

Identificación por XPS de grupos funcionales superficiales en poliestireno para ser usado como soporte de complejos catalíticamente activos

L'Argentière, Pablo C.¹; Taher, Hugo A.²

¹ Cátedra de Química Inorgánica (Facultad de Ingeniería Química, UNL), Santiago del Estero 2829; 3000 Santa Fe, Argentina.

E-mail: plargent@fiqus.unl.edu.ar, FAX 54 42 553727.

² Departamento de Química Orgánica (FBCB, UNL), Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Ciudad Universitaria, Paraje El Pozo, CC 530, 3000 Santa Fe, Argentina. E-mail: htaher@lbcfb.unl.edu.ar, FAX 54 42 571153.

RESUMEN: Complejos metálicos soportados se usan como catalizadores en transformaciones orgánicas. La interacción entre el complejo y la superficie debe ser tan irreversible como sea posible para evitar el lavado del complejo del sólido. El uso de polímeros orgánicos (tales como poliestireno) como soporte de especies complejas catalíticamente activas, es muy frecuente. Se investigaron por XPS las propiedades superficiales de poliestireno como posible soporte catalítico. Para mejorar las propiedades de adsorción, se utilizaron tratamientos de descarga en presencia de oxígeno y de amoníaco; pudo observarse un cambio en la composición química superficial. Luego del tratamiento con oxígeno, se detectó por XPS la presencia de grupos superficiales alcohol, carbonilo y carboxilo. Después del tratamiento con amoníaco se evidenció la presencia de grupos amino en la superficie. La presencia de grupos oxigenados y nitrogenados en la superficie del poliestireno, permitió mejorar la adherencia de complejos de paladio y níquel.

SUMMARY: Supported metal complexes are used as catalysts in organic transformations. The interaction between the complex and the surface must be as irreversible as possible in order to avoid the complex elution from the solid. The use of organic polymers (such as polystyrene) as support for catalytically active complex species, is very frequent. The surface properties of polystyrene as catalytic support were investigated by XPS. In order to improve the surface adsorption properties, discharge treatments in the presence of oxygen and ammonia were carried out; a change in the superficial chemistry composition could be observed. After the oxygen treatment, the presence of alcohol, carbonyl and carboxyl superficial groups was detected by XPS. After the ammonia treatment, amino superficial groups were detected. The presence of oxygenated and nitrogenated groups on the polystyrene surface improved the adsorption of palladium and nickel complexes.

Introducción

Especies complejas metálicas soportadas se usan frecuentemente como catalizadores en transformaciones orgánicas heterogéneas (1-10). Los grupos funcionales superficiales del soporte juegan un rol importante en la interacción entre el compuesto de coordinación y el sólido. Su interés se incrementa en caso de poderse lograr la formación de enlaces covalentes, ya que esto permite una mayor estabilidad del complejo adsorbido. La interacción con la superficie debe ser lo menos reversible posible para que la especie compleja no sea lavada del sólido. El uso de polímeros orgánicos, tales como poliestireno (11), como soporte de especies complejas catalíticamente activas, es cada día más común (12, 13), de allí el interés de estudiar sus propiedades químicas superficiales y de modificarlas a los fines de incrementar el tipo y concentración de grupos funcionales que permitan una mejor interacción adsorbato-soporte. La modificación de superficies de polímeros puede llevarse a cabo por tratamiento de descarga eléctrica en presencia de un gas a baja presión, generándose un

medio en el que algunos o todos los átomos o moléculas están disociados en forma de iones (plasma). Los plasmas están constituidos por una mezcla de partículas neutras, iones positivos y electrones, los cuales no presentan un comportamiento colectivo, sino que reaccionan individualmente a perturbaciones externas, como por ejemplo un campo eléctrico (14).

Se investigaron las propiedades superficiales de poliestireno comercial como posible soporte catalítico. La composición de los grupos funcionales superficiales se determinó por Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS). Para mejorar las propiedades de adsorción, se utilizaron tratamientos de descarga en presencia de oxígeno y de amoníaco, notándose un cambio neto de la composición química superficial. Luego del tratamiento de descarga con oxígeno, se detectó por XPS la presencia de grupos superficiales alcohol, éter, carbonilo y carboxilo; después del tratamiento con amoníaco se evidenció la presencia de grupos amino en la superficie. Pruebas preliminares permitieron comprobar que la presencia de grupos superficiales oxigenados y nitrogenados permitió mejorar la ad-

herencia de complejos de paladio y níquel con ligandos oxigenados y nitrogenados, tema en el que se continúa trabajando. Otros autores [15] han tratado poliestireno con distintas clases de plasma para modificar su hidrofilia.

Materiales y Métodos

Se estudió la química superficial de poliestireno comercial PS Falcon (Disch 35*10), como posible soporte para especies complejas. Para mejorar las propiedades de adsorción del soporte, se utilizaron tratamientos de descarga eléctrica en presencia de oxígeno y de amoníaco, para lo cual se colocaron muestras del soporte en una atmósfera gaseosa a baja presión (menor a 1 mbar). Al producirse la descarga eléctrica, las especies reaccionantes generadas en el plasma reaccionan con la superficie del material colocado en el reactor. Las descargas con radiofrecuencia en presencia del gas se efectuaron en un reactor Chemex Chemrep 130 de tipo capacitivo. Las dimensiones de la cámara tubular, de vidrio Pyrex, fueron de 13 cm de diámetro interno y 18 cm de profundidad. La frecuencia de descarga fue de 13,56 MHz, condición que permitió una mejor estabilidad de la alimentación eléctrica durante la descarga, y por lo tanto una mejor reproducibilidad del tratamiento. El tiempo de descarga fue de 30 s, la presión del gas 0,6 mbar y la potencia de descarga 60 W. Antes de cada tratamiento, la cámara del reactor se limpió mediante una corriente del gas elegido durante 30 min, con descargas para eliminar los gases de los electrodos y desorber los posibles contaminantes presentes en el interior de la cámara. Luego, se introdujeron rápidamente las muestras y la presión en la cámara se llevó a 2 mbar, nivel en que el sistema automático de compuertas permite el paso de gas. Después de 30 s de estabilización del flujo gaseoso, la descarga de plasma se produce automáticamente y se detiene después del tiempo requerido. Al terminar la descarga, las muestras se dejaron durante 15 minutos en contacto con el gas todavía circulante para disminuir las posibilidades de recombinación entre los sitios activos de la superficie y los constituyentes de la atmósfera ambiente. Las muestras tratadas fueron luego guardadas en desecador sin silicagel bajo vacío.

La composición química superficial se determinó por XPS con un espectrómetro Surface Science Instrument SSX 100 modelo 206, equipado con ánodo de aluminio (10 kV y 11,5 mA) y un monocromador de cuarzo. El vacío en la cámara de

introducción se logra con una bomba turbomolecular, en la cámara de análisis con una bomba criogénica y en el analizador hemisférico con una bomba iónica. El portamuestras permite colocar varias muestras simultáneamente. Los rayos X, de una potencia de 200 W, son focalizados sobre una superficie de 1,34 mm² (spot size 1000 μm) que corresponde exactamente a la zona analizada. El aparato dispone de un detector multicanal. La energía de análisis fue de 150 eV para el espectro general y de 50 eV para los picos individuales; la energía de flood gun (compensador del efecto de carga de superficie) fue fijada en 11 eV. El ángulo entre la superficie de la muestra y la dirección de fotoeyección fue de 35°. La escala de energía se calibró sobre la raya Au 4f_{7/2} del oro, en la que la energía fue fijada a 84,0 eV. El espectrómetro está acoplado a una computadora HP 9000/310 que permite programar la realización de los espectros y la adquisición de datos en forma automática.

Antes de introducir las muestras de 0,5-1 cm² en la cámara de preparación del espectrómetro, se limpiaron las superficies de poliestireno con una corriente de nitrógeno comprimido.

Resultados y Discusión

El silicio en particular y el azufre en menor medida, son dos elementos que pueden presentarse como contaminantes del poliestireno. A su vez el azufre es un veneno para las especies complejas a soportar, ya que puede sustituir ligandos modificando drásticamente su estructura (3-10). Aún cuando, en ciertos casos, es posible regenerar parcialmente un compuesto de coordinación envenenado [6], es deseable que el soporte esté libre de este contaminante. En los espectros analizados se observó una ausencia tanto de azufre como de silicio.

Al examinar los espectros XPS, las energías de enlace de los picos principales fueron calculadas en relación a la componente C 1s del carbono ligado a carbono o a hidrógeno, valor que fue fijado en 284,8 eV. Las intensidades (normalizadas en función de los parámetros de adquisición utilizados) se determinaron midiendo la integral de cada pico después de la sustracción del ruido de fondo lineal (16). El ancho a media altura (FWHM) para el pico C 1s se ubicó dentro del intervalo 1,1 - 1,4 eV, para el pico O 1s entre 1,4 - 1,6 eV y para el pico N 1s_{1/2} entre 1,3 - 1,5 eV. Además, los picos fueron deconvolucionados en un mínimo de componentes.

Para el poliestireno sin tratar, los dos componentes en que se deconvolucionó el pico C 1s fueron: 284,8 eV, asignado a enlaces C-C y C-H y un satélite característico de anillo aromático o sistema conjugado (shake up) a 291,4 eV. Parelamente se detectó la presencia de una muy pequeña cantidad de oxígeno superficial (17).

En el poliestireno tratado con plasma oxígeno, además de los picos a 284,8 y 291,4 eV, aparece un pico a 286,4 eV, atribuible a los átomos de carbono ligados por enlace simple al oxígeno (alcohol, éter), un pico a 287,8 eV, atribuible a carbono unido por doble enlace al oxígeno de los grupos carbonilos y un pico a 289,55 eV, compatible con los átomos de carbono de los grupos carboxílicos (16). Por otra parte, después de la oxidación del poliestireno se observa una disminución de la componente shake up y la aparición de los grupos carboxilos en la superficie, lo que indicaría una oxidación de los anillos aromáticos.

En el caso del poliestireno tratado con plasma amoníaco, se encontró un pico a 285,8 eV, representativo del carbono unido a nitrógeno, compatible con la introducción de grupos amino en la superficie de la muestra (16).

Pruebas preliminares permitieron comprobar que la presencia de grupos superficiales oxigenados y nitrogenados en el poliestireno, permitió mejorar la adsorción de complejos de paladio y níquel con ligandos oxigenados (dimetil sulfóxido) y nitrogenados (tridecilamina), tema en el que se continúa trabajando.

Conclusiones

Se investigaron las propiedades superficiales de poliestireno comercial como posible soporte catalítico. La determinación, por XPS, de la composición de los grupos funcionales superficiales, permitió comprobar que tratamientos de descarga en presencia de oxígeno y de amoníaco, provocan un cambio neto de la composición química superficial del poliestireno. Luego del tratamiento de descarga con oxígeno, se detectó la presencia de grupos superficiales alcohol, éter, carbonilo y carboxilo; después del tratamiento con amoníaco se evidenció la presencia de grupos amino en la superficie. Pruebas preliminares permitieron comprobar que la presencia de estos grupos superficiales permitió mejorar la adherencia de complejos de paladio y níquel con ligandos oxigenados y nitrogenados, tema en el que se continúa trabajando.

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento al Prof. P. Rouxhet de la Universidad Católica de Lovaina y al Comisariado General de Relaciones Internacionales de la Comunidad Francesa de Bélgica (CGRI) por el apoyo recibido. Agradecemos también el apoyo financiero brindado por la Universidad Nacional del Litoral (Programa CAI+D).

Bibliografía

- 1- V.M. Frolov, 1996, Platinum metals complex catalysts for liquid-phase hydrogenations, *Platinum Metals Rev.* **40**:8-18.
- 2- Chatterjee D., Bajaj H.C., Halligudi S.B. and Bhatt K.N., 1993, Catalysis of alkene hydrogenation and oxidation by nickel-salophen complex; a novel bifunctional catalyst, *J. Molec. Catal.* **84**:L1-9.
- 3- L'Argentière P.C., Liprandi D.A. and Figoli N.S., 1996, Sulfur-resistance of a palladium complex supported catalyst, 11th International Congress on Catalysis, Baltimore, USA.
- 4- L'Argentière P.C., Liprandi D.A., Linares-Solano A. and Salinas-Martínez de Lecea D., 1998, Activity and sulfur resistance of Pd complex hydrogenation catalysts anchored on carbon, Eurocarbon 98, Strasburgo, Francia.
- 5- L'Argentière P.C., Liprandi D.A., Marconetti D.V. and Figoli N.S., 1997, High active, selective and sulfur resistant supported palladium tetra-coordinated complex as catalyst in the selective hydrogenation of styrene, *J. Molec. Catal.*, **118**:341-348.
- 6- Figoli N.S. and P.C. L'Argentière, 1997, Deactivation and regeneration of sulfur-poisoned supported palladium complexes, *J. Molec. Catal.* **122** 141-146.
- 7- L'Argentière P.C., Liprandi D.A., Cagnola D.A. and Figoli N.S., 1997, [PdCl₂(NH₂(CH₂)₁₂CH₃)₂] supported on γ-Al₂O₃ as catalyst for selective hydrogenation, *Cat. Lett.*, **44**:101-109.
- 8- L'Argentière P.C., Cagnola E.A., Cañón M.G., Liprandi D.A. and Marconetti D.V., 1998, A nickel tetra-coordinated complex as catalyst in heterogeneous hydrogenation, *J. Chem. Tech. and Biotechnol.*, en prensa.
- 9- L'Argentière P.C. and Figoli N.S., 1998, Comparison of the catalytic activity and sulfur resistance of Pd-W and Pd-complex supported catalysts, *React. Kinet. and Catal. Lett.*, en prensa.
- 10- L'Argentière P.C., Cagnola E.A., Liprandi D.A., Román-Martínez M.C. and Salinas-Martínez de Lecea C., 1998, Carbon Supported Pd Complex As Catalyst For Cyclohexene Hydrogenation, *Appl. Catal.*, en prensa.
- 11- Roth C.M., Sader J.E. and Lenhoff A.M., 1998, Electrostatic contribution to the energy and entropy of protein adsorption, *J. Colloid and Interf. Sci.*, **203**:218-221.
- 12- Mathew J.P. and Srivinasan M., 1995, Photoelectron Spectroscopy (XPS) studies in some palladium catalysts, *Eur. Polym. J.*, **31**:835-841.
- 13- Gao H.R., Xu Y., Liao S.J., Liu R., Liu J., Li D.C., Yu D.R., Zhao

Y.K. and Fan Y.H., 1995, Selective hydrogenation of cyclopentadiene in a catalytic cellulose acetate hollow-fiber reactor, *J. Membr. Sci.* 106 (1995) 213.

14- Garbassi F., Morra M., Occhiello E., *Polymer Surfaces from Physics to Technology*, Wiley: Chichester, England, 1994.

15- Lee Y., Han S.H., Lee J.H., Yoon J.H., Lim H.E. and Kim K.J., 1998, Surface studies of plasma source ion implantation treated polystyrene, *J. Vacuum Sci. & Technol., A – Vacuum Surfaces and Films*, 16:1710-1715.

16- Wagner C.D.; Riggs W.M.; Davis L.E. and Moulder J.F., 1978. "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy" (G.E. Muilenberg Ed.) Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, Minnesota, USA.

17- Park I.J., Lee S-B. and Choi C.K., 1994, Surface properties for poly(perfluoroalkylethyl methacrylate)/poly(n-alkyl methacrylate)s mixtures, *J. Appl. Polym. Sci.* 54:1449-1454.