission Electronic Microscopy) y el microscopio de transmisión electrónica de barrido STEM (Scanning Transmission Electronic Microscopy).

TEM permite la observación de una muestra en cortes ultrafinos. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces. En STEM se crea una imagen ampliada de la superficie del material. El STEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el TEM, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. El STEM al contrario que los TEM o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

3.4.4 Análisis de Termogravimetría. TGA⁶⁴

Esta técnica de análisis cualitativo llamada termogravimetría nos permite conocer los valores de temperatura en donde existen pérdidas de masa que se pueden cuantificar dentro de una atmósfera gaseosa controlada, para nuestro caso en el momento en el cual se calcina la muestra esperando pérdidas de masa del compuesto de coordinación.

En TGA se observa un cambio de pendiente en la curva que arroja el termograma, generalmente junto con esta técnica se realiza un análisis térmico diferencial (DTA), en este caso las señales se observan en forma de picos y nos proporcionan información acerca de si la descomposición fue endotérmica (pico hacia arriba) o exotérmica (pico hacia abajo). En nuestro trabajo se busca mediante esta técnica, identificar la pérdida de los ligantes del precursor de Pd sin llegar a la descomposición de los materiales de interés o bien la integridad del producto final.

Capítulo 4

Metodología Experimental

En este capítulo se presentan las técnicas de síntesis empleadas para la obtención de las materias primas seguidas de la estrategia planteada para el material preparado.

4.1 Generalidades, Instrumentación y Caracterización

Para la síntesis del compuesto de paladio, se utilizaron disolventes secos, desgasificados y recién destilados utilizando la técnica Schlenk⁶⁵ con flujo de nitrógeno.

El compuesto *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] fue caracterizado mediante FTIR y RMN de ¹H, ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H}. Los espectros de IR se obtuvieron en el intervalo de 4000-500 cm⁻¹ en un espectrofotómetro Nicolet Magna 750 FTIR en pastilla utilizando ventanas de KBr. Los espectros de RMN de ¹H, y ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H}, se obtuvieron a temperatura ambiente en un equipo Varian NOVA-300 en CDCl₃. TMS se utilizó como estándar interno para ¹H 300 MHz. El pico central del disolvente a 29.8 se utilizó para ¹³C (75 MHz). El punto de fusión, se determinó en un equipo Electrothermal Melting Point Apparatus.

Los materiales mesoporosos obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X de polvos en un equipo SIEMENS D-500 instrument, radiación CuK α en el intervalo de 2 θ entre 0.5 y 80°. Los estudios de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) fueron obtenidos usando un Tecnai F30 microscope a 300 KeV con un Scanning Transmisión Electron Microscopy (STEM). El diámetro y volumen de poro así como la superficie del área específica fueron determinados con un Micrometrics ASAP 2405

instrument utilizando nitrógeno a 77 K como gas de prueba. El análisis termogravimétrico se llevo a cabo en un Shimadzu TGA-50, la muestra fue calentada bajo una atmósfera y flujo de nitrógeno con una rampa de calentamiento de 5 K min⁻¹. El diámetro de partícula (θ) se calculo como un valor numérico promedio ($\sum n_i \theta_i / \sum n_i$; $\sum n_i > 30$), medido directamente de las micrografías STEM.

4.2 Preparación de Materias Primas

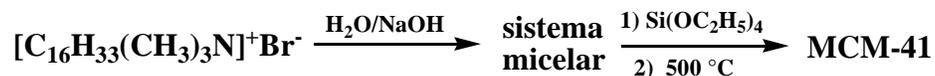
4.2.1 Síntesis de *trans*-dichlorobis(trietilfosfina) paladio (II)⁶⁶



En un matraz Schlenk de 50 mL, se adiciona trietilfosfina PEt_3 1M (1.63 mL, 1.63 mmol, Aldrich) gota a gota a una disolución de Tetracloro paladato (II) de sodio, Na_2PdCl_4 (0.208 g, 0.709 mmol, 99.998%, Aldrich) disuelto en etanol (30 mL) con agitación suave, se pone a reflujo por un periodo de tres horas, observando la formación de un sólido amarillo (característico de los complejos *trans* de Pd). Al término de este tiempo se filtra el sólido amarillo, se lava con agua destilada (20 mL) y el producto se recristaliza de EtOH caliente o CH_2Cl_2 .

El producto que se obtiene es un sólido amarillo que funde a 138-139 °C. Rendimiento: 0.24 g, 82.34 %; FTIR en KBr (cm⁻¹): $\nu(\text{C-H})$ 2850 y 2950, $\delta(\text{CCP})$ 374.28, $\nu(\text{Pd-Cl})$ 354.83. RMN ¹H en acetona (δ ppm): 1.183 (q, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$, 9H, **a**), 1.868 (m, $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, 6H, **b**). RMN ¹³C{¹H} en acetona (δ ppm): 8.331 (s, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 14.562 (d, $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$). RMN ³¹P{¹H} en CDCl_3 (δ ppm): 18.609 (**PEt₃**).

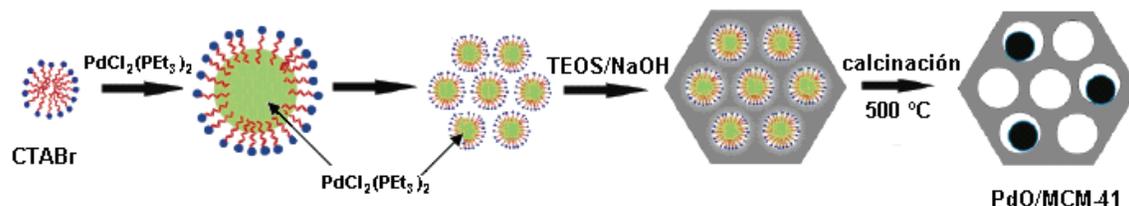
4.2.2 Síntesis del material mesoporoso MCM-41⁶⁷



El material mesoporoso MCM-41 fue preparado en medio alcalino a temperatura ambiente de acuerdo al procedimiento reportado en la literatura⁶⁷. En esta síntesis el surfactante (Bromuro de cetiltrimetilamonio, CTABr, 99%, Aldrich) 8.0 g fue disuelto en agua desionizada (40 mL), después se le adiciono una cantidad conocida de NaOH (98.7% Fisher Chemical) en solución acuosa (0.5 g/8 mL de agua) bajo agitación vigorosa. Posteriormente fue adicionado a la suspensión del surfactante Tetraetilortosilicato (TEOS, 98.0%, Aldrich) 6.0 mL; la composición molar del gel resultante fue TEOS:CTAB:NaOH:H₂O = 0.026:0.021:0.012:2.66. La mezcla fue introducida a un reactor bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 h.

El sólido resultante fue de color blanco se filtró y lavó con 100 mL de agua destilada tres veces y secado al aire a temperatura ambiente por 12 h. Posteriormente este sólido fue calcinado a 550 °C, primero bajo flujo de nitrógeno y después al aire para remover el surfactante, material orgánico y deshidroxilar la estructura mesoporosa.

4.3 Síntesis de nanopartículas de óxido de paladio (II) soportadas en los canales de MCM-41, PdO/MCM-41



Siguiendo un procedimiento similar a la síntesis de MCM-41, p 30, el compuesto de paladio fue incorporado dentro de la mezcla, para ello, elegimos el compuesto *trans*-dichlorobis(trietilfosfina) de paladio (II) debido a que presenta baja solubilidad en agua. De esta manera, esperamos la incorporación de este compuesto dentro de la zona hidrofóbica del surfactante micelar. Con esta intención, tres materiales con diferente contenido de paladio fueron preparados. De acuerdo a su contenido nominal de paladio (cerca de 0.1, 0.3 y 0.5 % en peso), las muestras son denotadas como PdO/MCM-41(0.1), PdO/MCM-41(0.3) y PdO/MCM-41(0.5) respectivamente, fueron sintetizados de la siguiente manera: el sólido *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ fue agregado a la solución de CTABr a temperatura ambiente bajo agitación durante 4 horas. Posteriormente se le adicionó una solución de NaOH seguido de la solución de TEOS bajo una agitación vigorosa, obteniendo un gel de la misma composición molar (TEOS:CTAB:NaOH:H₂O) que en el caso del MCM-41 puro.

La mezcla fue introducida en un reactor bajo agitación a temperatura ambiente por 24 h. Todos los productos de reacción fueron filtrados y secados al aire. Los productos obtenidos fueron después calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, primero bajo flujo de nitrógeno y después al aire. El contenido nominal de Pd fue alrededor de 0.1, 0.3 y 0.5 % para los sólidos PdO/MCM-41(0.1-0.5) respectivamente.

Capítulo 5

Resultados y discusión

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos acerca de la caracterización espectroscópica y fisicoquímica de las materias primas, *trans*-dichlorobis(trietilfosfina) y MCM-41 puro, así como del material mesoporoso soportado con PdO, presentándose los espectros y figuras correspondientes a cada técnica analítica.

5.1 Síntesis de Materias Primas

5.1.1 Síntesis del complejo de paladio *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂]⁶⁶

Trans-[PdCl₂(PEt₃)₂] es un compuesto conocido⁶⁶, estable al aire de color amarillo, soluble en disolventes no polares. Su espectro de FTIR **Figura 8**, presenta señales en la zona abajo de los 3000 cm⁻¹ y alrededor de los 1480 cm⁻¹, características de las vibraciones C-H de los grupos metilos (-CH₃) y metilenos (-CH₂-), estas señales nos sugieren la sustitución exitosa del grupo trietilfosfina (-PEt₃) en la molécula original Na(PdCl₄)²⁻ después de la reacción. En la zona debajo de los 500 cm⁻¹ (huellas digitales) se observan dos bandas características del complejo *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂], estas bandas se encuentran para el compuesto obtenido en los 354.83 cm⁻¹ y 374.28 cm⁻¹ correspondientes a los movimientos de vibración $\nu(\text{Pd-Cl})$ y de estiramiento $\delta(\text{CCP})$ respectivamente.

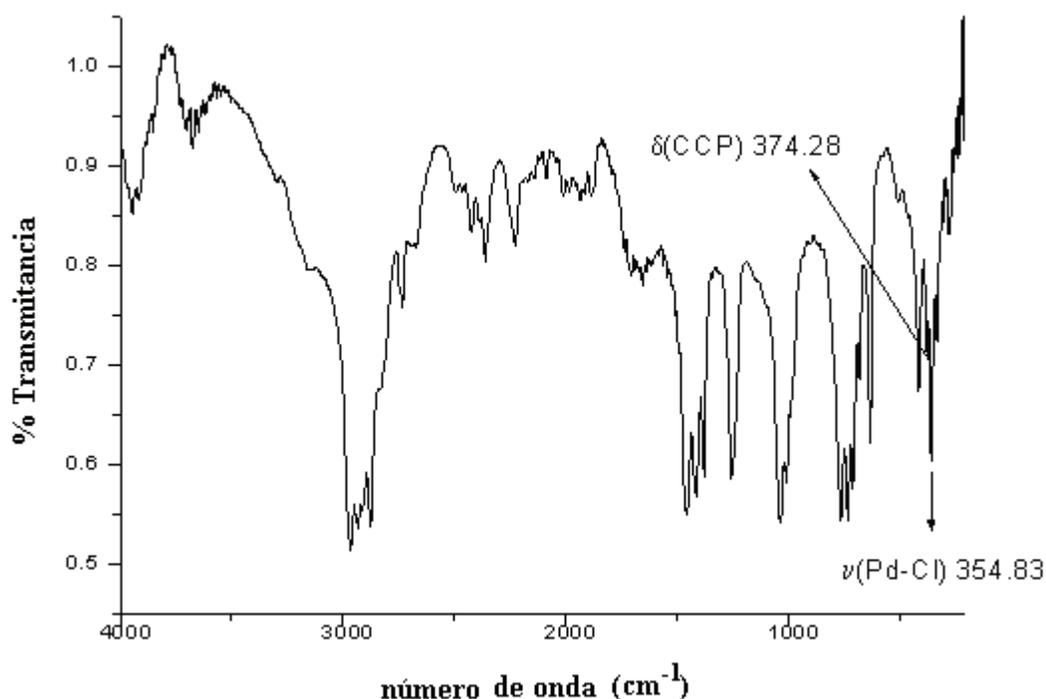
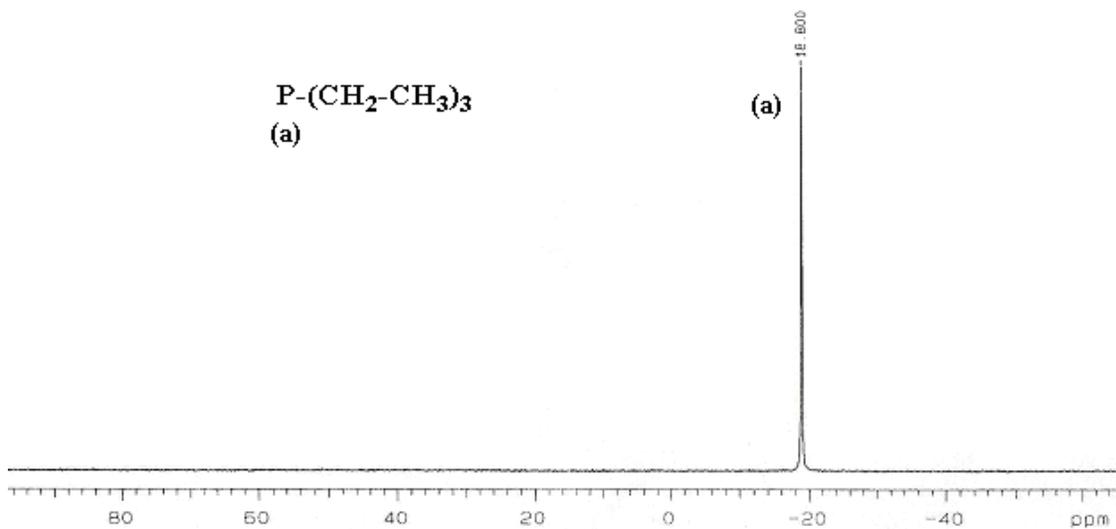


Figura 8. Espectro de FTIR del compuesto *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] en pastilla de KBr. Confirmación de las señales características para este complejo en la zona de huellas digitales $\nu(\text{Pd-Cl})$ 354.83 cm⁻¹ y $\delta(\text{CCP})$ 374.28 cm⁻¹.

En su espectro de RMN de ³¹P{¹H}, **Figura 9b**, se muestra un singulete a 18.609 ppm, el cual se encuentra desplazado a campo bajo con respecto a la señal de la fosfina libre (-18.8 ppm), **Figura 9a**, esta observación sugiere la coordinación de la trietilfosfina (PEt₃) al centro metálico.

a)



b)

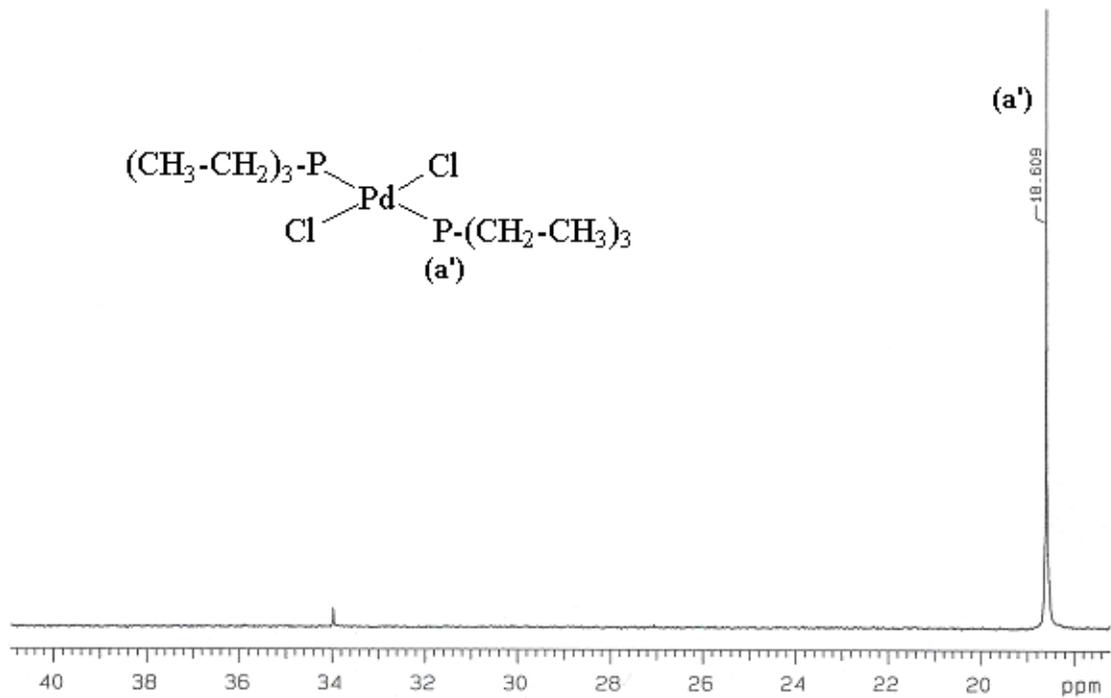


Figura 9. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a) PEt_3 libre en CDCl_3 ; 121 MHz, 25°C y b) $\text{trans}-[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en acetona 121.421 MHz; 25°C.

El espectro de RMN de ^1H del sólido amarillo, **Figura 10**, muestra dos grupos de señales para el ligante PEt_3 , un quintuplete **q** correspondientes a los protones del metilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, **a**) en 1.183 ppm que integra para nueve protones y, a campo bajo (1.868 ppm) un multiplete que integra para 6 protones, debidas a los protones metilénicos ($\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, **b**). Cabe hacer notar que la multiplicidad observada para ambos tipos de protones, metílicos y metilénicos, no es la esperada, siendo un cuadruplete con intensidad 1:2:2:1 y un quintuplete respectivamente.

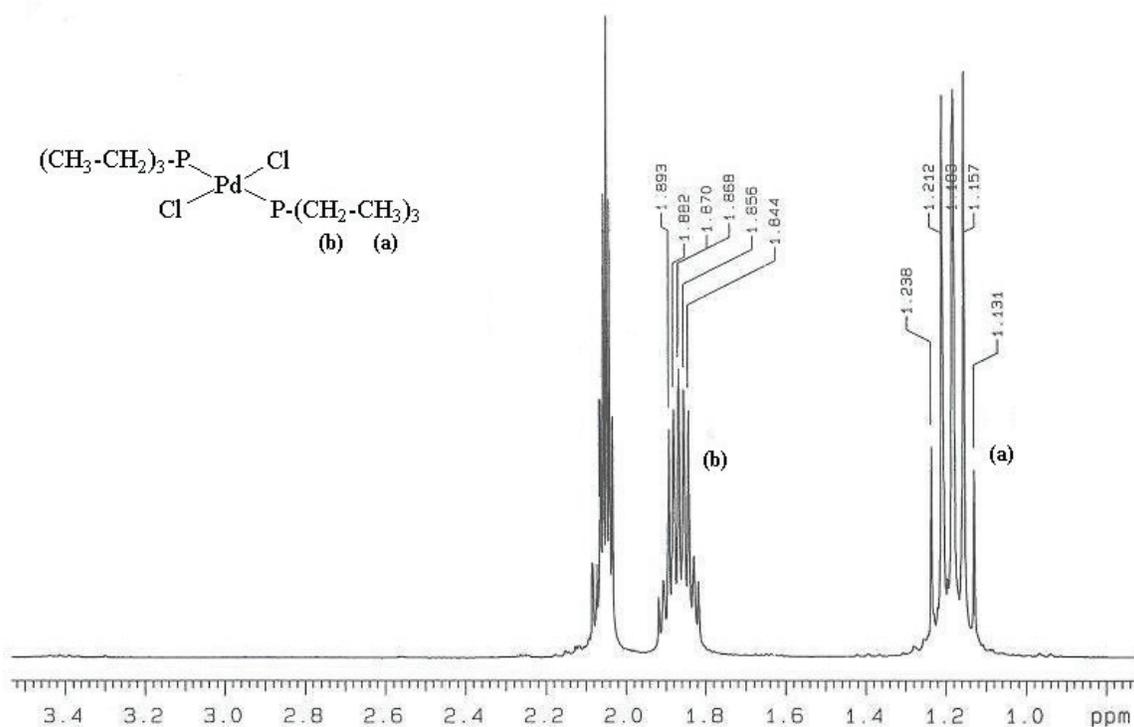


Figura 10. Espectro de RMN ^1H del compuesto $\text{trans-[PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en acetona, 300 MHz a 25°C .

Este comportamiento, probablemente se deba a que ambos tipos de protones (metílicos y metilénicos) se encuentran acoplados con los fósforos presentes en la molécula. Esto se puede explicar mejor si consideramos el desdoblamiento que se muestra en la **Figura 11**, donde se ha sugerido que la multiplicidad que presentan estas señales se debe a un acoplamiento virtual existente en la molécula, este fenómeno es una característica importante de los compuestos metálicos que contienen fosfinas terciarias⁶⁸.

En ocasiones este tipo de acoplamiento resulta útil para determinar la estereoquímica de los compuestos analizando sus espectros de RMN de ^1H . En este sentido, B. L. Shaw y sus colaboradores⁶⁹ han desarrollado un método para asignar configuraciones de moléculas con estas características.

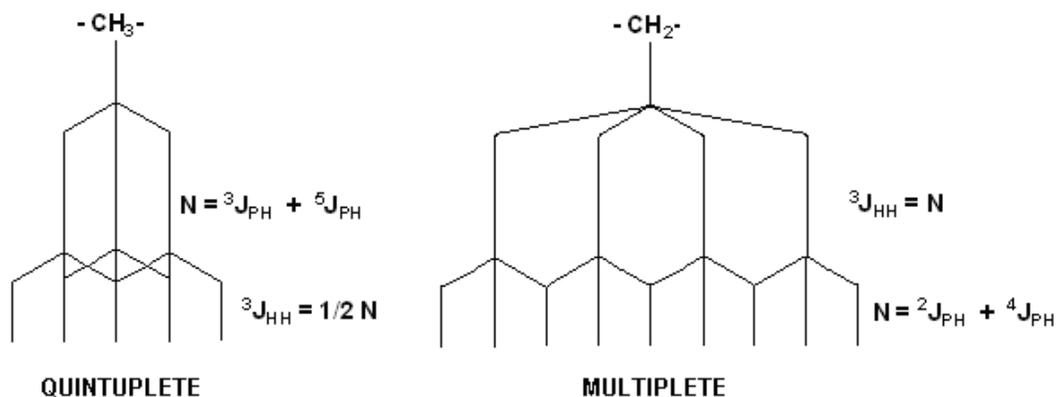


Figura 11. Desdoblamiento de la señales de protón del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en RMN.

El fenómeno de acoplamiento virtual se presenta cuando dos fosfinas (por ejemplo: PMePH) se encuentra en posiciones mutuamente *trans*, **Figura 12**, en donde la resonancia protónica no muestra un doblete como se esperaría, si no un triplete 1:2:1, muy bien definido para los protones metílicos.

En la **Figura 12b**, se puede ver que los protones metílicos se acoplan igualmente con ambos fósforos, no obstante que uno de ellos se encuentra a cuatro enlaces de

distancia. Esto sucede así, debido a que los núcleos de fósforo en posición *trans* se encuentran fuertemente acoplados.

Por otro lado, cuando las fosfinas se encuentran ubicadas en posición *cis*, se obtiene exclusivamente un doblete 1:1, **Figura 12a**.

El mayor acoplamiento que existe entre dos fosfinas *trans*, comparado con el de las fosfinas *cis*, es un ejemplo de lo que en química de coordinación se conoce como influencia *trans*. El acoplamiento de espín entre los dos núcleos se transmite a través de los electrones y es bien sabido que los efectos electrónicos en compuestos metálicos son generalmente mucho más intensos entre dos ligantes *trans* que entre los mismos ligantes en posición *cis*.

En la **Figura 12**, se resumen esquemáticamente los hechos observados cuando hay y no hay acoplamiento virtual. ${}^2J_{P-H}$ y ${}^4J_{P-H}$ representan las constantes de acoplamiento fósforo-hidrógeno a dos y cuatro enlaces de distancia respectivamente.

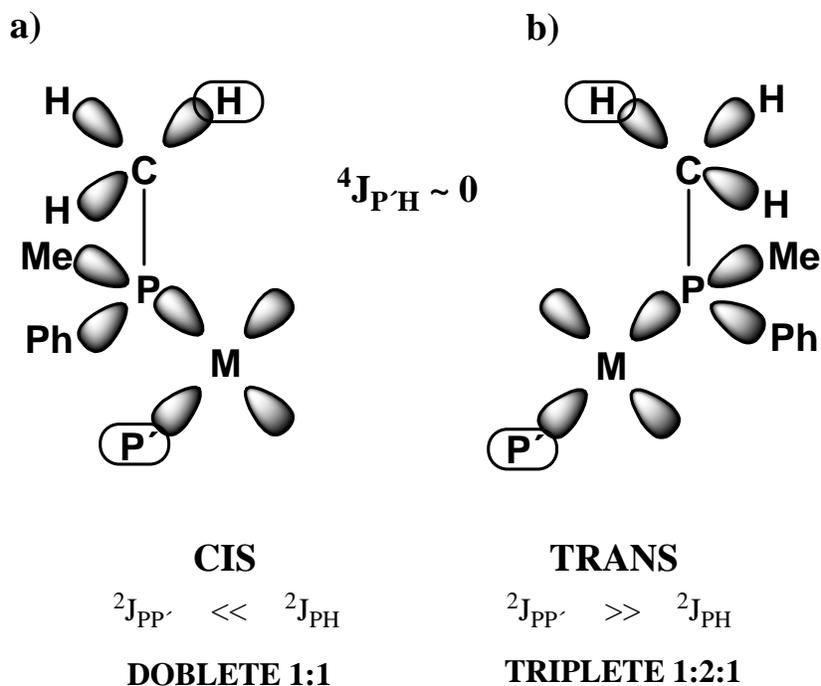


Figura 12. Acoplamiento virtual en fosfinas en RMN de ${}^1\text{H}$.

El espectro de RMN de ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ del compuesto, **Figura 13**, se observa una señal sencilla en 8.331 ppm debidas al carbono del grupo metilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, **1**) y una múltiple, triplete, en 14.562 ppm, que se pueden asignar al carbono del metileno ($\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, **2**), la multiplicidad en este carbono se puede explicar si consideramos la existencia de un acoplamiento entre este átomo de carbono y los dos fósforos⁷⁰, ${}^2J(\text{P-C}) = 13.5$ Hz.

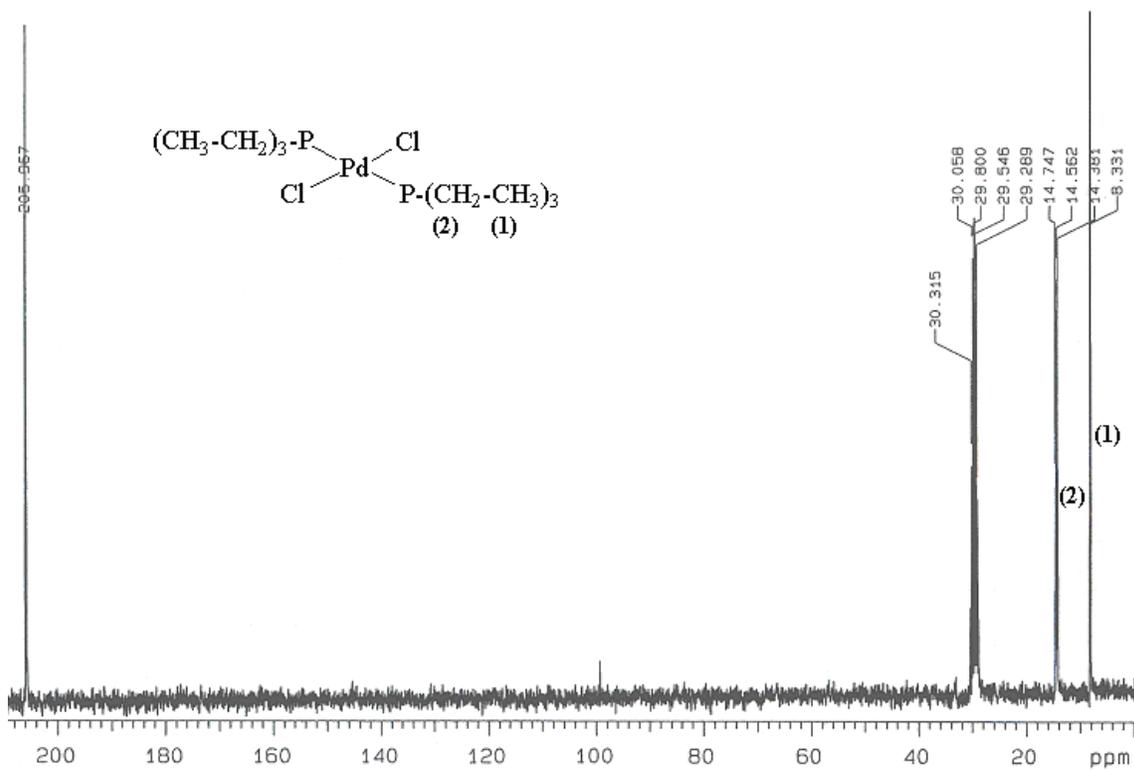


Figura 13. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $trans\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ en acetona, 75 MHz a 25°C.

5.1.2 Síntesis del material mesoporoso MCM-41 puro

El producto obtenido antes de la calcinación fue un sólido de color blanco. Posteriormente el producto fue calcinado a 500 °C manteniendo la su apariencia de sólido blanco.

Su espectro de FTIR **Figura 14**, muestra una banda ancha intensa alrededor de 3400 cm^{-1} perteneciente a la vibración de tensión (stretching) SiO-H st:3700-3200 y Si-OH δ (deformación) en 1072 cm^{-1} ; conjuntamente se observa una señal cercana a 1090 cm^{-1} característica de la vibración de tensión Si-O-Si reportada entre 1090-1030 cm^{-1} , ^{71(a)} y ^(b), algunas bandas de confirmación se encuentran entre 900-800 cm^{-1} , en nuestro caso la banda se encuentra desplazada hasta 960 cm^{-1} y pertenece a la vibración Si-OH; por debajo de 650 cm^{-1} en nuestro caso en 455 cm^{-1} se observan señales de confirmación para las vibraciones Si-O-Si.

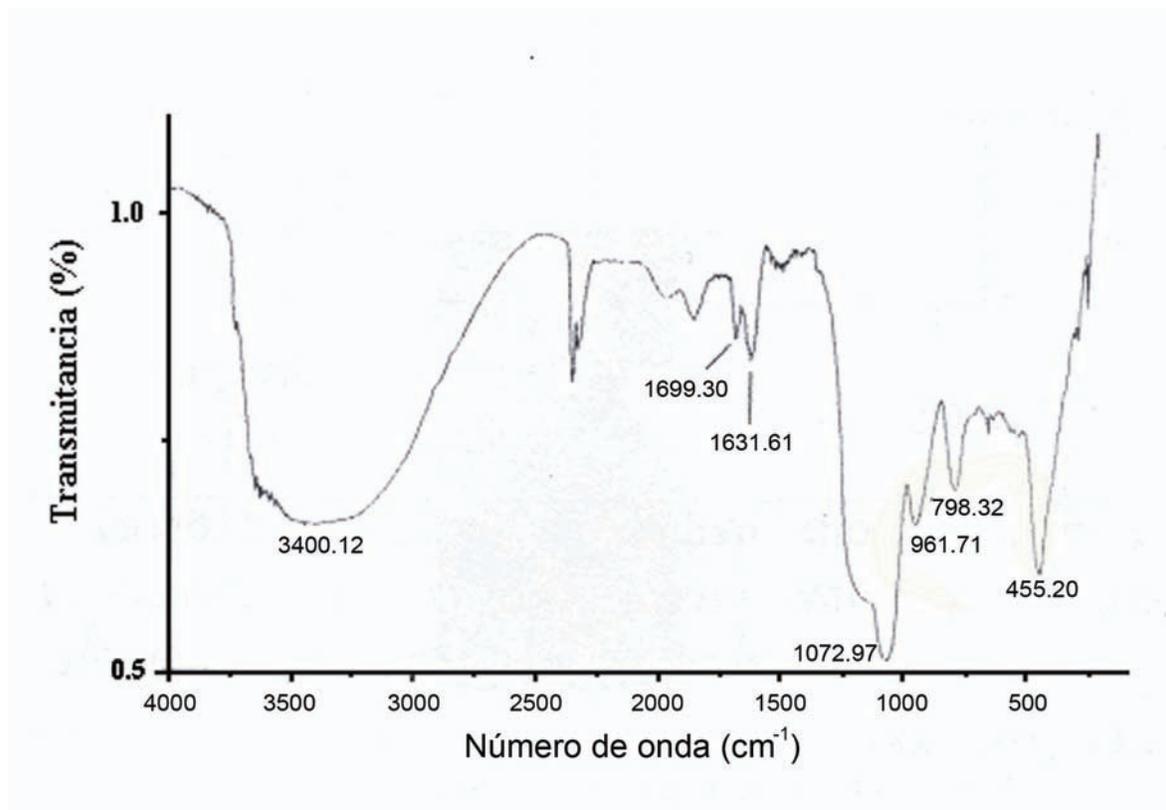


Figura 14. Espectro de FTIR del material MCM-41 puro en pastilla de KBr.

Una de las evidencias más firmes de la obtención de MCM-41 es su estudio mediante XRPD. Comparando el espectro obtenido **Figura 15** con el espectro informado en la literatura, recuadro de la **Figura 15**¹, observamos el mismo patrón en la forma y el número de señales para $2\theta = 2.5^\circ$, 4.5° y 5.2° aproximadamente. Estas tres señales son características para el material MCM-41 con forma hexagonal; los ángulos bajos de $2\theta = 2.5^\circ$, sugieren la mesoporosidad del material.

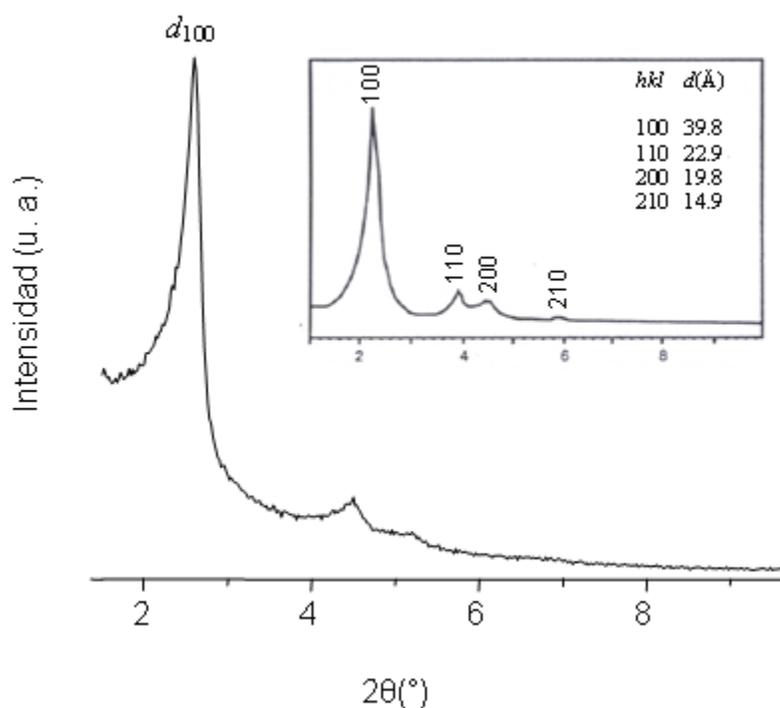


Figura 15. Espectro de XRPD del material MCM-41 puro. En el recuadro se observa el espectro extraído del trabajo original de descubrimiento del material MCM-41

5.2 Síntesis de nanopartículas de óxido de paladio (II) dentro de los mesoporos del material MCM-41, PdO/MCM-41

Al adicionar el complejo *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] a la solución inicial de CTABr se observó un cambio de coloración pasando de una solución incolora (inicial) a una disolución de color amarillo (final).

Después de la agitación a temperatura ambiente, se observó la disolución del sólido *trans*-dicloroetilfosfina paladio (II). Esta primera observación fue tomada como un indicador de la incorporación del complejo de paladio (II) dentro de los sitios no polares del sistema micelar. Después de la hidrólisis a temperatura ambiente con TEOS, se observó la formación de un sólido ligeramente amarillo dejando completamente incolora la fase líquida. El producto fue lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada y diclorometano, finalmente fue secado a temperatura ambiente obteniendo un sólido de color blanco.

Para la determinación de la temperatura de calcinación del precursor de paladio se realizaron experimentos de TGA. Como se muestra en el **Figura 16**, el TGA de la descomposición térmica del *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] en aire desde una temperatura ambiente (23 °C) hasta una temperatura mayor a 400 °C revela una clara pérdida de masa a 300 °C. Esta pérdida de masa corresponde a la pérdida completa de los ligandos PEt₃ y Cl, proporcionando una masa residual equivalente al contenido metálico del precursor (25 % peso).

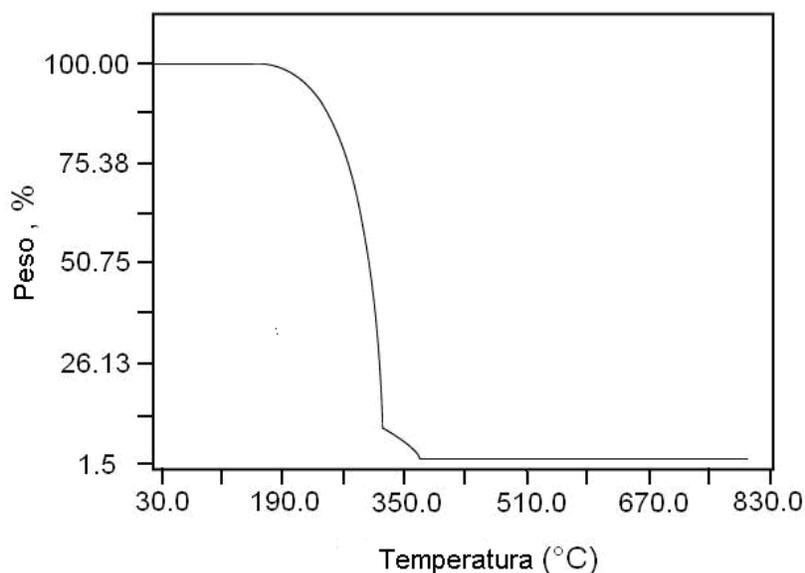


Figura 16. Análisis de la descomposición térmica en presencia de aire, del complejo *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] incorporado a MCM-41.

En la **Figura 17** se observan pequeños patrones en los ángulos de difracción para la sílica pura MCM-41 y PdO/MCM-41(0.1-0.5) esto después de la calcinación. Para MCM-41 puro se muestran cuatro picos a $2\theta = 2.3^\circ$, 3.6° , 4.3° y 5.3° los cuales pueden ser identificados a diferentes reflexiones (*hkl*) de la estructura hexagonal¹. PdO/MCM-41(0.1, 0.3) muestran el mismo comportamiento que la sílica pura. Estos resultados indican que la descomposición del complejo *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] no afectó la estructura del poro en el material mesoporoso. En contraste, los patrones XRPD muestran que la estructura del material con alto contenido de Pd, PdO/MCM-41(0.5), se colapsa después de la calcinación.

En la **Figura 18** podemos ver los patrones de difracción a ángulos altos para PdO/MCM-1(0.1-0.5) después de la calcinación. Para estas tres muestras se observaron los siguientes picos con diferentes intensidades a $2\theta = 33.8^\circ$, 41.9° , 54.5° , 60.2° , 60.7° y 71.3° , los cuales sugieren la formación de partículas de óxido de paladio tetragonal (PdO)⁵⁰. Adicionalmente, se encuentra una correlación cualitativa entre la intensidad del pico a 33.8° con el contenido de Pd en las muestras.

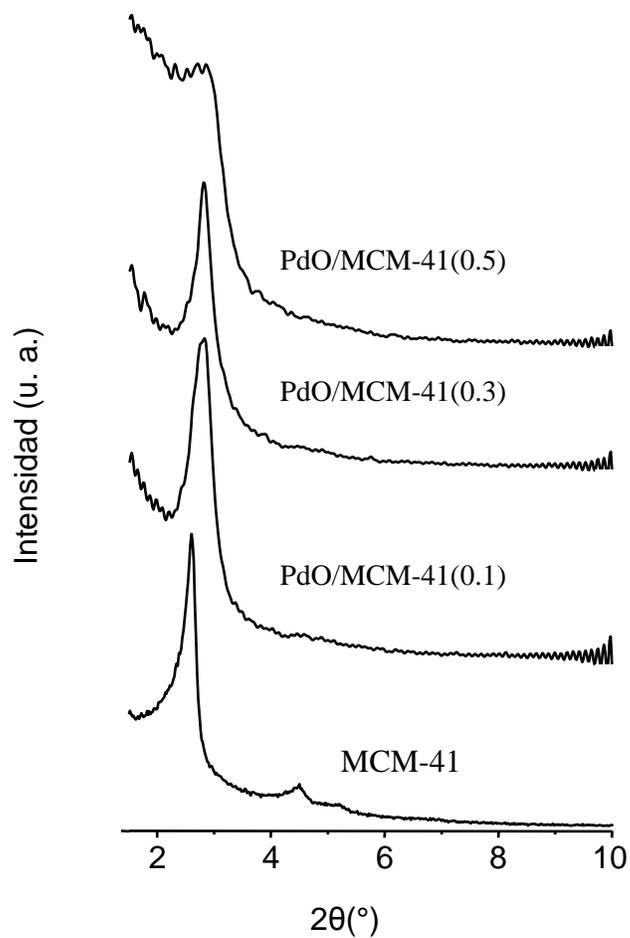


Figura 17. Análisis de difracción de rayos-X de las muestras de MCM-41 puro y las soportadas con PdO después de la calcinación con diferentes cantidades de Pd, PdO/MCM-41(0.1-0.5). Se observan los patrones de difracción a ángulos bajos de 2θ .

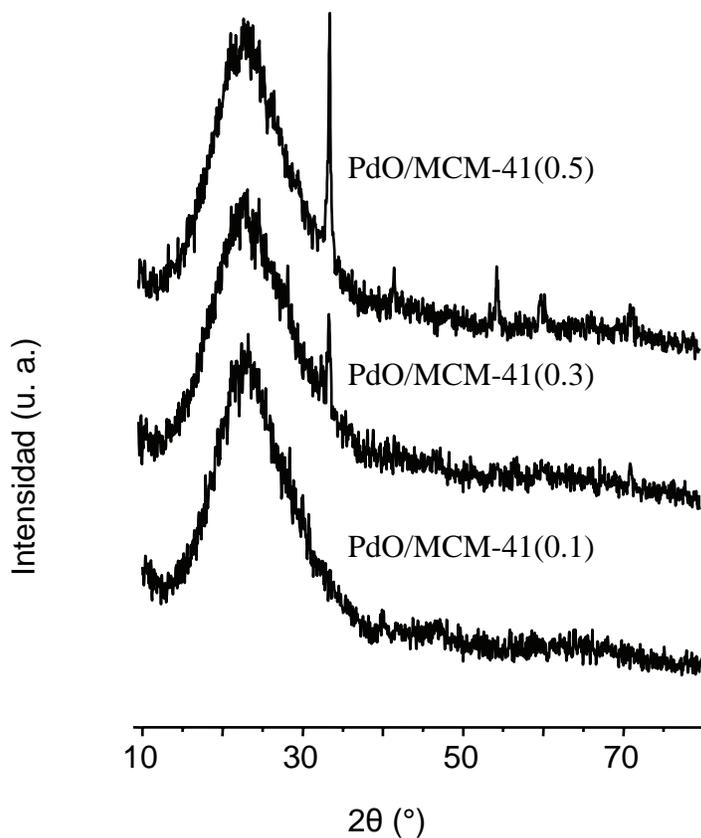


Figura 18. Análisis de difracción de rayos-X de las muestras calcinadas con diferentes cantidades de Pd, Pd/MCM-41 (0.1-0.5). Se observan patrones de difracción a ángulos altos de 2θ .

Las propiedades de textura de los materiales mesoporosos obtenidos a partir de las mediciones de adsorción de N_2 a 77 K se muestran en la **Tabla 3**. Todas las muestras de Pd/MCM-41(0.1-0.5) presentan un área superficial específica grande de ca. $800-1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y volúmenes de poro de ca. $0.70-0.80 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. La distribución de poro, se determino por el método de Barret-Joyner-Halenda⁷², y se muestra en la **Figura 19**, se observa una sola forma y distribución de poro obteniendo principalmente un tamaño de poro alrededor de $\sim 19-22 \text{ \AA}$ para todas las muestras.

Tabla 3. Propiedades de Textura para los materiales mesoporosos con y sin contenido de PdO.

Muestra	^a A _{S BET} (m ² /g)	^b V _p (cm ³ /g)	^c D _p (Å)	^d d ₁₀₀ (Å)	^e a ₀ (Å)	Color
MCM-41*	1343.6	0.94	19.7	34.00	39.25	Blanco
PdO/MCM-41(0.1)	1223.7	0.87	19.3	31.30	36.15	Blanco
PdO/MCM-41(0.3)	1004.1	0.66	21.8	31.74	36.65	Blanco
PdO/MCM-41(0.5)	893.6	0.74	21.6	31.89	36.82	Blanco

* Referencia, MCM-41 puro.

^a Área Superficial

^b Volumen de poro total, calculado a partir de la desorción de N₂ por el método de BJH.

^c Diámetro de poro, obtenido a partir de la desorción de N₂ mediante el método de BJH.

^d Periodicidad del MCM-41, determinado a partir de los datos de XRPD.

^e Parámetros de la celda unitaria, estimado mediante $a_0 = d_{100}2/\sqrt{3}$

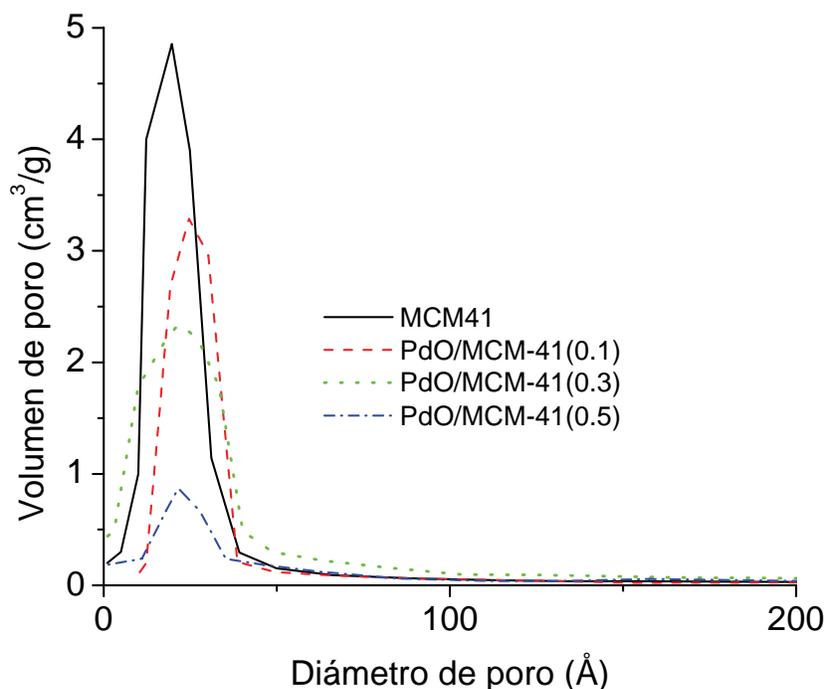


Figura 19. Relación entre el volumen y diámetro de poro para las muestras de MCM-41 puro y con Pd PdO/MCM-41(0.1-0.5) calcinadas.

En la **Figura 20** se muestran las isothermas de adsorción de nitrógeno para estos materiales. Las isothermas de tipo IV⁷³, indican que estos materiales poseen una estructura mesoporosa la cual no presentan cambios con la incorporación de las nanopartículas de Pd. Sin embargo, debido a la masa adicional, correspondiente a las nanopartículas soportadas, se presenta una disminución en la adsorción de nitrógeno.

Como se muestra en la **Tabla 3**, la muestra de PdO/MCM-41(0.3) presenta una menor área superficial ($1004.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y un mayor diámetro de poro (21.8 Å) comparada con la muestra sin paladio ($1343.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y 19.7 Å) sugiriendo de acuerdo con otros resultados reportados en la literatura¹⁰, que las nanopartículas de Pd han sido incorporadas dentro de los mesoporos del MCM-41.

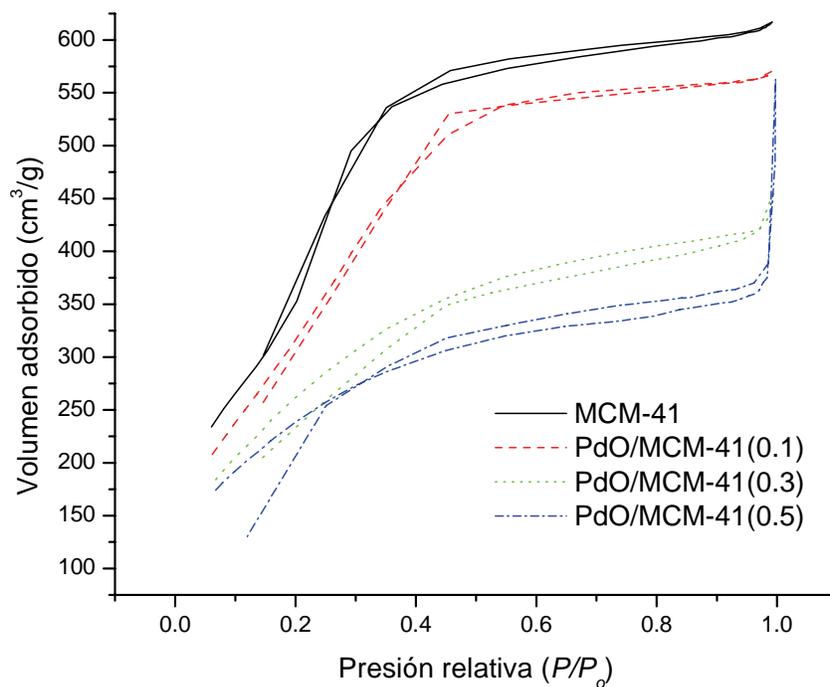


Figura 20. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las diferentes muestras calcinadas de MCM-41 puro y con diferentes cantidades de Pd.

De acuerdo con los espectros XRPD, las imágenes obtenidas por TEM confirman un sistema poroso hexagonal del material PdO/MCM-41(0.1-0.5) **Figura 21a-23a**, adicionalmente apoyándonos a ángulos mayores en el modo de STEM, encontramos que las nanopartículas de paladio se encuentran dispersas y aisladas dentro de los canales de la matriz del MCM-41.

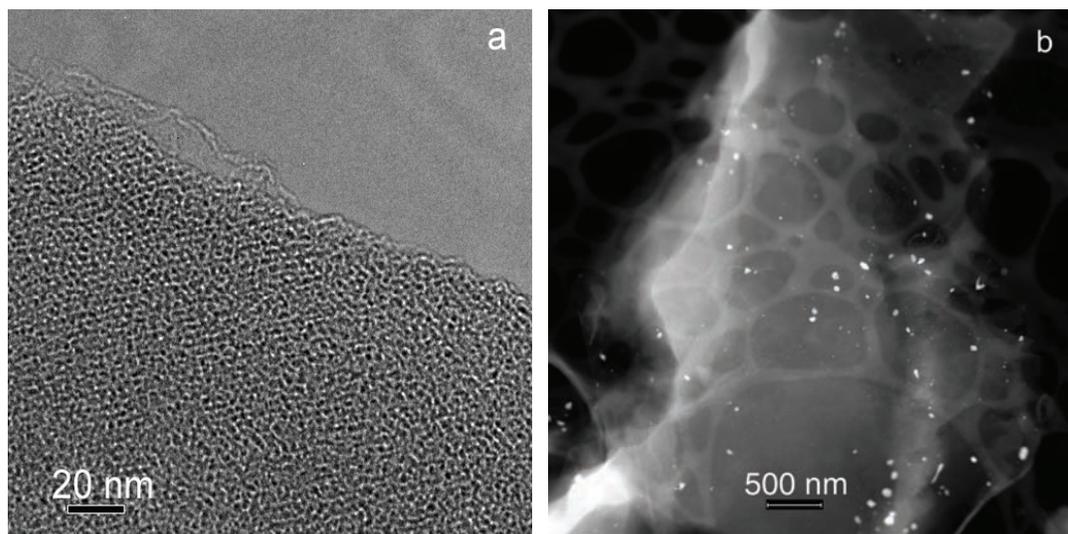


Figura 21. Micrografías TEM (a) y STEM (b) para la muestra calcinada PdO/MCM-41(0.5).

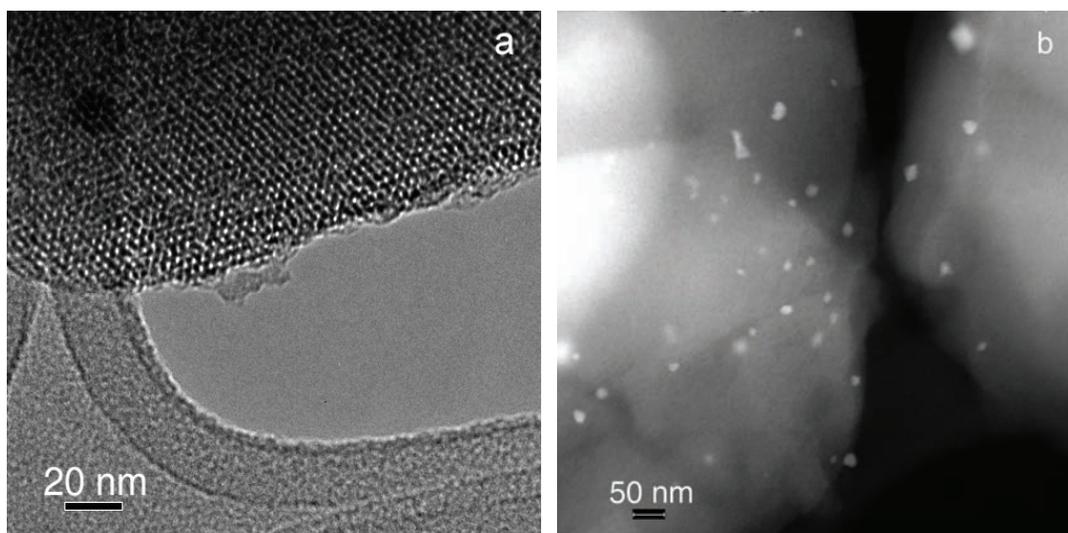


Figura 22. Micrografías TEM (a) y STEM (b) para la muestra calcinada PdO/MCM-41(0.3).

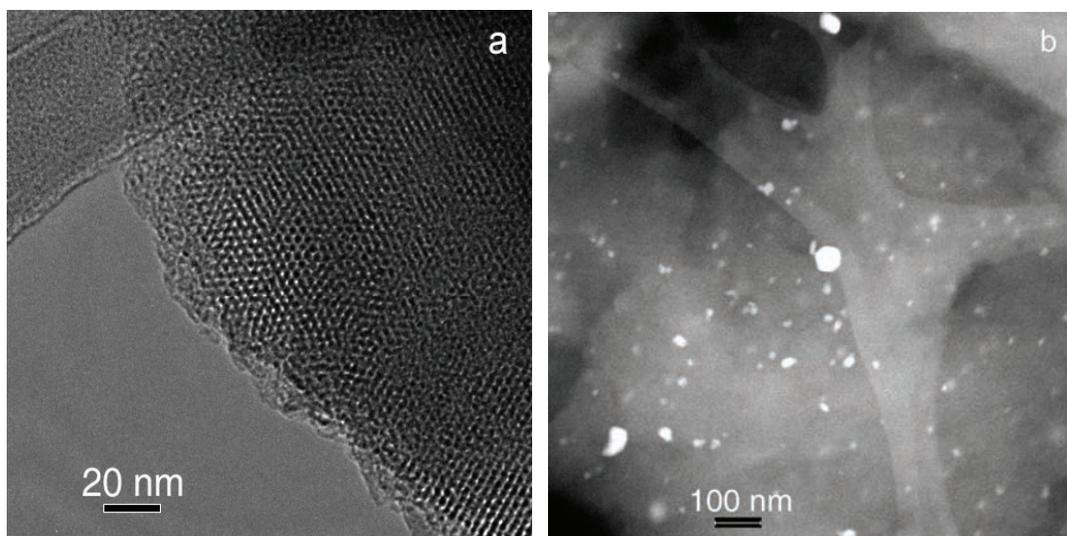


Figura 23. Micrografías TEM (a) y STEM (b) para la muestra calcinada PdO/MCM-41(0.1).

Aunque las micrografías STEM son difíciles de comparar, debido a las diferentes escalas, los diámetros y distribución de las partículas son significativamente distintas,

Figura 24.

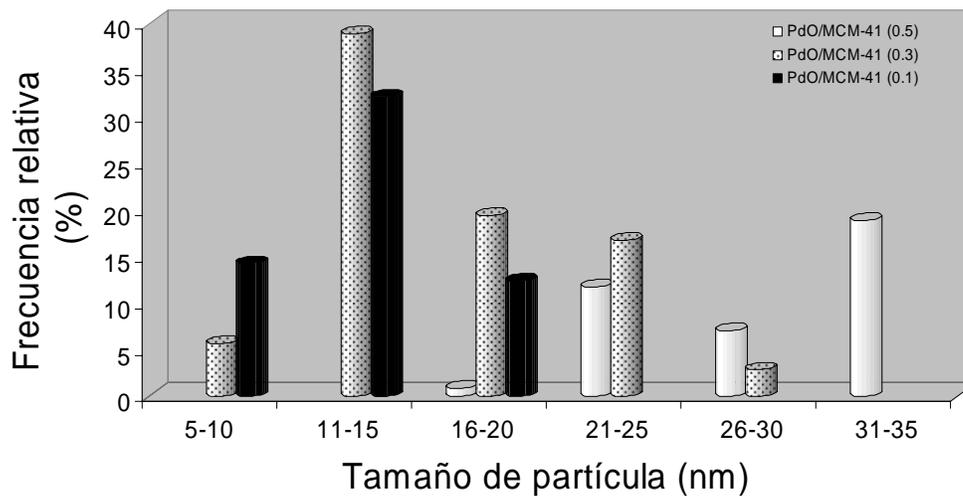


Figura 24. Distribución de tamaño de partícula para las muestras PdO/MCM-41(0.1-0.3).

Para la muestra PdO/MCM-41(0.5) partículas con diámetro en el intervalo de 31-35 nm fueron las más frecuentes mientras que cristales menores a 16 nm no fueron observados. Una dispersión más amplia en el tamaño de partícula fue observada para la muestra PdO/MCM-41(0.3) siendo los más frecuentes (40 %) las nanopartículas de 11-15 nm.

A pesar que la micrografía de la muestra PdO/MCM-41(0.1), **Figura 23a**, muestra partículas más grandes si se compara con la micrografía de la muestra con mayor contenido de paladio, PdO/MCM-41(0.5), el intervalo de tamaño para la muestra PdO/MCM-41(0.1) es más estrecho y partículas con diámetro entre 5-10 nm son frecuentes.

Debido a las limitaciones que presenta la técnica utilizada para determinar el diámetro de partícula, nanopartículas más pequeñas de 5 nm no fue posible medirlas aunque si son observables.

De la discusión anterior, se desprende que el procedimiento de preparación no asegura el control en el tamaño de las partículas de PdO.

Capítulo 6

Conclusiones

Se realizó exitosamente la variación en la síntesis de nanopartículas de óxido de paladio soportadas en una matriz mesoporosa de sílice (MCM-41), utilizando una técnica de incorporación de complejos metálicos hidrofóbicos dentro del núcleo inerte del sistema micelar de la misma naturaleza.

Por otro lado y como seguimientos de la incorporación del metal al material, el complejo *trans*-[PdCl₂(PEt₃)₂] comenzó a degradarse cerca de los 300°C, perdiendo los fragmentos no metálicos y de esta manera proporcionando una excelente fuente de Pd.

La degradación reactiva de los compuestos [PdCl₂(PEt₃)₂]/MCM-41 produjo nanocompuestos del tipo PdO/MCM-41, que contienen nanopartículas del metal dentro de los poros del material MCM-41, lo anterior fue corroborado mediante la caracterización de dichos materiales por técnicas analíticas de XRPD, adsorción de nitrógeno y TEM.

Bajo nuestras condiciones de reacción, solo la fase cristalina formada en estos nanocompuestos pertenece al PdO (óxido de paladio).

Los resultados obtenidos mediante el modo STEM muestran la incorporación del metal dentro del material a ángulos mayores en el campo oscuro.

El procedimiento empleado puede complementar otros métodos utilizados en la preparación de nanocompuestos de la forma M/MCM-41 como catalizadores, donde M = Metal de Transición.

Perspectivas

Optimizar el procedimiento de síntesis para producir nanopartículas de tamaño uniforme y mejorar su distribución dentro de los poros del material MCM-41.

Explorar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados PdO/MCM-41, en reacciones de isomerización de hidrocarburos

Capítulo 7

Referencias

1. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J.C. y Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* **1992**, 359, 710.
2. Beck, J.S.; Vartulli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T-W.; Olso, D.H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B. y Shlenker, J.L. A New Family of Mesoporosos Molecular Sieves Prepared with Liquid Cristal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
3. Selvam, P.; Bhatia, S.K. y Sonwane, C.G. Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 3237.
4. Corma, A. Preparation and Catalytic Properties of New Mesoporous Materials. *Topics in Catalysis* **1997**, 4, 249.
5. Taguchi, A. y Schüth, F. Ordered Mesoporous Materials in Catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 77, 1.
6. Kato, C.; Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; y Kuroda, K. The preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 988.
7. Yang, C.; Liu, P.; Ho, Y.; Chiu, C. y Chao, K. Highly Dispersed Metal Nanoparticles in Functionalized SBA-15. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 275.
8. Szostak, R. **Molecular Sieves. Principles of Synthesis and Identification.** Ed. Van Nostrand Reinhold. Macmillan of Canada. New York 1989. Cap. 1, 2 y 5.
9. Sing, K. S. W.; Everett, D.H.; W. Haul, R.A.; Moscou, L.; Pioretti, J.; Rouquerol, J. y Siemieniowska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603.

10. Soler-Illia, G. J. de A. A.; Sanchez, C.; Lebeau, B. y Patarin, J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
11. Carreon, M.A. and Gulians, V.V. Ordered Meso- and Macroporous Binary and Mixed Metal Oxides. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 27.
12. Brinker, C.J. y Scherer, G.W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. Academic Press, Inc. USA 1990.
13. González-Hernández, J.; Pérez-Robles, J. F.; Ruiz, F. y Martínez, J. R. Vidrios SiO₂ Nanocompuestos Preparados por Sol-Gel. *Superficies y Vacío* **2000**, 11, 1.
14. Zhao, X. S.; Lu, G. Q. y Millar, G. J. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 7, 2087.
15. Selvam, P.; Bhatia, S.K. y Sonwane, C.G. Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate Molecular Sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 15, 3237.
16. Kruk, M.; y Jaroniec, M. Adsorption Study of Surface and Structural Properties of MCM-41 Materials of Different Pore Sizes. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 583.
17. Huo, Q.; Margolese, D.I.; Ciesla, U.; Demuth, D.G., Feng, P.; Gier, E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, Schuth, F. y Stucky, G.D. Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
18. Huo, Q.; Margolese, D.I. y Stucky, G.D. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
19. Galarneau, A.; Desplandier, D.; Dutartre, R. y Di Renzo, F. Micelle-Templated Silicates as a Test Bed for Methods of Mesopore Size Evaluation. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, 297.
20. Hulea, A.; Brunel, D.; Galarneau, A.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Kooyman, P.J. y Fajula, F. Synthesis of Well-Dispersed Ruthenium Nanoparticles Inside Mesoporous Silica Under Mild Conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 79, 185.
21. Phan, N.T.S.; Sluys, M.V-D. y Jones, C.W. On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura Couplings - Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 609.
22. Tanaka, D.A.P.; Tanco, M.A.Ll.; Nagase, T.; Okasaki, J.; Wakui, Y.; Mizukami, F. y Suzuki, T.M. Fabrication of Hydrogen-Permeable Composite Membranes Packed with Palladium Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 630.

-
-
23. Pan, L.; Olson, D. H.; Ciemnomolonski, L.R.; Heddy, R. y Li, J. Separation of Hydrocarbons with a Microporous Metal–Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 616.
 24. Kitagawa, S.; Kitaura, R. y Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.
 25. Rowsell, J.L.C. y Yaghi, O.M. Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4670.
 26. Maspoch, D.; Ruiz-Molin, D, y Veciana, J. Magnetic Nanoporous Coordination Polymers. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2713.
 27. Moulton, B. y Zaworotko, M.J. Coordination Polymers: Toward Functional Transition Metal Sustained Materials and Supermolecules. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 117.
 28. Real, J.A.; Gaspara, A.B. y Muñoz, M.C. Thermal, Pressure and Light Switchable Spin-Crossover Materials. *Dalton Trans.* **2005**, 12, 2062.
 29. Rosseinsky, M.J. Recent Developments in Metal–Organic Framework Chemistry: Design, Discovery, Permanent Porosity and Flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73, 15.
 30. Krawiec, P.; Kockrick, E.; Simon, P.; Auffermann, G. y Kaskel, S. Platinum-Catalyzed Template Removal for the in Situ Synthesis of MCM-41 Supported Catalysts. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2663.
 31. Zhao, X-G.; Shi, J-L.; Hu, B.; Zhang, L-X. Y Hua, Z-L. In Situ Formation of Silver Nanoparticles Inside Pore Channels of Ordered Mesoporous Silica. *Materials Letters* **2004**, 58, 2152.
 32. Mu, X.; Evans, D.G. y Kou, Y. A General Method for Preparation of PVP-Stabilized Noble Metal Nanoparticles in Room Temperature Ionic Liquids. *Catalysis Letters* **2004**, 97, 3–4, 151.
 33. Martino, A.; Yamanaka, S.A.; Kawola, J.S. y Loy, D.A. Encapsulation of Gold Nanoclusters in Silica Materials via an Inverse Micelle/Sol-Gel Synthesis. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 423.
 34. Papp, S. y Dékány, I. Structural Properties of Palladium Nanoparticles Embedded in Inverse Microemulsions. *Colloid Polym Sci.* **2001**, 279, 449.
 35. Yang, J.; Li, H.; Zuo, J. y An, Y. Effect of Copolymer Structure on Micellar Behavior of Acrylamide-Octylphenylpoly(oxyethylene) Acrylate Surfactant. *Colloid Polym Sci.* **2001**, 279, 279.
 36. Claus, P.; Brülckner, A.; Mohr, C. y Hofmeister, H. Supported Gold Nanoparticles from Quantum Dot to Mesoscopic Size Scale: Effect of Electronic and Structural Properties on

-
- Catalytic Hydrogenation of Conjugated Functional Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11430.
37. Hwang, C-B.; Fu, Y-S.; Lu, Y-L.; Jang, S-W.; Chou, P-T.; Wang, C.R.C. y Yu, S.J. Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Catalytic Reactivity of Suspended Palladium Nanoparticles. *Journal of Catalysis*. **2000**, 195, 336.
38. Paulus, U.A.; Endruschat, U.; Feldmeyer, G.J.; Schmidt, T.J.; Bönnemann, H. y Behm R.J. New PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts. *Journal of Catalysis* **2000**, 195, 383.
39. Kozlov, A.I.; Kozlova, A.P.; Asakura, K.; Matsui, Y.; Kogure, T.; Shido, T. y Iwasawa, Y. Supported Gold Catalysts Prepared from a Gold Phosphine Precursor and As-Precipitated Metal-Hydroxide Precursors: Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Performance. *Journal of Catalysis* **2000**, 196, 56.
40. Mizukoshi, Y.; Oshima, R.; Maeda, Y. y Nagata, Y. Preparation of Platinum Nanoparticles by Sonochemical Reduction of the Pt(II) Ion. *Langmuir* **1999**, 15, 2733.
41. Li, T.; Moon, J.; Morrone, A.A.; Mecholsky, J.J.; Talham, D.R. y Adair, J.H. Preparation of Ag/SiO₂ Nanosize Composites by a Reverse Micelle and Sol-Gel Technique. *Langmuir* **1999**, 15, 4328.
42. Kónya, Z.; Puentes, V.F.; Kiricsi, I.; Zhu, J.; Ager, J.W.III.; Ko, M.K.; Frei, H.; Alivisatos, P. y Somorjai, G.A. Synthetic Insertion of Gold Nanoparticles Into Mesoporous Silica. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1242.
43. Schwarz, J. A.; Contescu, C. y Contescu, A. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 477.
44. Papp, A.; Molnár, Á. y Mastalir, A. Catalytic Investigation of Pd Particles Supported on MCM-41 for the Selective Hydrogenations of Terminal and Internal Alkynes. *Applied Catalysis A: General* **2005**, 289, 256.
45. Panpranot, J.; Pattamakomsan, K.; Goodwin, J.G. y Praserttham, P. *Catal. Commun.* **2004**, 5.
46. Ohtaki, M.; Inata, K. y Eguchi, K. Selective Incorporation of Inorganic Precursors into the Channels of MCM-41 by Molecular Assembly Template as a Hydrophobic Carrier. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2582.
47. Krawiec, P.; Kockrick, E.; Simon, P.; Auffermann, G. y Kaskel, S. Platinum-Catalyzed Template Removal for the in Situ Synthesis of MCM-41 Supported Catalysts. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2663.
-

-
48. Mastalir, Á.; Rác, B.; Király, Z. y Molnár, Á. In Situ Generation of Pd Nanoparticles in MCM-41 and Catalytic Applications in Liquid-Phase Alkyne Hydrogenations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 264, 170.
 49. Sifferta, S.; Murzin, D. Y. y Garín, F. Kinetics of 2-methylpentane Catalytic Transformations over Pt/Na- β zeolite. *Applied Catalysis A*. **1999**, 178, 85.
 50. Yamaguchi, A.; Hayashi, T.; Oyaizu, K. y Yuasa, M. Formation of Active Sites for the NO + CO Reaction over Palladium Catalysts Supported on Mesoporous Silica. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, 78, 192.
 51. Koyano, G.; Yokoyama, S. y Misono, M. States of Pd in Pd/H-ZSM-5 and Pd/Na-ZSM-5 Catalysts and Catalytic Activity for the Reduction of NO by CH₄ in the Presence of O₂. *Applied Catalysis A*. **1999**, 188, 301.
 52. Loughran, C.J. y Resasco, D.E. *Appl. Catal. B: Env.* **1995**, 7, 113.
 53. Ali, A.; Alvarez, W.; Loughran, C.J. y Resasco, D.E. State of Pd on H-ZSM-5 and Other Acidic Supports During the Selective Reduction of NO by CH₄ Studied by EXAFS/XANES. *Appl. Catal. B: Env.* **1997**, 14, 13.
 54. Demel, J.; Park, S-E.; Cejka, J. y Stepnicka, P. The Use of Palladium Nanoparticles Supported with MCM-41 and Basic (Al)MCM-41 Mesoporous Sieves in Microwave-Assisted Heck Reaction. *Catalysis Today* **2008**, 132, 63.
 55. Mehnert, C.P.; Weaver, D.W. y Ying, J.Y. Heterogeneous Heck Catalysis with Palladium-Grafted Molecular Sieves. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12289.
 56. Nohair, B.; MacQuarrie, S.; Crudden, C.M. y Kaliaguine, S. Functionalized Mesostructured Silicates as Supports for Palladium Complexes: Synthesis and Catalytic Activity for the Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6065.
 57. Niquille-Röthlisberger, A. y Prins, R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt, Pd, and Pt-Pd Catalysts Supported on Amorphous Silica-Alumina. *Catalysis Today*, **2007**, 123, 198.
 58. Akhmedov, V.M. y Al-Khowaiter, S.H. Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes. *Catalysis Reviews* **2007**, 49, 33.
 59. Hubaut, R.; Tayeb, O.B.; Kuang, W.; Rives, A. y Fournier, M. Mechanical Mixtures of Me (Ni, Pd) Ce Oxides and Silica-Supported Heteropolyacids: Role and Optimal concentration of Each Active Species in n-Hexane Isomerization. *Kinetics and Catalysis* **2006**, 47, 1, 20.
 60. López Nava, L. J. Preparación de Catalizadores Soportados en MCM-41 para la obtención de Polipirrol. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM 2007.

-
61. Fenelonov, V.B.; Romannikov, V.N. y Derevyankin Y.A. Mesopore Size and Surface Area Calculations for Hexagonal Mesophases (Types MCM-41, FSM-16, etc.) Using Low-Angle XRD and Adsorption Data. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 28, 57.
62. http://investigacion.us.es/images/citius/docs/fundamentos_drx.pdf Consultada 21 de julio de 2008.
63. <http://fai.unne.edu.ar/biologia/microscopia/meb.htm#Microscopio%20electrónico%20de%20transmisión> Consultada el 21 de julio de 2008.
64. Willard, H. H.; Jr. Merritt, Lynne, L; Dean, John A. y Jr. Settle Frank, A. **Métodos Instrumentales de Análisis**. Ed. Continental, S.A. de C.V. México 1986.
65. Shriver, D.F. **The Manipulation of Air-Sensitive Compounds**. McGraw Hill, New York. 1969.
66. Chatt, J.; Venanzi, L.M. The Preparation of Chloro-Bridged Complexes of Palladium(II) Containing Uncharged Monodentate Ligands having Nitrogen, Phosphorus, Arsenic, Antimony, Sulphur, Selenium, and Tellurium as Donor Atoms. *J. Chem. Soc.* **1957**, 2351.
67. Pérez-Arévalo, J.F.; Domínguez, J.M.; Terrés, E.; Rojas-Hernández, A. y Miki, M. On the Role of Cross-Linking Density of Surfactants on the Stability of Silica-Templated Structures *Langmuir* **2002**, 18, 961.
68. Sosa, P.J. Tesis. Maestro en Ciencias Químicas. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, 1988.
69. Jenkins, J.M. y Shaw, B.L. Far-Infrared Spectra of some Halogeno-Iridium(III) Complexes; Trans-Effects in Iridium(III) Complexes. *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6789.
70. Fergusson, J.E. y Heveltdt, P.F. Tertiary Phosphine Complexes of Niquel, Palladium, Platinum, Cobalt and Zinc; a Spectroscopic Study. *Inorganica Chimica Acta* **1978**, 31, 145
71. (a) Pretsch, E.; Clerc, T. **Tablas de Elucidación de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos**. Alhambra, Vertex Madrid, 1980, 179. (b) Zhao, X.S.; Lu, G.Q.; Whittaker, A.K.; Millar, G.J. y Zhu, Y. Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using ²⁹Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6525.
72. Anderson, J.R.; Pratt, K.C. **Introduction to Characterization and Testing of Catalysts**. Academic Press Australia 1985.
73. Broyer, M.; Valange, S.; Bellat, J.P.; Bertrand, G.; Weber, G. y Gabelica, Z. Influence of Aging, Thermal, Hidrothermal, and Mechanical Treatments on the Porosity of MCM-41 Mesoporous Silica. *Langmuir* **2002**, 18, 5083-5091.