



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Preparación de catalizadores de Paladio soportados en Hidrotalcita; su
uso en hidrogenación de iminas y reacción de Heck.

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Eréndira Torales Gómez

Tutor. M en C. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez

Instituto de Química, U.N.A.M

Instituto de Química, Mayo 2016.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Preparación de catalizadores de Paladio soportados en Hidrotalcita;
su uso en hidrogenación de iminas y reacción de Heck**

T E S I S

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS**

P R E S E N T A

Q. Eréndira Torales Gómez



CdMx., Mayo 201

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 2-6 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del M. en C. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez, con una beca de Maestría (No. de registro 335820) del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a CONACYT por el apoyo económico recibido a través de una beca de maestría (No. de registro 335820), al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM.

También agradezco al M. en C. Ricardo Jorge Cárdenas Pérez por permitirme colaborar en su equipo de trabajo, por sus enseñanzas y consejos.

Al Dr. Antonio Morales Serna por su colaboración y apoyo.

A los miembros del jurado por su participación en la revisión y corrección de la tesis realizada.

A los técnicos académicos del Instituto de Química, del laboratorio de Cromatografía de Gases y Líquidos por su asesoría en el análisis por Cromatografía a la M. en C. Lucía del Carmen Márquez Alonso, a la Q. Eréndira García Ríos, y a la M. en C. A los técnicos del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear, por la enseñanza y asesoría en el uso de los equipos a la M. en C. Elizabeth Huerta Salazar y al Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez por su apoyo en la enseñanza del equipo y determinación de muestras. Y a la Q.F.B. María del Rocío Patiño Maya por su apoyo en la determinación de Espectroscopia infrarrojo de las muestras. También al Lic. Víctor Hugo Lara Corona y Lic. Leticia Lomas Romero del departamento de química de la UAM Iztapalapa por el análisis de muestras por Difracción de Rayos X.

A Balú Cruz por su apoyo incondicional y a mi familia.

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	2
2.1. Síntesis de aminas por aminación reductiva indirecta	2
2.2. Hidrogenación de iminas	4
2.3. Uso de hidrotalcita como soporte sólido de acetato de paladio	5
2.4. Uso del catalizador soportado en la reacción de Heck	7
3. Hipótesis	11
4. Objetivos	11
4.1. Objetivos generales	11
4.2. Objetivos particulares	11
5. Discusión de resultados	11
5.1. Preparación de catalizadores	11
5.2. Caracterización por IR de la hidrotalcita y los catalizadores de acetato de paladio sobre hidrotalcita	12
5.3. Caracterización por DRX de la hidrotalcita y los catalizadores de acetato de paladio sobre hidrotalcita	14
5.4. Preparación e hidrogenación de N-bencilidenanilina con los diferentes catalizadores de acetato de paladio sobre hidrotalcita.	16

5.5. Prueba de reciclaje del catalizador Pd/HT-300	18
5.6. Preparación e hidrogenación de diferentes iminas utilizando Pd/HT-300 como catalizador	20
5.7. Reacción de Heck catalizada con Pd/HT-300	22
6. Parte experimental	24
6.1. Material	24
6.2. Análisis	24
6.3. Preparación de catalizadores	25
6.4. Síntesis de iminas	25
6.5. Hidrogenación de N-bencilidenanilina con cada uno de los catalizadores soportados	28
6.6. Método general para la hidrogenación de iminas	28
6.7. Acoplamiento carbono-carbono tipo Heck	30
7. Conclusiones	31
8. Referencias	32

1. Introducción

La preparación de aminas secundarias por hidrogenación catalítica de iminas todavía representa un reto, ya que es una reacción que involucra complejos con metales de transición costosos como Rutenio e Iridio, entre otros, además de que algunas metodologías utilizan altas presiones de hidrógeno; asimismo, no todos los sistemas catalíticos son eficientes para las diferentes iminas multifuncionales, por lo cual se busca un método que además de eficaz sea ecológico.

El acetato de paladio se ha empleado como catalizador en diferentes reacciones catalíticas, como en la reacción de Heck, reacciones de oxidación y reacciones de hidrogenación, aunque no ha sido muy explorado en reacciones de hidrogenación de iminas, además no requiere de condiciones drásticas de reacción y es un catalizador muy estable. Pero debido a la pérdida de acetato de paladio en las aguas residuales, tema que no es deseable debido a la toxicidad del material, se busca un soporte apropiado para su uso en reacciones de hidrogenación de iminas, que logre aumentar el área superficial del catalizador y por lo tanto aumentar la actividad catalítica y que además se pueda recuperar y reutilizar.

Para esta arcilla la actividad catalítica está relacionada con el tratamiento térmico aplicado, por lo que se puede tratar la hidrotalcita con acetato de paladio y realizar un tratamiento térmico para mejorar la actividad como soporte y poder utilizarlo en reacciones de hidrogenación de iminas.

Además, el acetato de paladio se ha empleado como catalizador en la reacción de Heck, la cual es una reacción de acoplamiento carbono-carbono entre un alqueno y un halogenuro de arilo en medio básico y ha tomado gran importancia en síntesis orgánica por la gran aplicación que tiene; por lo que el acetato de paladio soportado en hidrotalcita, en esta reacción podría ser más eficaz, ya que además del carácter básico de la arcilla, que podría ser útil en esta reacción, se pueden lograr mejores beneficios tanto catalíticos como ecológicos y de costos.

2. Antecedentes

2.1 Síntesis de Aminas por aminación reductiva indirecta.

Las aminas son compuestos de gran importancia, ya que este grupo funcional se encuentra en productos naturales y productos sintéticos, teniendo una variada aplicación como disolventes, intermediarios farmacéuticos, aditivos textiles, desinfectantes, inhibidores de corrosión, detergentes y plásticos ⁽¹⁾. Dada su importancia, se han descrito diversos métodos para la obtención de aminas Figura 1, de los cuales, los más comunes son la reducción de nitrocompuestos con Fe en presencia de ácidos inorgánicos, la hidrogenación catalítica para la obtención de aminas primarias, la degradación de amidas por la transposición de Hoffman, la reducción de nitrilos ⁽²⁾, la alquilación de aminas con alcoholes o halogenuros de alquilo para la obtención de aminas secundarias y terciarias⁽²⁻⁵⁾ y la aminación reductiva de aldehídos y cetonas ^(2-3, 6).

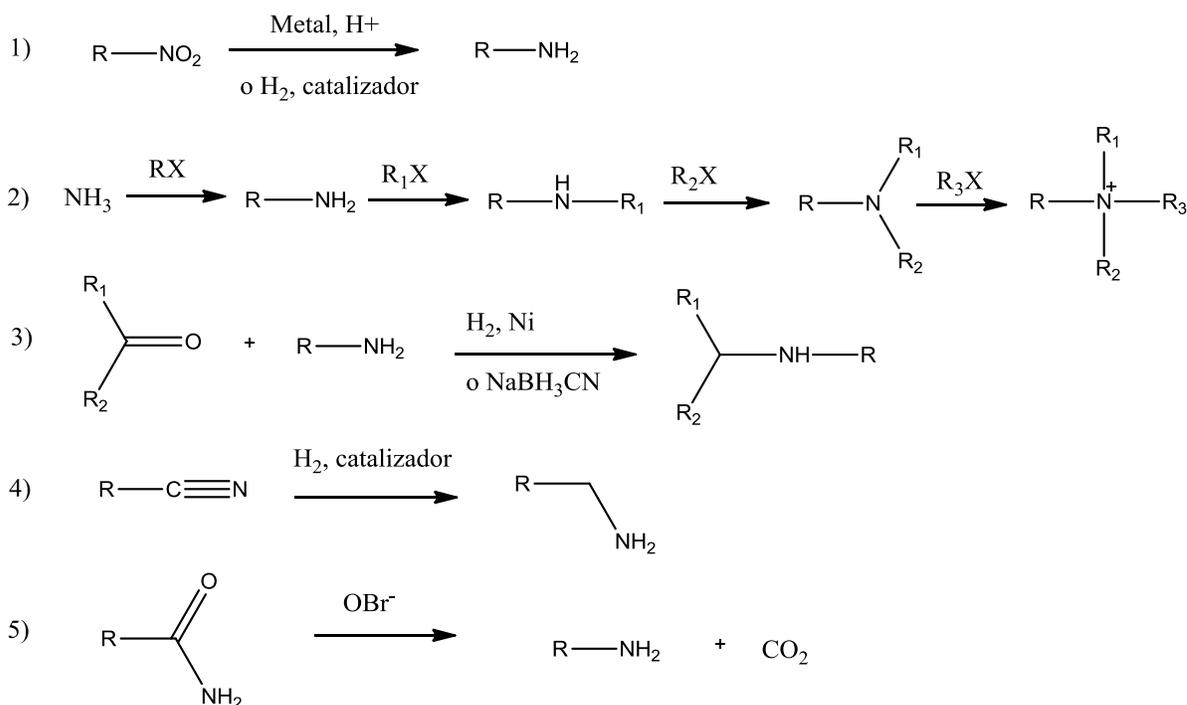


Figura 1. Obtención de aminas. 1) Reducción de nitro compuestos, 2) Alquilación de aminas con halogenuros de alquilo, 3) Aminación reductiva, 4) Reducción de nitrilos 5) Transposición de amidas de Hoffman.

La aminación reductiva es la reacción más común e importante para la obtención de aminas y procede en varios pasos consecutivos, donde primero se realiza la condensación entre un carbonilo de aldehído o cetona y una amina formando un hemiaminal (grupo carbinol-amina) que elimina agua para dar la imina correspondiente. Generalmente en este proceso se utiliza un catalizador ácido de Lewis⁽⁷⁻⁸⁾, posteriormente la imina es reducida a la amina (Figura 2).

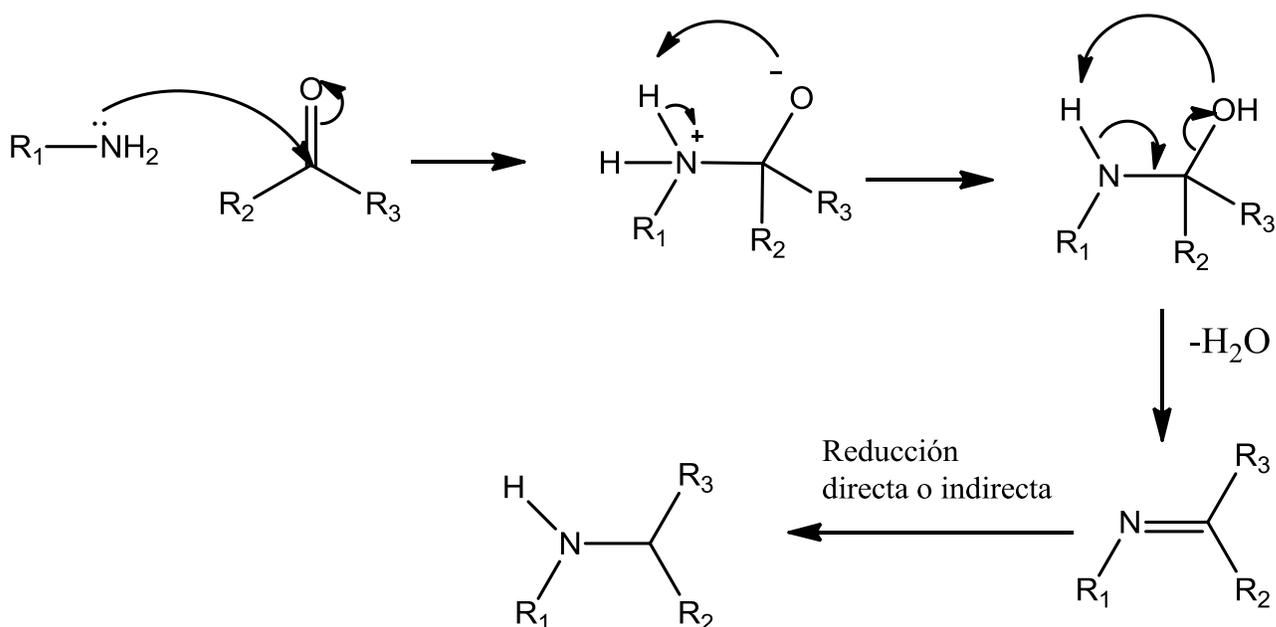


Figura 2. Mecanismo de reacción de la aminación reductiva.

La aminación reductiva directa es una reacción en la que en el mismo matraz, sin aislar la imina, se realiza la reducción de esta con algún agente reductor, en un solo paso. Un agente reductor muy utilizado en esta metodología es el cianoborohidruro de sodio⁽⁶⁾, pero la formación de cianuro como subproducto limita sus aplicaciones.

La aminación reductiva indirecta implica la formación de la imina, su aislamiento y como segundo paso, su reducción a la amina. Para la reducción de iminas se han utilizado una gran variedad de agentes reductores como el triclorosilano o sistemas catalíticos junto con un donador de hidruros como, $PhMe_2SiH$ catalizado por $B(C_6F_5)_3$,

borohidruro de sodio o formiato de sodio catalizado por complejos de paladio ⁽¹⁾. También se ha utilizado la transferencia de hidrógeno usando una variedad de complejos de Pd, Ti, Rh, Ru, ⁽⁹⁾ Ni ⁽¹⁰⁾ e Ir, los cuales son portadores de hidrógeno ⁽⁶⁾; la reducción por Fe, Zn o Sn ⁽¹¹⁾ y recientemente el uso de ácidos de Brønsted basados en catalizadores de tiourea, diol y amidinio⁽¹²⁾. Para todos estos reactivos empleados en procesos de reducción a escala industrial, el costo, la eficacia química y la eliminación de residuos son una gran desventaja.

2.2 Hidrogenación de iminas.

Como alternativa al uso de reactivos donadores de hidruros se emplea la reducción de iminas por hidrogenación catalítica, la cual es una de las reacciones químicas más utilizada e importante. Típicamente la hidrogenación de compuestos orgánicos usa hidrógeno molecular directamente mediada por un metal de transición como catalizador; aunque este tema aún representa un gran desafío en la reducción de iminas, ya que muchos catalizadores útiles para la reducción de alquenos son poco eficientes para la reducción de iminas; y los métodos descritos para la reducción de iminas por hidrogenación incluyen complejos de metales de transición como son los complejos de Rh e Ir, o como el Níquel Raney que generalmente requieren de altas presiones de hidrógeno (80 bar) para llevar a cabo la reacción. ^(7,13) Por lo cual, desde un punto de vista sostenible, económico y ecológico; se busca un método operacionalmente conveniente en cuanto a la hidrogenación de iminas, por lo que hay un mayor incentivo por diseñar catalizadores altamente activos que puedan trabajar a una presión más baja y posiblemente utilizando metales menos costosos como Pd o Ni, ya que estos son catalizadores activos a 4 bar de presión de hidrógeno⁽¹³⁾.

Considerando las cualidades que debe cumplir un catalizador, el acetato de paladio ha demostrado ser un catalizador muy versátil, ya que es una sal que ha sido muy explorada en varias reacciones catalíticas, pero no así en la reducción de iminas. Sin embargo, la pérdida de acetato de paladio en las aguas residuales, incluso en ppm, no es deseable debido a los altos costos y contaminación ambiental, además la separación y recuperación del catalizador, cuando la reacción ha terminado, es complicada. Un complejo metálico con ligantes insolubles en las aguas acarreadoras

seguida de la separación por filtración o extracción, es una estrategia atractiva. Sin embargo, esta inmovilización usualmente tiene efectos negativos para la acción catalítica. Otra alternativa es el uso de catalizadores soportados, los cuales se han utilizado en años recientes. Se han empleado diferentes soportes para catalizadores metálicos, tales como polímeros, sólidos inorgánicos como sílice o zeolitas entre otros materiales mesoporosos, los catalizadores soportados se han usado en diversas reacciones en síntesis orgánica. El interés en estos materiales utilizados como soportes, se debe a que se pueden llevar a cabo reacciones de catálisis heterogénea, en las que los catalizadores pueden recuperarse fácilmente por filtración, evitando así un mayor uso de disolventes para su extracción, la recuperación del catalizador, su reutilización y la disminución de costos de reacción. Con esto se logra una reacción sustentable.

2.3 Uso de Hidrotalcita como soporte sólido de acetato de paladio.

Para seleccionar un soporte adecuado se debe elegir uno que brinde un doble incremento de la actividad con respecto al catalizador homogéneo homólogo, por medio de un efecto cooperativo del soporte.

Las hidrotalcitas son materiales formados por hidróxidos de doble capa que representan una serie de arcillas sintéticas minerales, que consisten en láminas de óxido tipo brucita catiónicas $[Mg_3Al(OH)_8]$ con aniones carbonato en la intercapa y agua entre las láminas. Estos materiales llaman la atención por su capacidad de intercambio iónico, así como su gran actividad en catálisis y en la formación de materiales híbridos basados en compuestos de Ni, Co, entre otros ^(14,15). Muy recientemente, la hidrotalcita ha ganado importancia ya que es un material muy utilizado como base de Lewis en reacciones catalíticas ⁽¹⁶⁾, por lo que tiene actividad en reacciones de condensación aldólica ⁽⁴⁾. También se ha utilizado y ha probado tener gran eficacia como soporte de diferentes metales como Co, Pd ⁽¹⁷⁾ ya que tiene una gran área de superficie y logra una dispersión de metales de manera homogénea, mostrando alta actividad, ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ además de que es un catalizador reutilizable y conduce a una reducción de residuos.

La hidrotalcita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Figura 3, es una arcilla aniónica de capa doble de hidroxilos, que tiene una estructura similar a la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la que los cationes de magnesio se encuentran coordinados octahédricamente a seis grupos hidroxilo ⁽¹⁵⁾. Estos octaedros están unidos a lo largo de sus bordes formando láminas bidimensionales de empaquetamiento hexagonal. Algunos de los iones Mg^{2+} son sustituidos por Al^{3+} formando la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere una carga residual positiva, la cual es eléctricamente equilibrada por los aniones carbonatos e hidroxilos ^(15, 20). El anión interlaminaar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico. Estos materiales son resistentes y fácilmente regenerados por lo que su actividad como soporte lleva a un proceso eficaz ⁽¹⁵⁾. Las hidrotalcitas o materiales similares pueden sintetizarse fácilmente en el laboratorio por coprecipitación, en solución acuosa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, adicionando una solución de bicarbonato de sodio y sosa ⁽²⁰⁾. La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden sintetizar es enorme, teniendo como fórmula general $\text{M}^{\text{II}}_{1-z} \text{M}^{\text{III}}_z (\text{OH})_2 (\text{X}^{n-})_{z/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$, donde M^{II} , M^{III} y X^{n-} son respectivamente un metal catiónico divalente, un metal catiónico trivalente y un cuateranión, y donde z está en el rango de 0.22-0.33 ⁽¹⁴⁾.

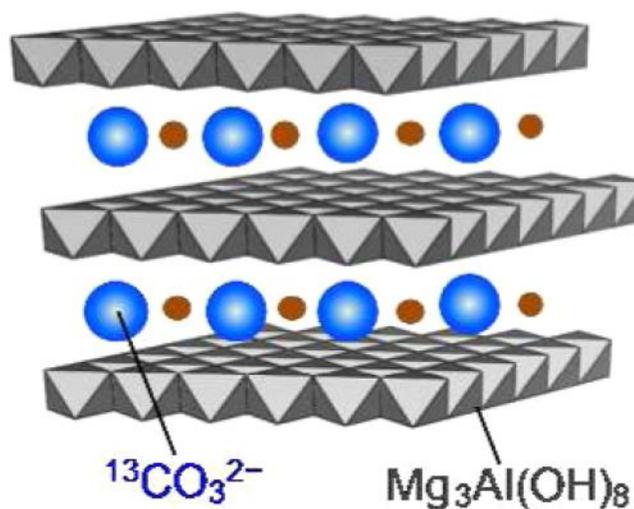


Figura 3. Estructura laminar de la hidrotalcita.

La estructura y actividad de la hidrotalcita está muy relacionada con el tratamiento térmico aplicado, ya que la temperatura de calcinación representa un efecto importante sobre la hidrotalcita, provocando diversos cambios en sus propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, una hidrotalcita tratada a temperatura menor a 150 °C expulsa el agua interlaminar sin alterar la estructura laminar; al calentar entre 300 y 500 °C se da una deshidroxilación de las láminas y descomposición de carbonato, que trae consigo un colapso del arreglo laminar; y a temperaturas arriba de 600 °C se produce MgO libre y la espinela $MgAl_2O_4$ ⁽¹⁹⁾. Los productos de la calcinación tienen la capacidad de reconstruir la estructura laminar inicial cuando se ponen en contacto con el medio ambiente. La ventaja de la calcinación de la hidrotalcita, es que la fuerza de los sitios básicos aumenta y los valores de área específica también⁽¹⁴⁾, por lo que debido a estas características que combinan basicidad y alta área superficial, es de interés utilizar las hidrotalcitas calcinadas como precursores o soportes catalíticos.

Estas propiedades de la hidrotalcita logran que sea un buen catalizador que puede utilizarse en la industria, por lo que puede ser un buen candidato para utilizarlo como soporte de acetato de paladio.

2.4 Uso del catalizador soportado en la reacción de Heck.

La reacción de Heck, reportada por primera vez en 1968 por Mizoroki-Heck, es una herramienta importante en síntesis orgánica, que permite la formación de enlaces carbono-carbono, utilizando catalizadores de paladio⁽²¹⁾. La reacción consiste en la arilación de un alqueno con un halogenuro de arilo catalizado por paladio en medio básico con un disolvente aprótico polar, generalmente en atmósfera inerte⁽²²⁾, realizando la formación de un enlace entre dos carbonos sp^2 por sustitución de un enlace C-H de un alqueno (Figura 4). Desde su descubrimiento la metodología es muy versátil y aplicable a una gran variedad de halogenuros y olefinas, por lo que esta reacción ha sido muy estudiada y utilizada.

Generalmente esta reacción se lleva a cabo por catálisis en fase homogénea, en disolventes en que el catalizador, reactivos y productos son solubles. Para una aplicación práctica, convendría que el sistema de esta reacción sea heterogénea para

una fácil separación y reciclaje del catalizador, por lo que se han utilizado diversos tipos de catalizadores heterogéneos usando complejos de organopaladio y soportes catalíticos de paladio, como Pd-MgO y Pd-C los cuales son dos soportes de Pd importantes⁽²³⁾.



Figura 4. Reacción de Heck.

El mecanismo general para esta reacción, ha sido objeto de intenso estudio y el que se acepta en forma general es el mostrado en la Figura 5⁽²³⁻²⁴⁾. Al analizar el ciclo catalítico propuesto de la reacción de Heck para la formación del enlace C-C, este inicia con la reducción de Pd^{2+} a Pd^0 . Esta reducción del paladio que se da en el medio de reacción, se puede llevar a cabo por la deshidrogenación del disolvente o de alguna de las materias primas. En el ciclo catalítico se consideran cuatro etapas:

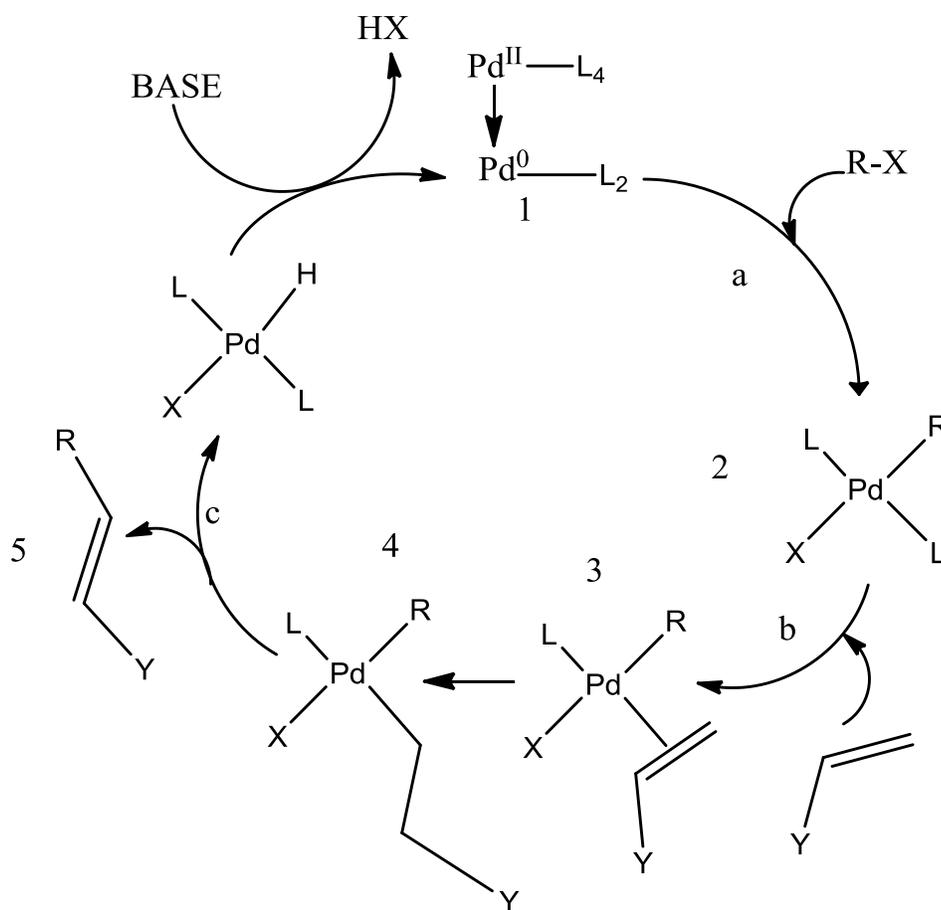


Figura 5. Ciclo catalítico de la reacción de Heck.

(a) Adición oxidante: el complejo de Pd (0) se inserta al halogenuro de arilo generando el intermediario 2, seguido de la pérdida de uno de los ligantes para crear un sitio vacante.

(b) Coordinación/Inserción del alqueno al nuevo complejo de Pd, se forma un enlace Pd-alqueno (complejo 3), este intermediario es muy inestable. El halógeno permanece coordinado al Pd y el alqueno se coordina por disociación de un ligante. De esta manera, en el intermediario se lleva a cabo la inserción de ambos reactivos para formar el enlace C-C (intermediario 4).

(c) β-eliminación: la eliminación del paladio y un hidrógeno da lugar a la formación del enlace doble del producto 5.

(d) Eliminación reductiva: en el ciclo catalítico del paladio para regenerar la especie activa Pd^0 , se lleva a cabo una eliminación reductiva con la formación de HX, que será neutralizado como la sal correspondiente por acción de la base.

En el mecanismo de la reacción de Heck se ha establecido que el producto formado de la adición oxidante del haluro de arilo a $\text{Pd}(0)$ es el paso determinante de la reacción ⁽²⁵⁾.

En reacciones de acoplamiento tipo Heck, se usan catalizadores de paladio (0), que se obtienen de la reducción de $\text{Pd}(II)$ en la mezcla de reacción ⁽²⁴⁾. Donde se utilizan generalmente precursores catalíticos de $\text{Pd}(II)$ como el acetato de paladio y otros complejos de paladio con diferentes ligantes, como las fosfinas mono o bidentadas, derivados de 1,10-fenantrolina y carbenos. También se utilizan fosfinas terciarias para mantener la estabilidad del catalizador, aunque estas pueden reaccionar para formar la sal de fosfonio ⁽²⁴⁾.

Por las evidencias mecanísticas mencionadas, en el presente trabajo, se pretende estudiar la actividad catalítica en la reacción de Heck, de los catalizadores de acetato de paladio soportados en hidrotalcita. Debido a que las hidrotalcitas son materiales sólidos básicos que pueden sustituir a las bases clásicas utilizadas en esta reacción, como son los carbonatos o acetatos, además de evitar el uso de fosfinas, que son utilizadas para mantener al catalizador de paladio en fase homogénea.

3. Hipótesis

Considerando que el acetato de paladio es un catalizador eficiente en diversas reacciones catalíticas, y que para evitar tener residuos de Pd en las aguas residuales se propone utilizar un soporte de hidrotalcita, arcilla que ha mostrado tener gran actividad catalítica como base y soporte de diferentes metales. Por lo cual podríamos utilizar este catalizador en la hidrogenación de iminas y en la reacción de Heck, aumentando su actividad catalítica, recuperando y reutilizando el catalizador.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Realizar el tratamiento de la hidrotalcita con acetato de paladio en acetato de etilo por humectación incipiente y calcinar el soporte a diferentes temperaturas para utilizarlo en la hidrogenación de iminas y en la reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck.

4.2 Objetivos Particulares

- Preparar tres catalizadores de acetato de paladio soportado en hidrotalcita por humectación incipiente en acetato de etilo y realizar un tratamiento térmico a 100, 300 y 500 °C para cada soporte.
- Caracterizar los catalizadores soportados por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja (IR).
- Realizar la síntesis de iminas por condensación de un aldehído y una amina aromática primaria.
- Utilizar los diferentes catalizadores en la reacción de hidrogenación de la *N*-bencilidenanilina y estudiar la velocidad de reacción por cromatografía de gases (CG).

- Realizar la reducción de iminas con diferentes sustituyentes por hidrogenación con el catalizador soportado más eficiente y comparar con la hidrogenación catalizada con acetato de paladio.
- Realizar la reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck de 4-Nitrobromobenceno con acrilato de metilo en medio básico utilizando los diferentes catalizadores.

5. Discusión de resultados

5.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon tres catalizadores de paladio sobre hidrotalcita por humectación incipiente en acetato de etilo, se secaron los materiales y se sometieron a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas: 100, 300 y 500 °C por media hora en una mufla. Se obtuvieron tres materiales; Pd/HT-100 (el cual fue calentado a 100 °C) Pd/HT-300 (el cual fue calentado a 300°C), Pd/HT-500 (el cual fue calentado a 500°C). Estos materiales se analizaron por DRX e IR y se comparan los resultados con el análisis de la hidrotalcita. Estos soportes se utilizaron en la hidrogenación de iminas y reacción de Heck.

5.2 Caracterización por IR de la hidrotalcita y los catalizadores de acetato de paladio sobre hidrotalcita.

Los catalizadores preparados de acetato de paladio en hidrotalcita después del tratamiento térmico, fueron caracterizados por IR y comparados con el espectro de IR de la hidrotalcita comercial que se utilizó para la preparación de los materiales. Los espectros de IR de los materiales se muestran en la Figura 5.

Las señales características de la Hidrotalcita en el espectro de IR que se observan son la banda de vibración de O-H de la brucita en 3409 cm^{-1} ,⁽²⁶⁾ la cual disminuye en

intensidad al calentarse cada catalizador, por lo que a mayor temperatura de calentamiento menor intensidad de la señal, como se observa para los diferentes catalizadores, especialmente en Pd/HT-300 y Pd/HT-500, esto se debe a que al ser calentado el soporte se elimina el agua contenida entre las láminas de la hidrotalcita, por lo que a mayor temperatura el soporte se seca más. La banda de 2918 cm^{-1} corresponde a la interacción entre el agua y el carbonato interlaminares⁽²⁶⁾, pero esta solo se aprecia en la hidrotalcita y en el catalizador Pd/HT-100, al ser calcinado el soporte a 300 y 500 °C no se encuentra dicha banda.

En 1362 cm^{-1} se encuentra la señal de vibración C-O del carbonato^(14, 26), la cual disminuye en intensidad al ser calcinada, entre mayor temperatura de calcinación menor es la intensidad, esta pérdida de carbonatos en la hidrotalcita se debe al ciclo de carbono que cumplen este tipo de materiales donde intercambian carbonato con el CO_2 del aire, así al calentar los catalizadores a altas temperaturas las arcillas adquieren una estructura en que se compactan las láminas, perdiendo su capacidad de captura de CO_2 .

Las señales de la vibración del enlace Al-OH se encuentra en 659 cm^{-1} y las del enlace Mg-O se encuentran en 938, 771 y 551 cm^{-1} ^(19, 26); estas señales también disminuyen en intensidad al ser calcinado el catalizador a mayores temperaturas.

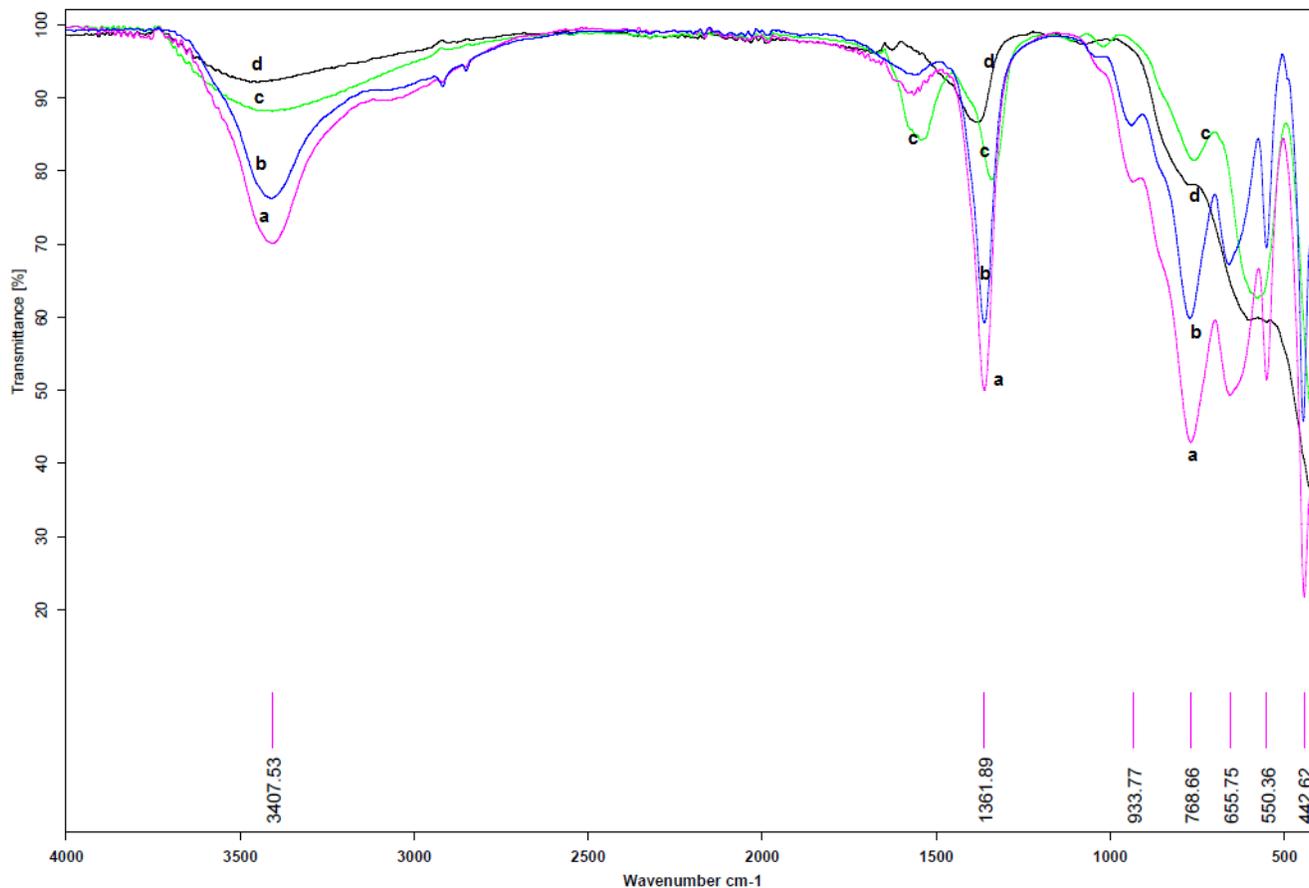


Figura 5: Espectros de infrarrojo: a).Hidrotalcita; b).Pd/HT-100; c).Pd/HT-300; d). Pd/HT-500.

5.3 Caracterización por DRX de la hidrotalcita y catalizadores de acetato de paladio sobre hidrotalcita.

El análisis de DXR (Figura 6) para la hidrotalcita muestra que las reflexiones características son (003) 11°, (006) 22°, (009) 35°, (015) 42°, (018) 47° y (110) 62°.⁽²⁶⁾ Al ser tratada la hidrotalcita con acetato de paladio y sometida a calentamiento se pueden observar los cambios en los patrones de difracción, donde se aprecia una disminución en la intensidad (003) 11° en Pd/HT-500, lo que significa que no hay una distancia interplanar entre el magnesio y el aluminio en esta dirección. Además, en este catalizador (Pd/HT-500) se observa que los ángulos de reflexión en (009) 37°, (018) 42° y (113) 62°, corresponden a la fase halita periclusa (MgO). Este colapso

interlaminar es consecuencia de la deshidroxilación de las capas, donde se pierde agua progresivamente, aunado con la pérdida de carbonatos observados en el análisis de IR.

Para el material Pd/HT-100 se observa que este catalizador en forma general conserva el patrón de difracción de la hidrotalcita pero pierde cristalinidad. Mientras que el catalizador Pd/HT-300 conserva el patrón de difracción de la Hidrotalcita y tiene mayor cristalinidad que el Pd/HT-100.

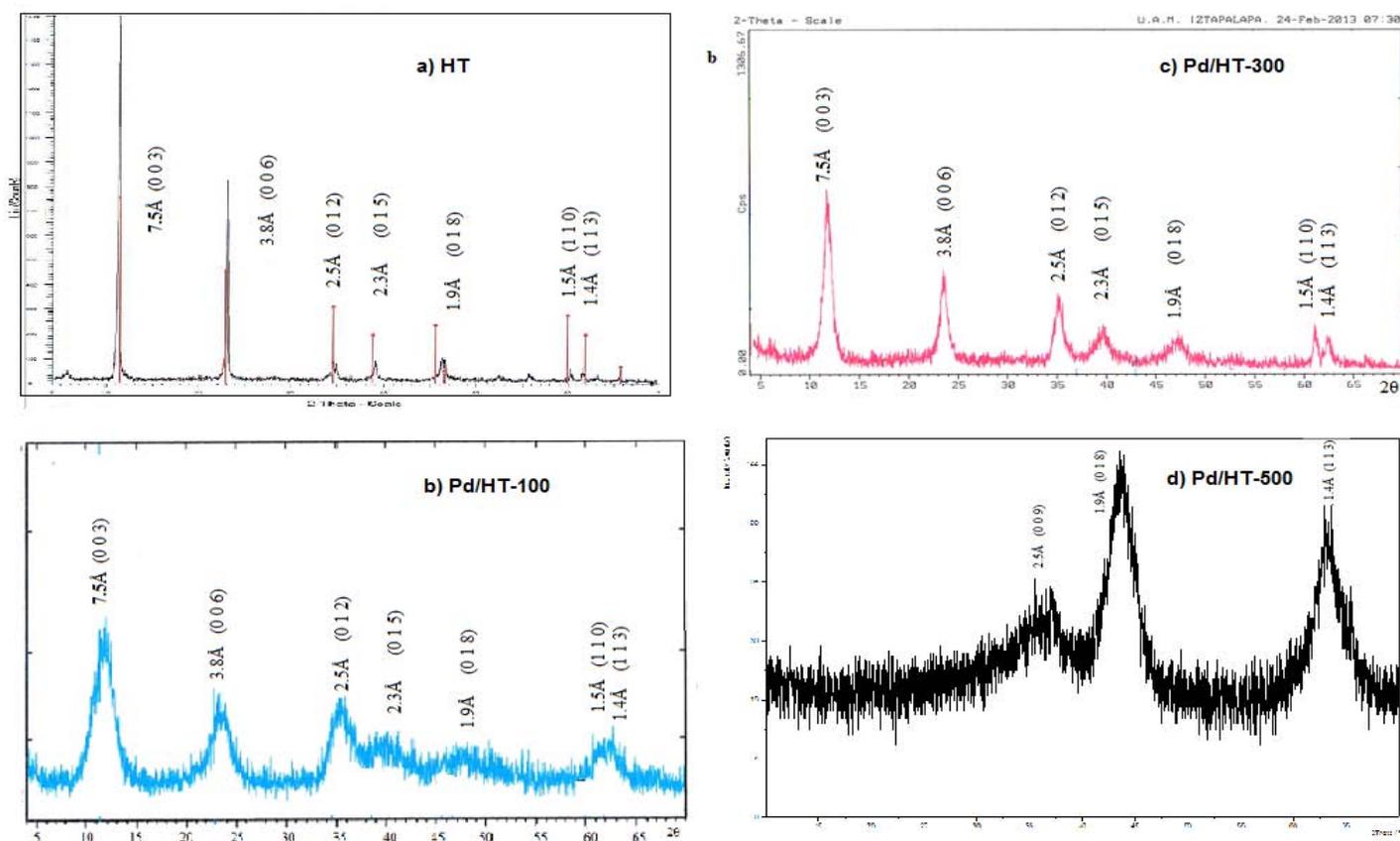


Figura 6. DRX de los soportes de acetato de paladio sobre hidrotalcita a) soporte calcinado a 100 °C, b) soporte calcinado a 300 °C, c) soporte calcinado a 500 °C

De acuerdo a los análisis descritos para los catalizadores preparados, al compararlos con la hidrotalcita, observamos que a mayor temperatura de calentamiento se elimina el agua y carbonatos de manera progresiva, aunque no se eliminan completamente los carbonatos, pero sí el agua en el catalizador Pd/HT-500, en este material el Al cambia de la estructura octaédrica a tetraédrica, compactando la estructura laminar de la hidrotalcita, por lo que se obtiene una mezcla de hidróxidos, lo que hace más básico el material.

5.4 Preparación e Hidrogenación de N-bencilidenanilina con los diferentes catalizadores de acetato de paladio sobre hidrotalcita.

La N-bencilidenanilina se preparó por condensación entre benzaldehído y anilina sin disolvente, el producto de la reacción se purificó por cristalización en etanol (Figura 7). La imina obtenida se redujo con hidrógeno a presión atmosférica, probando cada uno de los tres catalizadores preparados y con acetato de paladio como precursor catalítico, utilizando una relación 0.5% mol de Pd. La reacción se realizó en acetato de etilo como disolvente, durante doce horas (Figura 8), obteniéndose la N-bencilanilina como producto de reacción. En todos los casos se obtuvo el producto de reducción con un rendimiento de 100% de conversión utilizando cada uno de los catalizadores preparados.

Para conocer la eficacia de cada catalizador se analizó cada reacción por CG. A las 5 horas de reacción se observa un 100% de conversión con el catalizador Pd/HT-300, mientras que con acetato de paladio la activación del catalizador es más lenta y la reacción termina a las 12 horas de reacción. En ambos casos se determinó el tiempo de inicio de reacción donde el catalizador Pd/HT-300 se activa en los primeros minutos de la reacción comenzando con la hidrogenación de la imina, mientras que cuando se utiliza el acetato de paladio como precursor catalítico, la reacción inicia después de la primera hora de reacción.

Los resultados de la reacción de hidrogenación con los catalizadores Pd/HT-100 y Pd/HT-500, mostraron tener discrepancias en los resultados ya que no se obtienen resultados reproducibles en la reacción, sobre todo al trabajarlos a porcentajes menores al 0.5 % mol de paladio, por lo cual se concluyó que en estos catalizadores el Pd no se encuentra distribuido uniformemente sobre la hidrotalcita. Por lo que solo se trabajó con el catalizador Pd/HT-300, ya que muestra resultados reproducibles.

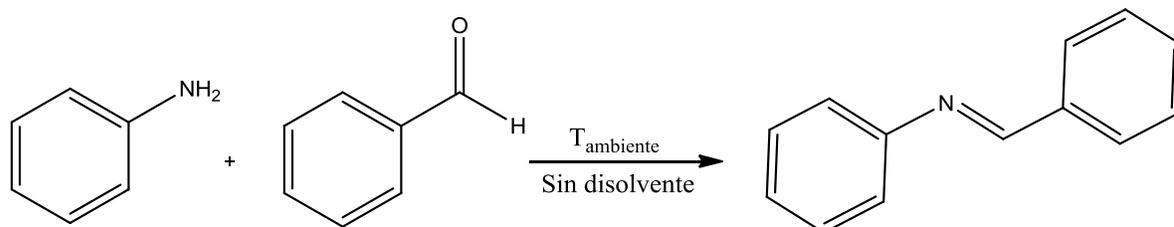


Figura 7. Formación de la *N*-benzilidenanilina

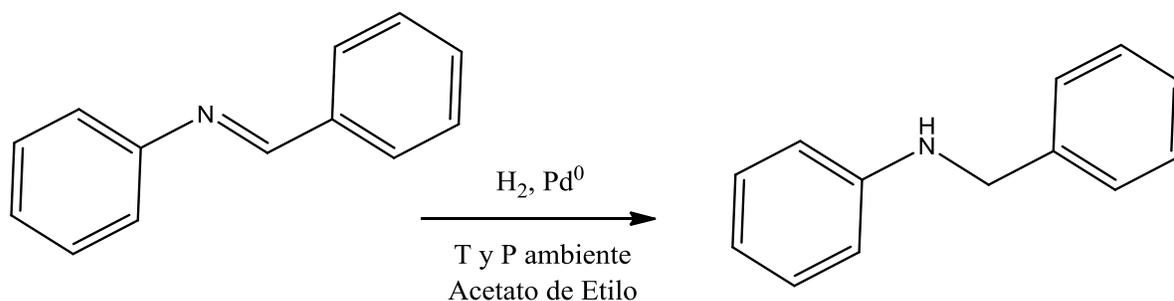


Figura 8. Hidrogenación de *N*-benzilidenanilina.

Al disminuir la concentración de Pd a 0.07% mol de paladio en el catalizador, el Pd/HT-300 sigue siendo eficiente reduciendo la imina en un 75% en 12 horas mientras que el acetato de paladio pierde eficiencia y solo reduce el 2% de la imina, por lo que la reacción de reducción con Pd/HT-300 es más rápida que cuando se realiza con acetato de paladio como precursor catalítico, además de que se puede utilizar menor cantidad de paladio y se recupera fácilmente por filtración.

En base a estos resultados se puede concluir que el catalizador más eficiente en la reducción de *N*-bencilidenanilina es el Pd/HT-300, mejorando la actividad catalítica del acetato de paladio.

5.5 Pruebas de reciclaje del catalizador Pd/HT-300.

Ya que el catalizador Pd/HT-300 puede recuperarse fácilmente, se procedió a realizar las pruebas de reutilización del catalizador, para esto se realizaron dos pruebas, en la primera, una vez recuperado el material se utilizó en otra reacción de hidrogenación de la *N*-bencilidenanilina bajo las mismas condiciones, y así sucesivamente hasta que el catalizador perdió su acción catalítica y así poder conocer el número de veces que se puede utilizar.

La segunda prueba consistió en que una vez recuperado el material, se calcinó de nuevo a 300 °C por media hora para su reactivación y se utilizó en otra reacción de hidrogenación de la *N*-bencilidenanilina bajo las mismas condiciones, así sucesivamente hasta conocer el número de veces que se puede reutilizar.

- Prueba 1, Reciclaje del catalizador Pd/HT-300.

Para la primer reacción de hidrogenación se utilizó el catalizador Pd/HT-300 en una relación de 0.5% mol de Pd con respecto al sustrato y como disolvente acetato de etilo durante 6 horas, bajo atmósfera de hidrógeno. Se recuperó el catalizador por centrifugación y se reutilizó en otra reacción de hidrogenación en las mismas condiciones. El catalizador se pudo reciclar 3 veces con una hidrogenación total de la imina en cada caso y en el cuarto ciclo solo se obtuvo la amina correspondiente con un rendimiento del 22%.

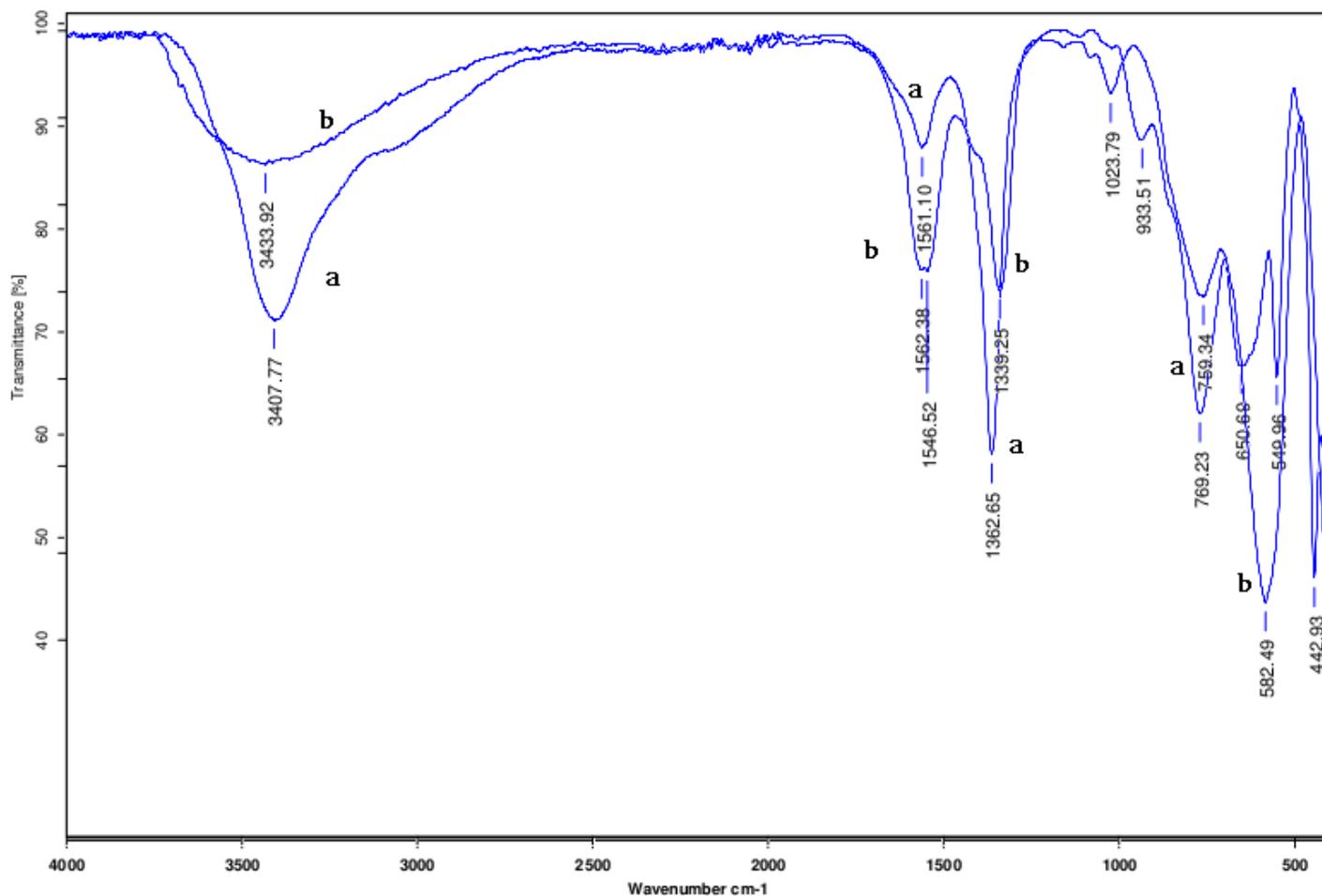


Figura 9. Espectro de IR del catalizador Pd/HT-300 reutilizado en hidrogenación de *N*-bencilidenanilina. a) Pd/HT-300 reutilizado. b) Pd/HT-300 reactivado y reutilizado.

- Prueba 2, Reciclaje del catalizador Pd/HT-300 con previa reactivación a 300 °C.

En el caso del soporte reactivado por calentamiento, se realizó el mismo procedimiento de recuperación del material y se calentó en la mufla a 300 °C, este catalizador se utilizó bajo las mismas condiciones de hidrogenación, 3 veces con 100% de conversión en cada reacción. Por lo que podemos concluir que el catalizador se puede reutilizar 3 veces sin reactivación previa necesaria.

Para los materiales reutilizados se realizó el análisis por espectroscopia de IR (Figura 9), donde atendemos que el catalizador reactivado (Figura 9, a) conserva su estado original, mientras que el que no se reactivó se va reestructurando a la hidrotalcita, ya

que se observa el incremento en las intensidades de las señales de carbonatos e hidroxilos, especialmente en la banda de O-H en 3408 cm^{-1} y la señal en C-O de carbonatos en 1363 cm^{-1} .

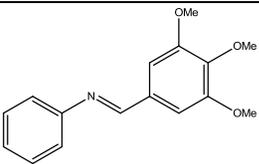
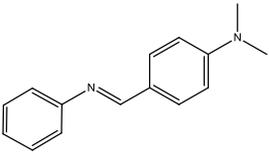
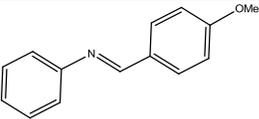
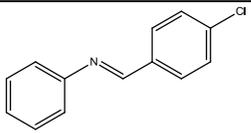
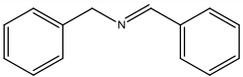
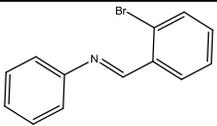
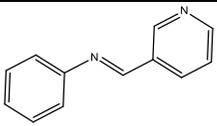
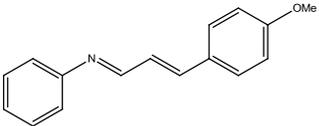
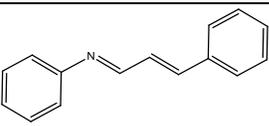
5.6 Preparación e hidrogenación de diferentes iminas catalizada por Pd/HT-300.

Al conocer la eficiencia de Pd/HT-300 en la catálisis para la hidrogenación de la N-bencilidenanilina, se procedió a conocer el comportamiento de este catalizador en la reducción de iminas con diferentes grupos funcionales. Para esto se sintetizaron varias iminas, de las cuales se purificarón por cristalización en etanol, excepto las iminas de las entradas 5-7 de la Tabla 1, de las cuales la 5 es un producto líquido y las iminas 6 y 7 son inestables por lo cual se trabajan inmediatamente a su obtención.

Las iminas sintetizadas. Se sometieron a hidrogenación con Pd/HT-300 como catalizador al 0.5% de paladio. Todas las hidrogenaciones fueron comparadas contra acetato de paladio como precursor catalítico; así se lograron obtener resultados comparativos sobre el catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

De acuerdo con estos resultados, se puede concluir que la reducción de las iminas de la entrada 1-6, de la Tabla 1, es mejor con el catalizador Pd/HT-300, ya que la reacción de hidrogenación es más rápida y se obtienen las aminas con mayor rendimiento en el tiempo señalado de reacción, al contrario de cuando se realiza con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$, donde la reacción lleva más tiempo en completarse. En la reducción de la imina de la entrada 7, la reducción solo se lleva a cabo con Pd/HT-300 aunque con un rendimiento de 30%, esto se debe a que la imina es inestable por lo cual se descompone a la amina y aldehído correspondientes. En el caso de las iminas de las entradas 8 y 9, se reducen solamente con el soporte cuantitativamente aunque también se reduce el enlace doble de olefina, por lo que el soporte no es selectivo en la reducción de iminas cuando se encuentran conjugadas con una doble ligadura, éstas iminas no se reducen con $\text{Pd}(\text{AcO})_2$, debido a la baja presión de hidrógeno utilizada, lo cual representa una ventaja respecto al Pd/HT-300 ya que este no requiere de altas presiones de hidrógeno.

Tabla 1. Resultados de la hidrogenación de diferentes iminas con el catalizador Pd/HT-300 comparado con el acetato de paladio

#	Imina	T h	Rendimiento % Pd(AcO) ₂	Rendimiento % Pd/HT-300
1		12	66	100
2		7	33	100
3		5	43	98
4		12	71	100
5		7	21	94
6		24	33	100
7		24	0	30
8		12	0	100
9		12	0	100

Imina (0.5 mmol), 16 mg de Pd/HT-300 (0.0024 mmol de Pd) o 0.53 mg acetato de paladio (0.0048 mmol)., acetato de etilo 3 mL, H₂ a 1 atm y temperatura ambiente, Monitoreado por CCF, rendimiento obtenido por RMN-¹H.

5.7 Reacción de Heck catalizada con Pd/HT-300

Se probaron cada uno de los catalizadores preparados en la reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck. En esta reacción generalmente se utiliza acetato de sodio como base, por lo que con respecto al análisis de DRX e IR de los catalizadores y considerando que la hidrotalcita es una arcilla básica, se realizaron pruebas sin utilizar una base extra. La reacción se llevó a cabo por 8 horas en N,N-Dimetilformamida (DMF), con 0.5 % de paladio del catalizador soportado, para realizar el acoplamiento de *p*-nitro-bromobenceno con acrilato de metilo. Los resultados sin embargo fueron negativos, ya que no hubo reacción. Si se aumenta la cantidad de catalizador a un 2 % mol de paladio, la reacción procede con un 15% de acoplamiento con el catalizador Pd/HT-300, con el catalizador Pd/HT-500, se recuperan las materias primas, no se observa formación del producto esperado.

Debido al bajo rendimiento con el que se obtuvo el producto de acoplamiento, se utilizó acetato de sodio como base (Figura 10). La eficiencia catalítica fue comparada contra acetato de paladio y como base acetato de sodio, se obtiene que la reacción de acoplamiento catalizada con el catalizador Pd/HT-100 da un 26 % de rendimiento, con el catalizador Pd/HT-300 da un 48 % de rendimiento, la catalizada con Pd/HT-500 solo muestra trazas y la catalizada con acetato de paladio da un 58%, Tabla 2.

Tabla 2. Resultados comparativos del acoplamiento C-C tipo Heck de *p*-nitrobromobenceno y acrilato de metilo con los diferentes catalizadores soportados

Catalizador	% Rendimiento De acoplamiento
Pd(AcO) ₂	58
Pd/HT-100	26
Pd/HT-300	48
Pd/HT-500	trazas

Condiciones de reacción: 1-Bromo-4-Nitrobenceno (0.5 mmol, 101 mg), Acrilato de metilo (0.75 mmol, 64.5 mg), Acetato de Sodio (1.5 mmol, 123 mg), 16 mg del catalizador soportado (0.5 % mol de paladio, 0.0024 mmol de paladio), en 3 mL de DMF a 80 °C durante 12 horas. Acetato de paladio (0.53 mg, 0.0048 mmol).

La reacción no parece tener mejora en cuanto al rendimiento, pero la ventaja de este soporte es que podemos trabajar libre de fosfinas y sobre todo que la reacción es más rápida y además se puede recuperar y reutilizar el soporte.

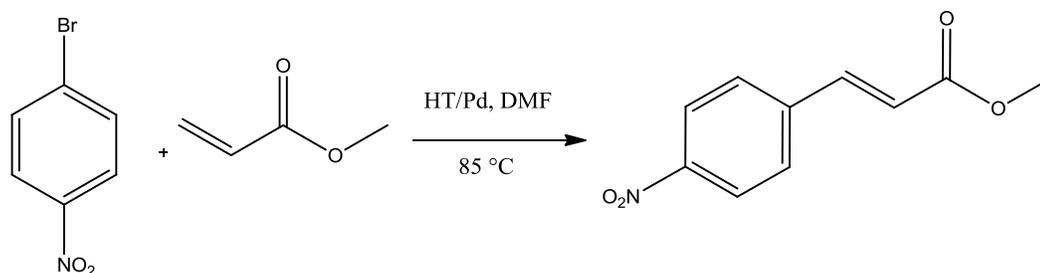


Figura 10. Reacción de acoplamiento tipo Heck entre *p*-nitrobromobenceno y acrilato de metilo catalizado con Paladio sobre hidrotalcita.

6. Parte experimental.

6.1. Material.

La hidrotalcita, el acetato de paladio, el p-metoxibenzaldehído, el p-clorobenzaldehído, el piridin-3-carboxialdehído, el 4-*N,N*-dimetilaminobenzaldehído, el o-bromobenzaldehído, el cinamaldehído, el p-metoxicinamaldehído, el 3,4,5-trimetoxicinamaldehído, el benzaldehído, el p-nitro bromobenceno, el acrilato de metilo fueron adquiridos de Sigma Aldrich y utilizados sin previa purificación salvo la anilina que fue purificada por destilación al vacío. Los disolventes utilizados fueron, acetato de etilo, etanol y DMF.

6.2 Análisis.

Los catalizadores y la hidrotalcita se analizaron por DRX, en un equipo Philips X'Pert con radiación Cu-K α (45kV, 40 mA). Los espectros de IR se analizaron en un Espectrofotómetro IR Brucker Tensor 27. Las iminas sintetizadas y la imina reducida se analizaron por RMN-¹H en un equipo Bruker Fourier 300 MHz y los puntos de fusión de los productos sólidos se obtuvieron en un equipo de fusión Fisher-Johns. Las reacciones se monitorearon por cromatografía de capa fina (CCF) en sílice. La cinética de la reacción de reducción de la *N*-Bencilidenanilina fue analizada en un cromatógrafo de gases Agilent, 6890; con una Columna AT-5 30 m x 0.25 mm 0.1 μ m, con una temperatura del inyector de 300 °C, temperatura del detector 300 °C y temperatura de horno de 100 °C [3 min] 10 °C/min y 200 °C [3 min], con un flujo de 3.0 mL / min, Split 200.

6.3 Preparación de catalizadores.

Se prepararon los tres catalizadores por humectación incipiente. En un crisol se agregó 1 g de Hidrotalcita y se impregnó con una solución de Pd(AcO)₂ (33 mg, 0.15 mmol) en 25 mL de AcOEt. La mezcla se mantuvo en agitación durante 24 horas, posteriormente se evaporó el disolvente hasta sequedad. Cada uno de los catalizadores se sometió a calentamiento en una mufla a diferentes temperaturas: 100, 300 y 500 °C durante media hora. Estos materiales se analizaron por DRX e IR.

6.4 Síntesis de iminas

En un matraz de bola se adicionó el aldehído (10 mmol) y la amina (10 mmol); la mezcla se suspendió en etanol (10 mL), excepto para la formación de las iminas *N*-bencilidenanilina, *N*-(Benciliden)bencilamina y (*NE*)-(*3E*)-(aliliden)anilina, y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente. Para las iminas *N*-(2-Bromobenciliden)anilina, *N*-(Piriden-2-metil)anilina se utilizó 1g de bentonita como ácido de Lewis. Las reacciones se monitorearon por CCF y al observar la formación de la imina se filtró la mezcla de reacción al vacío para eliminar la bentonita, en dicho caso. La imina se recrystalizó en etanol. La espectroscopia de resonancia de protón de cada imina preparada se describe a continuación.

***N*-Bencilidenanilina.** Sólido blanco, punto de fusión 45-47 °C. NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.28 ppm (m, 3H), 7.45 ppm (m, 2H), 7.52 ppm (m, 3H), 7.96 ppm (m, 2H), 8.50 ppm (s, 1H).

***N*-(3,4,5-trimetoxibenciliden)-Anilina (1).** Sólido blanco, punto de fusión 85-87 °C NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.94 (s, 9H), 7.20 ppm (m, 3H), 7.16 (s, 2H), 7.39 ppm (t, 2H).

N-(4-dimetilaminobenciliden)anilina (2). Sólido amarillo pálido, punto de fusión 91-93 °C NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.05 ppm (s, 6H), 7.21 ppm (m, 3H), 7.37 ppm (t, *J* = 8.37 Hz, 2H), 8.33 (s, 1H), 7.78 ppm y 6.74 ppm (Sistema AA'BB', 4H).

N-(4-Metoxibenciliden)anilina (3). Sólido blanco, punto de fusión 59-60 °C NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.87 ppm (s, 3H), 7.21 ppm (m, 3H), 7.36-7.42 ppm (t, *J*= 8.28 Hz, 2H), 8.39 ppm (s, 1H), 6.99 ppm y 7.86 (Sistema AA'BB', 4H). .

N-(4-Clorobenciliden)anilina (4): Sólido amarillo pálido, punto de fusión 57-58 °C NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.22 ppm (m, 2H), 7.42 (m, 4H), 7.85 ppm (m, 3H), 8.42 ppm (s, 1H).

N-(Benciliden)bencilamina (5). Aceite Amarillo. NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 4.76 ppm (s, 2H), 7.20 ppm (m, 1H), 7.32 ppm (m, 4H), 7.38 ppm (m, 3H), 7.76 ppm (m, 2H), 8.32 ppm (s, 1H).

N-(2-Bromobenciliden)anilina (6). Líquido amarillo. NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.36 ppm (m, 7H), 7.63 ppm (ddd, 1H, *J*= 0.3, 1.26, 7.8 Hz), 8.24 ppm (dd, *J* = 1.80, 7.80 Hz, 1H), 8.87 ppm (s, 1H).

N-(3-Piridin-2-metilen)anilina (7). Líquido amarillo. NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.25 ppm (m, 3H), 7.41 ppm (m, 3H), 8.30 (d, *J*= 9.95 Hz, 1H), 8.50 ppm (s, 1H), 8.71 ppm (d, *J* = 5.36 Hz, 1H), 9.02 ppm (s, 1H).

(NE)-(3E)-(4-Metoxifenil)aliliden)anilina (8): Sólido amarillo, punto de fusión 119-122 °C. NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.87 (s, 3H), 7.02 ppm (dd, *J*= 11.8 Hz, 2H), 7.14 ppm (m, 3H), 7.33 (t, *J* = 8.04 Hz, 2H), 8.23 ppm (d, *J*= 8.94 Hz, 1H), 6.92 ppm y 7.45 ppm (Sistema AA'BB', 4H).

(NE)-(3E)-(fenilaliliden)anilina (9). Sólido blanco, punto de fusión 105-108 °C. NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 7.09 (m, 3H), 7.17 ppm (m, 2H), 7.27 ppm (m, 5H), 7.43 ppm (m, 2H), 8.16 ppm (dd, 1H, *J* = 9.0Hz). Sistema ABX de no primer orden, se analizó también por un experimento de doble resonancia irradiando el protón de la imina que está en 8.16 ppm para poder observar el sistema de acoplamiento con este protón. Se observa que el hidrógeno acoplado a ésta señal es un doble que se encuentra en 7.05 ppm. El espectro de RMN-¹H con el experimento de irradiación se muestra en la Figura 11.

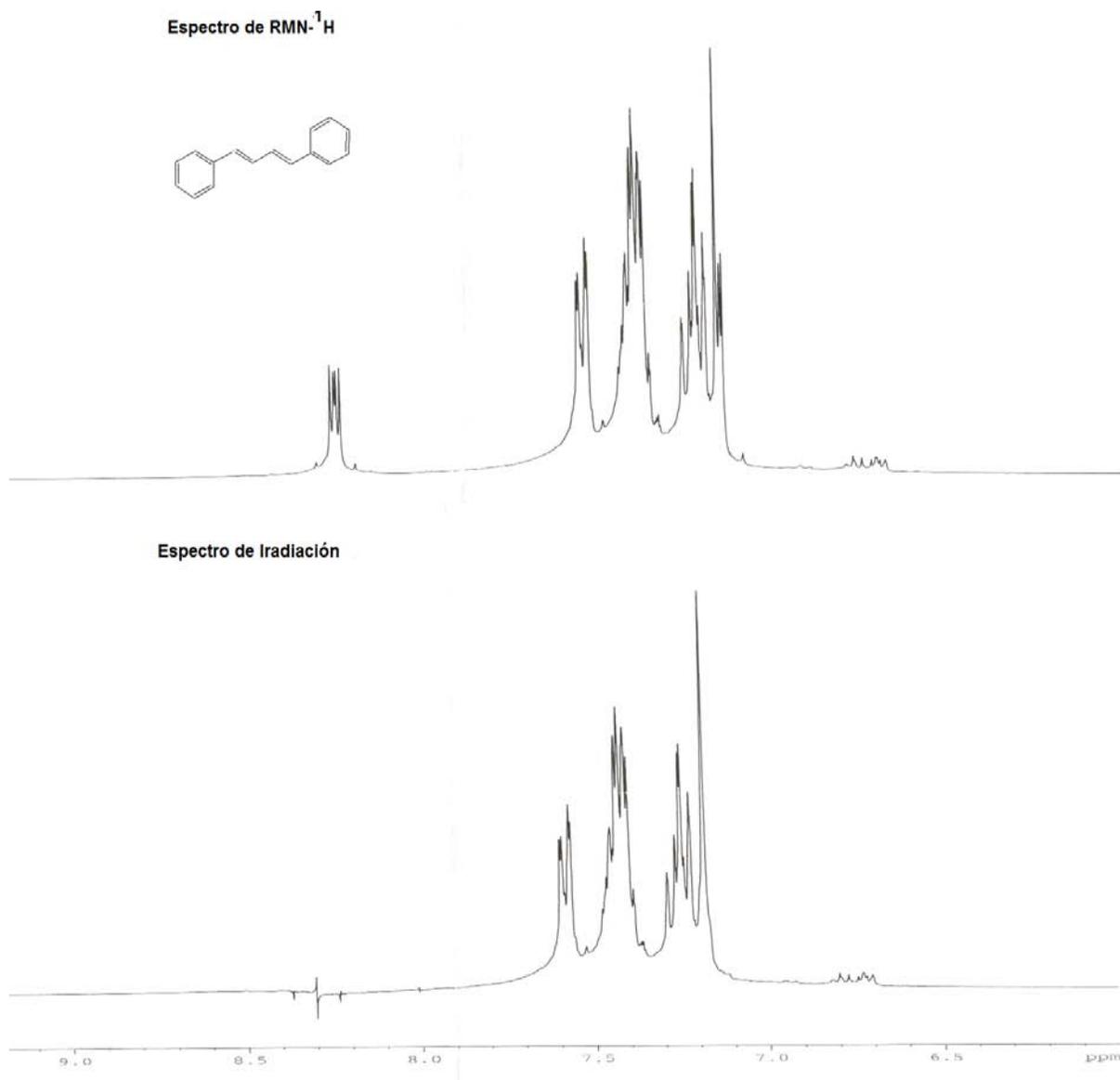


Figura 11. Espectro de RMN ¹H con experimento de doble resonancia de la (NE)-(3E)-(fenilaliliden)anilina (9).

6.5 Hidrogenación de *N*-bencilidenanilina con cada uno de los catalizadores soportados

En un matraz de bola se agregó *N*-bencilidenanilina (0.5 mmol, 90 mg) y los diferentes catalizadores de Pd/HT-100, Pd/HT-300, Pd/HT-500, realizando la prueba con cada uno de ellos, en 5 mL de acetato de etilo, se purgó el sistema con hidrógeno y se mantuvo la reacción en agitación constante se mantiene la reacción en hidrógeno a 1 atm, monitoreando la reacción por CG.

Se utilizaron diferentes concentraciones del catalizador soportado, al 0.07% y al 0.5% mol de paladio, en las cuales se pesó 2.24 mg (0.00034 mmol de paladio) y 16 mg (0.0024 mmol de paladio) respectivamente. Comparando con acetato de paladio a las mismas proporciones 0.07 % mol de paladio (0.00068 mmol, 0.075 mg) y al 0.5 % mol de paladio, en este caso esta cantidad de acetato de paladio se tomó de una disolución de acetato de paladio (13 mg) en acetato de etilo (25 mL). Las muestras se analizaron por RMN-¹H y CG.

***N*-Fenilbencilamina.** Líquido amarillo, análisis por CG con Columna AT-5 30 m x 0.25 mm 0.1 um, con una temperatura de inyector 300 °C, temperatura FID de 300 °C y temperatura de horno de 100 °C [3 min] 10 °C/min y 200 °C [3 min], con un flujo de 3.0 mL / min. Split 200. NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.90 ppm (b, 1H), 4.42 ppm (s, 2H), 6.74 ppm (d, 2H), 6.82-6.87 ppm (t, 1H), 7.29 ppm (t, 2H), 7.47 (m, 5H).

6.6 Método general para la hidrogenación de iminas

En un matraz de bola se agrega la imina (0.5 mmol) y 16 mg del catalizador Pd/HT-300 (0.0024 mmol de Pd), en 5 mL de acetato de etilo, se purgó el sistema con hidrógeno y la mezcla de reacción se mantuvo en agitación bajo atmósfera de hidrógeno a presión atmosférica. El avance de las reacciones se monitoreó por CCF. En el caso de las reacciones catalizadas con acetato de paladio se agregó 0.5 % mol de paladio (0.53 mg, 0.0048 mmol), dicha cantidad se obtuvo a partir de una disolución de acetato de paladio (13 mg) en acetato de etilo 25 mL. La reacción se

siguió por CCF y al finalizar se filtró el catalizador y se concentró la muestra. Se analizó cada reacción y se determinó el rendimiento de conversión por RMN-¹H.

N-(3,4,5-trimetoxibencil)anilina (1). Líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.94 (s, 9H), 4.26 (s, 2H), 6.61 (s, 2H), 6.67 (d, $J = 7.56$ Hz, 2H), 6.75 (t, $J = 6.84$ Hz, 2H), 7.19 (t, $J = 8.22$ Hz, 2H).

N-(4-dimetilaminobencil)anilina (2). Líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2.97 ppm (s, 6H), 4.23 ppm (s, 2H), 6.75 ppm (m, 3H), 7.18 ppm (t, $J = 8.16$ Hz, 2H), 6.65 ppm y 7.29 ppm (Sistema AA'BB', 4H).

N-(4-metoxibencil)anilina (3). Líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.87 ppm (s, 3H), 4.31 ppm (s, 2H), 6.79 ppm (t, $J = 6.3$ Hz, 1H), 6.93-6.97 ppm (d, 2H, $J = 8.32$ Hz), 7.25 ppm (t, $J = 8.3$ Hz, 2H), 6.70 ppm y 7.39 ppm (Sistema AA'BB', 4H).

N-(4-clorobencil)anilina (4). Líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 4.15 ppm (s, 2H), 6.47 ppm (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.60 ppm (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.05 ppm (m, 2H), 7.16 (s, 4H).

N,N-Dibencilamiina (5). Líquido amarillo, líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2.83 ppm (señal ancha, 1H), 3.79 ppm (s, 4H), 7.26 (m, 10 H).

N-(2-bromobencil)anilina (6). Líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 4.46 ppm (señal ancha, 1H), 4.75 ppm (s, 2H), 6.67 ppm (d, $J = 7.65$ Hz, 2H), 6.76 ppm (d, $J = 7.47$ Hz, 1H), 6.81 ppm (m, 4H), 7.21 ppm (m, 1H), 7.37 ppm (m, 1H).

N-(3-Piridinmetil)anilina (7). Líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 4.06 ppm (señal ancha, 1H), 4.39 ppm (s, 2H), 6.70 ppm (m, 3H), 7.30 ppm (m, 3H), 7.78 ppm (d, $J = 7.74$ Hz, 1H), 8.32 ppm (d, $J = 7.91$ Hz, 1H), 8.58 ppm (s, 1H).

N-[3-(4-Metoxifenil)propil]anilina (8). Líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 1.97 ppm (q, $J = 7.22$ Hz, 2H), 2.74 ppm (t, $J = 6.75$ Hz, 2H), 3.19 ppm (t, $J = 6.19$ Hz,

2H), 3.85 ppm (s, 3H), 6.64 ppm (d, $J = 7.88$ Hz, 2H), 6.76 ppm (t, $J = 5.06$ Hz, 1H), 6.91 ppm (d, $J = 10.13$ Hz, 2H), 7.21 ppm (m, 4H).

N-(3-fenilpropil)anilina (9). Líquido amarillo, NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 2.03 ppm (q, $J = 8.69, 14.89$ Hz, 2H), 2.79 ppm (t, $J = 6.20, 13.13$ Hz, 2H), 3.20 ppm (t, $J = 6.20, 17.37$ Hz, 2H), 6.64 ppm (d, $J = 8.66$ Hz, 2H), 6.76 ppm (t, $J = 7.52-14.82$ Hz, 1H), 7.30 ppm (m, 7H).

6.7. Acoplamiento carbono-carbono tipo Heck

Se agregó en un matraz de bola 1-Bromo-4-Nitrobenceno (0.5 mmol, 101 mg), acrilato de metilo (0.75 mmol, 64.5 mg), acetato de sodio (1.5 mmol, 123 mg), 16 mg del catalizador soportado lo que corresponde al 0.5 % mol de paladio (0.0024 mmol de paladio), se realizó la prueba con cada uno de los catalizadores preparados (Pd/HT-100, Pd/HT-300 y Pd/HT-500) en 3 mL de DMF. Se calentó a reflujo (80 °C) durante 12 horas, se filtra el soporte, se lava la reacción con una solución de bicarbonato de sodio al 5%, después con salmuera, se secó con Na₂SO₄ y se concentró. Estas reacciones también se compararon con acetato de paladio (0.53 mg, 0.0048 mmol) a las mismas proporciones de paladio. El rendimiento de la reacción se determinó por RMN-¹H, comparando las señales características del *p*-bromonitrobenceno con las del producto de acoplamiento.

E-nitrocinaamato de metilo. Sólido amarillo. NMR-¹H (300 MHz, CDCl₃): δ 3.87 ppm (s, 3H), 6.66 ppm (d, $J = 16.5$ Hz, 1H), 7.741-7.793 ppm (m, 3H), 8.275-8.305 ppm (d, 2H, $J = 8.63$ Hz).

7. Conclusiones

Se prepararon tres soportes de acetato de paladio sobre Hidrotalcita calcinados a 100, 300 y 500 °C respectivamente, todos son activos en la hidrogenación de iminas pero el más eficiente es el calcinado a 300 °C, Pd/HT-300, dado que se puede usar en pequeñas proporciones y el Pd se encuentra distribuido uniformemente en la hidrotalcita, además, se puede utilizar para mayor cantidad de iminas con diferentes grupos funcionales utilizando bajas presiones de hidrógeno.

.El soporte preparado muestra grandes ventajas ya que acelera la reacción de hidrogenación ya que se activa más rápido que con el comparado con acetato de paladio, además es recuperable y reutilizable tres veces sin necesidad de una reactivación previa.

El catalizador Pd/HT-300, mostró tener actividad en la reacción de acoplamiento carbono-carbono tipo Heck, aunque no muestra tener mejor actividad que el acetato de paladio, pero la ventaja sobre este es que el catalizador Pd/HT-300 se recupera fácilmente y se puede reutilizar

8. Referencias

1. Triphenylphosphine-palladium acetate complex PS-TPP-Pd(oac)₂ as a heterogeneous and reusable catalyst for indirect reductive amination of aldehydes; S. E. Sunil, T. G. Sandip and M. B. Bhalchandra. *Polymer Supported; Catalysts*. **2014**, 4, 289-298.
2. March's advanced organic chemistry; M. B. Smith and J. March. **2007**; John Wiley & Sons, sixth edition; pp.1607, 1288-1291, 1811-1818, 1841
3. Solid base catalyzed highly efficient N-alkylation of amines with alcohols in a solvent-free system; X.-H. Lu, Y.-W. Sun, X.-L. Wei, C. Peng, D. Zhou, Q.-H. Xia. *Catalysis Communications*. **2014**, 55, 78-82.
4. Formation of C-N bonds by the release of H₂ a new strategy for synthesis of imines and benzazoles. X. Jin, Y. Liu, Q. Lu, D. Yang, J. Sun, S. Qin, J. Zhang, J. Shen, C. Chu and R. Liu *Organic & Biomolecular Chemistry*. **2013**, 11, 3776–3780.
5. Preparation of certain amines. E. J. Schwoegler and H. Adkins. *A Communication from the laboratory of organic chemistry of the University of Wisconsin*. **1939**, 61, 3499-3502.
6. Protecting-group-free synthesis of amines: synthesis of primary amines from aldehydes via reductive amination. E. M. Dangerfield, C. H. Plunkett, A. L. Win-Mason, B. L. Stocker, and M. S. Timmer. *The Journal of Organic Chemistry*. **2010**, 75, 5470–5477.
7. Selective oxophilic amination of cetones with bis(dichloroaluminum) phenylimide. J. J. Eisch and R. Sanchez. *The Journal of Organic Chemistry* .**1986**, 51, 1848-1852.
8. One-pot synthesis of imines from nitroaromatics and alcohols by tandem photocatalytic and catalytic reactions on degussa (Evonik) P25 titanium dioxide. H. Hirakawa, H. Katayama, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, W. Kunlei, B. Ohtani, S. Ichikawa, S. Tanaka, and T. Hirai. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2015**, 7, 3797–3806.

9. Synthesis of ruthenium hydride complexes containing beta-aminophosphine ligands derived from amino acids and their use in the H₂-hydrogenation of ketones and imines. K. Abdur-Rashid, R. Guo, A. J. Lough, R. H. Morris, D. Song. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **2005**, 347, 571 – 579.
10. Transfer hydrogenation of imines catalyzed by a Nickel (0)/NHC complex. S. Kuhl, R. Schneider and Y. For. *Organometallics*. **2003**, 22, 4184-4186.
11. Recyclable palladium catalyst for facile synthesis of imines from benzyl alcohols and nitroarenes. J. Chen, S. Huang, J. Lin, W. Su. *Applied Catalysis A: General*, **2014**, 470, 1– 7.
12. Enantioselective Brønsted acid catalyzed transfer hydrogenation: organocatalytic reduction of imines. M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, and M. Bolte. *Organic Letters*. **2005**, 7, 3781-3787.
13. Hybrid organic—inorganic catalysts: a cooperative effect between support, and Palladium and Nickel salen complexes on catalytic hydrogenation of imines. V. Ayala, A. Corma, M. Iglesias, J.A. Rincón, and F. Sánchez. *Journal of Catalysis*, **2004**, 224, 170.
14. Dynamic breathing of CO₂ by hydrotalcite. S. Ishihara, P. Sahoo, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, J. Labuta, J. P. Hill, K. Ariga, K. Watanabe, Y. Yamauchi, S. Suehara y N. Iyi. *Journal of the American Chemical Society*. **2013**, 135, 18040–18043.
15. Tailored hydrotalcite-based hybrid materials for hydrogen production via sorption-enhanced steam reforming of ethanol; K. D. Dewoolkar, P. D. Vaidya; *International Journal of Hydrogen Energy*. **2016**, 41, 6094 -6106.
16. Effect of rehydration conditions on the catalytic activity of hydrotalcite-derived Mg-Al oxides in aldolization of acetone. Piotr Kústrowski, D. Sulkowska, L. Chmielarz, P. Olszewski, A. R. Lasocha, R. Dziemba. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. **2005**, 85, 383-390.

17. Effect of Mg/Al Ratio on catalytic behavior of Fischer–Tropsch Cobalt-based catalysts obtained from hydrotalcites precursors; A. Forgiionny, J. L. G. Fierro, F. Mondragón, A. Moreno; *Topics in Catalysis*. **2016**, 59, 230–240.
18. Structure activity relationship in Pd/hydrotalcite: effect of calcination of hydrotalcite on Palladium dispersion and phenol hydrogenation; S. Narayanan, K. Krishna. *Catalysis Today*, **1999**, 49, 57-63.
19. Unique structural properties of the Mg-Al hydrotalcite solid base catalyst: an in situ study using Mg and Al K-Edge XAFS during calcination and rehydration. J. A. van Bokhoven, J. C. A. A. Roelofs, K. P. de Jong, and D. C. Koningsberger. *Chemistry - A European Journal*. **2001**, 7, 1258-1265.
20. Calcination and rehydration behavior of Mg-Fe-CO₃ hydrotalcite-like compounds. T. Hibino, A. Tsunashima. *J. Mater. Science Letters Journal*. **2000**, 19, 1403 – 1405.
21. Systems for Heck reaction through reversible transfer of Palladium species between solvent and support, recyclable homogeneous/heterogeneous catalytic. F. Zhao, K. Murakami, M. Shirai, and M. Arai. *Journal of Catalysis*, **2000**, 194, 479–483.
22. Advances in the Heck chemistry of aryl bromides and chlorides. N. J. Whitcombe, K. K. (M.) Hii and S. E. Gibson. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7449-7476.
23. Palladium catalyzed heck reactions and allelic substitution reactions using glass bead technology. L. Tonks, M. S. Anson, K. Hellgardt, A. R. Mirza, D. F. Thompson and J. M. J. Williams. *Tetrahedron Letters*. **1997**, 24, 33, 4319-4322..
24. The Heck reaction and cinnamic acid synthesis by heterogeneous catalysis. V. M. Wall, A. Eisenstadt, D.J. Ager and S. A. Laneman. *Platinum Metals Review*. **1999**, 43, 4, 138-145.

25. Mechanistic insight into the formation of cinnamates in phosphine-free Heck reaction. V. P. Petrovic, S. Markovic, Z. D. Petrovic; *Monatshefte für Chemie*. **2012**, *143*, 11, 1497-1502.

26. Reconstructed Mg/Al hydrotalcite as a solid base catalyst for synthesis of jasminaldehyde. S. K. Sharma, P.A. Parikh, R. V. Jasra. *Applied Catalysis A: General*. **2010**, *386*, 34-42.