



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**APLICACIÓN DE CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADOS EN
NANOTUBOS DE TITANIA EN LA REACCIÓN DE HECK**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

MARK EUGENII MARTÍNEZ KLIMOV



MÉXICO, D.F.

AÑO 2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor José Manuel Méndez Stivalet
VOCAL: Profesora Ana Adela Sánchez Mendoza
SECRETARIO: Profesor Marcos Martínez García
1er. SUPLENTE: Profesor Simón Hernández Ortega
2o SUPLENTE: Profesor Noé Zúñiga Villareal

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 6 C, Instituto de Química, UNAM.

Asesor

-
Dr. Marcos Martínez García

Supervisor técnico

-
Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Sustentante

-
Mark Eugenio Martínez Klimov

ÍNDICE

Abreviaturas	1
1. Introducción	3
2. Antecedentes	4
2.1. Reacciones de acoplamiento	5
2.1.1. Reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio	7
2.1.2. Reacción de Heck	8
2.1.3. Mecanismo de reacción y generalidades	10
2.1.4. Importancia y aplicaciones	13
2.2. Introducción a los nanotubos de titania	15
2.2.1. Dióxido de titanio	15
2.2.2. Nanotubos de óxido de titanio	16
2.2.3. Métodos de síntesis	20
Aspectos generales	20
Deposición a moldes	21
Tratamiento hidrotérmico	22
Método electroquímico	24
Electrospinning	25
Comparación de métodos	26
2.2.4. Propiedades de los nanotubos de titania	26
Estructura cristalina	26
Propiedades ópticas y electrónicas	28
2.2.5. Aplicaciones de los nanotubos de titania	29
Fotocatálisis	29
Soporte/acarreador	30
Intercambio de iones y adsorción	31
Fotoquímica y electroquímica	21
Otras aplicaciones	32
3. Objetivos	33
Objetivo general	33
Objetivos particulares	33
4. Desarrollo experimental	34
4.1. Reactivos y disolventes	34
4.2. Material y equipos	35
4.3. Metodología	36
Preparación de los catalizadores	36
Caracterización de los catalizadores	37
Reacción de Heck	38

5. Discusión de resultados	40
5.1. Caracterización del soporte y del catalizador	40
Microscopía electrónica de barrido	44
Microscopía electrónica de transmisión	46
Difracción de rayos-X	48
Fisisorción del nitrógeno	48
Espectroscopía infrarroja	51
5.2. Evaluación de la actividad catalítica	55
5.3. Caracterización del catalizador después de la reacción	62
Microscopía electrónica de transmisión	63
Difracción de rayos-X	64
5.4. Caracterización de los productos de reacción	66
5.4.1. Compuesto 3, (<i>E</i>)-4-estirilbenzaldehído	66
5.4.2. Compuesto 5, (<i>E</i>)-1-estiril-4-vinilbenceno	67
5.4.3. Mecanismo de reacción	69
6. Conclusiones	71

ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
ALD	Deposición de capa atómica	Atomic Layer Deposition
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	
FN ₂	Fisorción de nitrógeno	
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
ICDD	Centro Internacional de Datos de Difracción	International Center for Diffraction Data
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Comité Conjunto de Estándares en Difracción de Polvos	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NT	Nanotubos de trititanato protónico	
NTc	Nanotubos de trititanato protónico calcinados a 350 °C	
Pd(%) / NT	Catalizador soportado en nanotubos de trititanato con diferentes cantidades de paladio	
Pd(%) / NTc	Catalizador soportado en nanotubos de trititanato calcinados con diferentes cantidades de paladio	
RMN de ¹ H	Resonancia magnética nuclear de protón	
RMN de ¹³ C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13	
SEM-EDX	Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos-X de energía dispersiva	Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Microanalysis

SAED	Difracción de electrones de área seleccionada	Selected Area Electron Diffraction
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	Transmission Electron Microscopy
DRX	Difracción de rayos-X de polvos	X-Ray Powder Diffraction

1. INTRODUCCIÓN

La reacción de Heck es un método efectivo para el acoplamiento cruzado C-C, dando lugar a alquenos con un gran valor farmacéutico e industrial. Esta reacción generalmente se realiza utilizando un catalizador disuelto en el medio de la reacción para aumentar su velocidad. En estas condiciones se logran obtener altos rendimientos de productos, sin embargo, se presenta el problema de separación y reutilización del mismo catalizador en varios ciclos catalíticos. El incremento de demanda por la denominada química fina y regulaciones ecológicas requieren del desarrollo de nuevas tecnologías para reacciones de acoplamiento cruzado con la presencia de metales de transición que provean la síntesis conveniente para los sistemas regio- y estereo- definidos. En los últimos años se han realizado numerosos intentos para realizar esta reacción con catalizadores separables del sistema, utilizando paladio soportado en diversos materiales. Algunos ejemplos son carbono, soportes de óxidos metálicos, cerámicos, zeolitas, dendrímeros, micelas y tamices moleculares, todos como soportes. Sin embargo, el dióxido de titanio nanotubular no ha sido reportado aún. Los nanotubos de titania son un material intensivamente estudiado, que se caracteriza por tener mesoporos (diámetro interno de los poros 4-10 nm) y propiedades fisicoquímicas únicas. Este material tiene una gran variedad de aplicaciones, incluyendo la catálisis y fotocatálisis. La gran capacidad de intercambio catiónico de los nanotubos de TiO_2 debería permitir una alta carga de un catalizador activo, con una distribución homogénea y alta dispersión. La morfología abierta de los nanotubos, ausencia de microporos y alta área superficial específica debería facilitar el transporte de reactivos durante la reacción. Las propiedades semiconductoras de los nanotubos de TiO_2 podrían resultar en fuertes interacciones electrónicas entre el soporte y el catalizador, que podría mejorar el desempeño catalítico en reacciones de acoplamiento de Heck. En este trabajo reportamos la síntesis y caracterización de catalizadores de paladio soportados en materiales nanotubulares de TiO_2 , designados Pd/NT, y su evaluación como catalizadores heterogéneos para reacciones de Heck de sustratos arilo.

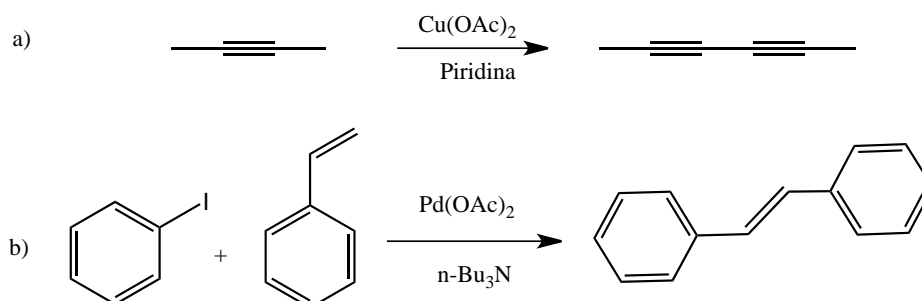
2. ANTECEDENTES

La catálisis en química se define como el proceso de aumentar o disminuir la velocidad de una reacción química, por medio del uso de un catalizador, el cual se emplea en pequeñas cantidades sin consumirse en el proceso, lo que significa que el catalizador se mantiene sin cambio y, por tanto, podría volver a ser usado nuevamente. Sin embargo, en la práctica la situación es diferente. La mayoría de procesos catalíticos en química orgánica se desarrollan en una mezcla de reacción que incluye reactivos y catalizador y/o disolventes, en la llamada catálisis homogénea. Al finalizar la reacción, el catalizador termina mezclado con productos, subproductos y reactantes sobrantes, lo que complica su separación y la hace más difícil ya que el catalizador está presente en cantidades muy pequeñas.

El uso de metales como catalizadores es muy común en química orgánica. Se basa en el empleo de especies metálicas en cualquiera de sus formas químicas (elemental, sales o compuestos organometálicos). A nivel industrial y en los laboratorios las reacciones catalizadas por metales son de gran importancia y entre ellas se encuentran las reacciones de acoplamiento en las cuales se forman nuevos enlaces carbono-carbono, que son ampliamente usadas para la obtención de diferentes compuestos. El precio de estos catalizadores, al mismo tiempo con la necesidad de realizar procesos que sean ambientalmente limpios, hacen necesario buscar sistemas en donde el catalizador se pueda recuperar de la mezcla de reacción. El método más sencillo consiste en depositar la especie activa (metal y/o ligando) sobre un soporte sólido que se separe de la mezcla de reacción por filtración o deposición. En el presente trabajo de tesis se prepararon catalizadores de Pd soportados en nanotubos de titania para ser usados en la reacción de acoplamiento de Heck.

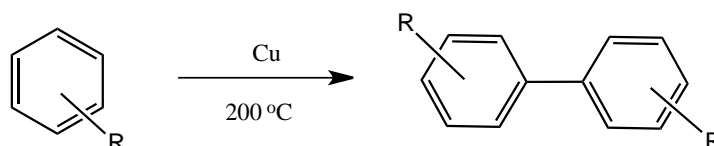
2.1. Reacciones de acoplamiento

Las reacciones de acoplamiento, de forma muy general, son reacciones en las cuales dos moléculas orgánicas se unen, formando un nuevo enlace C-C, con la ayuda de un catalizador metálico. Este tipo de reacciones se puede dividir en dos tipos básicos, reacciones de homoacoplamiento, en las cuales ambos reactivos son la misma molécula (Esquema 1a) y acoplamiento cruzado, donde los reactivos son moléculas distintas (Esquema 1b).



Esquema 1. Reacciones de homoacoplamiento (a) y heteroacoplamiento (b).

El primer ejemplo de una reacción de acoplamiento de dos carbonos sp^2 catalizado por un metal fue en 1901, cuando Ullmann^{1,2} hizo reaccionar dos anillos aromáticos (cloruro de arilo) con un equivalente de cobre a 200 °C para dar el bifenilo correspondiente (Esquema 2). La limitante principal de esta reacción es que solo se pueden obtener bifenilos simétricos.



Esquema 2. Esquema general de la reacción de Ullman.

No fue sino hasta 70 años después, cuando realizaron dos avances significativos, que reiniciaron el interés de la comunidad científica en éste tipo de reacciones; el primero fue

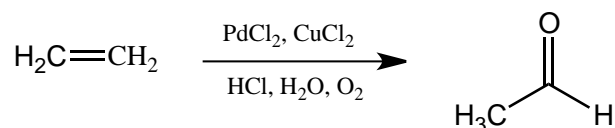
¹ F. Ullmann, J. Bielecki. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. **1901**, 34, 2174.

² F. Ullmann. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. **1904**, 332, 38.

la reacción de acoplamiento entre olefinas y halogenuros de arilo, utilizando un catalizador de paladio. Esta reacción fue encontrada de forma independiente por Heck³ y Mizoroki⁴ (1968). El segundo descubrimiento fue realizado por Kumada⁵ y Corriu⁶ (1972), y consistía en el uso de níquel en reacciones de acoplamiento entre reactivos de Grignard y halogenuros de arilo. El uso de níquel incitó naturalmente a la búsqueda de otros metales de transición que permitieran catalizar dicha reacción de acoplamiento.

Esto llevó al desarrollo de una gran cantidad de reacciones catalizadas por metales de transición para la formación de moléculas orgánicas. Los metales de transición tienen la capacidad única de activar diferentes compuestos orgánicos, y a través de esta activación, formar nuevos enlaces.

Entre los metales de transición empleados, fue el paladio el que resultó ser de los más eficientes y ahora es ampliamente utilizado. El evento que estimuló la investigación del uso de paladio en reacciones orgánicas fue el descubrimiento de la oxidación de etileno a acetaldehído por medio de un catalizador de paladio (Esquema 3), dicho proceso, conocido como proceso de Wacker, adquirió una gran importancia industrial.⁷



Esquema 3. Esquema básico del proceso de Wacker.

La subsecuente investigación de la carbonilación catalizada por paladio conllevó al desarrollo de una vasta cantidad de reacciones para la formación de enlaces C-C (Figura 1).

³ R. F. Heck. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5518.

⁴ (a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, (2), 581. (b) K. Mori, T. Mizoroki, A. Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46, (5), 1505.

⁵ K. Tamao, K. Sumitami, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4374.

⁶ R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc.* **1972**, 144.

⁷ J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, 71, 176.

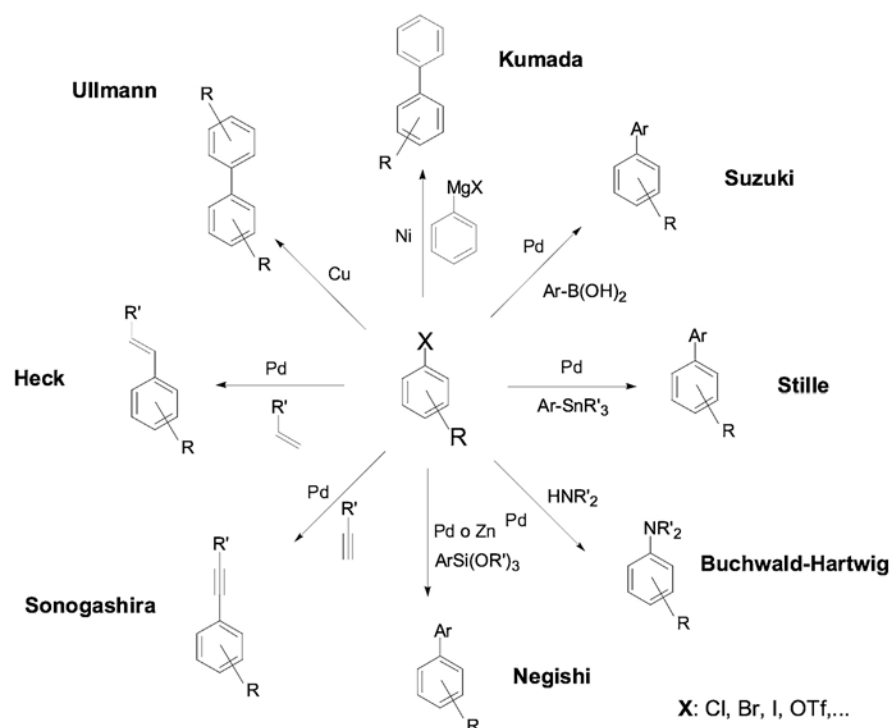


Figura 1. Ejemplos de diversas reacciones de acoplamiento catalizadas por metales.

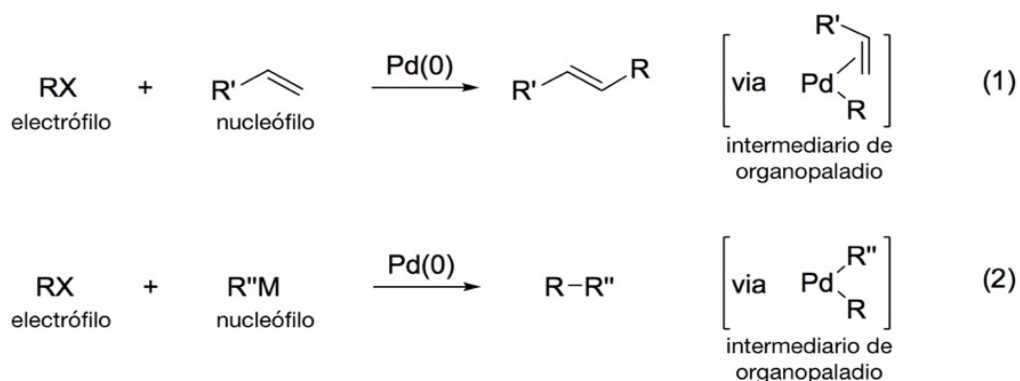
En el 2005 el Premio Nobel de química fue otorgado a los avances en reacciones catalizadas por metales para la formación de enlaces dobles C-C (Schrock, Grubbs y Chauvin). En el 2010 el Premio Nobel de química se otorgó a los avances en la formación de enlaces sencillos C-C por medio de reacciones de acoplamiento cruzadas catalizadas por paladio (Suzuki, Negishi y Heck).

Como el presente trabajo de investigación está relacionado con reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio a continuación se profundizará un poco más en este tipo de reacciones.

2.1.1. Reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio

El acoplamiento cruzado catalizado por paladio se basa en que dos moléculas se unen al paladio a través de la formación de enlaces carbono-metal. De ésta forma, los átomos de carbono son acercados uno al otro y posteriormente estos átomos de carbono se unen entre sí, logrando la formación del nuevo enlace simple carbono-carbono.

Se tienen dos tipos generales de reacciones de acoplamiento cruzado⁸, las cuales han adquirido importancia en síntesis orgánica (Esquema 4), éstas son:



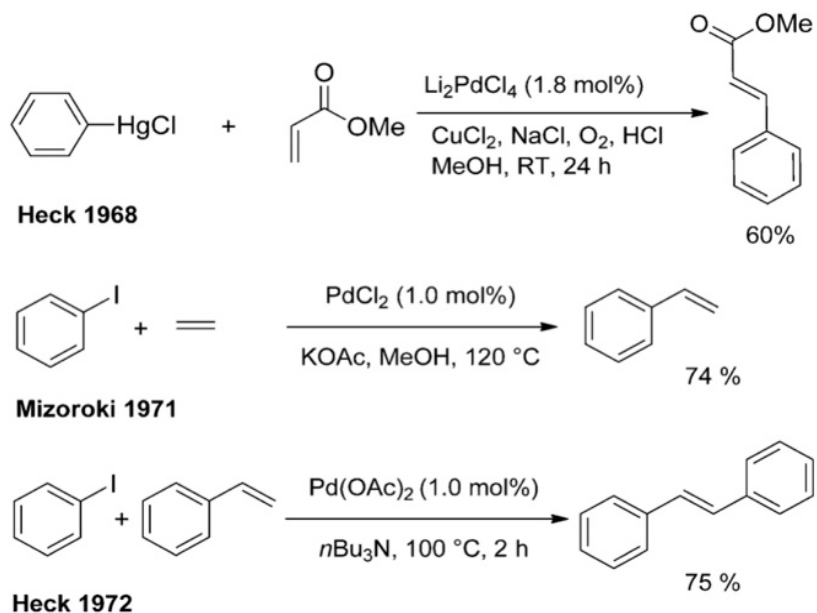
Esquema 4. Tipos generales de reacciones de acoplamiento cruzado.

Las dos reacciones son catalizadas por Pd(0), y ambas utilizan un halogenuro RX (o un compuesto análogo) y un electrófilo. La diferencia entre las reacciones radica en el nucleófilo; en el primer tipo se emplea una olefina, en cambio, en el segundo tipo se tiene un compuesto organometálico R''M. Ambas reacciones inician formando un complejo de organopaladio RPdX de la reacción del halogenuro con el Pd(0). Este complejo posteriormente reacciona con el nucleófilo. Las condiciones de reacción se consideran leves, ya que se utilizan halogenuros orgánicos (o compuestos análogos) y olefinas o compuestos organometálicos de baja reactividad.

2.1.2. Reacción de Heck

Entre 1968 y 1972, Mizoroki⁴, así como Heck³, descubrieron independientemente el uso del Pd(0) como catalizador para el acoplamiento entre halogenuros de arilo, bencilo y estirilo con olefinas (Esquema 5).

⁸ Jan-E. Bäckvall. *Kungl. Vetenskaps Akademien*. 2010.



Esquema 5. Algunas reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por Pd(0).

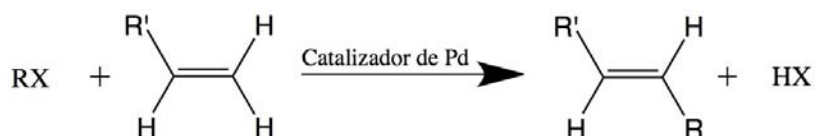
Por medio de este descubrimiento, Heck diseñó una reacción sin precedente, una arilación o alquilación de una olefina. Esta reacción se convirtió en una de las reacciones más importantes para la formación de enlaces sencillos C-C. En los primeros experimentos el compuesto de organopaladio (RPdX) era formado a partir de un compuesto orgánico con mercurio (RHgX) y una sal de paladio. Debido a que se forma paladio(0) al final de la reacción, se considera que la reacción total no es catalítica, si no se agregan aditivos, sin embargo, Heck⁹ publicó en 1968 que se puede hacer la reacción catalítica respecto al paladio al agregar CuCl₂ como un re-oxidante para el Pd(0) que se forma al final de la reacción.

Mas adelante en 1972 Heck¹⁰ realizó una importante modificación a su reacción, que incremento su utilidad. En la nueva versión, la cual se volvió el protocolo estándar para llevar a cabo la reacción de Heck, el complejo de organopaladio (RPdX) se obtenía a partir de un halogenuro (RX) y el Pd(0) en lo que se llamó adición oxidativa. Dicha adición

⁹ R. F. Heck. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5538.

¹⁰ R. F. Heck, J. P. Nolley. *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2320.

oxidativa había sido reportada con anterioridad por Fitton¹¹, quien en 1968 encontró que los halogenuros de arilo reaccionaban con Pd(0) para formar halogenuros de aril-paladio. Heck utilizó estos trabajos para generar el complejo de organopaladio para la reacción de acoplamiento. Por medio de esta modificación, la arilación de una olefina se logró a partir de la reacción de un halogenuro de arilo y una olefina en la presencia de un catalizador de paladio, como se muestra en el esquema 6.



Esquema 6. Reacción de Heck. Donde R=arilo, vinilo o alquilo, X=halógeno, triflato, etc.

Actualmente esta reacción es conocida como la reacción de Heck, ya que Heck fue el primero en proponer un mecanismo de reacción para la arilación de olefinas. Así mismo, es considerada la ruta más eficiente para la vinilación de halogenuros (triflatos) de arilo o vinilo.

2.1.3. Mecanismo de reacción y generalidades

El mecanismo de reacción fue propuesto inicialmente por Heck y Dieck¹² en 1974 para reacciones catalizadas por Pd(OAc)₂ asociado a monofosfinas como ligantes. Dicho mecanismo presentado por Heck como reacciones sucesivas se presenta como un ciclo catalítico en la figura 2.

¹¹ P. Fitton, J. E. McKeon. *Chem. Commun.* **1968**, 4.

¹² H. A. Dieck, R. F. Heck. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, (4), 1133.

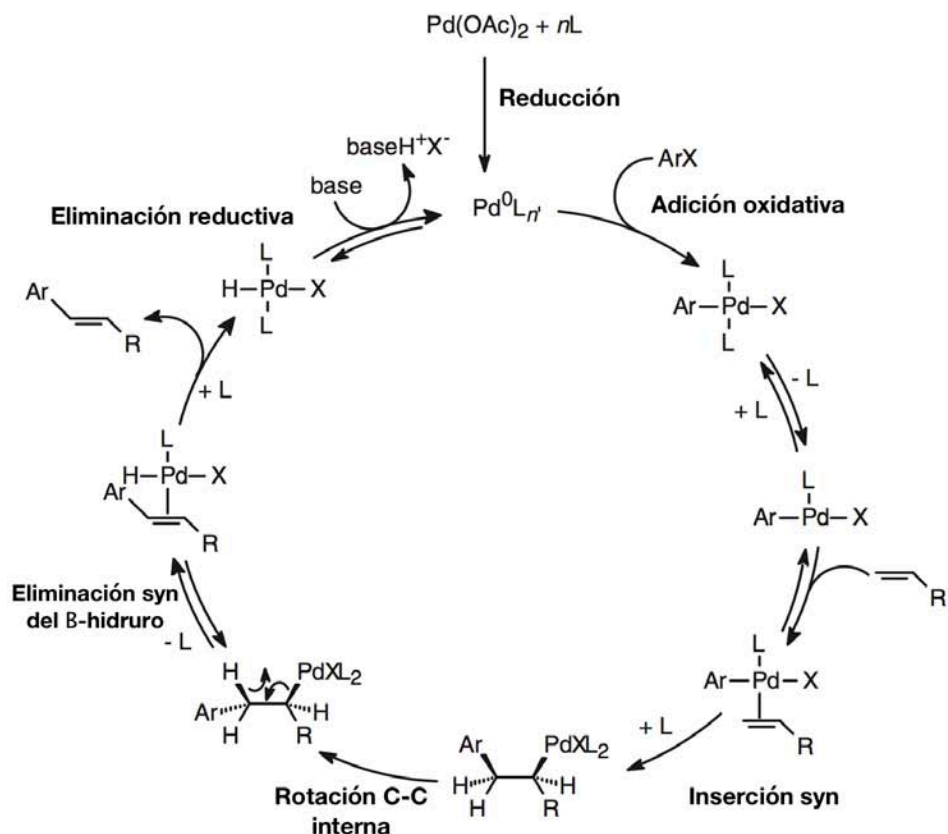
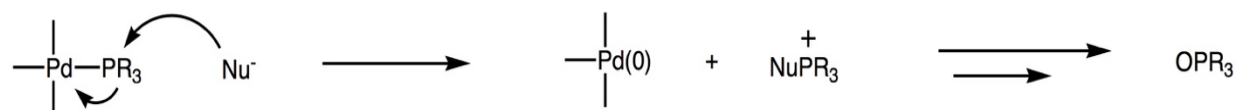


Figura 2. Mecanismo de reacción propuesto por Heck utilizando Pd(OAc)₂ como fuente de paladio.

Se considera que la mayoría de las reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio siguen un ciclo catalítico similar. La especie catalítica se puede formar in situ utilizando una fuente de paladio¹³ (Esquema 7) como Pd(OAc)₂ o Pd₂(dba)₃ y un ligante (L), o se puede utilizar un catalizador pre-formado como Pd(PPh₃)₄ o Pd(PtBu₃)₂.



Esquema 7. Ejemplo de la activación del paladio usando una fosfina como ligante.

Se propusieron los siguientes cuatro pasos principales del ciclo catalítico:

¹³ I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 3009.

1. El primer paso del ciclo catalítico es la *adición oxidativa* del halogenuro de arilo (ArX) a un complejo de Pd(0). Este paso es respaldado por adiciones oxidativas de halogenuros de arilo a Pd⁰(PPh₃)₄ reportadas por Fitton y Rick¹⁴ en 1971.
2. La adición oxidativa da lugar a un halogenuro de aril-paladio (*trans*-ArPdXL₂), el cual se coordina con el alqueno después de la disociación de un ligante (L, usualmente una fosfina), y ocurre la *inserción syn* del alqueno. Esto resulta en un halogenuro de alquil-paladio.
3. La *rotación interna del enlace C-C* en el halogenuro de σ -alquil-paladio permite que un β -hidrógeno se ponga en una posición *syn* en relación al átomo de paladio. Una *eliminación syn del β -hidruro* da lugar a un halogenuro de hidruro de paladio(II) unido al alqueno arilado.
4. Después de la disociación del alqueno arilado, el halogenuro de hidruro de paladio(II) pasa por una *reducción eliminativa* para regenerar el complejo activo de Pd(0). La base favorece el equilibrio hacia el catalizador de Pd(0) al reaccionar con el halogenuro de hidrógeno.

Estos pasos principales del mecanismo propuesto por Heck han sido confirmados, sin embargo, el ciclo catalítico puede involucrar como intermediarios varios complejos de paladio cuya estructura pueda diferir de las propuestas, dependiendo de las condiciones experimentales. Así mismo se debe considerar que se han utilizado muchos y diferentes reactivos (triflatos de arilo), ligantes (ligantes bidentados, carbenos) y precursores (paladaciclos) desde que Heck propuso el mecanismo.

La reacción de Heck puede dar lugar a diferentes regio- (lineal y ramificado) y estéreo- (*cis* y *trans*) isómeros. Típicamente, olefinas con grupos electroattractores favorecen el producto lineal, mientras que grupos ricos en electrones dan lugar a una mezcla de

¹⁴ P. Fitton, E. A. Rick. *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 287.

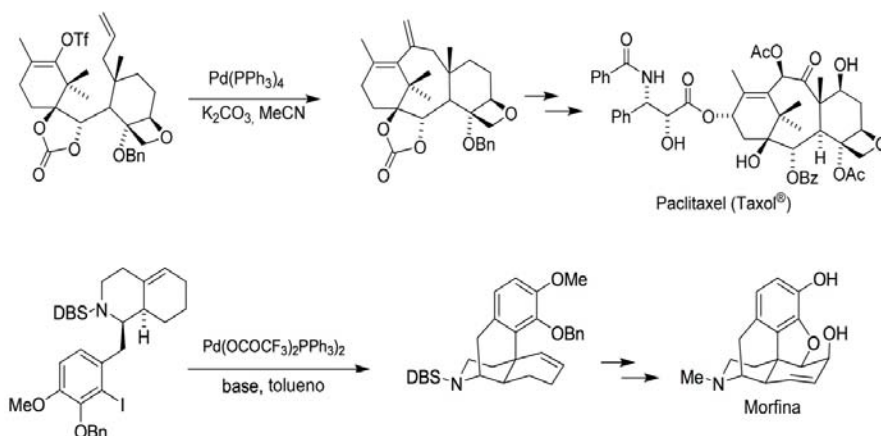
productos lineales y ramificados. La selectividad también depende de los ligantes, aditivos y disolventes, halogenuros y la naturaleza de la fuente de paladio.

La elección del ligante (L) adecuado puede facilitar el ciclo catalítico; el uso de donadores σ -fuertes, como las trialquilfosfinas, incrementan la densidad electrónica alrededor del metal, acelerando la adición oxidativa del catalizador al sustrato. Así mismo, el paso de eliminación es acelerado por el uso de ligantes voluminosos, en particular fosfinas con un mayor ángulo de cono (ángulo de Tolman).

2.2.4. Importancia y aplicaciones

Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio han tenido un gran impacto en la química orgánica sintética y han encontrado muchas y variadas aplicaciones. Su amplio uso se debe a las condiciones tan leves que se requieren para llevar a cabo la formación de enlaces C-C (incluso cuando se encuentran muy impedidos), a la tolerancia del paladio a una variedad de grupos funcionales y a su selectividad.

Estas reacciones se han aplicado para la síntesis de una gran cantidad de productos naturales y compuestos biológicamente activos de estructuras moleculares complejas. Así mismo, han encontrado aplicaciones en química fina y en la industria farmacéutica tales como las mostradas en el esquema 8.



Esquema 8. Uso de la reacción de Heck en la síntesis de productos naturales.

La reacción de Heck es usada principalmente para la síntesis de fármacos, algunos ejemplos de esto pueden ser el Taxol¹⁵, para formar el anillo de ocho miembros, igualmente se utiliza para formar el “esqueleto” de la morfina¹⁶.

También se ha empleado en uno de los pasos para la síntesis de otras moléculas orgánicas complejas, como esteroides¹⁷, estricnina¹⁸ y algunos compuestos con actividad antitumoral¹⁹. También se utiliza para obtener polímeros conductores y electrodos capaces de emitir luz, entre otros.

La reacción de Heck también es utilizada en la producción a gran escala. Algunas aplicaciones industriales en las cuales es utilizada son; la síntesis del herbicida Prosulfuron (Ciba-Geigy 1994), el fármaco anti-inflamatorio Naproxeno (Albermarle, Hoechst AG, 1994) y el medicamento para el asma Singulair (Merck, 1993) (Figura 3) y aditivos para bloqueadores solares, entre otros.

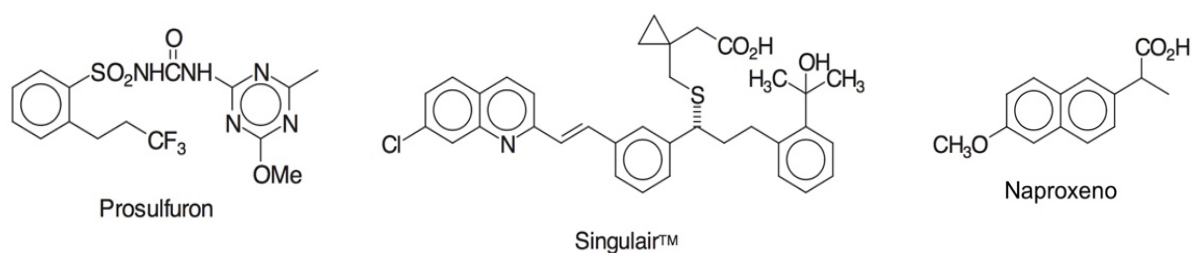


Figura 3. Ejemplo de moléculas obtenidas por la aplicación de la reacción de Heck.

Debido a la importancia industrial del paladio en las reacciones de acoplamiento, en los últimos años se han realizado estudios tendientes a mejorar los procesos de estas reacciones que permitan recuperar y/o reutilizar el paladio, lo que permitiría reducir los

¹⁵ S. J. Danishefsky, J. J. Masters, W. B. Young, J. T. Link, L. B. Snyder, T. V. Magee, D. K. Jung, R. C. A. Isaacs, W. G. Bornmann, C. A. Alaimo, C. A. Coburn, M. J. Di Grandi. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2843.

¹⁶ C. Y. Hong, N. Kado, L. E. Overman. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11028.

¹⁷ Y. Chang, G. Wu, G. Agnek, E.-I. Negishi. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8590.

¹⁸ V. H. Rawal, S. Iwasa. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 2685.

¹⁹ L. E. Overman, D. J. Ricca, V. D. Tran. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2042.

costos de producción de compuestos de gran importancia. Para lograr estos objetivos se ha soportado al paladio en diferentes soportes que permiten la recuperación del catalizador y/o su reuso en varios ciclos catalíticos sin un detrimento significativo en su actividad. Los soportes del paladio más usadas son: la sílice amorfa²⁰ (óxido de silicio, óxido de aluminio, etc.), sílice cristalina²¹ (zeolitas X, Y, MCM-41, etc.), polímeros²² (poliestireno, etilenglicol, acrilato de metilo, etc.) y otros materiales de reciente estudio como nanotubos de carbono²³.

En el presente trabajo de investigación se emplean nanotubos de titanía para soportar al paladio y este nuevo material será probado en la reacción de acoplamiento de Heck, a continuación, se describen las características principales de los nanotubos de titanía.

2.2. Introducción a los nanotubos de titanía

2.2.1. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio (TiO_2), también conocido como titanía u óxido de titanio(IV) se puede encontrar fácilmente en la naturaleza en tres formas polimórficas (minerales con la misma composición pero diferente estructura), rutilo, anatasa y brookita. Las estructuras cristalinas de estas fases son tetragonal para el rutilo y anatasa, y ortorrómbica para la brookita, cada una presenta propiedades distintas que las hacen adecuadas para diferentes usos (Figura 4).

²⁰ A. Corma, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.

²¹ C. P. Mehnert, J. Y. Ying. *Chem. Commun.* **1997**, 2215. C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12289.

²² A.B.R. Mayer, M.E. James, R.E. Morris. *Polym. J.* **1998**, 30, 197; J. H. Ding. D. L. Gin. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 22-24

²³ A. Corma, H. Garcia, A. Leyva. *J. of Mol. Cat. A: Chem.* **2005**, 230, 97.

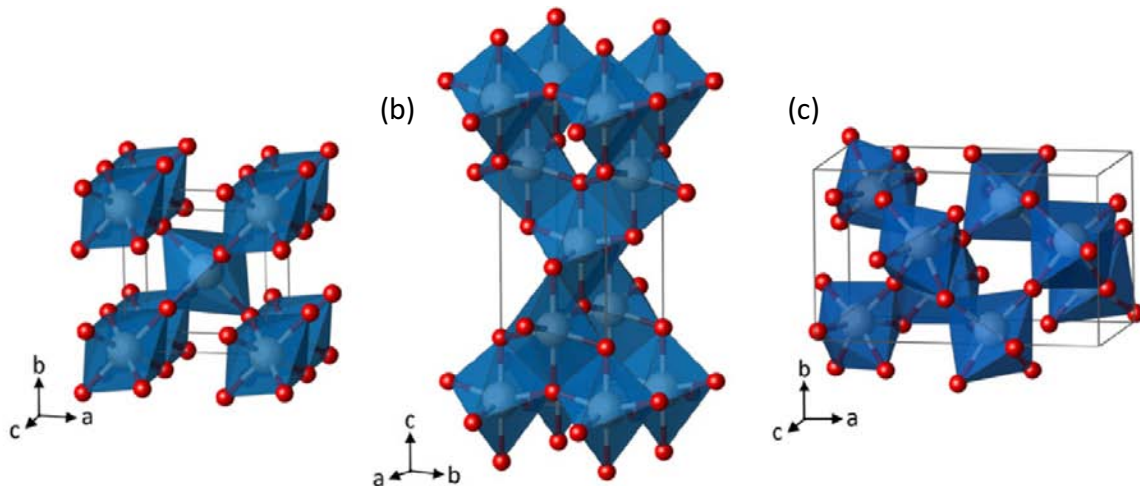


Figura 4. Estructura cristalina del TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatasa, (c) brukita.

El TiO_2 es un material muy atractivo debido a la gran variedad de aplicaciones que se le han dado; industrialmente, el 80% del dióxido de titanio es utilizado en pinturas, barnices, así como en papel y plásticos. Otras aplicaciones más específicas comprenden tintas, fibras, cosméticos, vidrios cerámicos, cerámicos eléctricos, catalizadores, conductores eléctricos entre otros²⁴.

La desventaja de las fases rutilo y anatasa en el área de la catálisis es su baja área superficial específica ($<100 \text{ m}^2/\text{g}$), lo cual limita su aplicación. Tras lo cual surge la necesidad de buscar alternativas con una mayor área superficial.

2.2.2. Nanotubos de óxido de titanio

Los materiales nanoestructurados con propiedades peculiares han permitido avances en distintos campos de la ciencia y tecnología. Desde hace varias décadas se han estudiado ampliamente nanomateriales derivados del TiO_2 para diversas aplicaciones, entre las cuales se encuentran su uso en celdas y baterías solares, dispositivos electroluminiscentes y fotocatalisis.

²⁴ A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. Goetz. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, (4), 2242.

El interés en materiales nanoestructurados surge a partir del descubrimiento del fullereno por Kroto²⁵ en 1985, así como por el de los nanotubos de carbono en 1991 por Iijima²⁶. Esto incitó a la investigación intensiva de nanoestructuras, como lo son los nanotubos (nanotubes), las nanobarras (nanorods), nanoalambres (nanowires) y nanocintas (nanobelts) como se puede observar en la figura 5.

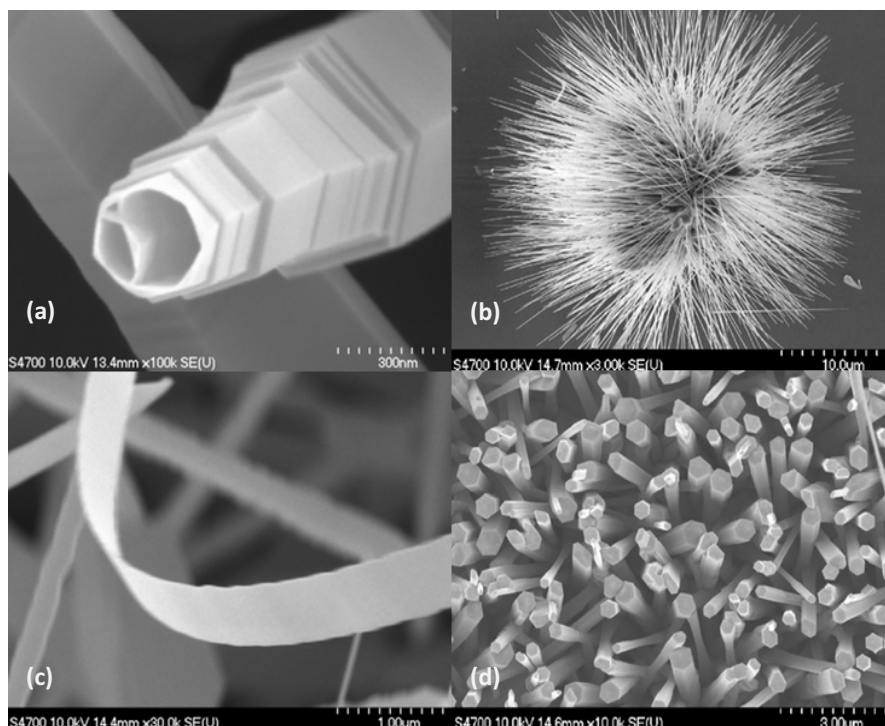


Figura 5. Nanoestructuras de ZnO. (a) Nanotubos²⁷, (b) nanoalambres²⁸, (c) nanocintas²⁹, (d) nanobarras³⁰.

Así mismo, pocos años después de la síntesis de los nanotubos de carbono se habían reportado un rango de óxidos de metales de transición que también formaban arreglos nanotubulares utilizando condiciones de reacción leves como presión baja y el uso de

²⁵ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature*. **1985**, 318, 162.

²⁶ S. Iijima. *Nature*. 1991, 354, 56.

²⁷ S. L. Mensah, V. K. Kayastha. I. N. Ivanov, D. B. Geohegan, Y. K. Yap. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 113108.

²⁸ A. Prasad, A. Pandey, V. K. Kunapuli, P. L. Bergstrom. Y. K. Yap. *J. Phys. Chem.* **2012**. 116, 8210.

²⁹ K. Momeni, A. Asthana, A. Prasad, Y. K. Yap, R. Shahbazian-Yassar. *Appl. Phys.* **2012**, 109, 95.

³⁰ S. L. Mensah, A. Prasad, Y. K. Yap. *J. Nanosci. Nanotech.* **2008**, 8, 233.

una disolución alcalina. Los primeros nanotubos de metales de transición fueron los de MoS_2 y WS_2 , otros óxidos inorgánicos que también podían formar arreglos similares fueron el VO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , TeO_2 , así mismo los sulfuros, selenuros, telururos, nitruros y carburos de metales de transición³¹.

Una de las ventajas de una estructura nanotubular es la mejora en cuanto a fenómenos de adsorción, lo cual amplía su uso en campos como la catálisis, esto es, ya que se presenta una mayor área de contacto, se expone la superficie interna, superficie externa, superficie en los vértices y superficie en las regiones interlaminares entre las paredes, lo cual resulta en el favorecimiento de la actividad catalítica.

Entre los nanotubos de óxidos de metales de transición, los nanotubos de TiO_2 fueron los de mayor interés debido a su band-gap (el ancho de la banda prohibida), el cual permitía su uso en celdas solares de tipo Grätzel y en materiales fotocatalíticos. Estas dos aplicaciones hicieron a los nanotubos de TiO_2 los más estudiados en los últimos 30 años. Los primeros nanotubos basados en TiO_2 reportados por Hoyer³² en 1996, fueron obtenidos por medio del método de molde; posteriormente se desarrolló el proceso sol-gel³³ en 1998, el tratamiento hidrotérmico por Kasuga³⁴ en 1998 (imagen TEM de nanotubos de Kasuga, figura 6), el método electroquímico por medio de oxidación anódica por Grimes³⁵ en el 2001.

³¹ M. E. Spahr, P. Stoschitzki-Bitterli, R. Nesper, O. Haas, P. Novák. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 2780.

³² P. Hoyer. *Langmuir*. **1996**, 12, 1411.

³³ T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir*. **1998**, 14, 3160.

³⁴ T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Adv. Matter*. **1999**, 11, 1307.

³⁵ D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey. *J. Mater. Res.* **2001**, 16, 3331.

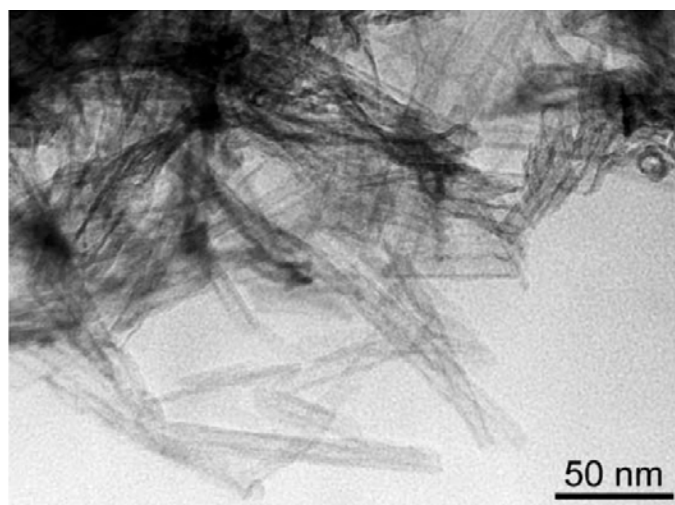


Figura 6. Imagen TEM de los nanotubos sintetizados por Kasuga²⁶.

Cada uno de los métodos de fabricación tiene sus ventajas, dando lugar a nanotubos de titania con diferentes características. En la figura 7 se muestran nanotubos sintetizados por diferentes metodologías.

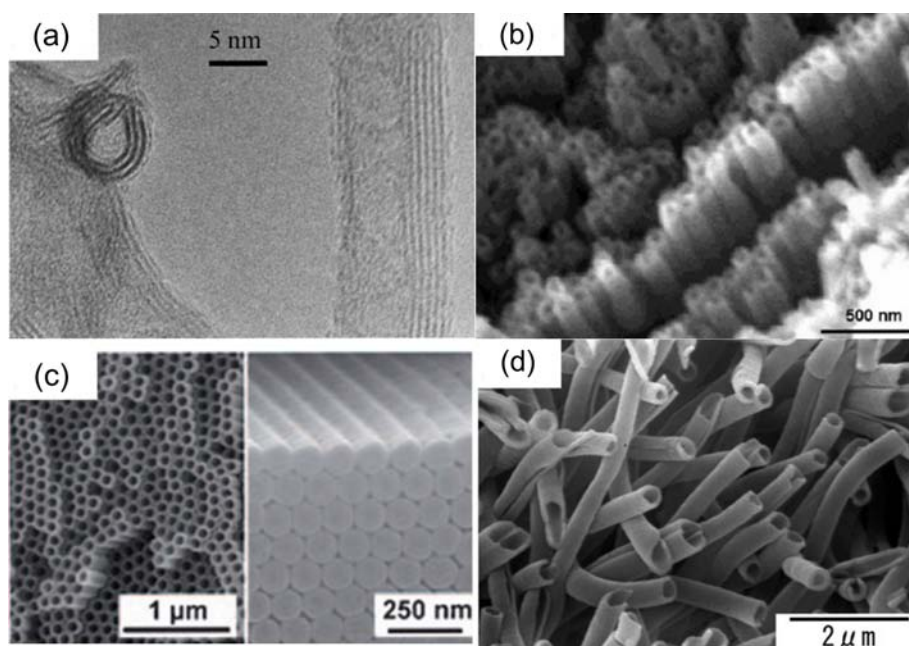


Figura 7. Imágenes TEM de nanotubos de TiO₂ sintetizados por diferentes métodos: (a) hidrotérmico, (b) molde, (c) anodizado, (d) electrospinning²⁷.

Las aplicaciones de los nanotubos de titania usualmente involucran el uso de las propiedades únicas del TiO₂: electrónicas, iónicas y biocompatibilidad. Esto permite que

sean utilizados en una gran variedad de arreglos eléctricos o fotoelectroquímicos como: sensores, celdas solares y fotoreactores. De esta misma forma, los nanotubos de titania pueden tener aplicaciones en el campo de la biomédica: debido a su alta biocompatibilidad sirven como recubrimientos de implantes o como acarreador de fármacos. Así mismo, se pueden obtener muchas ventajas debido a sus propiedades geométricas (gran área superficial, corto camino de difusión o efectos de exclusión por tamaño).

2.2.3. Métodos de síntesis

Aspectos generales

En los últimos 20 años se han desarrollado una gran cantidad de métodos de síntesis para obtener nanotubos de TiO_2 . Éstos se pueden dividir de forma general en: hidrotérmico, de molde y por anodizado.

En el método de molde, generalmente se utiliza una molécula de gran tamaño (como la celulosa), una molécula que se ensambla en forma de varillas (micelas) o nanoestructuras organizadas (como alúmina porosa o membranas)³⁶. Estos moldes se recubren por medio de diferentes métodos de deposición (sol-gel o ALD³⁷) para formar TiO_2 en forma nanotubular. Estas estructuras se pueden utilizar con el TiO_2 , sin embargo, se suele eliminar el molde (se puede disolver selectivamente, evaporar o descomponer) para formar conjuntos de nanotubos “libres”.

La síntesis de nanotubos que no requieren el uso de moldes suelen basarse en métodos hidro- o solvotérmicos, donde típicamente partículas de óxido de titanio se dejan en una disolución de NaOH para causar un rearrreglo. Así mismo, se pueden formar arreglos de nanotubos por medio de la anodización electroquímica de titanio metálico.

³⁶ M. S. Sander, M. J. Cote, W. Gu, B. M. Kile, C. P. Tripp. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 2052.

³⁷ H. Shin, D. K. Jeong, J. Lee, M. M. Sung, J. Kim. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1197.

Deposición a moldes

Los primeros nanotubos de titania se lograron sintetizar por Hoyer²³ y sus colaboradores, quienes utilizaron un método electroquímico de deposición en un molde de alúmina ordenado. El método se basaba en una disolución de TiCl_3 , la cual se hidrolizó y electrodepositó como un oxihidróxido polimerizado:



Actualmente, para obtener nanoestructuras alineadas se utilizan otras técnicas, como la de sol-gel³⁸ o la deposición de capa atómica (ALD²⁷). La primera es una técnica común para la obtención de TiO_2 , la cual se basa en reacciones de hidrólisis de alcóxidos de Ti(IV), TiCl_4 , TiF_4 , seguido de reacciones de condensación (se forma una forma polimérica de Ti-O-Ti, la cual se hidroliza y precipita TiO_2). Un ejemplo de la técnica es el uso de un sol-gel de TiO_2 en los poros de un molde de alúmina, y después de un tratamiento térmico adecuado, el molde de alúmina puede ser disuelto. En ALD la superficie de los moldes se recubre con capas atómicas al exponerlos en ciclos, con el precursor de titania (Usualmente TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$) seguido de la hidrólisis²⁹.

Los moldes más comunes suelen ser alúmina porosa y nanobarras (nanorods) o nanoalambres (nanowires) ordenados de ZnO ²⁴. Otro molde común suele ser una membrana nanoporosa de óxido de aluminio anódico³⁹ (AAO). Ésta consiste en un arreglo de nanoporos rectos y paralelos en una distribución hexagonal, con un diámetro y longitud uniforme. Con este método se puede controlar la escala de los nanotubos de titania formados dependiendo del molde utilizado, sin embargo, el método encuentra dificultades en la parte de la prefabricación y posteliminación del molde, lo cual usualmente resulta en impurezas.

³⁸ Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353.

³⁹ R. B. Wehrspohn, A. P. Li, K. Nielsch, F. Müller, W. Erfurth, U. Gösele. K. R. Hebert, R. S. Lillard, B. R. MacDougal. *Electrochem. Soc.* **2000**, 4, 271.

Otro tipo de moldes utilizados son aquellos formados por micelas, preparadas utilizando surfactantes a su concentración micelar crítica (las moléculas de surfactante forman agregados en líquido, formando micelas esféricas o en forma de barra, las cuales se usan como molde)⁴⁰. En esta técnica la formación de nanotubos se lleva a cabo en agua, utilizando micelas con forma cilíndrica. El precursor de Ti (usualmente disoluciones de TiCl_4 o alcóxidos de Ti) puede reaccionar en la superficie de la micela, y después de la eliminación del surfactante (quemado), se obtiene una estructura nanotubular. Cambiando la relación H_2O :Micelas se puede controlar las dimensiones de los nanotubos, sin embargo, por medio de esta técnica solo se pueden obtener tubos de tamaño pequeño.

Tratamiento hidrotérmico

En 1998, Kasuga y sus colaboradores²⁵ reportaron por primera vez la síntesis hidrotérmica de nanotubos de TiO_2 . En general, el método se basa en el tratamiento básico de un precursor de óxido de titanio (rutilo²⁶, anatasa, Degussa P-25 comercial⁴¹ o TiO_2 amorfo⁴²). El precursor se calienta en una disolución de NaOH (de 4 a 20 mol/L) en una autoclave de 100-180 °C, de 1 a 2 días. La formación de nanotubos se facilita al aumentar la concentración de NaOH y la temperatura. A temperaturas más altas se tiende a obtener nanofibras y listones⁴³. Después del tratamiento básico, el polvo obtenido se lava con agua y con una disolución ácida de HCl, hasta que el pH de la disolución sea menor a 7, posteriormente, el producto es filtrado y secado a diferentes temperaturas. El diámetro interno de los nanotubos sintetizados por este método se encuentra entre 2-20 nm⁴⁴. Así mismo, los tubos presentan una morfología de multicapas; usualmente los tubos tienen los extremos abiertos y mantienen un diámetro

⁴⁰ G. Gundiah, S. Mukhopadhyay, U. G. Tumkurkar, A. Govindaraj, U. Maitra, C. N. R. Rao. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2118.

⁴¹ Z.-Y. Yuan, B.-L. Su. *Colloids Surf.* **2004**, 241, 173.

⁴² D. Wu, X. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen, N. Ming. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 547.

⁴³ E. Morgado, M. A. S. de Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, A. S. Araujo. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 665.

⁴⁴ D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, F. C. Walsh. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3370.

constante a todo lo largo. El tamaño y forma puede verse influenciado tanto por el precursor como por las condiciones de reacción.

Se ha propuesto⁴⁵ que en este método, el NaOH modifica la estructura cristalina del precursor de TiO₂ (Figura 8a), causando un rearrreglo de los octaedros (Figura 8b), los cuales se unen unos a los otros por sus bordes con la formación de puentes hidroxilo entre los iones de Ti, resultando en estructuras en zig-zag (Figura 8c), lo cual conlleva a un crecimiento vertical y posteriormente lateral, formando una placa cristalina bidimensional (Figura 8d). Finalmente, para saturar los enlaces libres y reducir la energía superficial, la placa se enrolla (Figura 8e).

Se ha encontrado que al utilizar presiones más altas durante el proceso, se puede usar Ti metálico como precursor; el titanio es oxidado por la disolución básica previo a la formación de los nanotubos³³.

El método hidrotérmico resulta ser versátil para la síntesis a mayor escala, así como la única forma de obtener nanotubos de TiO₂ con un grosor de pared en el rango de placas atómicas.

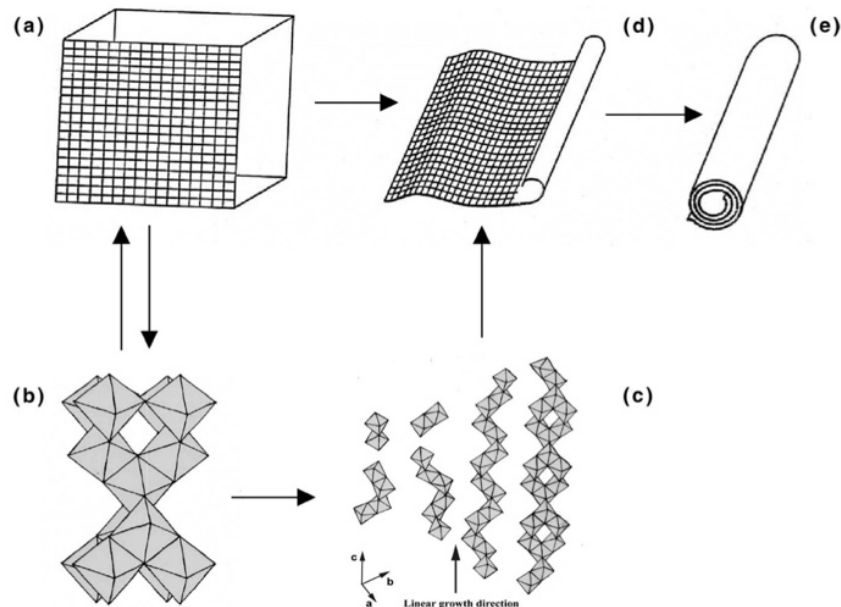


Figura 8. Formación de los nanotubos de titanio por medio del tratamiento hidrotérmico de TiO₂ anatasa en presencia de una base y a alta temperatura.

⁴⁵ W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes. *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 417.

Método electroquímico

Otro método simple y de bajo costo para la formación de nanotubos de titania es la anodización de sustratos de tipo Ti-metal bajo condiciones electroquímicas específicas⁴⁶. Usualmente se utilizan electrolitos diluidos de fluoruro bajo un potencial de anodización. Se pueden obtener arreglos hexagonales altamente ordenados. El control en el pH⁴⁷ y el uso de electrolitos no-acuosos⁴⁸ permite controlar el largo, diámetro, orden y composición de los nanotubos. Los electrolitos basados en fluoruros también permitieron el crecimiento de nanoestructuras de otros metales, como Hf⁴⁹, Zr⁵⁰, Fe⁵¹, Nb⁵², V⁵³, W⁵⁴, Ta⁵⁵, Co⁵⁶ e incluso Si⁵⁷.

Otro rasgo importante de este método es que no solo se puede utilizar Ti puro, sino también se pueden utilizar una gran variedad de aleaciones para la formación de nanotubos, lo cual resultó en una forma única de dopar los nanotubos.

También se pueden utilizar electrolitos con cloruro o perclorato⁵⁸ para el crecimiento de nanotubos de TiO₂, sin embargo, se obtienen manojos de tubos en la superficie del Ti. Este proceso es muy rápido (rapid breakdown anodization) y además de producir grandes cantidades de nanotubos, puede ser utilizado en otros materiales como W e

⁴⁶ P. Roy, S. Berger, P. Schmuki. *Angew. Chem.* **2011**, 50, 2904.

⁴⁷ J. M. Macak, H. Tsuchiya. P. Schmuki. *Angew. Chem.* **2005**, 44, 2100.

⁴⁸ J. M. Macak, H. Tsuchiya. L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki. *Angew. Chem.* **2005**, 44, 7463.

⁴⁹ S. Berger, F. Jakubka, P. Schmuki. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, 12, K45.

⁵⁰ S. Berger, F. Jakubka, P. Schmuki. *Electrochem Commun.* **2008**, 10, 1916.

⁵¹ S. K. Mohapatra, S. E. John, S. Banerjee, M. Misra. *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3048.

⁵² I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 97.

⁵³ Y. Yang, S. P. Albu, D. Kim, P. Schmuki. *Angew. Chem.* **2011**, 50, 9071.

⁵⁴ R. Hanh, J. M. Macak, P. Schmuki. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 947.

⁵⁵ I. Sieber, B. Kannan, P. Schmuki. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8, J10.

⁵⁶ C.-Y. Lee, K. Lee, P. Schmuki. *Angew. Chem.* **2013**, 52, 2077.

⁵⁷ M. A. Amin, S. Frey, F. Ozanam. J.-N Chazalviel. *Electrochim. Acta.* **2008**, 53, 4485.

⁵⁸ K. Nakayama, T. Kubo, A. Tsubokura, Y. Nishikitani, H. Masuda. 208th ECS Meeting **2005**, abstract no. 819.

incluso aleaciones como Ti-Nb, Ti-Zr y Ti-Ta⁵⁹. Una desventaja es la falta de control en la geometría (longitud uniforme y control del diámetro)

Electrospinning

En este proceso se utiliza un fuerte campo eléctrico para jalar una delgada línea de polímero (en disolución o fundido), la cual se deposita en forma de una nanofibra⁶⁰. Los nanotubos de TiO₂ se pueden obtener al usar precursores de titanato para recubrir la fibra, y después de polimerizar el precursor a TiO₂ se aplica un tratamiento térmico para eliminar la fibra orgánica⁶¹.

Por medio de este método se pueden obtener nanotubos continuos y con una estructura uniforme, de varios centímetros de longitud y bien separados. De esta misma forma, se pueden obtener nanofibras y nanotubos con características superficiales específicas. Se obtienen nanotubos en aglomerados, con un diámetro de nm- μ m, y debido a que es un proceso continuo se obtienen grandes longitudes⁶².

⁵⁹ H. Jha, R. Hanh, P. Schmuki. *Electrochim. Acta.* **2010**, 55, 8883.

⁶⁰ D. H. Reneker, I. Chun. *Nanotechnology.* **1997**, 7, 216.

⁶¹ M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schrapper, J. H. Wendorff, A. Greiner. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 637.

⁶² M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schrapper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 70.

Comparación de métodos

En la tabla 1 se muestra una comparación entre los diferentes métodos de síntesis de los nanotubos de titanía.

Tabla 1. Comparación de métodos de síntesis de nanotubos de TiO₂

Método	Ventajas	Desventajas	Características de los nanotubos
Molde	<ul style="list-style-type: none"> • La escala del nanotubo puede ser controlada de acuerdo al molde utilizado 	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso de fabricación complicado 	<ul style="list-style-type: none"> • Arreglos ordenados o aglomerados sueltos (polvo) • Diámetro de 10-500 nm • Longitud en el rango de nm a μm
Hidrotérmico	<ul style="list-style-type: none"> • Método sencillo • Factible para diversas aplicaciones • Fácil de modificar condiciones 	<ul style="list-style-type: none"> • Largo tiempo de reacción • Altas concentraciones de NaOH • Dificultad de obtener tamaño uniforme 	<ul style="list-style-type: none"> • Alineación aleatoria (polvo) • Forman conjuntos • Diámetro de 2-20 nm • Longitud hasta de varios μm • Extremos abiertos
Anodizado	<ul style="list-style-type: none"> • Método más deseable para aplicaciones prácticas. • Se obtienen arreglos ordenados • Factible para diversas aplicaciones 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitada producción • Método costoso • Nanotubos se forman directamente unidos al metal 	<ul style="list-style-type: none"> • Arreglos orientados (película) • Estructura amorfa, pueden ser calcinados a rutilo o anatasa • Diámetro de 10-500 nm • Longitud de 100 nm -100 μm

2.2.4. Propiedades de los nanotubos de titanía

Estructura cristalina

Para los nanotubos sintetizados por medio del tratamiento hidrotérmico se han propuesto diferentes composiciones y estructuras cristalinas⁶³. Estos son: TiO₂ anatasa, Na_xH_{2-x}Ti₂O₄(OH)₂, trititanatos H₂Ti₃O₇, H₂Ti₃O₇*nH₂O, Na_xH_{2-x}Ti₃O₇, tetratitanato H₂Ti₄O₉*H₂O, titanato lepidocrocita H_xTi_{2-x/4-x/4}O₄, y bititanato H₂Ti₂O₅*H₂O.

⁶³ E. Morgado, M. A. S. Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo, A. S. Araujo. *Solid State Sci.* **2006**, 8, 888.

En general se puede decir que los nanotubos hidrotérmicos formados por un tratamiento básico están compuestos por octaedros de TiO_6 arreglados en capas⁶⁴. Posterior al tratamiento alcalino la estructura de los tubos se asemeja a la del trititanato de sodio.

Resultados de la difracción de área seleccionada⁶⁵ (SAED) indican patrones similares a la anatasa; se puede observar el espacio interplanar correspondiente a (101), (200) y (100). Por medio del análisis estructural utilizando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, Chen⁶⁶ y colaboradores, reportaron que los nanotubos estaban compuestos por $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y propusieron un modelo estructural (Figura 9).

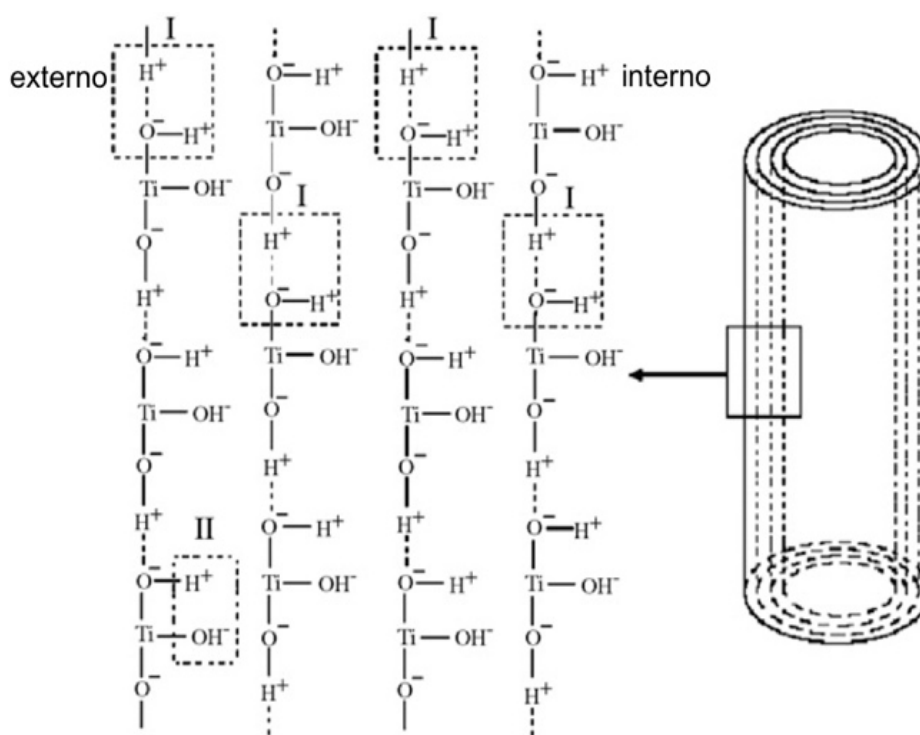


Figura 9. Composición de los nanotubos de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Se encontró que después de calcinar los nanotubos obtenidos por medio del método hidrotérmico, aumentaba la intensidad de las señales correspondientes al TiO_2 en estructura anatasa; aumentando la cristalinidad al aumentar la temperatura.

⁶⁴ D. V. Bavykin, F. C. Walsh. *Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and Applications*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, **2010**.

⁶⁵ T. Sekino. *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, 41, 261.

⁶⁶ Q. Chen, W. Z. Zhou, G. H. Du, L. M. Peng. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1208.

Métodos termogravimétricos, aunados a espectrometría de masas permitieron comprobar que la pérdida de peso debido a calentar los nanotubos (>350 °C) se debía a la pérdida de H₂O. Así mismo, el área superficial específica disminuía al incrementar la temperatura⁶⁷. Estos resultados indicaron la presencia de grupos hidroxilo (-OH) y/ agua estructural (H₂O), que se eliminaron con el correspondiente tratamiento térmico (calcinación), y los nanotubos adquirieron la estructura correspondiente al TiO₂ anatasa.

Propiedades ópticas y electrónicas

Las propiedades iónicas y electrónicas dependen fuertemente de la forma cristalográfica⁶⁸ (amorfo, anatasa, rutilo y brukita). La anatasa presenta la mayor movilidad electrónica⁶⁹, y en general es la estructura cristalina más buscada para aplicaciones donde se requiere la conducción de electrones, como pueden ser celdas solares o electrodos fotocatalíticos. Los cristales de rutilo son más sencillos de obtener y producen superficies definidas, por lo cual se encuentran mejor caracterizados en un nivel atómico.

Los band gaps ópticos de la anatasa y rutilo son 3.2 y 3.0 eV, respectivamente. Para nanotubos de TiO₂, ya sea amorfo o anatasa, también presentan un band gap de 3.2 eV⁷⁰. Así mismo, los nanotubos pueden llegar a presentar efectos cuánticos que facilitan el transporte de electrones y son de interés para aplicaciones optoelectrónicas.

Las propiedades electrónicas del TiO₂ en forma nanotubular determinan la eficiencia con la cual los electrones pueden ser conducidos, en general, la conductividad del TiO₂ varía con la temperatura, el calcinar los nanotubos incrementa aún más la conductividad.

⁶⁷ T. Sekino. *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. **2010**, 17.

⁶⁸ U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, 48, 53.

⁶⁹ H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. J. Levy. *Appl. Phys.* **1994**, 75, 2042.

⁷⁰ R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 243114.

2.2.5. Aplicaciones de los nanotubos de titania

Fotocatálisis

El trabajo de Zhang⁷¹ y sus colaboradores permitió observar los efectos de la temperatura de calcinado en las propiedades fotocatalíticas de los nanotubos de titania. Se encontró que los nanotubos calcinados a 300 °C presentan la mejor actividad fotocatalítica dentro de los nanotubos tratados térmicamente. Sin embargo, en algunos casos (Štengl⁷²) la actividad de los nanotubos es ligeramente menor a la actividad del TiO₂ (Degussa TiO₂ P25), como en la degradación del 4-cloro-fenol.

En otros casos, la actividad de los nanotubos de titania es mayor que la del TiO₂. Así, Yu *et al.*⁷³ encontraron que los NTs son más eficientes en la oxidación de la acetona al aplicar un tratamiento térmico (300-700 °C), esto debido al mayor volumen de poro y área superficial. También se encontró que la actividad fotocatalítica disminuye a temperaturas mayores a 700 °C, debido a la ausencia de anatasa y decremento en el volumen de poro y área superficial.

En un estudio separado⁷⁴ se encontró que los nanotubos de titania calcinados a 400 °C presentaban una mayor concentración de grupos OH que TiO₂/SiO₂, lo cual ayuda a fundamentar la aplicación de los nanotubos para fotocatálisis. Así mismo, se reportó que la capacidad extendida de los nanotubos para absorber luz UV y gran área superficial eran factores predominantes para la excelente actividad fotocatalítica en la degradación de pentaclorofenol.

⁷¹ M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang. *J. Mol. Catal.* **2004**, 217, 203.

⁷² V. Štengl, S. Bakardjieva, J. Šubrt, E. Večerníková, L. Szatmary, M. Klementová, V. Balek. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, 63, 20.

⁷³ J. Yu, H. Yu, B. Cheng, X. Zhao, Q. Zhang. *J. Protochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 182, 121.

⁷⁴ Z. Gao, S. Yang, C. Sun, J. Hong. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, 58, 24.

Así mismo, nanofibras de TiO₂ anatasa, obtenidas de un post-tratamiento hidrotérmico de los nanotubos de titania, presentan una mayor actividad⁶⁵ en la degradación de acetona que el P25 TiO₂ comercial. Esto se debe a la mayor área superficial, menor tamaño de cristal y mayor volumen de poro. Se ha encontrado también, la efectividad de los nanotubos de titania (NT) modificados con H₂O₂ en la degradación de trimetilamina⁷⁵, donde los NT modificados con H₂O₂ presentan mayor actividad que NT sin modificar. Esto es atribuido a la compensación de las deficiencias de oxígeno debidas a la modificación del H₂O₂.

Soporte/acarreador

Hodos y sus colaboradores⁷⁶ fueron los primeros en reportar la activación de nanotubos de titania con partículas de CdS. Posteriormente Hsu⁷⁷ y Kukovecz⁷⁸ reportaron un proceso de síntesis relacionado para CdS/NT.

Idakiev *et al.*⁷⁹ investigaron la fabricación de Au soportado en nanotubos y la posibilidad de llevar a cabo la reacción de desplazamiento de gas-agua (WGS). Se encontró que la reacción utilizando Au/NT mejoró hasta 4 veces más que con Au/Al₂O₃. La mejora en la actividad puede atribuirse a la interacción entre las partículas de Au y los nanotubos, la baja acidez contribuida por los nanotubos y la estructura específica de los mismos.

En otro estudio Chien *et al.*⁸⁰ estudió el efecto de nanopartículas de Pt/Au soportadas en nanotubos de titania para la hidrogenación de CO₂ y la oxidación de CO. Se probaron nanotubos impregnados con Cu para la conversión de NO⁸¹. En el estudio se atribuye el

⁷⁵ M. A. Khan, H. T. Jung, O. B. Yang. *J. Phys. Chem.* **2006**, 110, 6626.

⁷⁶ M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 399, 512.

⁷⁷ M. C. Hsu, I. C. Leu, Y. M. Sun, M. H. Hon. *J. Cryst. Growth.* **2005**, 285, 642.

⁷⁸ Á. Kukovecz, M. Hodos, Z. Kónya, I. Kiricsi. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 411, 445.

⁷⁹ V. Idakiev, Z. Y. Yuan, T. Tabakova, B. L. Su. *Appl. Catal. A: Chem.* **2005**, 281, 149.

⁸⁰ S. H. Chien, Y. C. Liou, M. C. Kuo. *Synth. Met.* **2005**, 152, 333.

⁸¹ C. C. Tsai, H. Teng. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4352.

alto rendimiento catalítico a la alta dispersión de las nanopartículas en la superficie de los nanotubos.

Intercambio de iones y adsorción

Sun y Li⁸² fueron los primeros en investigar la capacidad de los nanotubos de titania para intercambiar iones. Realizaron la intercalación de metales de transición en la red cristalina de los nanotubos. Así mismo, estudiaron los espectros UV-Vis de nanotubos con sustituciones de Co^{2+} , Cu^{2+} y Ni^{2+} , observando un fuerte incremento en la absorción en el rango visible, debido a la transición d-d de los metales de transición utilizados. Se cree que estas observaciones podrían tener un impacto positivo en el campo de la fotoquímica.

Fotoquímica y electroquímica

Tokudome y Miyauchi⁸³ lograron dopar nanotubos de titania. El resultado fue una banda prohibida de 3.17 eV para los nanotubos dopados, mientras que la anatasa y nanotubos sin dopar presentan bandas prohibidas de 3.22 y 3.42 eV, respectivamente. Con esto lograron la degradación de isopropanol gaseoso utilizando nanotubos dopados bajo una iluminación de 410-500 nm.

En otro estudio separado⁸⁴ se encontró que nanobarras (nanorods) formadas de óxido de vanadio/titanio, por medio de voltamperometría cíclica, presentaban mejor capacitancia electroquímica y corriente voltamétrica que V_2O_5 puro. El grupo de Zhang⁸⁵ fue el primero en estudiar las propiedades electroquímicas de los nanotubos de TiO_2 anatasa describiendo su posible uso en baterías intercaladas de litio.

⁸² X. Sun, Y. Li. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2229.

⁸³ H. Tokudome, M. Miyauchi. *Chem. Lett.* **2004**, 9, 1108.

⁸⁴ L. Yu, X. Zhang. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 87, 168.

⁸⁵ J. Li, Z. Tang, Z. Zhang. *Electrochem. Commun.* **2005**, 7, 62.

Otras aplicaciones

Los nanotubos de titania tienen una extensa variedad de aplicaciones. Los nanotubos sulfatados se han utilizado en reacciones de esterificación⁸⁶, donde se ha encontrado que el rendimiento es cinco veces mayor al utilizar nanotubos de titania que TiO₂ anatasa. Otra área de estudio es el uso de Ca-NT para la reparación de huesos⁸⁷. Cuando se llenaron áreas de hueso defectuosas, se encontraron nuevas formaciones de tejido óseo alrededor de los nanotubos con calcio después de 7 días. Esto indica que el Ca-NT induce una excelente regeneración del hueso al ser implantado.

En un estudio separado⁸⁸ se encontró que Ag/AgCl-NT servía de material fotocromico en pantallas, monitores y memorias ópticas, permitiendo la permanencia de colores por varios días utilizando luz fluorescente, debido a la distribución homogénea de tamaño y características fotocromicas.

Con base en lo mencionado anteriormente sobre la importancia y las diversas aplicaciones de los nanotubos de titania, los cuales presentan una buena estabilidad térmica, alta área superficial y la capacidad para soportar metales, así como del uso del paladio en una gran cantidad de reacciones y en particular la reacción de acoplamiento de Heck, con la cual se logra la síntesis de compuestos de gran aplicación en química y biología, es que en el presente trabajo de investigación nos propusimos unir el paladio a los nanotubos de titania para determinar si este nuevo catalizador puede ser empleado en la reacción de acoplamiento tipo Heck para lo cual planteamos los siguientes objetivos.

⁸⁶ C. H. Lin, S. H. Chien, J. H. Chao, C. Y. Sheu, Y. C. Cheng, Y. J. Huang, C. H. Tsai. *Cataly. Lett.* **2002**, 80, 153.

⁸⁷ T. Kasuga. *Thin Solid Films.* **2006**, 496, 141.

⁸⁸ L. Miao, Y. Ina, S. Tanemura, T. Jiang, M. Tanemura, K. Kaneko, S. Toh, Y. Mori. *Surf. Sci.* **2007**, 13, 2792.

3. OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar catalizadores de Pd soportados en nanotubos de dióxido de titanio con diferentes cargas metálicas y determinar su comportamiento catalítico en reacciones tipo Heck.

Objetivos particulares

- Sintetizar nanotubos de titania por el método hidrotérmico, utilizando TiO_2 anatasa como precursor, para ser utilizados como soporte catalítico.
- Preparar catalizadores de Pd^{2+} de diferentes cargas metálicas soportadas en los nanotubos sintetizados (NT).
- Caracterizar el soporte y los catalizadores preparados con diferentes técnicas: microscopía electrónica de transmisión y de barrido (TEM, SEM-EDX), difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de nitrógeno (FN_2) y espectroscopía de infrarrojo (IR).
- Evaluar el desempeño catalítico del Pd(x)/NT en una reacción tipo Heck.
- Caracterizar los productos de la reacción tipo Heck por medio de resonancia magnética nuclear (^1H , ^{13}C), espectrometría de masas (Ms), espectroscopía UV-Vis e infrarrojo (UV-Vis, IR).
- Determinar el efecto de la carga de Pd en los catalizadores en el rendimiento de los productos de la reacción.
- Comparar el desempeño del catalizador homogéneo con base en Pd(OAc)_2 y Pd(x)/NT .
- Evaluar la posibilidad de re-uso del catalizador en varios ciclos de reacción.
- Caracterizar los catalizadores después de la reacción por la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Evaluar la posibilidad de disminuir el tiempo de reacción y la cantidad de Pd utilizado.
- Observar el efecto de calcinación de los nanotubos antes de la incorporación de Pd^{2+} .

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disolventes

Reactivos

TiO₂ anatasa, nanopolvo <25 nm tamaño de partícula 99.7% (Aldrich)

HCl 36.5-38.0 % (J. T. Baker)

NaOH >97% (Meyer)

Acetato de Paladio 98% (Aldrich)

4-Bromo Benzaldehído 99% (Aldrich)

Tri(o-tolil)fosfina 97% (Aldrich)

TrietilAmina >99.5% (Aldrich)

N,N-dimetilformamida 99.8% (Aldrich)

Estireno >99% (Aldrich)

K₂CO₃>99% (Aldrich)

Silica gel para cromatografía en columna MERCK SILICA GEL 60 Å (MALLA 70-230)

Disolventes

Acetato de Etilo

Acetona

Diclorometano

Hexano

El acetato de etilo, acetona, diclorometano y hexano, fueron purificados por medio de destilación simple empleando como agente desecante hidróxido de potasio (acetato de etilo), cloruro de calcio (acetona y diclorometano) u óxido de calcio (metanol y etanol).⁸⁹

⁸⁹ D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Edition, Pergamon Press, PLC., 1998, 568.

4.2. Material y equipos

Equipos

Resonancia Magnética Nuclear

BRUCKER ADVANCE	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C .
VARIAN UNITY	300 MHz ^1H y 75 MHz ^{13}C .
Referencia	^1H Tetrametilsilano (Me_4Si , 0.00 ppm).
Disolventes	Cloroformo deuterado

Espectroscopía de UV-Vis

Espectrofotómetro SHIMADZU UV 160 U.

Espectroscopía de FT-IR

Espectrofotómetro FT-IR MAGNA 700.

Espectrómetro FT-IR VARIAN 640 con accesorio PIKE.

Espectrometría de Masas

Espectrómetro de masas JEOL JMS AX505 HA.

Fisorción de Nitrógeno

Analizador de adsorción de gases MICROMERITICS ASAP 2020.

Difracción de Rayos-X de Polvos

Difractómetro SIEMENS D5000 (usando radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

Microscopía Electrónica de Transmisión

Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 (poder de resolución de punto a punto de 1.9 \AA)

Microscopía Electrónica de Barrido

Microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 LV equipado con OXFORD ISIS.

4.3. Metodología

Preparación del catalizador

Los nanotubos de trititanato de sodio se sintetizaron siguiendo el tratamiento hidrotérmico con NaOH reportado por Kasuga *et al.*³⁴. Se utilizó dióxido de titanio comercial (anatasa, Aldrich) con baja área superficial ($54 \text{ m}^2/\text{g}$) como precursor. En cada síntesis se mezclaron 10 g de TiO_2 con 150 mL de una disolución 10 M de NaOH, seguido del tratamiento hidrotérmico a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ en una autoclave por 20 h con agitación constante. Se obtuvo un polvo blanco que se filtró al vacío y se lavó con agua desionizada para eliminar el exceso de NaOH, se secó a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h.

Para soportar el Pd en los nanotubos se utilizó el método de impregnación, utilizando una disolución de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ en CH_2Cl_2 , utilizando diferentes concentraciones de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$. El material resultante se dejó secar en una mufla a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Se prepararon catalizadores con las siguientes cargas de acetato de paladio: 2.5%, 5%, 7.5 % y 10% en peso. En la figura 10 se presenta la fotografía de los catalizadores antes de ser empleados junto con el soporte.

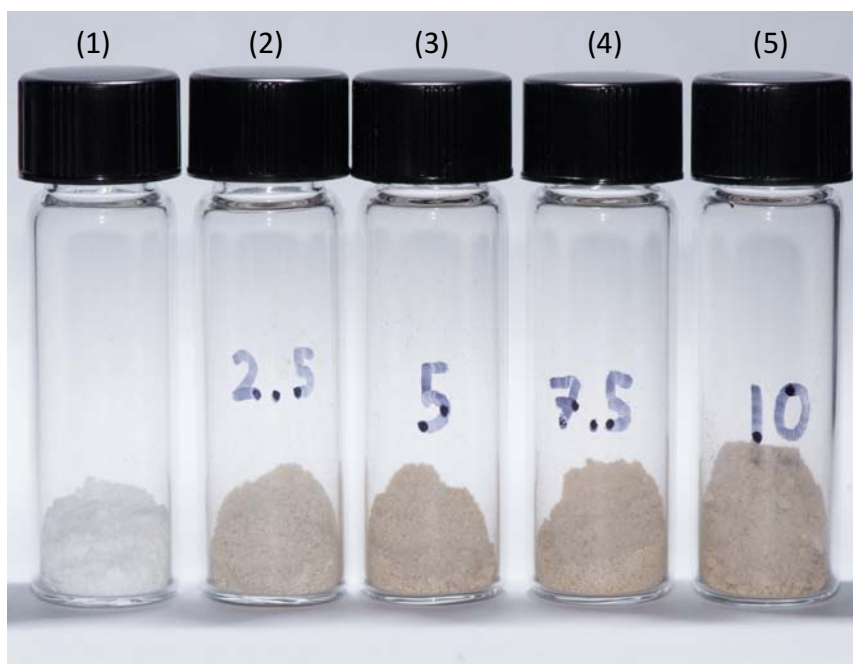


Figura 10. Soporte NT (1) y catalizadores sintetizados (2, 3, 4 y 5).

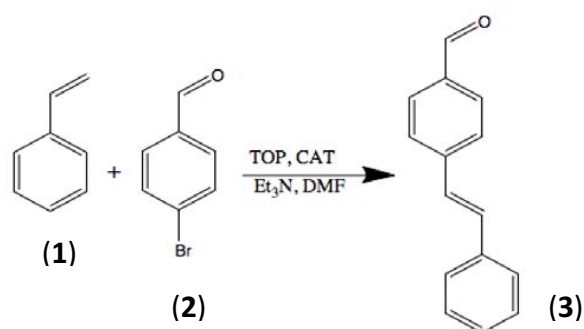
Caracterización del catalizador

Los nanotubos obtenidos (NT) se caracterizaron por medio de fisisorción de N₂, difracción de rayos-X de polvos (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX). Los isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno se midieron con el equipo Micromeritics ASAP 2020 automatic analyzer a la temperatura de N₂ líquido. Previo a las mediciones, las muestras se degasificaron ($P < 10^{-1}$ Pa) a 250 °C por 6 h. Las áreas superficiales específicas (SBET) se calcularon por el método de BET, el volumen total de poros (V_p) se determinó por la adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0.98, el diámetro de poro (D_p) y distribución del tamaño de poro se obtuvieron de los isoterms de adsorción utilizando el método BJH. Los patrones de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas se obtuvieron a temperatura ambiente con radiación CuK_α ($\lambda = 1.5406$ Å) en un equipo Bruker D8 Advance diffractometer. La intensidad de difracción se midió en 2θ en el rango entre 4° y 110°. La composición química de los materiales sintetizados se determinó por SEM-EDX utilizando un microscopio JEOL 5900 LV con equipo OXFORD ISIS. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se obtuvieron con un microscopio JEOL 2010 operando a 200 kV (poder de resolución de 1.9 Å). Los sólidos se dispersaron ultrasónicamente en heptano y la suspensión se colectó en rejillas recubiertas de carbono. Las imágenes de TEM se tomaron de diferentes partes de la misma muestra dispersada en la rejilla. Los resultados de IR del soporte y los catalizadores se obtuvieron utilizando un espectrómetro FT-IR VARIAN 640 con un accesorio PIKE para muestras sólidas.

Reacción de Heck

Síntesis del (*E*)-4-estirilbenzaldehído (3)

En un matraz se colocaron; 4-bromo-benzaldehído (0.013 mol), estireno (0.013 mol), DMF (13 mL), N(Et)₃ (5 mL), 0.5 g de TOP y el catalizador (0.250 g), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a 150 °C en atmósfera de N₂ por 24 h. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Después de que la reacción se completara, se filtró a vacío, el catalizador se secó al aire. El producto se purificó por cromatografía en columna con sílica-gel utilizando hexano/acetato de etilo (8:2) como eluyente.



Esquema 9. Síntesis del compuesto 3, (*E*)-4-estirilbenzaldehído.

Para la reacción sin catalizador heterogéneo se utilizaron 0.15g (0.65 mol) de acetato de paladio. Para la reacción con Pd soportado en nanotubos de titanía se utilizaron 0.25 g de catalizador.

Compuesto 3, (*E*)-4-estirilbenzaldehído

Polvo amarillo pálido, rendimiento 77% (2.227 g, 0.012 mol) **UV-Vis** CH₂Cl₂ (nm): 231, 328. **IR** (KBr, cm⁻¹): 3431, 3024, 1624, 1445, 1119, 966, 828, 691. **¹H-NMR** (CDCl₃), δ (ppm): 7.11 (d, 1H, CH=, *J*=16.2 Hz), 7.24 (d, 1H, CH=, *J*=16.4 Hz), 7.31-7.56 (m, 5H, Ar), 7.86 (d, 2H, Ar, *J*=1.8 Hz), 7.88 (d, 2H, Ar, *J*=2.0 Hz), 9.99 (s, 1H, -HC=O).

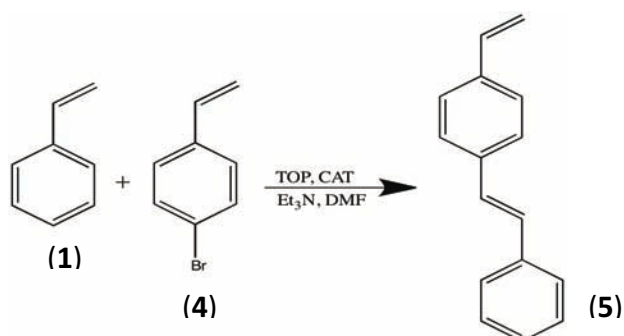
¹³C NMR (CDCl₃), δ (ppm): 126.9 (Ar), 127.4 (CH=), 128.5 (CH=), 128.9 (Ar), 130.3 (Ar), 132.3 (Ar), 135.4 (Ar), 136.6 (Ar), 143.5 (Ar_{ipso}), 191.7 (C=O).

IE-MS (m/z): 208. **Análisis Elemental** teórico [%] C₁₅H₁₂O: C 86.51 %, H 5.81 %.

Encontrado: C 86.50 %, H 5.81 %.

Síntesis del (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno (5)

Para la reacción de Heck se utilizó estireno (0.013 mol), 4-bromo-estireno (0.013 mol), DMF (13 mL), N(Et)₃ (5 mL), 0.5 g de TOP y el catalizador (0.250 g), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a 150 °C en atmósfera de N₂ por 24 h. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. Después de que la reacción se completara, se filtró a vacío. La purificación se realizó por medio de cromatografía en columna con sílica utilizando hexano/acetato de etilo (8:2) como eluyente. El catalizador se filtró de la mezcla de reacción y se secó al aire.



Esquema 10. Síntesis del compuesto 5, (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno.

Compuesto 5, (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno

Polvo Amarillo, rendimiento 80 % (1.112 g, 0.005 mol) **UV-Vis** CHCl₃ (nm): 242, 328.

IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3023, 2924, 1914, 1815, 1624, 1448, 1405, 1073, 993, 965, 904, 521. **¹H-NMR** δ (ppm) (CDCl₃): 5.25 (d, *J*=11.0 Hz, 1H, CH₂=), 5.80 (d, *J*=17.6 Hz, 1H, CH₂=) 6.71 (q, 1H, CH=), 7.10 (s, 2H, CH=), 7.26-7.42 (m, 5H, Ar), 7.46-7.54 (m, 4H, Ar). **¹³C RMN** δ (ppm) (CDCl₃): 113.71 (CH₂=), 126.4, 126., 126.6, 127.6 (Ar), 128.2 (CH=), 128.6 (Ar), 136.4 (Ar), 136.8 (Ar), 137.3 (Ar ipso).

IE-Ms (m/z): 206 m/z. **Análisis Elemental** teórico para C₁₆H₁₄: C 93.16, H 6.84 %. Encontrado C 93.18, H 6.82%.

5. Discusión de resultados

5.1. Caracterización del soporte y del catalizador

En este trabajo se sintetizaron nanotubos de titanía (NT) mediante un tratamiento hidrotérmico de TiO_2 con una disolución concentrada de NaOH. El material obtenido se caracterizó por microscopía electrónica de transmisión y de barrido (TEM, SEM-EDX), difracción de rayos-X (DRX) y fisisorción de nitrógeno (FN_2).

La nomenclatura empleada para los catalizadores sintetizados es Pd(%)/NT, donde % corresponde al porcentaje de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ utilizado en la deposición, la diagonal indica que el metal se encuentra soportado, seguido del soporte utilizado. NT en este caso es el término que más se utiliza en la bibliografía para mencionar a los nanotubos de titanía.

Microscopía electrónica de barrido

Los resultados de composición química se obtuvieron mediante la técnica de microscopía de barrido SEM-EDX utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 5900 LV equipado con un aditamento de análisis químico OXFORD ISIS. En la tabla 2 se puede comparar la cantidad real de Pd que quedó depositado en el soporte con respecto a la cantidad teórica que se usó para la impregnación.

Tabla 2. Nomenclatura de los catalizadores y comparación de los porcentajes de paladio esperados y medidos por medio de SEM-EDX.

Muestra	Pd(OAc)₂ usado (% en peso)	Pd teórico (% en peso)	Pd real (% en peso)
Pd(2.5)/NT	2.5	1.19	1.17
Pd(5)/NT	5	2.37	2.38
Pd(7.5)/NT	7.5	3.55	3.51
Pd(10)/NT	10	4.74	4.17

En la figura 11 se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido del TiO_2 anatasa precursor (A) y del soporte preparado por el tratamiento hidrotérmico (B). Se puede observar la diferencia morfológica entre ambos; las partículas esféricas de titania (A) fueron completamente transformadas en un material con la morfología de fibras (B)

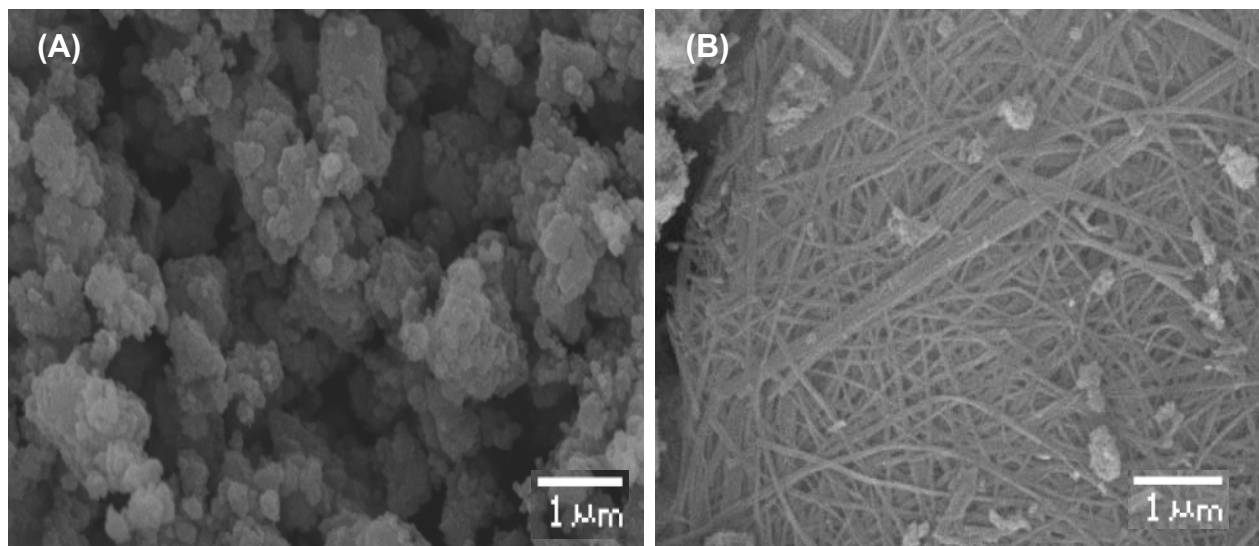


Figura 11. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido. (A) TiO_2 anatasa, (B) Nanotubos de titania.

Por medio del aditamento de análisis químico se obtuvieron imágenes de mapeo de las muestras $\text{Pd}(x)/\text{NT}$, en las figuras 12, 13, 14 y 15 se puede ver en color rojo el paladio. Se puede observar que el método de deposición permitió que el paladio quedara bien disperso y de forma homogénea en todas las muestras, sin la formación de aglomerados.

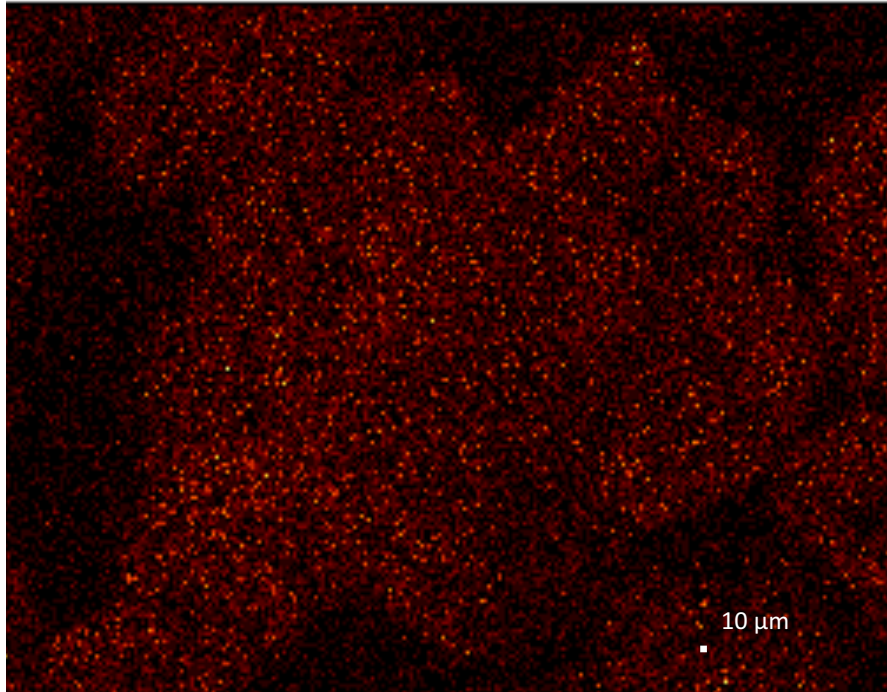


Figura 12. Mapeo de Pd en la muestra Pd(2.5)/NT.

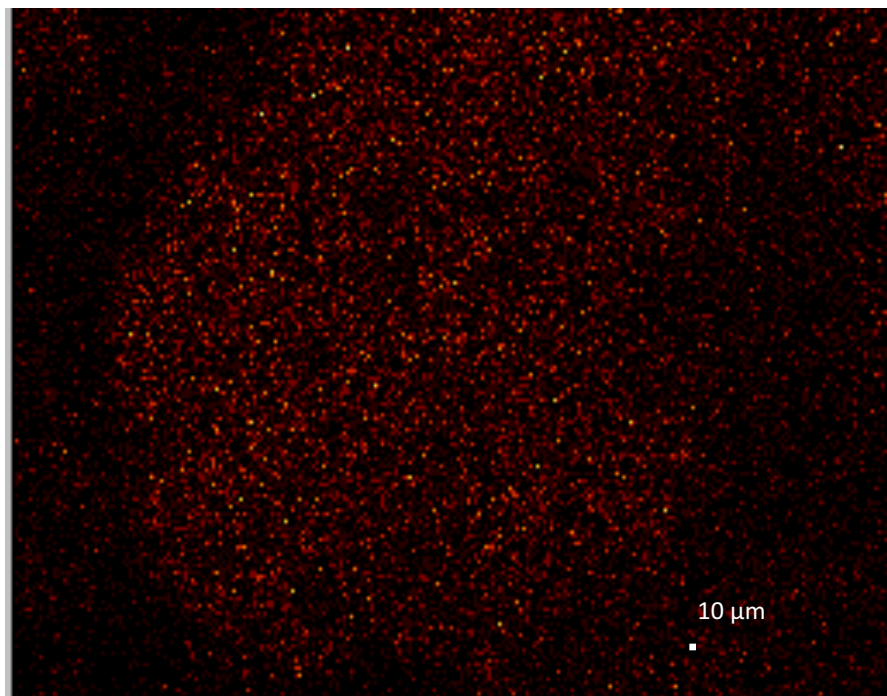


Figura 13. Mapeo de Pd en la muestra Pd(5)/NT.

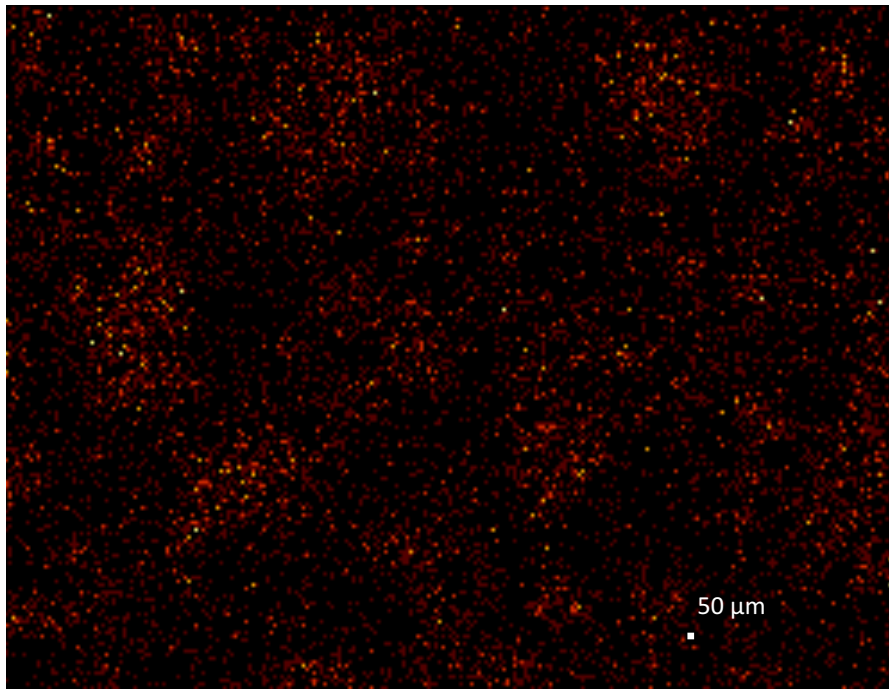


Figura 14. Mapeo de Pd en la muestra Pd(7.5)/NT.

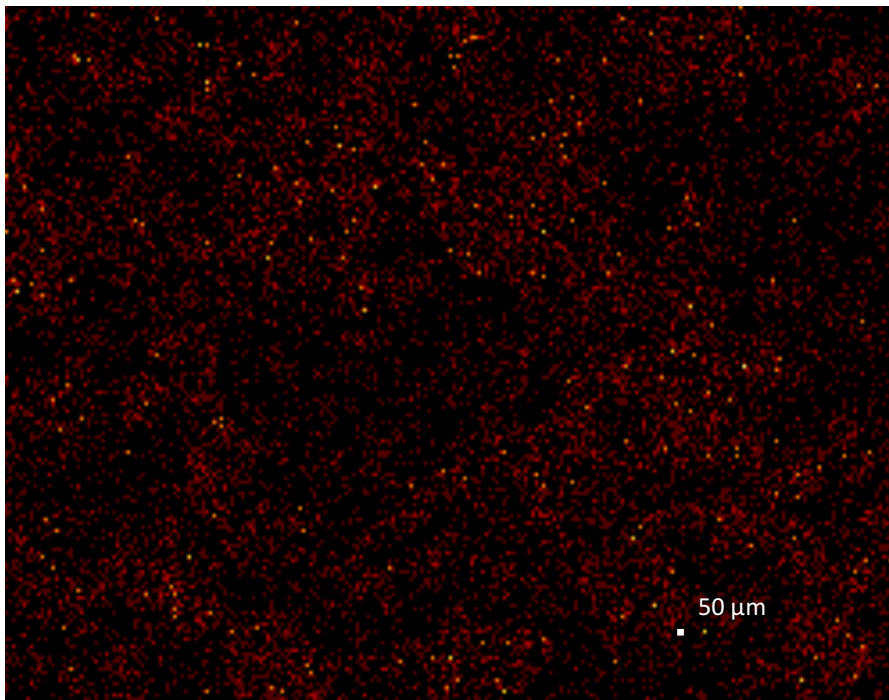


Figura 15. Mapeo de Pd en la muestra Pd(10)/NT.

Microscopía electrónica de transmisión

Las nanoestructuras tubulares obtenidas, se observaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010. Éstas se presentan en las figuras 16, 17, 18 y 19, en donde se pueden observar nanoestructuras tubulares en conjuntos desordenados. Las imágenes permiten apreciar que los tubos sintetizados presentan extremos abiertos, Se midió el diámetro interno del nanotubo resultando ser de 6-8 nm, y el diámetro externo de 12-20 nm, los nanotubos tienen una longitud de 100-200 nm. De igual manera en las figuras 18 y 19 se distinguen puntos de color negro que corresponden al Pd depositado, los cuales tienen un tamaño de 2-3 nm.

En la figura 16 se presentan las micrografías TEM de los nanotubos sintetizados previo a los lavados con ácido (A) y posterior al mismo (B).

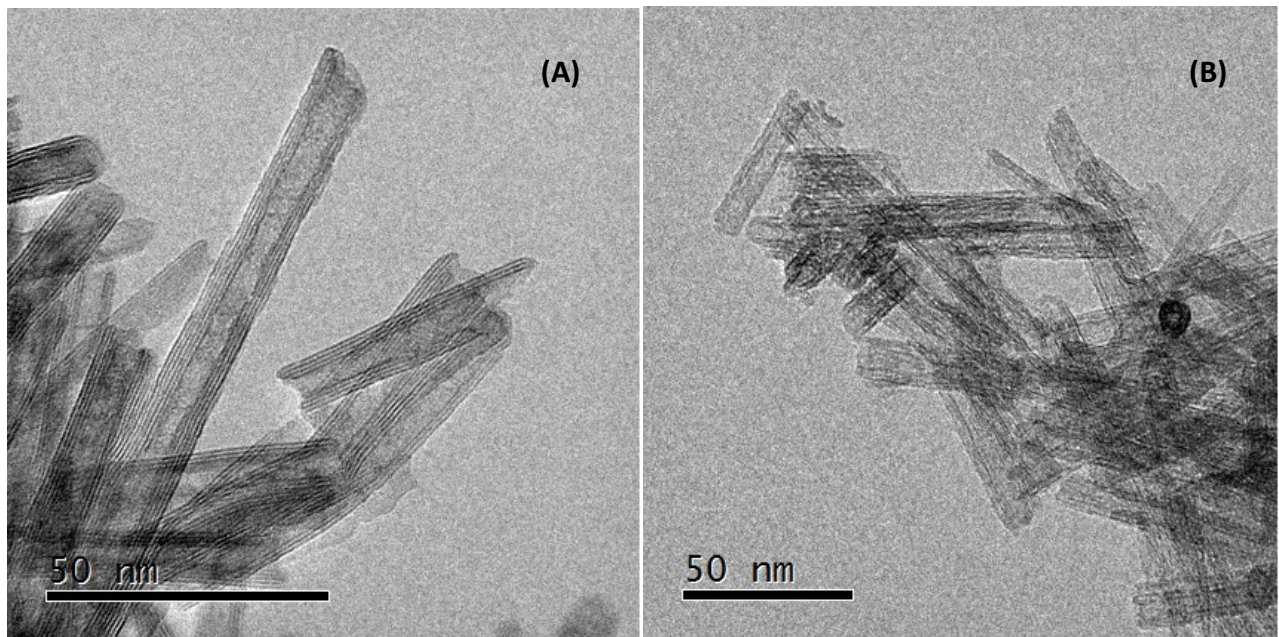


Figura 16. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de nanotubos de trititanato sódico (A) y nanotubos de trititanato protónico, NT (B).

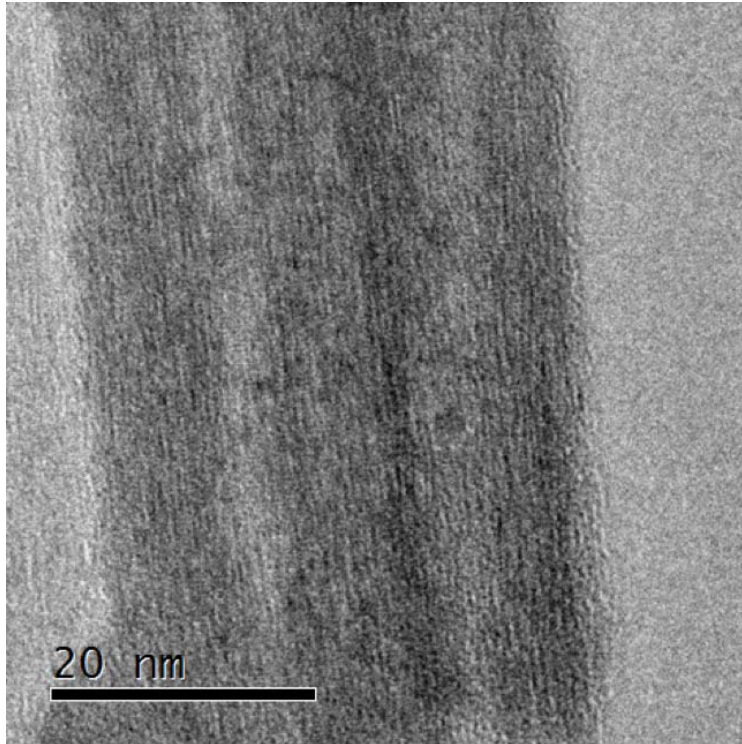


Figura 17. Micrografía de la muestra Pd(5)/NT.

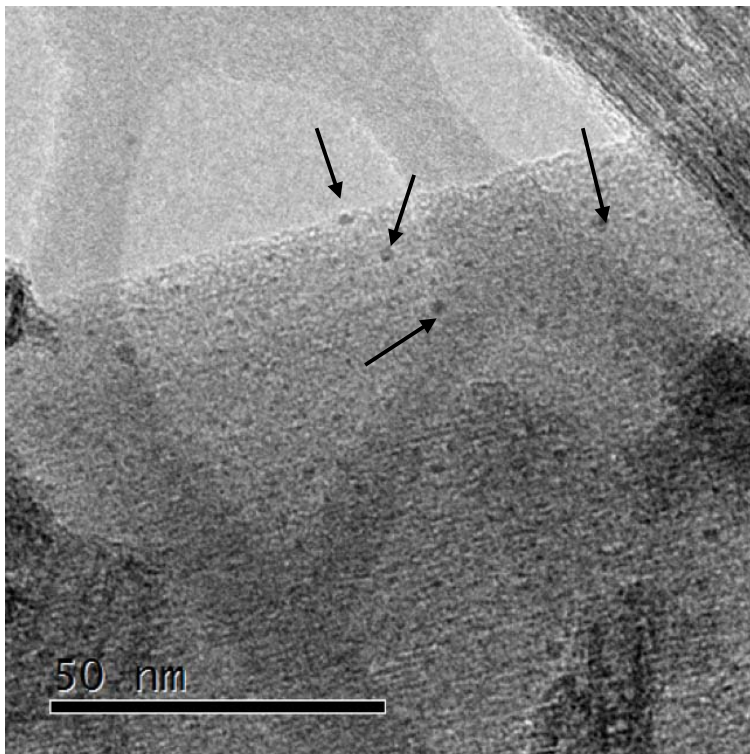


Figura 18. Micrografía de la muestra Pd(10)/NT, las partículas de Pd se indican con flechas.

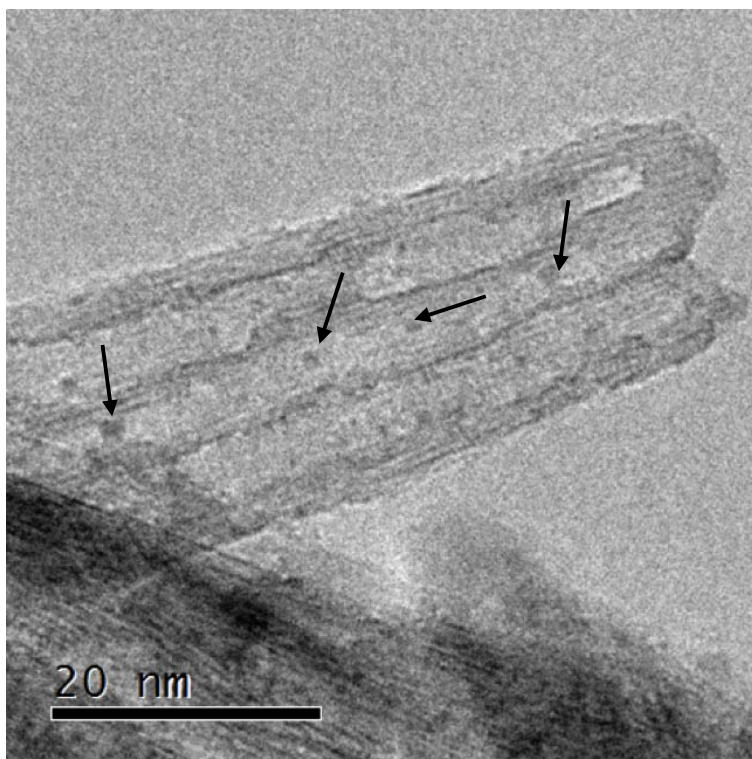


Figura 19. Micrografía de la muestra Pd(5)/NTc, las partículas de Pd se indican con flechas.

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X del soporte y de los catalizadores preparados se obtuvieron mediante un difractómetro SIEMENS D5000 (usando radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). Los difractogramas de rayos-X del precursor (TiO_2 anatasa) y del soporte preparado se presentan en la figura 20, en el difractograma del TiO_2 (a) solo se observan señales bien definidas de la fase anatasa (Tarjeta JCPDS-ICDD 21-1272). Al realizar el tratamiento hidrotérmico del precursor en una disolución concentrada de NaOH se puede observar que estas señales desaparecen. Para los nanotubos sintetizados se observan tres señales principales a aproximadamente 11.2 , 24.5 y $48.4^\circ(2\theta)$. Estas señales son características de la fase monoclinica del trititanato protónico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, tarjeta JCPDS-ICDD 41-192) que conforma las paredes curvas de los nanotubos, y corresponden a los planos cristalinos (200), (110) y (020), respectivamente. La señal a $11.2^\circ(2\theta)$ se atribuye a la distancia entre capas del trititanato protónico, que es igual a 7.9 \AA .

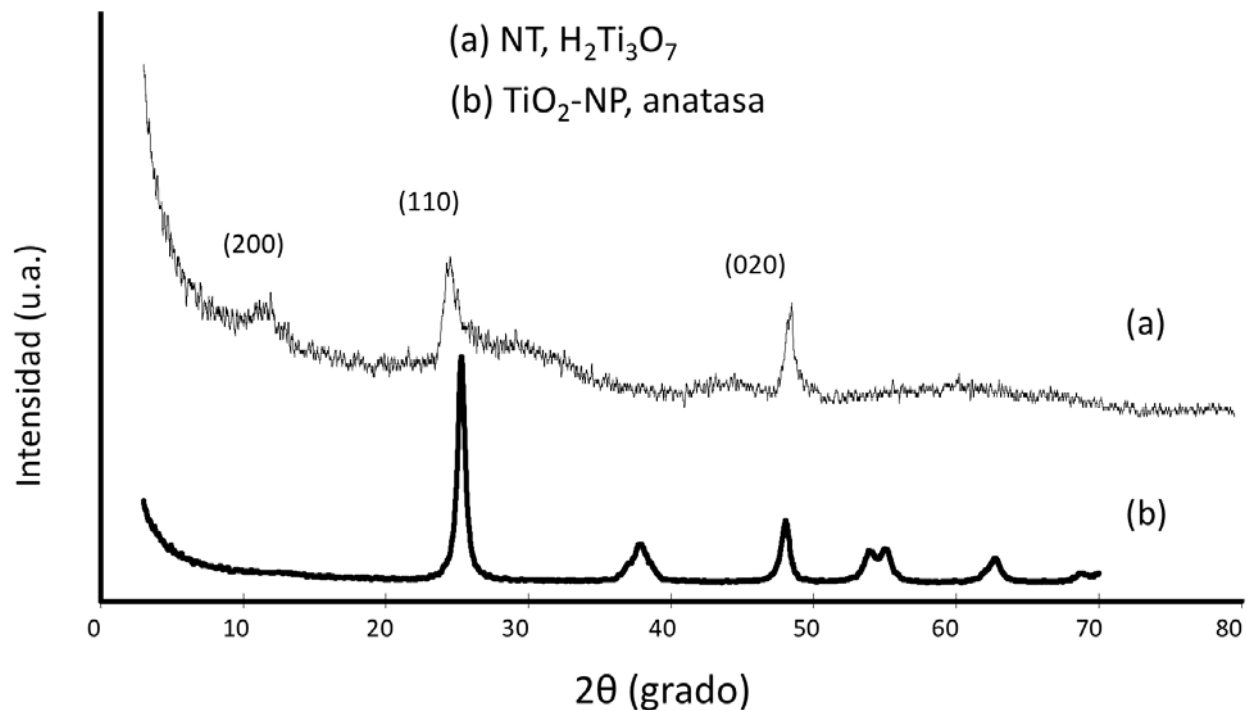


Figura 20. Difractogramas de rayos-X del precursor TiO_2 anatasa (a) y los nanotubos sintetizados (b).

En figura 21, se presentan los difractogramas tanto del soporte, como de todos los catalizadores preparados. Se puede observar que en todos se mantienen las mismas señales características del trititanato protónico, lo cual indica que la deposición del Pd no afecta la estructura cristalina de los nanotubos, así mismo, la ausencia de reflexiones correspondientes a alguna fase cristalina de Pd(II) indica una buena dispersión del mismo, lo cual refuerza lo visto por medio de TEM.

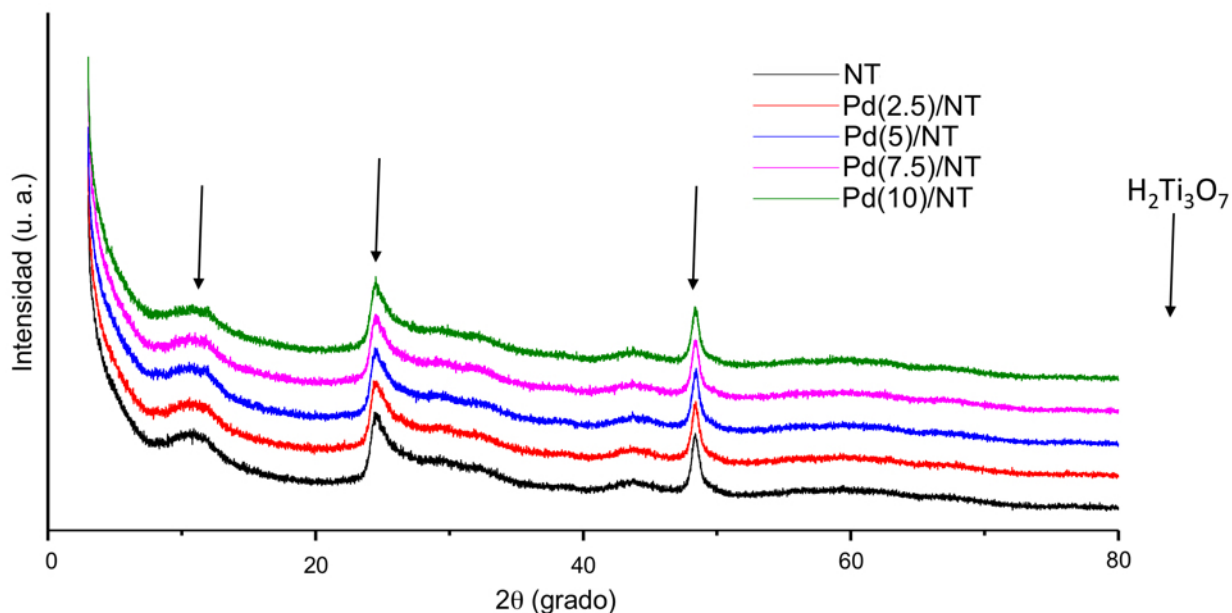


Figura 21. Difractogramas de rayos-X del soporte y los catalizadores preparados.

Fisorción de nitrógeno

Por medio del analizador de adsorción de gases MICROMERITICS ASAP 2020 se realizó la fisorción de N_2 ; en la tabla 2 se resumen las características texturales del precursor, soporte y catalizadores preparados. Se puede observar que posterior al tratamiento hidrotérmico del precursor, se obtiene un material con un área superficial 5 veces mayor. También se puede observar que la deposición del Pd no afectó considerablemente el área superficial, volumen de poro ni el diámetro de los nanotubos. Así mismo se puede observar el efecto que tiene la calcinación a $350\text{ }^\circ\text{C}$ sobre el soporte, se presenta un ligero incremento en el área superficial (de 260 a $269\text{ m}^2/\text{g}$), también aumenta el volumen de poro un 16% (de 0.62 a $0.72\text{ cm}^3/\text{g}$) y el mayor cambio se da en el diámetro de los nanotubos; el diámetro interno aumenta en un 21% (de 7.3 a 8.9 nm).

Tabla 3. Propiedades texturales del precursor (TiO₂ nanopolvo, anatasa), soporte (NT) y catalizadores preparados.

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Diámetro (nm)
TiO ₂ -NP anatasa	54	0.26	>100
NT	260	0.62	7.3
Pd(2.5)/NT	258	0.61	7.4
Pd(5)/NT	252	0.58	7.3
Pd(7.5)/NT	244	0.57	7.4
Pd(10)/NT	246	0.58	7.4
NTc	269	0.72	8.9
Pd(5)/NTc	253	0.66	8.9

En figura 22 se presenta una representación cilíndrica de los nanotubos con un resumen del rango de dimensiones observados tanto por las técnicas de TEM y obtenidos por FN₂

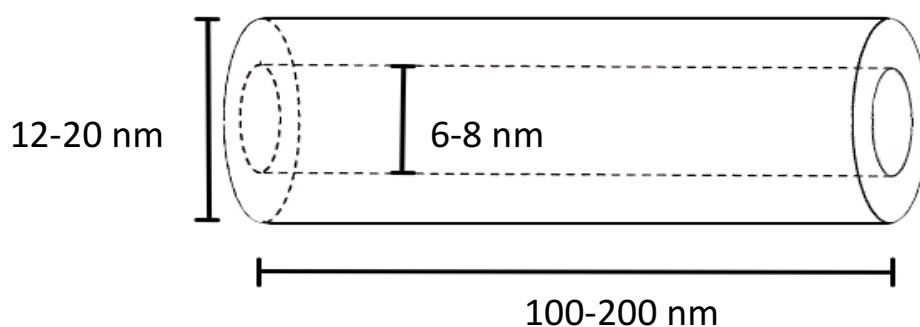


Figura 22. Resumen de las dimensiones de los nanotubos sintetizados.

Mediante fisorción de N₂ se obtuvieron las isothermas de adsorción–desorción del soporte y de los catalizadores preparados, presentados en la figura 23. Todas las muestras presentan una isoterma correspondiente al tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC con histéresis H3. La isoterma tipo IV indica la presencia de mesoporos (2-

50 nm), también confirmado por lo observado en las micrografías de TEM. La histéresis H3 es característica de poros cilíndricos uniformes, lo cual indica que no hay variaciones en el diámetro de poro a lo largo de los nanotubos.

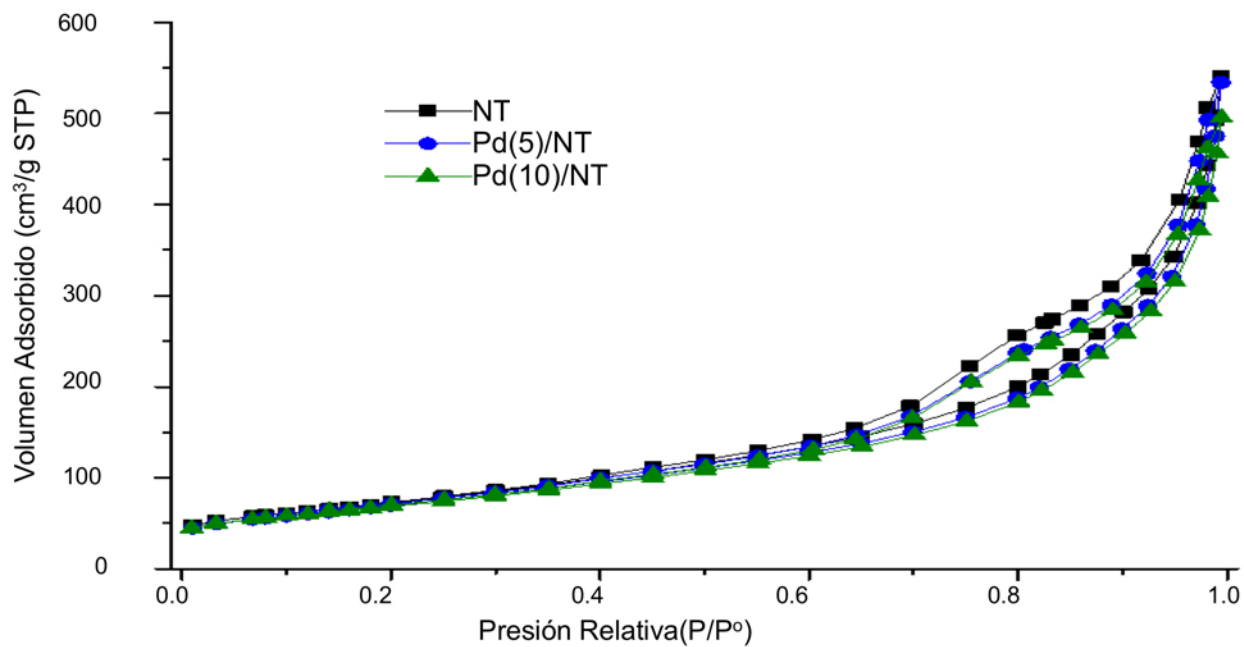


Figura 23. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del soporte (NT) y catalizadores con diferentes cargas de Pd.

En la figura 24 se presenta la gráfica de distribución de poros, la cual se obtuvo por medio del modelo BJH de la isoterma de adsorción-desorción de N_2 . Se observa que para el soporte, así como para los catalizadores preparados, se tiene una distribución bimodal con dos máximos bien definidos, el primero aparece a aproximadamente 3 nm, mientras que el segundo se puede observar entre 7 y 8 nm. La intensidad del segundo máximo indica que es el diámetro de poro predominante y corresponde al diámetro de los nanotubos, el cual no se ve afectado considerablemente por la deposición de paladio en ninguna de las concentraciones utilizadas. El área de 30-60 nm se atribuye a los espacios que se generan entre los agregados de nanotubos.

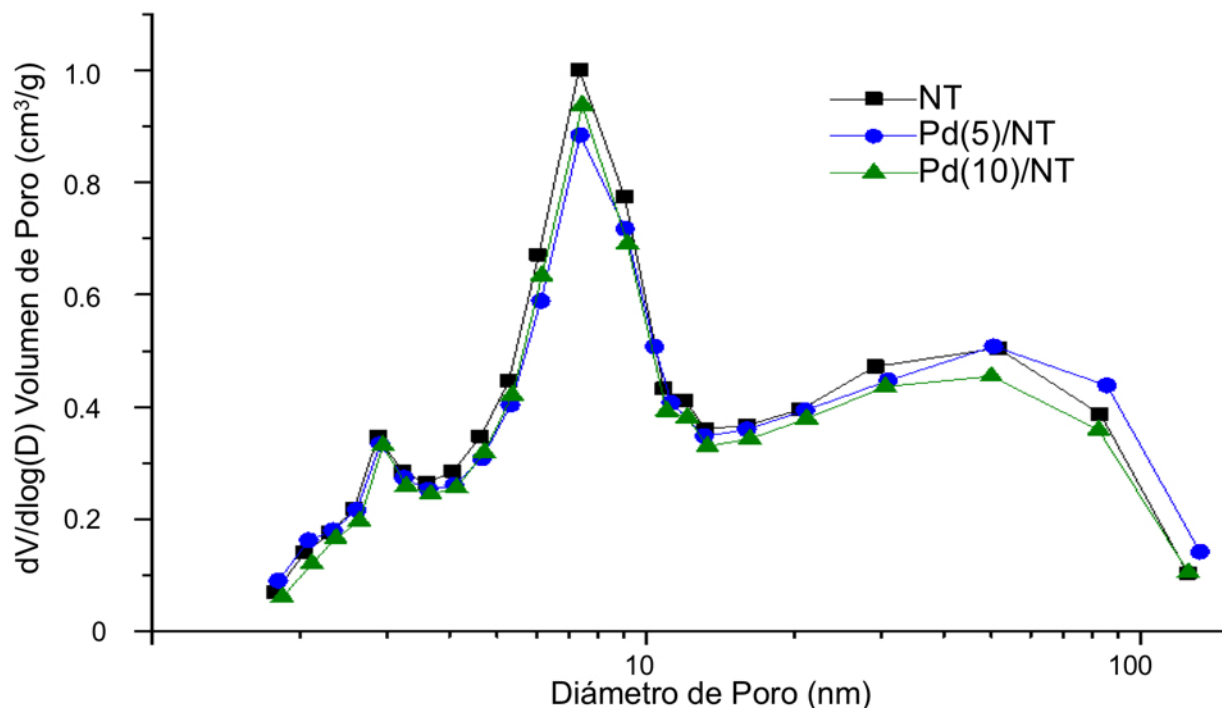


Figura 24. Distribución de tamaño de poro del soporte (NT) y de los catalizadores con diferentes cargas de Pd.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros de IR del soporte y los catalizadores se obtuvieron utilizando un espectrómetro FT-IR VARIAN 640 con un accesorio PIKE para muestras sólidas. En la figura 25 se muestran los espectros del soporte con los de los catalizadores.

En la figura 25 se puede observar que en todos los espectros se presenta una banda ancha de $\nu(\text{OH})$ con un máximo en $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a las vibraciones de los grupos OH del agua absorbida y a los grupos hidroxilo del soporte nanotubular. Las señales a $1630\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ fueron asignadas al doblamiento de los grupos hidroxilo del agua molecular. Mientras que el estiramiento Ti-O puede apreciarse desde $750\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (figura 26).

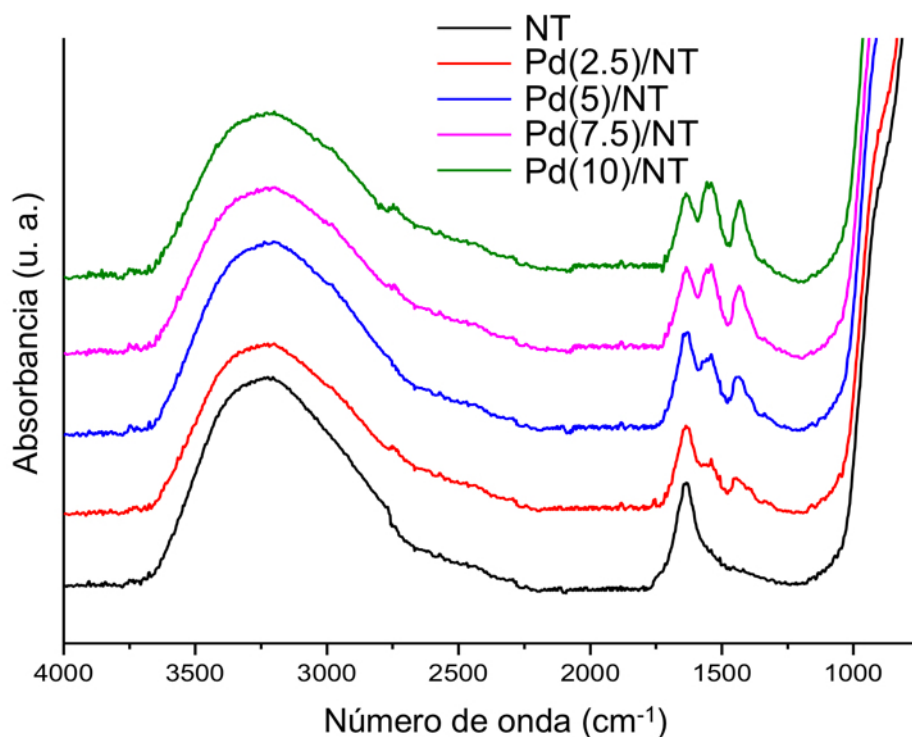


Figura 25. Espectros IR del soporte (NT) y los catalizadores sintetizados.

En la figura 26 se hace una ampliación en la región donde se observan las bandas del $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, la banda a 1632 cm^{-1} corresponde a los doblamientos de los grupos OH de agua molecular⁹⁰. La asignación de las bandas de las especies depositadas es complicada debido a la variedad de formas en que puede unirse el acetato al paladio y al soporte; la frecuencia de vibraciones asimétricas del carboxilato $\nu(\text{COO}^-)$ y la magnitud de separación entre los estiramientos, $\Delta = \nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}} - \nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$, suelen ser utilizadas para determinar la unión del carboxilato al soporte (coordinación). La banda observada alrededor de 1550 cm^{-1} puede ser asignada a las vibraciones $\nu(\text{COO}^-)_{\text{asim}}$, mientras que la banda entre $1450\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones traslapadas $\delta(\text{CH}_3)_{\text{sim}}$ y $\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim}}$ ⁹¹. Esto da como resultado un $\Delta \approx 100\text{ cm}^{-1}$, lo cual indica la presencia de la especie bidentada de acetato depositada en el soporte.

⁹⁰ A.J. Maira, J.M. Coronado, V. Augugliaro, K.L. Yeung, J.C. Conesa, J. Soria. *J. Catal.* **2001**, 202, 413.

⁹¹ D. D. Kragten, A. S. Rutgen, M. K. Crawford, W. D. Provine, J. J. Lerou. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 331.

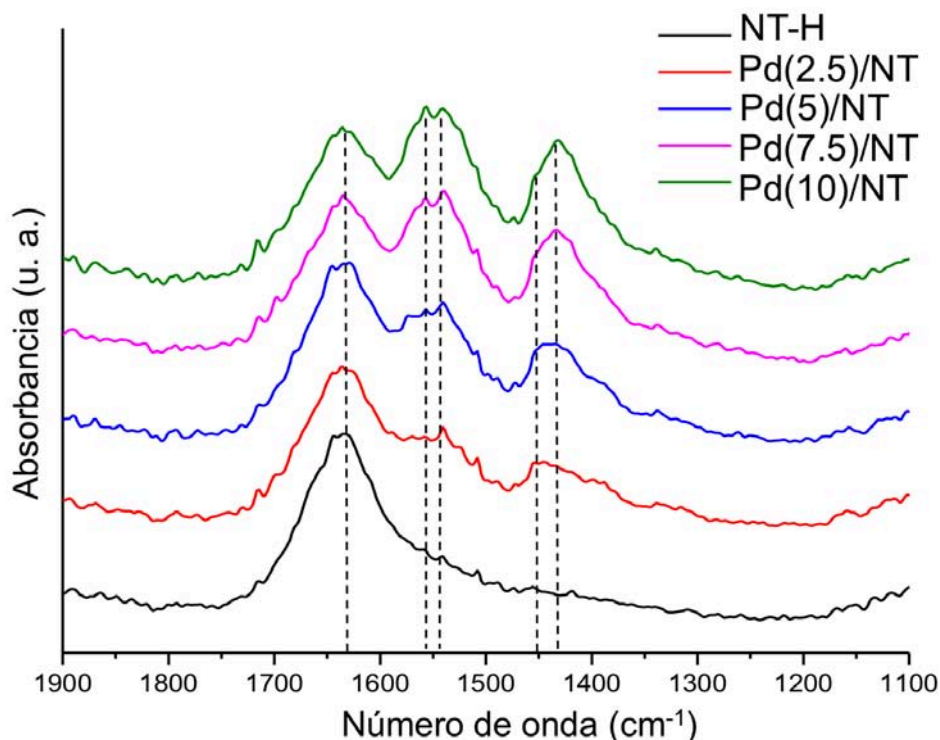


Figura 26. Ampliación de los espectros IR del soporte (NT) y los catalizadores sintetizados en la región donde se observan vibraciones del grupo acetato.

En la figura 27 se hace la comparación del espectro IR para el acetato de paladio sólido y en disolución en diclorometano (CH_2Cl_2). Se puede observar que para el acetato de paladio sólido, la diferencia entre las bandas ($\Delta = 174 \text{ cm}^{-1}$) indica que se encuentra como un trímero. La misma estructura se mantiene en disolución de acetato de paladio en diclorometano.

Al comparar la figura 26 y la figura 27 se puede observar el desplazamiento de las bandas correspondientes al acetato, lo cual indica que ya no se encuentra coordinado de la misma forma en el grupo acetato de forma libre a la que se observa en los nanotubos de titania. Así mismo, en la figura 26 podemos observar que al aumentar la carga de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ depositado, se obtienen más señales, lo cual es un indicio de nuevas especies de acetato, también se observa que se define mejor la señal a 1431 cm^{-1} , correspondiente a $\delta(\text{CH}_3)_{\text{sim}}$.

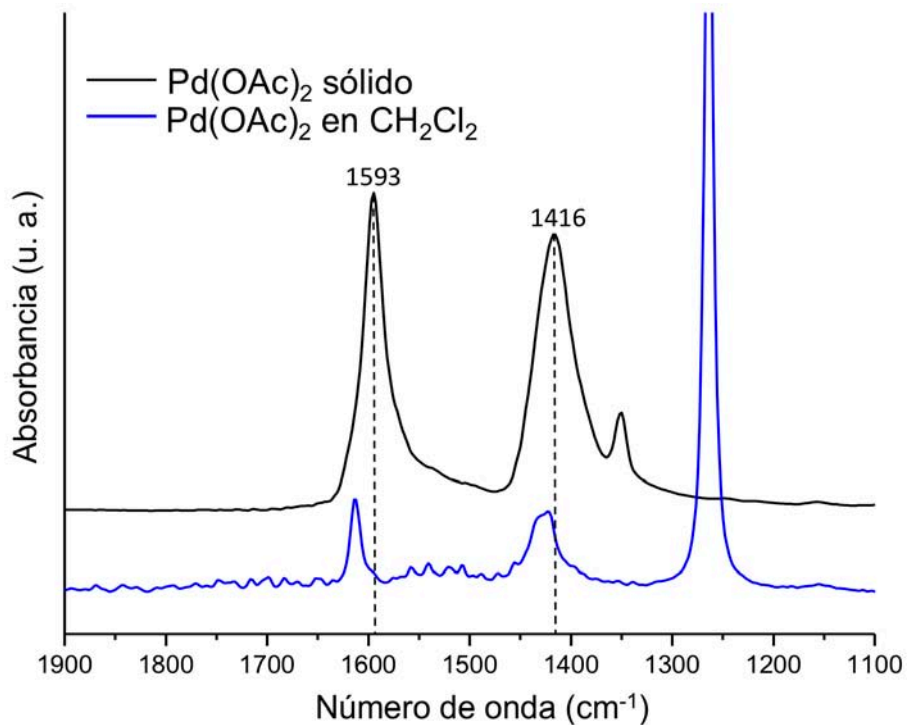


Figura 27. Espectros de IR para acetato de Pd sólido y en disolución en CH₂Cl₂.

En la figura 28 se hace la comparación de los espectros IR del soporte (NT) con los de dos concentraciones de ácido acético depositado en nanotubos de titania. Se puede observar la presencia de dos señales en los espectros de AcOH/NT, a 1554 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹ que no se presentan en el soporte solo. Éstas mismas señales pueden observarse en la figura 26, lo cual permite afirmar que los catalizadores sintetizados presentan acetato coordinado al soporte.

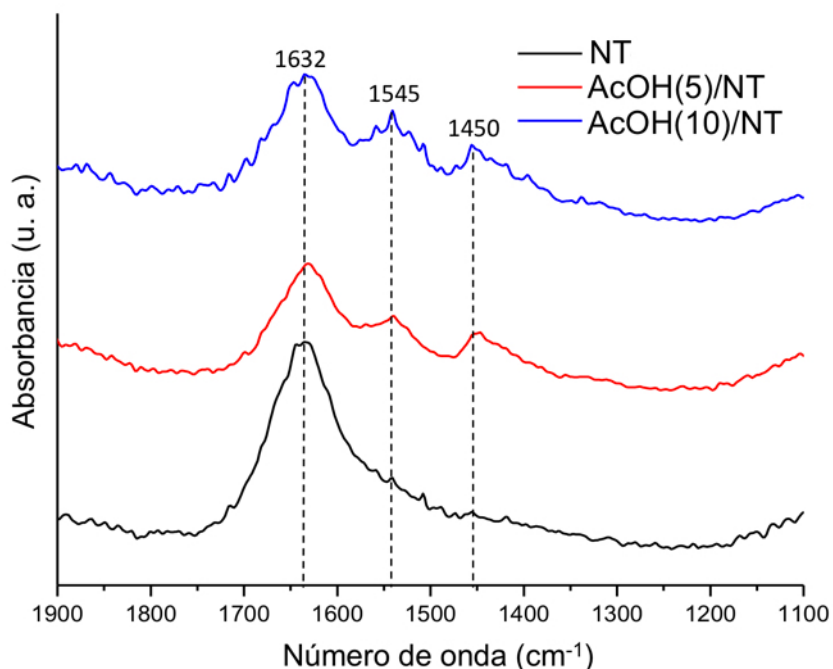
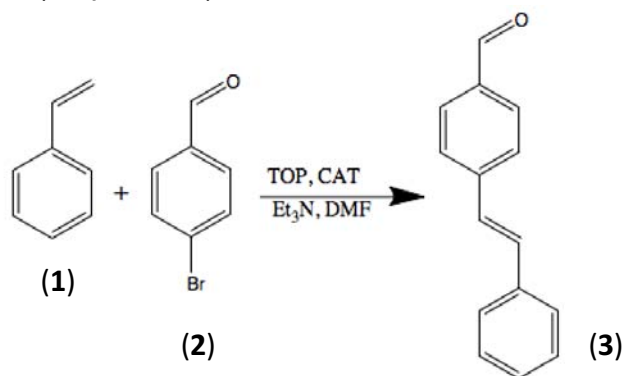


Figura 28. Espectros IR del soporte (NT) y de dos diferentes concentraciones de ácido acético en nanotubos de titanio.

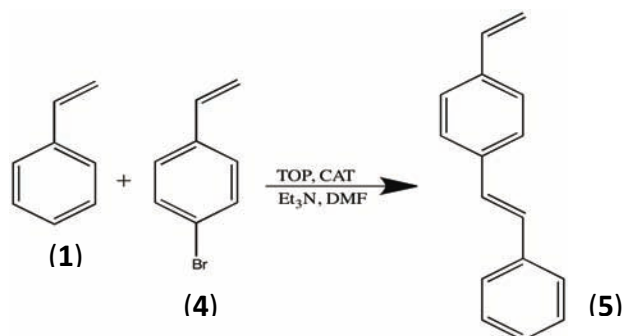
5.2. Evaluación de la actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se iniciaron con la reacción de Heck empleando 4-bromo-benzaldehído (0.013 mol), estireno (0.013 mol), DMF (13 mL), $N(Et)_3$ (5 mL), 0.5 g de TOP y el catalizador (0.250 g), la mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante a 150 °C en atmósfera de N_2 por 24 h (1 ciclo), obteniéndose el compuesto **3**, (*E*)-4-estirilbenzaldehído (esquema 9).



Esquema 9. Síntesis del compuesto **3**.

Para el compuesto **5** se llevó a cabo la misma metodología con los reactivos correspondientes a 18 horas, esta reacción se probó únicamente con el catalizador Pd(5)/NT para comprobar la actividad del catalizador con otros reactivos.



Esquema 10. Síntesis del compuesto **5**.

Para efectuar la reacción se emplearon diferentes catalizadores; iniciando con acetato de paladio y posteriormente paladio soportado en diferentes materiales.

En la tabla 4 se presentan principalmente los rendimientos obtenidos en la síntesis del compuesto **3** utilizando diferentes cantidades de acetato de paladio y de Pd(OAc)₂ en diferentes concentraciones en el catalizador. En la primera reacción (reacc. 1) se utilizó una cantidad de Pd(OAc)₂ ya probada previamente en el laboratorio, para la segunda reacción (reacc. 2) se disminuyó la cantidad de paladio de tal forma que se pudiera comparar con la cantidad de paladio empleada en los catalizadores soportados. En las siguientes reacciones (reacc. 4, 5, 6 y 7) se utilizó Pd soportado. Así mismo se presenta en la reacción 8 el rendimiento obtenido en la síntesis del compuesto **5**.

Tabla 4. Actividad catalítica del acetato de paladio libre y soportado.

Reacción	Producto	Catalizador	Pd ²⁺ (g)	Rend. (%)
1	Comp. 3	Pd(OAc) ₂	0.0700	79
2	Comp. 3	Pd(OAc) ₂	0.0118	23
3	Comp. 3	Pd(5)/TiO ₂	0.0118	71
4	Comp. 3	Pd(2.5)/NT	0.0059	43
5	Comp. 3	Pd(5)/NT	0.0118	68
6	Comp. 3	Pd(7.5)/NT	0.0177	96
7	Comp. 3	Pd(10)/NT	0.0236	98
8	Comp. 5	Pd(5)/NT	0.0118	80

Como se puede observar en la tabla 4, el uso de TiO₂ anatasa como soporte presenta una alta actividad, mayor que la de los nanotubos de titania (empleando la misma cantidad de Pd), sin embargo, una desventaja de usar TiO₂ es la dificultad en la recuperación del catalizador, así como la pérdida de actividad si se intentan realizar más ciclos.

Una comparación entre las reacciones 3 y 5 permite observar que utilizando la misma cantidad de Pd, el rendimiento es menor para la reacción usando únicamente el acetato de paladio (reacc. 2), lo que indica que el catalizador Pd(5)/NT (reacc. 5) presenta un mayor rendimiento y se puede recuperar fácilmente.

Para las reacciones utilizando Pd(x)/NT (reacc. 4, 5, 6 y 7) se puede observar el incremento de la actividad conforme aumenta la cantidad de paladio en el catalizador.

De la reacción 8 se puede observar que el catalizador también es altamente activo en la reacción de Heck para la síntesis del compuesto **5**, (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno.

El aumento en el rendimiento de la reacción de acoplamiento tipo Heck cuando se emplean los catalizadores de paladio soportados en nanotubos de titania puede deberse

a que el Pd se encuentra disperso en la superficie de los nanotubos. El Pd soportado en los nanotubos se encuentra unido a los grupos hidroxilos del soporte, lo que le proporciona una mayor estabilidad en comparación con el acetato de paladio.

Otra de las ventajas de los catalizadores de Pd soportado en nanotubos de titania es que se puede recuperar fácilmente por medio de filtración y un lavado con diclorometano para ser empleado nuevamente.

En la figura 29 se presentan de forma gráfica los resultados obtenidos para los catalizadores de paladio soportado en los nanotubos de titania (reacc. 4, 5, 6 y 7), en donde se puede observar la tendencia en la actividad catalítica.

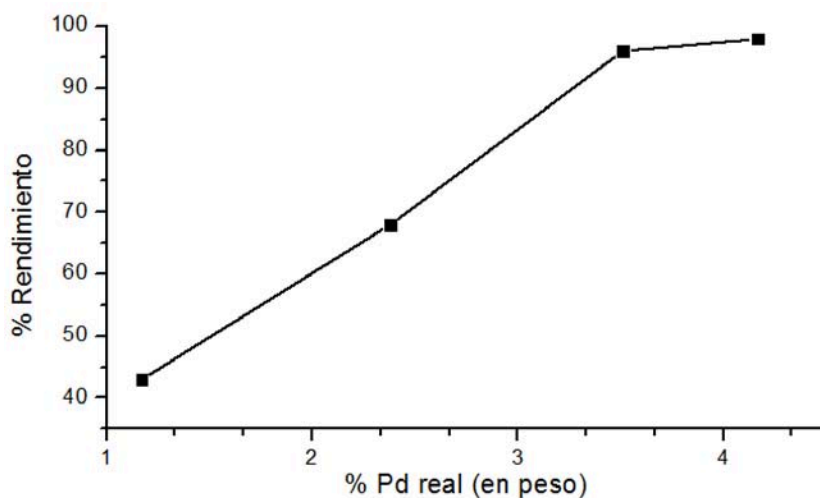


Figura 29. Gráfica de catalizadores de Pd soportado en NT (1 ciclo)

Con el objetivo de demostrar que los catalizadores pueden ser reutilizados en diferentes ciclos catalíticos se realizaron pruebas de actividad catalítica utilizando el mismo catalizador en diferentes ciclos.

En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos para los diferentes ciclos de los catalizadores Pd(5)/NT (3 ciclos), Pd(7.5)/NT (3 horas, 1 ciclo y 2 ciclos), así como Pd(5)/NTc (5 ciclos).

Tabla 5. Actividad catalítica de los catalizadores soportados en nanotubos de titanio en diferentes ciclos.

Reacción	Catalizador	Pd ²⁺ (g)	Rend. (%)
1	Pd(5)/NT (1C)	0.0118	68
2	Pd(5)/NT (2C)	0.0118	26
3	Pd(5)/NT (3C)	0.0118	13
4	Pd(7.5)/NT 3h	0.0177	94
5	Pd(7.5)/NT (1C)	0.0177	96
6	Pd(7.5)/NT (2C)	0.0177	62
7	Pd(5)/NTc (1C)	0.0118	64
8	Pd(5)/NTc (2C)	0.0118	62
9	Pd(5)/NTc (3C)	0.0118	64
10	Pd(5)/NTc (4C)	0.0118	53
11	Pd(5)/NTc (5C)	0.0118	56

En las reacciones 1, 2 y 3 (catalizador Pd(5)/NT) se puede observar una disminución en la actividad catalítica conforme se reutiliza el catalizador.

En las reacciones 4, 5 y 6 (catalizador Pd(7.5)/NT) se puede observar que a 3 horas el rendimiento de la reacción de Heck es del 94% y si se deja que cumpla el ciclo, es decir 24 horas, el rendimiento no aumenta significativamente. Si se reutiliza éste catalizador en un segundo ciclo el rendimiento baja considerablemente (de 96% a 62%).

En las reacciones 7, 8, 9, 10 y 11 (catalizador Pd(5)/NTc) se presentan los 5 ciclos del mismo catalizador; como se puede observar la actividad catalítica se mantiene casi constante, lo que indica que es un buen candidato para ser aplicado a nivel industrial.

En la figura 30 se presenta la gráfica del rendimiento del catalizador Pd(5)/NT en los 3 ciclos que fue utilizado.

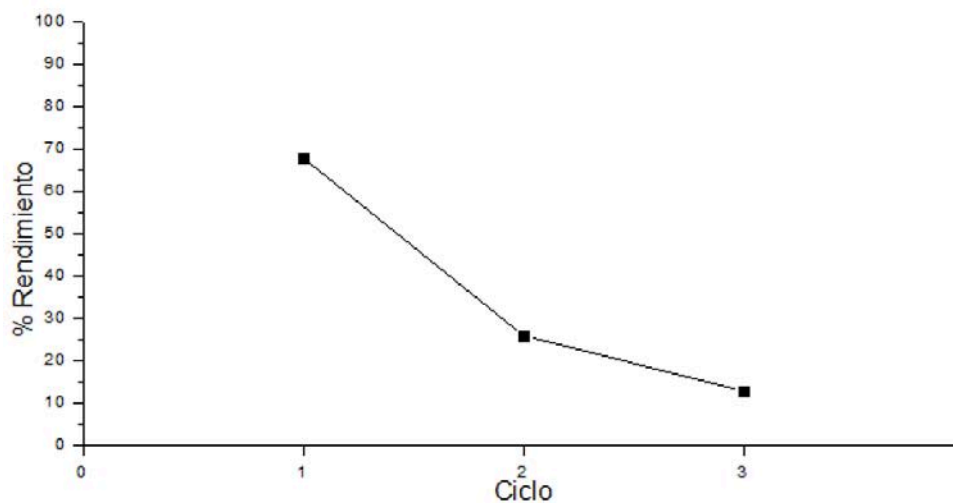


Figura 30. Ciclos de actividad catalítica del catalizador Pd(5)/NT.

En la figura 31 se presenta la gráfica del rendimiento del catalizador Pd(5)/NTc en los 5 ciclos que fue utilizado.

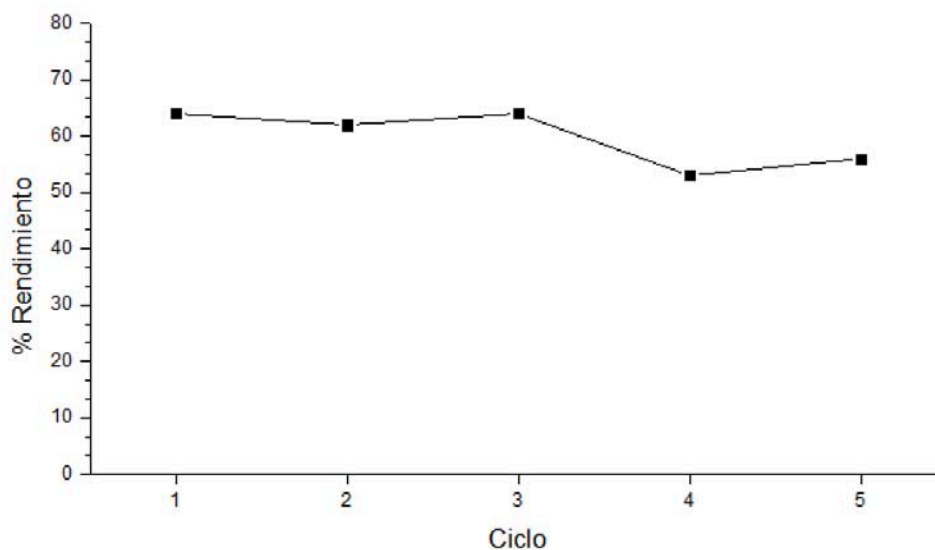


Figura 31. Ciclos de actividad catalítica del catalizador Pd(5)/NTc.

Otra forma de expresar el % de rendimiento en la reacción de Heck para los catalizadores estudiados es realizar el cálculo del TON (Turn Over Number) que representa la relación de Mol Prod/Mol Pd²⁺ para determinar cuántos moles de producto se obtienen por cada mol de Pd²⁺ soportado presente en la mezcla de reacción. Este cálculo se realizó con el

objetivo de determinar con que cantidad de moles de Pd se obtiene una mayor cantidad de moles de producto.

Tabla 6. Comparación de rendimientos y TON en función de carga de paladio.

Catalizador	Pd²⁺ (g)	% Rendimiento Mol Producto	TON Mol Prod/Mol Pd²⁺
Pd(OAc)₂	0.07	79	16
Pd(OAc)₂	0.0118	37	23
Pd(2.5)/NT	0.0059	43	100
Pd(5)/NT	0.0118	68	82
Pd(7.5)/NT	0.0177	96	78
Pd(10)/NT	0.0236	98	59
Pd(5)/NTc	0.0118	64	78

En la tabla 6 se puede observar que el Pd(OAc)₂ presenta un rendimiento (mol prod/mol Pd²⁺) muy bajo en comparación con todos los catalizadores de Pd soportado en nanotubos. Esto significa que cuando el Pd se encuentra soportado en los nanotubos de titania tiene un mayor rendimiento en la reacción de Heck empleando menores cantidades de Pd. Lo que implica que utilizando estos catalizadores (Pd(x)/NT) el costo de la reacción es menor.

En la figura 32 se presenta la comparación gráfica del rendimientos (% mol de producto) y TON (mol producto/mol Pd²⁺).

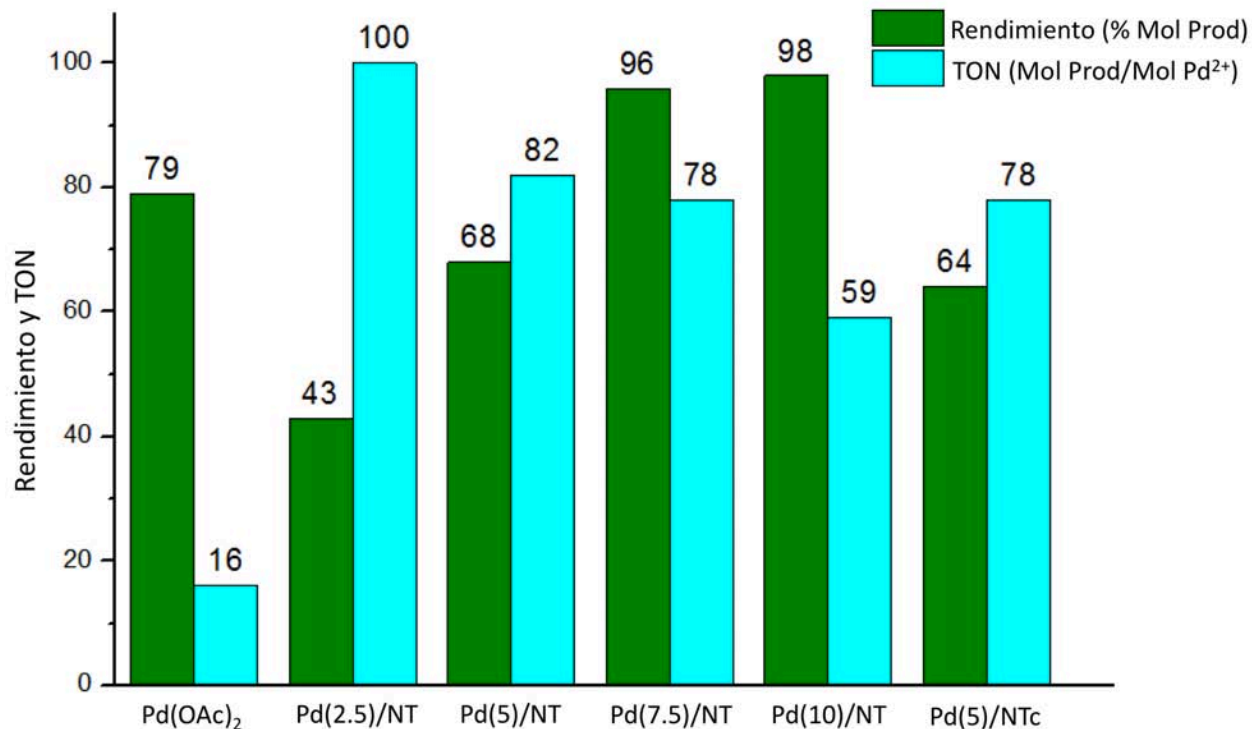


Figura 32. Rendimientos de los catalizadores y TON.

5.3. Caracterización de los catalizadores después de la reacción

Una vez determinada la actividad catalítica de los catalizadores empleados en el presente trabajo de investigación se decidió realizar su caracterización para lo cual se inició con una fotografía (Figura 33), se presentan los catalizadores Pd(2.5)/NT (1 ciclo), Pd(5)/NT (3 ciclos), Pd(7.5)/NT (3 horas), Pd(7.5)/NT (1 ciclo), Pd(10)/NT (1 ciclo) y Pd(5)/NTc (1 ciclo). Se puede observar que después de ser empleados, el color de los catalizadores cambió, siendo más notorio para los catalizadores Pd(7.5)/NT y Pd(10)/NT, lo que indica que los catalizadores con mayor carga de Pd después de la reacción sufren un cambio en sus características estructurales y químicas.



Figura 33. Imagen de los catalizadores después de la reacción.

Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 34 se presenta una micrografía TEM del catalizador Pd(5)/NT después de ser utilizado por 3 ciclos; no se puede distinguir ninguna diferencia morfológica en el catalizador antes de ser utilizado (pág. 45).

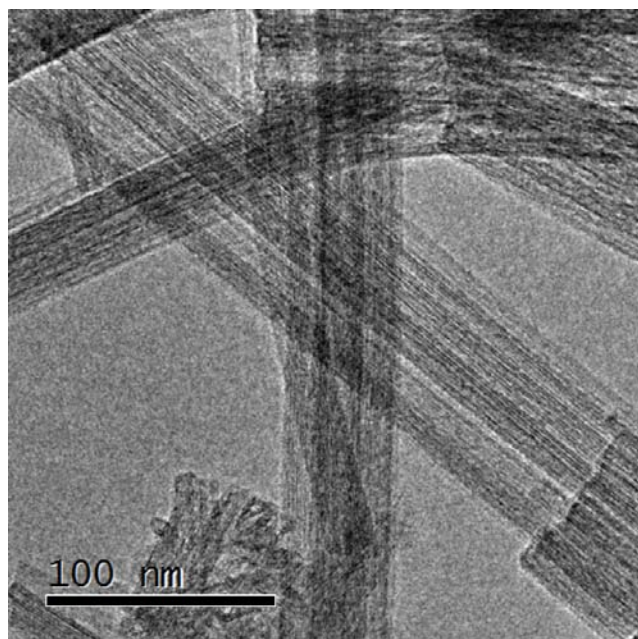


Figura 34. Micrografía del catalizador Pd(5)/NT después de 3 ciclos de reacción.

En la figura 35 se presenta una micrografía TEM del catalizador Pd(10)/NT después de ser utilizado 1 ciclo, en éste catalizador de carga alta se pueden llegar a observar aglomerados de paladio (indicados por flechas).

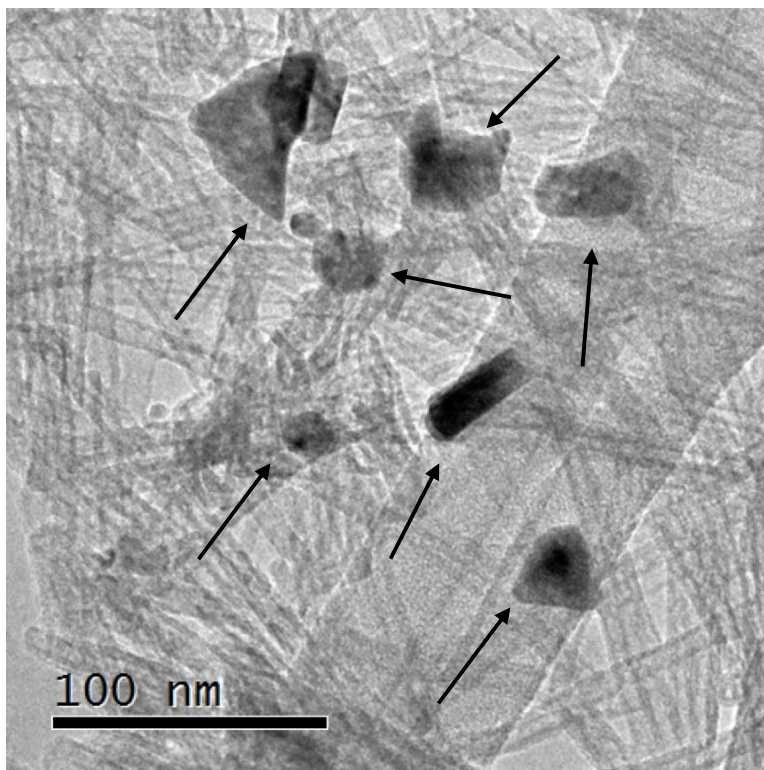


Figura 35. Micrografía del catalizador Pd(10)/NT después de 1 ciclo.

Difracción de rayos-X.

Los catalizadores también se caracterizaron por medio de difracción de rayos-X; en la figura 36 se presentan los difractogramas del soporte con los catalizadores Pd(2.5)/NT (1 ciclo), Pd(5)/NT (3 ciclos) y Pd(10)/NT (1 ciclo).

Se puede observar que no hay una gran variación en los difractogramas de los catalizadores de 2.5% y 5% utilizados, sin embargo, en el catalizador de mayor carga, 10%, se alcanzan a apreciar señales correspondientes a Pd metálico sintético (Tarjeta JCPDS-ICDD 5-0681), éstas corresponden a los aglomerados de Pd de gran tamaño vistos en las micrografías TEM.

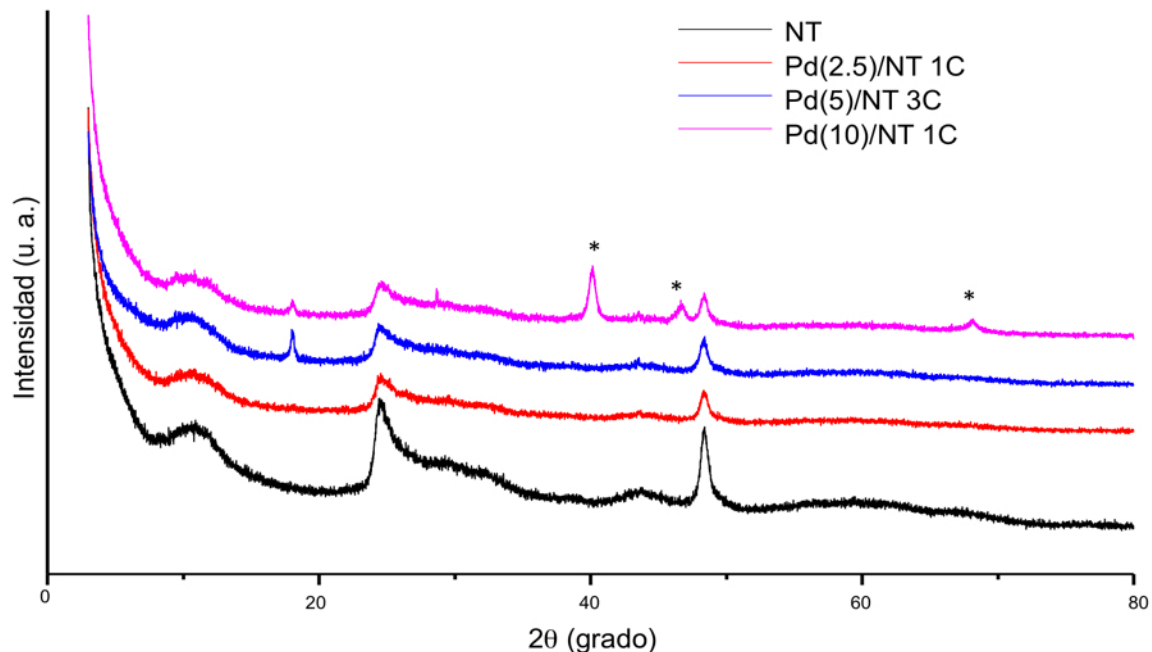


Figura 36. Difractogramas del soporte y los catalizadores después de la reacción. * Pd metálico sintético.

En la figura 37 se presenta una comparación de los difractogramas del soporte calcinado (NTc) con el catalizador Pd(5)/NTc sin usar, a 1 ciclo y 5 ciclos. En ninguno de los difractogramas se pueden observar señales distintas a las del soporte.

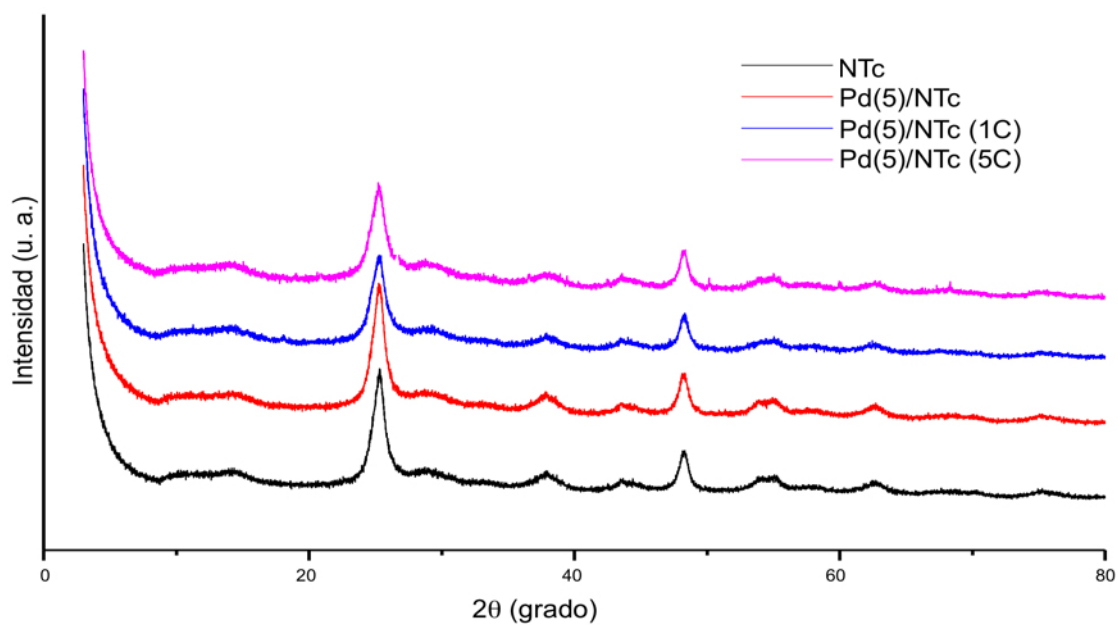


Figura 37. Difractograma del soporte y catalizador calcinado Pd(5)/NTc.

5.4. Caracterización de los productos de reacción.

5.4.1. Caracterización del compuesto 3, (*E*)-4-estirilbenzaldehído.

El compuesto **3** se caracterizó por resonancia magnética nuclear de RMN de ^{13}C (figura 38). Se observan las siguientes señales; a 127.43 ppm y 128.59 ppm correspondientes a los carbonos del grupo =CH, a 126.99, 128.93, 130.33 y 132.30 ppm las señales correspondientes a los carbonos de los anillos aromáticos, así como a 135.43, 136.64 y 143.52 ppm se encontraron los carbonos *ipso*. Finalmente a 191.7 ppm se observa la señal correspondiente al carbono del aldehído.

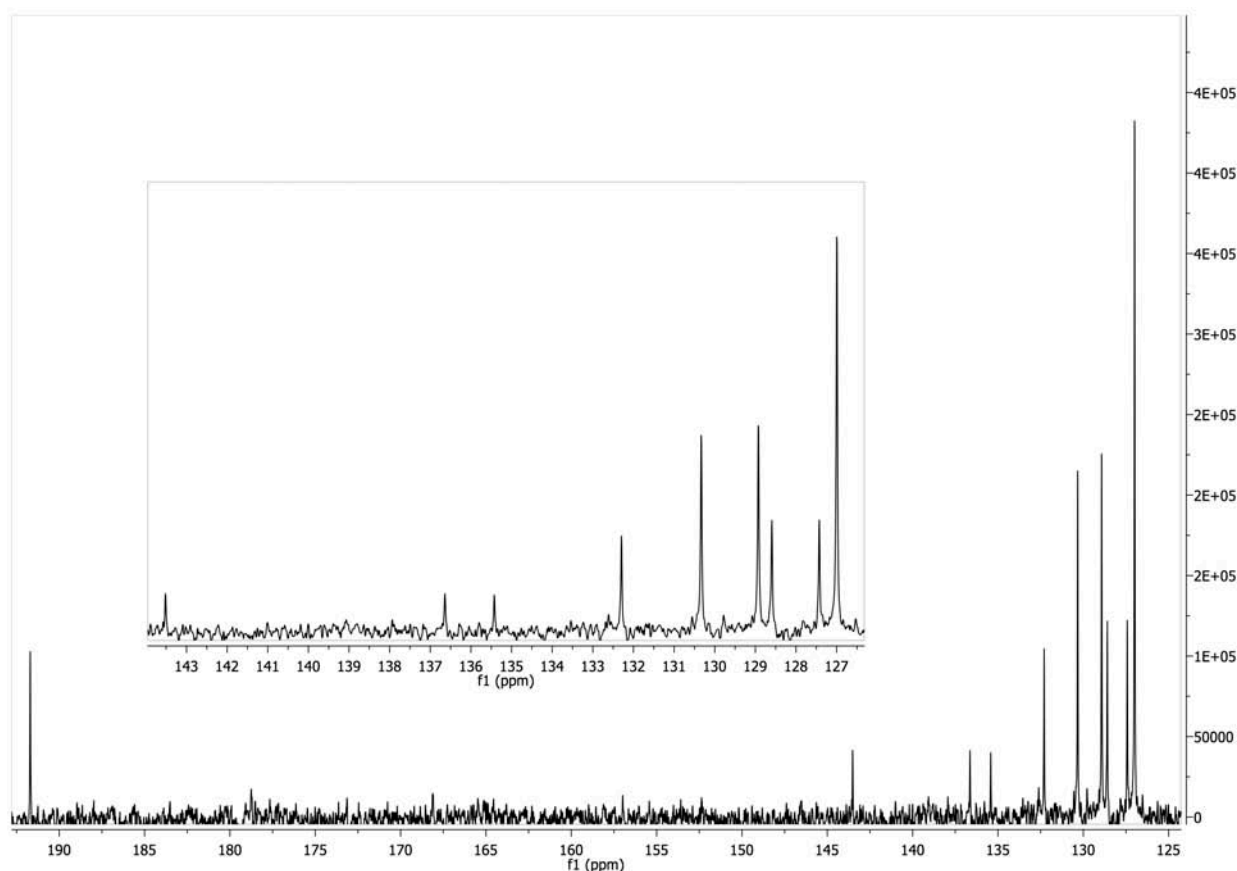


Figura 38. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **3**.

Por medio de espectroscopía infrarroja (IR) se observó la banda característica del grupo carbonilo (C=O) a 1695.98 cm^{-1} .

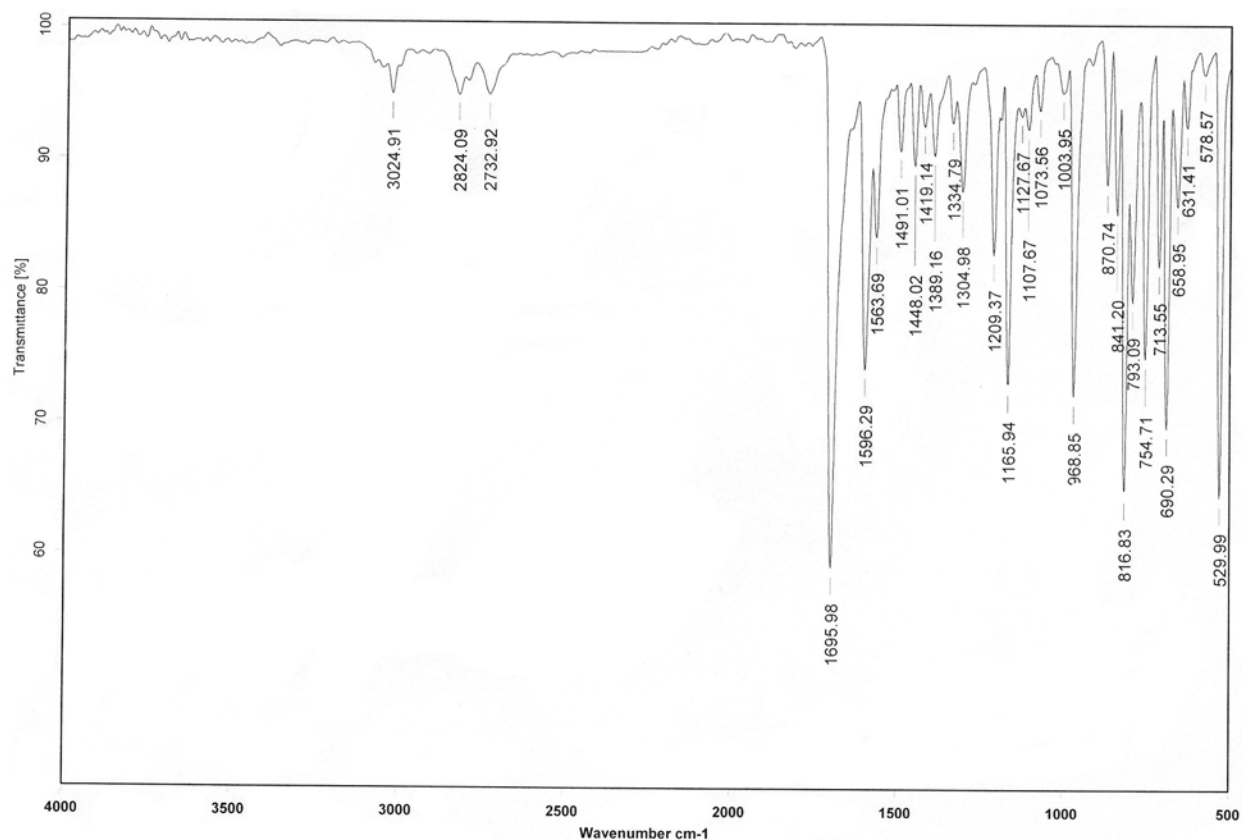


Figura 39. Espectro de IR del compuesto **3**.

5.4.2. Caracterización del compuesto **5**, (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno.

El compuesto **5** se caracterizó por resonancia magnética nuclear de ^1H (figura 40) en donde se observan dos dobletes a 5.27 ppm y 5.85 ppm, correspondientes a los protones vinílicos terminales $=\text{CH}_2$ con constantes de acoplamiento de $J=11.0$ Hz y de 17.6 Hz respectivamente. Se observa un multiplete a 6.71 ppm, correspondiente al protón vinílico $\text{CH}=\text{}$. A 7.10 ppm un singulete asignado a los protones vinílicos $\text{CH}=\text{CH}$. Los protones de los anillos aromáticos se observaron como un multiplete de 7.26 a 7.54 ppm.

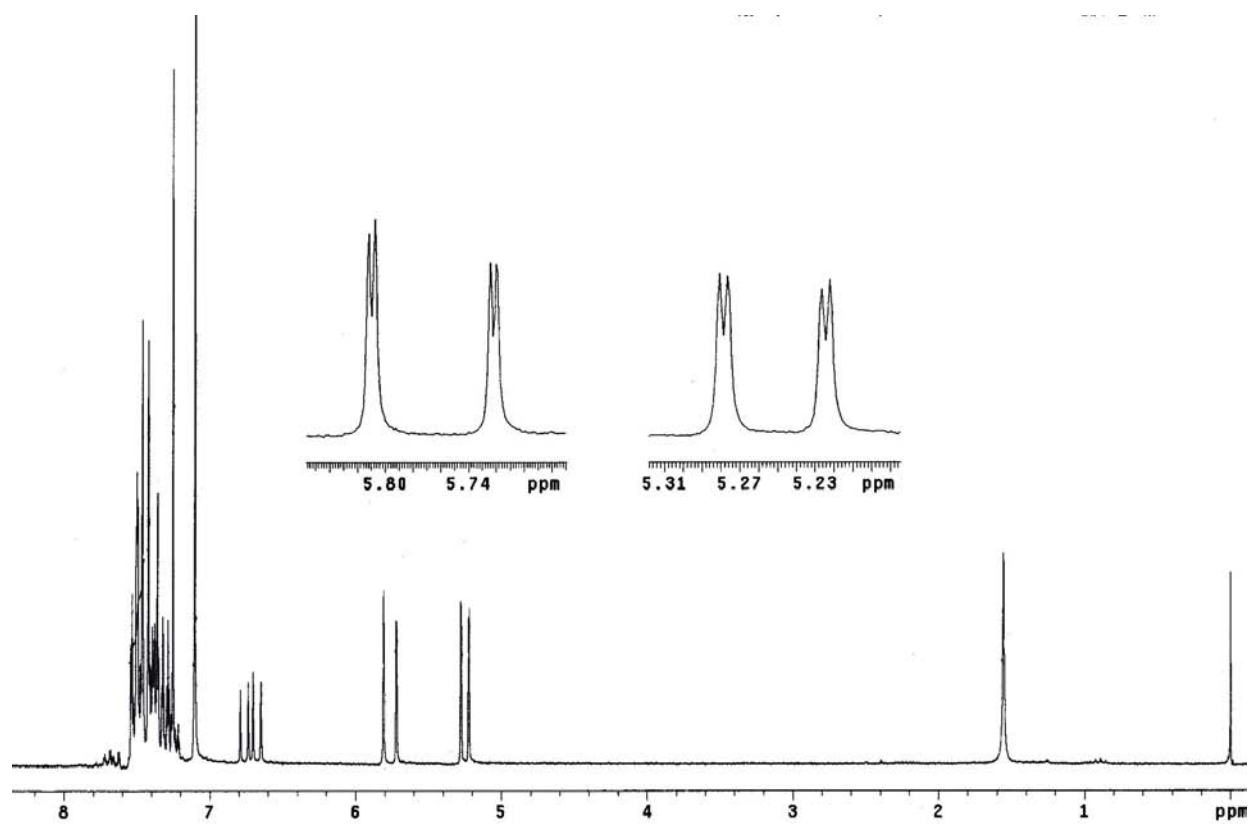


Figura 40. Espectro de RMN ^1H del compuesto **5**.

El compuesto **5** también se caracterizó por espectrometría de masas; en el espectro de masas (figura 41) se observa el ion molecular a 206 m/z que corresponde al peso molecular del compuesto **5**. Así mismo en el espectro se puede observar otro pico significativo a 178 m/z que corresponde a la pérdida del vinilo terminal.

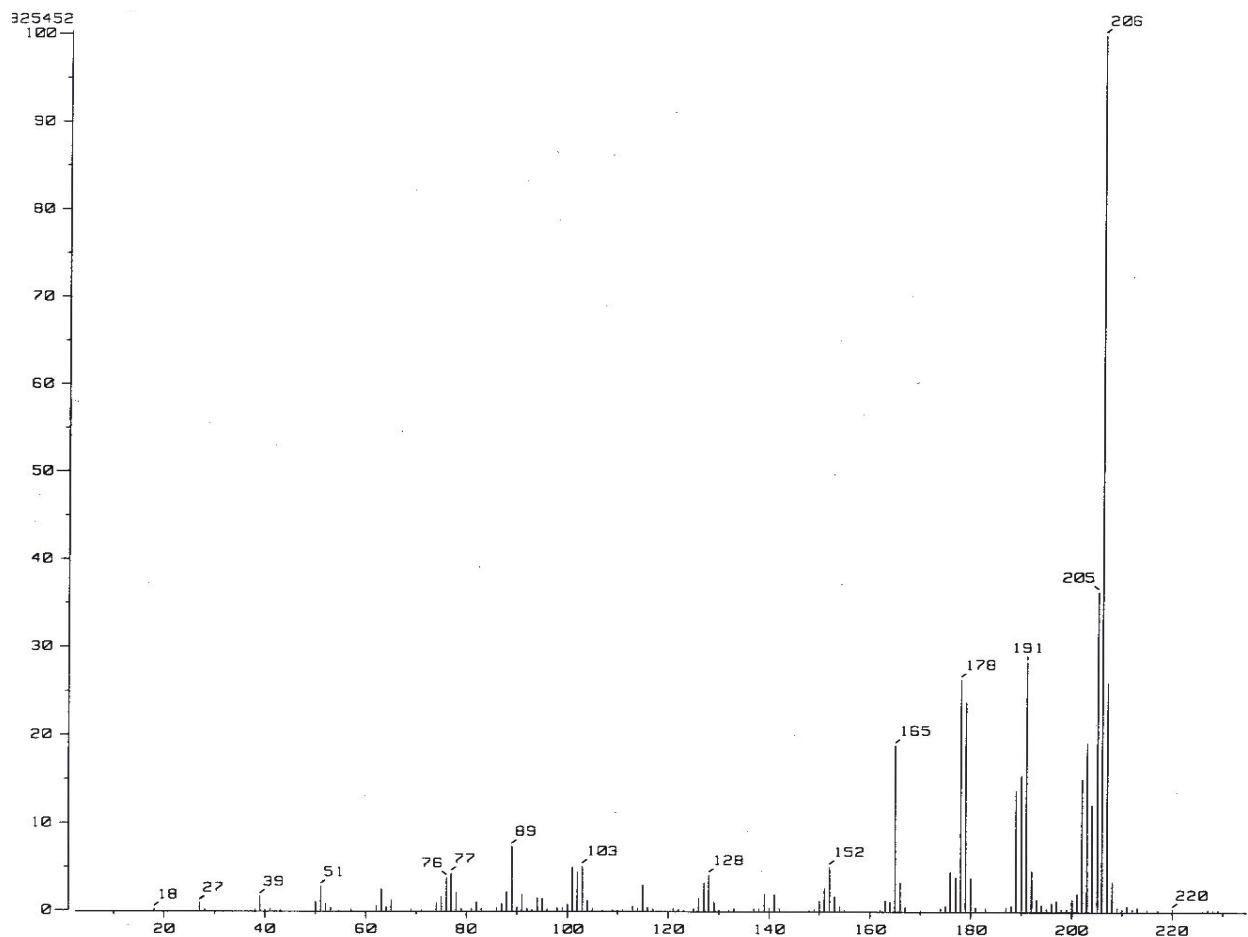


Figura 40. Espectro de masas del compuesto **5**.

5.4.3. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción se presenta en la figura 41 para la síntesis del compuesto **3**, (*E*)-4-estirilbenzaldehído, se considera que este mismo mecanismo ocurre para la síntesis del compuesto **5**, (*E*)-1-estiril-4-vinilbenceno.

La reacción empieza por la activación del Pd que actúa como catalizador de la reacción; la tri-*o*-tolilfosfina permite un cambio del estado de oxidación de la especie Pd(II) a la especie Pd(0). Dentro del ciclo catalítico se da inicialmente una adición oxidativa por parte del bromuro de arilo, regresando a la especie Pd(II).

Posteriormente se da la inserción migratoria de la olefina terminal, dando lugar a una rotación interna que permite que se lleve a cabo la eliminación reductora y la formación del complejo π . Después de la formación del complejo π , se rompe el enlace entre el hidrógeno y el Pd y se obtiene el producto del ciclo catalítico, el cual se regenera con ayuda de la trietilamina empleada como base.

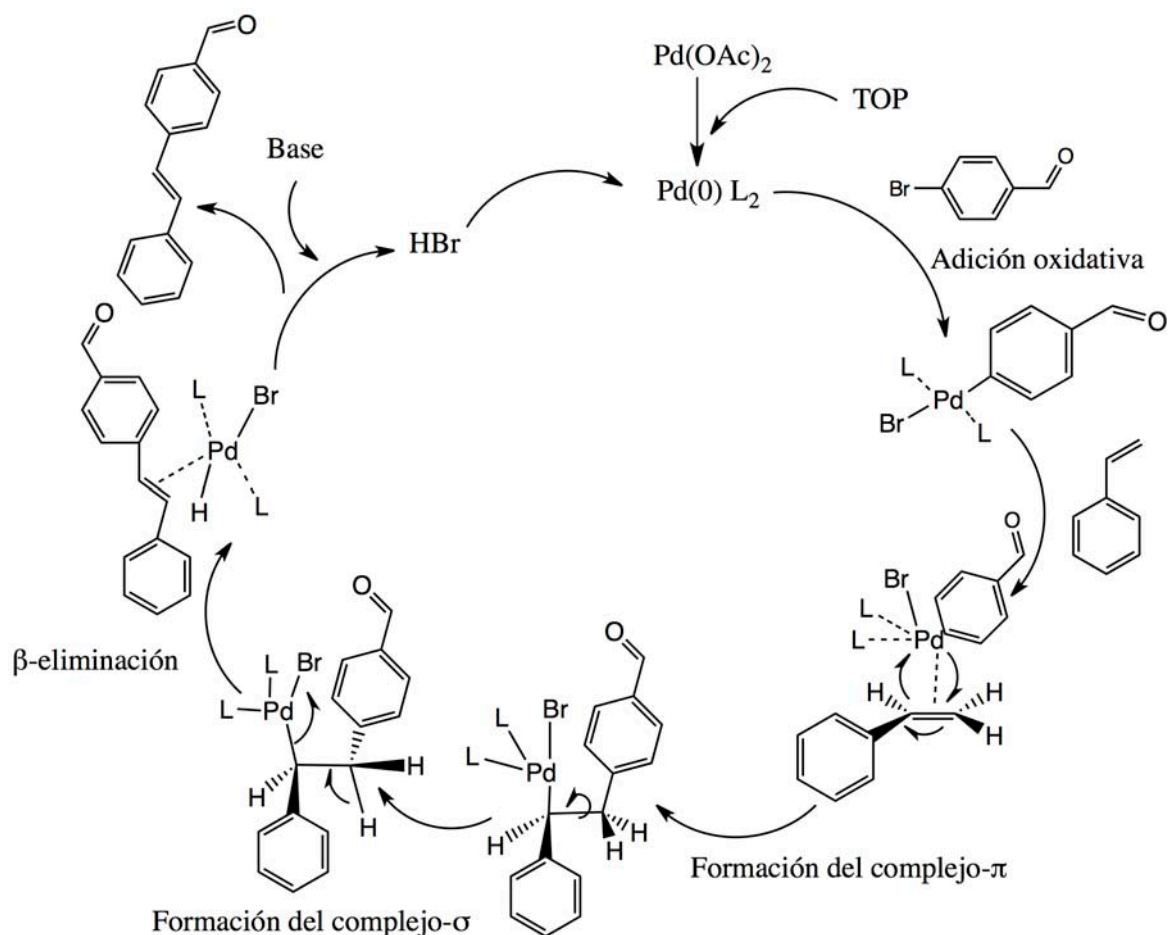


Figura 41. Mecanismo de reacción del acoplamiento tipo Heck.

6. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis de nanotubos de titania. Su formación se demostró con ayuda de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.
- Se determinó por fisisorción de nitrógeno que los nanotubos de titania presentan un alta área superficial ($\sim 260 \text{ m}^2/\text{g}$) y volúmen de poro ($\sim 0.65 \text{ cm}^3/\text{g}$).
- Se sintetizaron catalizadores de paladio soportados en nanotubos de titania con diferentes porcentajes de cargas metálicas, en todos los casos se observó una buena dispersión de las especies de paladio.
- Se evaluó el desempeño catalítico del Pd(x)/NT en la reacción de tipo Heck con dos sustratos halogenuro de arilo. Se observó que los catalizadores de paladio soportados en nanotubos de titania son activos en ambas reacciones estudiadas.
- Los catalizadores con carga menor de acetato de paladio (2.5% y 5% en peso) resultaron ser menos activos que los de cargas mayores (7.5% y 10%), sin embargo, son más estables. El catalizador Pd(2.5)/NT resultó tener el mayor número TON.
- Se determinó que el catalizador Pd(5)/NT resultó ser más activo que Pd(OAc)₂ (catálisis homogénea) teniendo la misma cantidad de Pd²⁺. Esto se atribuye probablemente a un efecto sinérgico entre Pd y el soporte de NT.
- Se demostró que el catalizador con carga de 5% de acetato de paladio soportado en NTc puede ser reutilizado (cinco ciclos) manteniendo su actividad catalítica. La calcinación del soporte NT resulta en un aumento de la estabilidad del catalizador. Esto es debido probablemente a una menor cantidad de agua en el soporte.

- El utilizar los catalizadores de mayor carga (7.5% y 10%) resulta en la formación de partículas de Pd metálico, lo cual disminuye la actividad catalítica.
- Se demostró que con el catalizador de 7.5 % en peso de acetato de paladio soportado en NT, es posible disminuir el tiempo de reacción de 24 a 3 horas obteniendo rendimientos similares.
- Se determinó que el uso de los catalizadores de Pd(x)/NT dan solamente el isómero *E*.
- Se realizó por primera vez la reacción de Heck empleando como catalizador Pd soportado en nanotubos de titania, obteniéndose buenos rendimientos y recuperándose el catalizador para ser empleado nuevamente.

Bibliografía

- ¹F. Ullmann, J. Bielecki. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*. 1901, 34, 2174.
- ²F. Ullmann. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. 1904, 332, 38.
- ³R. F. Heck. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5518.
- ⁴(a) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1971, 44, (2), 581. (b) K. Mori, T. Mizoroki, A. Ozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1973, 46, (5), 1505.
- ⁵K. Tamao, K. Sumitami, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 4374.
- ⁶R. J. P Corriu, J. P. Masse, *J. Chem. Soc.* 1972, 144.
- ⁷J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* 1959, 71, 176.
- ⁸Jan-E. Bäckvall. *Kungl. Vetenskaps Akademien*. 2010.
- ⁹R. F. Heck. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5538.
- ¹⁰R. F. Heck, J. P. Nolley. *J. Org. Chem.* 1972, 37, 2320.
- ¹¹P. Fitton, J. E. McKeon. *Chem. Commun.* 1968, 4.
- ¹²H. A. Dieck, R. F. Heck. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, (4), 1133.
- ¹³I. P. Beletskaya, A. V. Cheprakov. *Chem. Rev.* 2000, 100, 3009.
- ¹⁴P. Fitton, E. A. Rick. *J. Organomet. Chem.* 1971, 28, 287.
- ¹⁵S. J. Danishefsky, J. J. Masters, W. B. Young, J. T. Link, L. B. Snyder, T. V. Magee, D. K. Jung, R. C. A. Isaacs, W. G. Bornmann, C. A. Alaimo, C. A. Coburn, M. J. Di Grandi. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 2843.
- ¹⁶C. Y. Hong, N. Kado, L. E. Overman. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11028.
- ¹⁷Y. Chang, G. Wu, G. Agnek, E.-I. Negishi. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8590.
- ¹⁸V. H. Rawal, S. Iwasa. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 2685.

- ¹⁹L. E. Overman, D. J. Ricca, V. D. Tran. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2042.
- ²⁰A. Corma, *Chem. Rev.*, 1995, 95, 559.
- ²¹C. P. Mehnert, J. Y. Ying. *Chem. Commun.* 1997, 2215. C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 12289.
- ²²A.B.R. Mayer, M.E. James, R.E. Morris. *Polym. J.* 1998, 30, 197; J. H. Ding, D. L. Gin. *Chem. Mater.* 2000, 12, 22-24
- ²³A. Corma, H. Garcia, A. Leyva. *J. of Mol. Cat. A: Chem.* 2005, 230, 97.
- ²⁴A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. Goetz. *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, (4), 2242.
- ²⁵H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. *Nature.* 1985, 318, 162.
- ²⁶S. Iijima. *Nature.* 1991, 354, 56.
- ²⁷S. L. Mensah, V. K. Kayastha. I. N. Ivanov, D. B. Geohegan, Y. K. Yap. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 90, 113108.
- ²⁸A. Prasad, A. Pandey, V. K. Kunapuli, P. L. Bergstrom. Y. K. Yap. *J. Phys. Chem.* 2012. 116, 8210.
- ²⁹K. Momeni, A. Asthana, A. Prasad, Y. K. Yap, R. Shahbazian-Yassar. *Appl. Phys.* 2012, 109, 95.
- ³⁰S. L. Mensah, A. Prasad, Y. K. Yap. *J. Nanosci. Nanotech.* 2008, 8, 233.
- ³¹M. E. Spahr, P. Stoschitzki-Bitterli, R. Nesper, O. Haas, P. Novák. *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 2780.
- ³²P. Hoyer. *Langmuir.* 1996, 12, 1411.
- ³³T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Langmuir.* 1998, 14, 3160.
- ³⁴T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Adv. Matter.* 1999, 11, 1307.

- ³⁵D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey. *J. Mater. Res.* 2001, 16, 3331.
- ³⁶M. S. Sander, M. J. Cote, W. Gu, B. M. Kile, C. P. Tripp. *Adv. Mater.* 2004, 16, 2052.
- ³⁷H. Shin, D. K. Jeong, J. Lee, M. M. Sung, J. Kim. *Adv. Mater.* 2004, 16, 1197.
- ³⁸Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan. *Adv. Mater.* 2003, 15, 353.
- ³⁹R. B. Wehrspohn, A. P. Li, K. Nielsch, F. Müller, W. Erfurth, U. Gösele. K. R. Hebert, R. S. Lillard, B. R. MacDougall. *Electrochem. Soc.* 2000, 4, 271.
- ⁴⁰G. Gundiah, S. Mukhopadhyay, U. G. Tumkurkar, A. Govindaraj, U. Maitra, C. N. R. Rao. *J. Mater. Chem.* 2003, 13, 2118.
- ⁴¹Z.-Y. Yuan, B.-L. Su. *Colloids Surf.* 2004, 241, 173.
- ⁴²D. Wu, X. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen, N. Ming. *Chem. Mater.* 2006, 18, 547.
- ⁴³E. Morgado, M. A. S. de Abreu, G. T. Moure, B. A. Marinkovic. P. M. Jardim, A. S. Araujo. *Chem. Mater.* 2007, 19, 665.
- ⁴⁴D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, F. C. Walsh. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 3370.
- ⁴⁵W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes. *J. Mater. Res.* 2004, 19, 417.
- ⁴⁶P. Roy, S. Berger, P. Schmuki. *Angew. Chem.* 2011, 50, 2904.
- ⁴⁷J. M. Macak, H. Tsuchiya. P. Schmuki. *Angew. Chem.* 2005, 44, 2100.
- ⁴⁸J. M. Macak, H. Tsuchiya. L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki. *Angew. Chem.* 2005, 44, 7463.
- ⁴⁹S. Berger, F. Jakubka, P. Schmuki. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2009, 12, K45.

- ⁵⁰S. Berger, F. Jakubka, P. Schmuki. *Electrochem Commun.* 2008, 10, 1916.
- ⁵¹S. K. Mohapatra, S. E. John, S. Banerjee, M. Misra. *Chem. Mater.* 2009, 21, 3048.
- ⁵²I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 97.
- ⁵³Y. Yang, S. P. Albu, D. Kim, P. Schmuki. *Angew. Chem.* 2011, 50, 9071.
- ⁵⁴R. Hanh, J. M. Macak, P. Schmuki. *Electrochem. Commun.* 2007, 9, 947.
- ⁵⁵I. Sieber, B. Kannan, P. Schmuki. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, 8, J10.
- ⁵⁶C.-Y. Lee, K. Lee, P. Schmuki. *Angew. Chem.* 2013, 52, 2077.
- ⁵⁷M. A. Amin, S. Frey, F. Ozanam. J.-N Chazalviel. *Electrochim. Acta.* 2008, 53, 4485.
- ⁵⁸K. Nakayama, T. Kubo, A. Tsubokura, Y. Nishikitani, H. Masuda. 208th ECS Meeting 2005, abstract no. 819.
- ⁵⁹H. Jha, R. Hanh, P. Schmuki. *Electrochim. Acta.* 2010, 55, 8883.
- ⁶⁰D. H. Reneker, I. Chun. *Nanotechnology.* 1997, 7, 216.
- ⁶¹M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schrapper, J. H. Wendorff, A. Greiner. *Adv. Mater.* 2000, 12, 637.
- ⁶²M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schrapper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff. *Adv. Mater.* 2001, 13, 70.
- ⁶³E. Morgado, M. A. S. Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinkovic, P. M. Jardim, F. C. Rizzo, A. S. Araujo. *Solid State Sci.* 2006, 8, 888.
- Applications; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2010.
- ⁶⁴T. Sekino. *Bull. Ceram. Soc. Jpn.* 2006, 41, 261.
- ⁶⁵Q. Chen, W. Z. Zhou, G. H. Du, L. M. Peng. *Adv. Mater.* 2002, 14, 1208.

- ⁶⁶T. Sekino. *Inorganic and Metallic Nanotubular Materials*. Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. 2010, 17.
- ⁶⁷U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.* 2003, 48, 53.
- ⁶⁸H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. J. Levy. *Appl. Phys.* 1994, 75, 2042.
- ⁶⁹R. Beranek, H. Tsuchiya, T. Sugishima, J. M. Macak, L. Taveira, S. Fujimoto, H. Kisch, P. Schmuki. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 243114.
- ⁷⁰D. V. Bavykin, F. C. Walsh. *Titanate and Titania Nanotubes Synthesis, Properties and*
- ⁷¹M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang. *J. Mol. Catal.* 2004, 217, 203.
- ⁷²V. Štengl, S. Bakardjieva, J. Šubrt, E. Večerníková, L. Szatmary, M. Klementová, V. Balek. *Appl. Catal. B: Environ.* 2006, 63, 20.
- ⁷³J. Yu, H. Yu, B. Cheng, X. Zhao, Q. Zhang. *J. Protochem. Photobiol. A: Chem.* 2006, 182, 121.
- ⁷⁴Z. Gao, S. Yang, C. Sun, J. Hong. *Sep. Purif. Technol.* 2007, 58, 24.
- ⁷⁵M. A. Khan, H. T. Jung, O. B. Yang. *J. Phys. Chem.* 2006, 110, 6626.
- ⁷⁶M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi. *Chem. Phys. Lett.* 2004, 399, 512.
- ⁷⁷M. C. Hsu, I. C. Leu, Y. M. Sun, M. H. Hon. *J. Cryst. Growth.* 2005, 285, 642.
- ⁷⁸Á. Kukovecz, M. Hodos, Z. Kónya, I. Kiricsi. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 411, 445.
- ⁷⁹V. Idakiev, Z. Y. Yuan, T. Tabakova, B. L. Su. *Appl. Catal. A: Chem.* 2005, 281, 149.
- ⁸⁰S. H. Chien, Y. C. Liou, M. C. Kuo. *Synth. Met.* 2005, 152, 333.
- ⁸¹C. C. Tsai, H. Teng. *Chem. Mater.* 2004, 16, 4352.

- ⁸²X. Sun, Y. Li. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 2229.
- ⁸³H. Tokudome, M. Miyauchi. *Chem. Lett.* 2004, 9, 1108.
- ⁸⁴L. Yu, X. Zhang. *Mater. Chem. Phys.* 2004, 87, 168.
- ⁸⁵J. Li, Z. Tang, Z. Zhang. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 62.
- ⁸⁶C. H. Lin, S. H. Chien, J. H. Chao, C. Y. Sheu, Y. C. Cheng, Y. J. Huang, C. H. Tsai. *Cataly. Lett.* 2002, 80, 153.
- ⁸⁷T. Kasuga. *Thin Solid Films.* 2006, 496, 141.
- ⁸⁸L. Miao, Y. Ina, S. Tanemura, T. Jiang, M. Tanemura, K. Kaneko, S. Toh, Y. Mori. *Surf. Sci.* 2007, 13, 2792.
- ⁸⁹D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd Edition, Pergamon Press, PLC., 1998, 568.