

Hidrogenación de Sustratos Olefínicos utilizando Catalizadores del tipo $\text{RuCl}_2 \text{L}_2$ (2-PyCHO), (L= PPh_3 ó PO_3Ph_3), anclados en SiO_2

Gerson Eliad Benitez Medina

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de Químico

Director:

**Luis Alfonso Vargas Jiménez., M.Sc.
Grupo de Investigación Catálisis
Departamento de Química
Universidad del Cauca**

Co- Director:

**Alfonso Enrique Ramírez S., Ph.D.
Grupo de Investigación Catálisis
Departamento de Química
Universidad del Cauca**

**Universidad del Cauca
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación
Departamento de Química
Popayán - Colombia
2011**

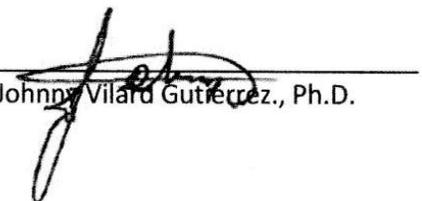
Nota de aceptación:

Aceptada

Director 
Luis Alfonso Vargas Jiménez., M.Sc.

Co-Director 
Alfonso Enrique Ramírez S., Ph.D.

Jurado 
Fernando Cuenú., Ph.D.

Jurado 
Johnny Vilard Gutiérrez., Ph.D.

Fecha de sustentación: Popayán, 10 de Junio de 2011

“La imaginación es más importante que el conocimiento”

Albert Einstein



Año Internacional de la
QUÍMICA
2011

“Un científico en su laboratorio no es solo un técnico, es también un niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como un cuento de hadas”

Marie Curie

Dedicatoria

Este trabajo es dedicado a mi madre Martha Medina Mera, a mi padre Jorge Enrique Benitez y a mi hermano Jonathan Benitez Medina

A Lucho, Alfonso y mis amigos

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca y fue financiado Vice-Rectoría de investigación de la Universidad del Cauca (Proyecto ID 2720).

Agradezco a Luis Alfonso Vargas y Alfonso Ramírez quienes aportaron sus conocimientos y acompañaron el desarrollo de este trabajo con sus orientaciones, correcciones y sugerencias.

Agradezco a *Le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), Université de Poitiers (France)* y a el *laboratorio Lumilab de la Unversiteit Gent (Belgica)*, entidades que contribuyeron con el seguimiento técnico en los diferentes análisis químicos y físicos efectuados, a la *Universidad del Quindío* y la *Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC)* por participar esmeradamente en este proyecto con su personal humano y soportes tecnológicos.

Finalmente, agradezco a todas las personas que integran el grupo de investigación **CATÁLISIS** de la Universidad del Cauca, por su amistad y disponibilidad. Deseando que este grupo de investigación siempre conserve un talento humano idóneo como lo ha hecho desde su creación y que los éxitos sean infinitos y generen un continuo crecimiento como grupo, como región, como país, como hacedores y buenos practicantes de la ciencia.

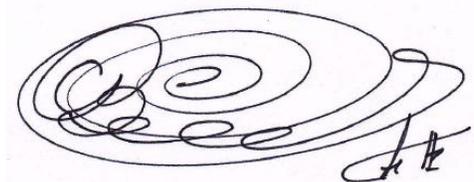


Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	13
Capítulo 1. Generalidades	
1.1 Resumen	15
1.2 Planteamiento del problema	16
1.3 Justificación	17
1.4 Objetivos	18
1.4.1 Objetivo general	18
1.4.2 Objetivos específicos	18
Capítulo 2. Marco Teórico	
2 Introducción	20
2.1 Hidrogenación catalítica de sustratos orgánicos	20
2.2 Hidrogenación de Citral y Crotonaldehido	21
2.2.1 Hidrogenación de Crotonaldehido en fase heterogénea	23
2.2.2 Hidrogenación de Crotonaldehido en fase homogénea	23
2.2.3 Hidrogenación de Citral en fase heterogénea	24
2.2.4 Hidrogenación de Citral en fase homogénea	25
Capítulo 3. Sección experimental	
3. PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO CATALÍTICO DE LOS CATALIZADORES	28
3.1 Preparación los catalizadores tipo $\text{RuCl}_2 \text{L}_2$ (2-PyCHO) - AMPTSi/SiO ₂	28
3.1.1 Funcionalización de SiO ₂ (Tipo Degussa y MCM-41) con 3- Aminopropiltriethoxisilano	28
3.1.2 Activación del AMPTSi/SiO ₂ con 2-Piridincarbaldhido (2-PyCHO).	28
3.1.3 Preparación de los catalizadores $\text{RuCl}_2 \text{L}_2$ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO ₂ .	29
3.1.3.1 Preparación del catalizador $\text{RuCl}_2 (\text{PPh}_3)_2$ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO ₂ .	29
3.1.3.2 Preparación del catalizador $\text{RuCl}_2 [\text{P}(\text{O}Ph)_3]_2$ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO ₂ .	30
3.2 Preparación del catalizador homogéneo	30
3.2.1 Preparación del ligando 2-PyCH-AMPTSi	30
3.2.2 Preparación del catalizador $\text{RuCl}_2 (\text{PPh}_3)_2$ (2-PyCHO) – AMPTSi.	31
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LSO CATALIZADORES	31
3.3.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica	31
3.3.2 Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA o XPS)	32
3.3.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada De Fourier (IR-TF) y Espectroscopia RAMAN	33
3.3.4 Espectrofotometría UV-Vis con Reflectancia Difusa (DRS)	34
3.3.5 Análisis termo gravimétrico (ATG)	35
3.3.6 Análisis de Área Superficial (BET y BJH)	36
3.4. Test catalítico	36
3.4.1 Hidrogenación de Citral en Heptano con el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41.	37
3.4.2 Hidrogenación de Citral en Etanol con el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41.	38
3.4.3 Hidrogenación de Crotonaldehido en Etanol con el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{O}Ph)_3)_2$ -(2-PyCH)-	38

Contenido

AMPTSí/MCM-41

Capítulo 4. Resultados y discusión

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HIDROGENACIÓN DE CITRAL Y CROTONALDEHIDO	40
4.1 Caracterización de los catalizadores	40
4.1.1 Espectroscopía Infrarroja Con Transformada De Fourier (IR-TF) y Espectroscopia RAMAN	41
4.1.1.1 Análisis de las sílicas funcionalizadas del tipo Degussa (3-AMPTSí/Degussa) y MCM-41 (3-AMPTSí/MCM-41).	41
4.1.1.2 Análisis de las sílicas funcionalizadas activadas con 2-PyCHO; del tipo Degussa (2-PyCH -AMPTSí/Degussa) y MCM-41 (2-PyCH -AMPTSí/MCM-41).	43
4.1.1.3 Análisis de los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PO}_3\text{Ph}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSí/Degussa (Ru2) y $\text{RuCl}_2(\text{PO}_3\text{Ph}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSí/MCM-41 (Ru3).	46
4.1.1.4 Análisis de los Catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSí/Degussa (Ru1) y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSí /MCM-41 (Ru4).	47
4.1.1.5 Análisis IR-TF del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSí (catalizador homogéneo Ru5)	48
4.1.1.6 Análisis de espectroscopia Raman de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.	52
4.1.2 Contenido de $\text{RuCl}_2 \cdot \text{L}_2$ (2-PyCHO)-AMPTSí	54
4.1.3 Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA o XPS)	55
4.1.4 Espectroscopía UV-VIS con Reflectancia Difusa (DRS)	61
4.1.5 Análisis termo – gravimétrico (ATG)	71
4.1.5.1 ATG del catalizador Ru1	71
4.1.5.2 ATG del catalizador Ru2	72
4.1.5.3 ATG del catalizador Ru3	72
4.1.5.4 ATG del catalizador Ru4	73
4.1.6 Análisis de Área Superficial y tamaño de poro de los catalizadores	74
4.2 Test Catalítico	76
4.2.1 Hidrogenación catalítica del Citral	76
4.2.2 Hidrogenación catalítica del Crotonaldehido	77
4.3 Conclusiones	83
Referencias Bibliográficas	85

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Reportes de la literatura respecto la hidrogenación catalítica del Crotonaldehido en fase heterogénea y homogénea.	23
Tabla 2.2 Reportes de la literatura respecto la hidrogenación catalítica del Citral en fase homogénea y heterogénea.	25
Tabla 4.1. Catalizadores sintetizados	40
Tabla 4.2. Componentes observadas en los análisis de deconvolución en los espectros Raman de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 en la región 500-300 cm ⁻¹ .	54
Tabla 4.3. Análisis del contenido de Rutenio en los catalizadores heterogenizados	54
Tabla 4.4. Contenido (μmolg^{-1})* de elementos presentes en los catalizadores	56
Tabla 4.5. Relaciones (Cl, N y C)/Ru calculados y experimentales en los catalizadores	56
Tabla 4.6. Energía de ligadura del Carbono y Rutenio en estados electrónicos específicos.	59
Tabla 4.7. Datos espectroscópicos UV- Vis con reflectancia difusa (DRS).	61
Tabla 4.8. Bandas componentes de la curva formada por las bandas ν_4 y ν_5 .	67
Tabla 4.9. Resumen de los parámetros de fisisorción de los catalizadores heterogenizados de Rutenio.	74
Tabla 4.10. Resultados de test catalítico con los catalizadores Ru3 y Ru4 en n-Heptano y Etanol como solvente en la hidrogenación de Citral.	76
Tabla 4.11 Porcentaje de conversión de la reacción de hidrogenación del Crotonaldehido con respecto al tiempo de reacción.	78
Tabla 4.12 Resumen de los resultados del test catalítico en el estudio de hidrogenación de Citral y Crotonaldehido.	79

Lista de Figuras

Figura 2.1 Reacción de hidrogenación del Crotonaldehido	22
Figura 2.2 Productos de la reacción de hidrogenación del Citral.	22
Figura 3.1. Esquema de la reacción de la funcionalización con 3-Aminopropiltrietoxisilano.	28
Figura 3.2. Esquema de la reacción de la activación de la sílica funcionalizada AMPTSi/SiO ₂ .	29
Figura 3.3. Esquema de reacción de la síntesis del catalizador RuCl ₂ L ₂ (2-PyCHO)-AMPTSi/SiO ₂ .	30
Figura 3.4. Esquema de la reacción de la síntesis del ligando 2-PyCH-AMPTSi.	31
Figura 3.5. Esquema de la reacción de la síntesis del catalizador RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (2-PyCH)-AMPTSi	31
Figura 3.6. Curva de calibración para la cuantificación de Rutenio por absorción	32
Figura 3.7. Diagrama del reactor; a) sección transversal, b) tapa del reactor y c) montaje del reactor.	37
Figura 4.1. Estructura planteada para el catalizador RuCl ₂ (L) ₂ -(2-PyCH)-AMPTSi/SiO ₂	40
Figura 4.2. Espectro IR-TF de Sílica fundida tipo Degussa y Sílica tipo degussa funcionalizada con 3- AMPTSi	41
Figura 4.3. Deconvolución de la región del espectro para la 3-AMPTSi/Degussa; Región 3300-3660 cm ⁻¹	42
Figura 4.4. Deconvolución de la región del espectro para la 3-AMPTSi/Degussa; Región 1600-3600 cm ⁻¹	42
Figura 4.5. Deconvolución de la región del espectro para la 3-AMPTSi/Degussa; Región 1420-1810 cm ⁻¹	43
Figura 4.6. (a) Comparación entre los espectros IR para la AMPTSi/SiO ₂ y 2-PyCH-AMPTSi/Degussa y (b) Comparación entre los espectros 2-PyCH-AMPTSi/Degussa y 2-PyCH-AMPTSi/ MCM-41.	44
Figura 4.7. (a) Deconvolución del espectro del 2-PyCH-AMPTSi/Degussa; Región 1400-1610 cm ⁻¹ y (b) del espectro del 2-PyCH-AMPTSi/ MCM-41; Región 1500-1810 cm ⁻¹ .	45
Figura 4.8. Deconvolución del espectro para el 2-PyCH-AMPTSi/Degussa; Región 2800-3600 cm ⁻¹ (se observan nuevas componentes a 2955 y 3050 cm ⁻¹).	45
Figura 4.9. a) Espectros de los catalizadores Ru2 y Ru3 y b) ampliación de la región (2000-1250 cm ⁻¹).	46
Figura 4.10. Deconvolución de los espectros IR para los catalizadores a) Ru1 y b) Ru4.	47
Figura 4.11. Espectros IR de los catalizadores Ru1 y Ru4.	47
Figura 4.12. Deconvolución del espectro para los catalizadores a) Ru1 y b) Ru4; Región 1500-1810 cm ⁻¹ .	48
Figura 4.13. Espectros de los reactivos 2-PyCHO y 3-AMPTSi y su producto de reacción 2-pyCH-AMPTSi.	49

Contenido

Figura 4.14. Estructura del 2-PyCH-AMPTSi/SiO₂ y del ligando 2-PyCH-AMPTSi	49
Figura 4.15. (a) Deconvolución del espectro de la 2-PyCHO y (b) Deconvolución del espectro del productote reacción entre la 2-PyCHO y el 3-AMPTSi:región 1550-1800 cm ⁻¹ .	50
Figura 4.16. Estructura del posible complejo (Ru5) producido a partir de 2-PyCH-AMPTSi y RuCl ₃ .3H ₂ O con exceso de PPh ₃ .	50
Figura 4.17. Espectro IR-TF del producto de reacción (Ru5) entre 2-pyCH-AMPTSi, RuCl ₃ .3H ₂ O y PPh ₃ (RuCl ₂ L ₂ -(2pyCH)-AMPTSi)	52
Figura 4.18. Deconvolución entre 1550 y 1780 cm ⁻¹ en el espectro IR-TF del producto Ru5.	52
Figura 4.19. Espectros Raman de los catalizadores heterogéneos (a) Ru1y Ru4, (b) Ru2 y Ru3.	53
Figura 4.20. Deconvolución de la banda entre 500 y 300 cm ⁻¹ en el espectro Raman del catalizador Ru1.	53
Figura 4.21. Espectro XPS de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.	55
Figura 4.22. Estructura general planteada del RuCl₂L₂(2-pyCH)₂-AMPTSi/SiO₂ .	56
Figura 4.23. Espectro XPS de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 en la región correspondiente a las energías de ligadura (BE) C1s,Ru 3d_{5/2} y Ru 3d_{3/2} .	58
Figura 4.24. Deconvolución de la banda del espectro XPS del catalizador Ru2 en la región correspondiente a las energías de ligadura Ru 3p_{3/2} y Ru 3p_{1/2} .	58
Figura 4.25. Espectro XPS de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 en la región correspondiente a las energías de ligadura Ru 3p_{3/2} y Ru 3p_{1/2} .	60
Figura 4.26. Espectros electrónicos de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.	61
Figura 4.27. Nitrogenos (Npy en rojo y N_s en azul) coordinado al Ru(II)	62
Figura 4.28. Simetría de los orbitales pπ* del anillo piridínico que contiene el nitrógeno Npy .	63
Figura 4.29. Simetría de los orbitales pπ* del grupo imino que contiene el nitrógeno N_s .	64
Figura 4.30. Simetría de los orbitales t _{2g} de acuerdo al grupo puntual C _{2v} , según la esfera de coordinación RuN ₂ Cl ₂ P ₂ .	65
Figura 4.31. Estructura del catalizador RuCl ₂ L ₂ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO ₂ .	66
Figura 4.32. Deconvolución de la curva formada por la banda ν ₄ y ν ₅ del espectro del catalizador Ru4	67
Figura 4.33. Deconvolución de la curva formada por la banda ν ₄ y ν ₅ del espectro del catalizador Ru2.	68
Figura 4.34. Transiciones electrónicas TCML en el catalizador RuCl ₂ L ₂ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO ₂	69
Figura 4.35. Orbital molecular simplificado del catalizador RuCl ₂ L ₂ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO ₂ .	70
Figura 4.36. Curva ATG del catalizador Ru1.	71
Figura 4.37. Curva ATG del catalizador Ru2.	72
Figura 4.38. Curva ATG del catalizador Ru3	73
Figura 4.39. Curva ATG del catalizador Ru4.	74
Figura 4.40. Isoterma de adsorción –desorción del catalizador Ru1.	74
Figura 4.41. Estructura del isómero Z e isómero E del Citral.	77
Figura 4.42. Estructura tridimensional del Crotonaldehido.	77
Figura 4.43. Linealización de los resultados del porcentaje de conversión Vs el tiempo de reacción.	78

Contenido

Figura 4.44. Estructura tridimensional del $\text{RuCl}_2\text{L}_2\text{-(2-PyCH)-AMPTSi}$ (Rutenio de color vino-tinto)	81
Figura 4.45. Formación del enlace π entre el enlace C=C del Crotonaldehído y el centro metálico	81
Figura 4.46. Inserción de hidrógeno y segunda reacción de H_2 con el centro metálico.	82
Figura 4.47. Eliminación reductiva de Butanal y formación de la especie activa del catalizador.	82
Figura 4.48. Mínima cercanía de los enlaces C=C (marcados con X) al metal sin experimentar mayor restricción espacial.	83

Glosario

SiO₂= Silica

3-AMPTSi = 3-Aminopropiltrietoxisilano

2-PyCHO= 2-piridin-carboxaldehido

AMPTSi/Degussa = sílica Degussa funcionalizadas con 3-AMPTSi.

AMPTSi/MCM-41 = sílica MCM-41 funcionalizadas con 3-AMPTSi.

2-PyCH- AMPTSi/Degussa = sílica funcionalizadas *AMPTSi/Degussa* activadas con **2-PYCHO**.

2-PYCH- AMPTSi/MCM-41= sílica funcionalizadas *AMPTSi/MCM-41* activadas con **2-PYCHO**.

2-PyCH- AMPTSi= ligando sintetizado a partir de la condensación entre *2-PYCHO* y *3-AMPTSi*.

RuCl₂ (PPh₃)₂ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO₂= Catalizador con ligandos PPh₃ heterogeneizado de Ru(II) sobre sílica activada *(2-PyCH) - AMPTSi/SiO₂*.

RuCl₂ [P(OPh)₃]₂ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO₂= Catalizador con ligandos P(OPh)₃ heterogeneizado de Ru(II) sobre sílica activada *(2-PyCH) - AMPTSi/SiO₂*.

RuCl₂ (PPh₃)₂ (2-PyCH) - AMPTSi= Catalizador homogéneo con ligandos PPh₃ y *(2-PyCH) - AMPTSi/SiO₂*.

ESCA= Estudio Químico de Espectroscopia Electrónica

XPS= Espectroscopia Foto-electrónica de Rayos X

BE Energía{ia de Ligadura

ATG= Análisis Termogravimétrico

Introducción

La *Química Sostenible* es un concepto que busca aplicar nuevas tecnologías limpias para la obtención de productos químicos de interés, con la finalidad de evitar la sobreproducción de residuos orgánicos, el empleo de disolventes orgánicos peligrosos, el gasto energético en procesos químicos con condiciones severas de temperatura y presión, la difícil separación de costosos catalizadores, entre otros factores importantes.

Bajo este contexto, el grupo de investigación Catálisis propone metodologías que por medio de la investigación busca su implementación y aportes a la *Química Sostenible*. El presente trabajo de investigación surge como alternativa a los problemas de separación e inactivación catalítica cuando se trabaja en fase homogénea, a través de un proceso catalítico que recoge las propiedades de la catálisis homogénea y heterogénea, enmarcando un concepto de catálisis heterogeneizada, donde se logra conservar las propiedades homogéneas del catalizador soportado en un sólido, con una separación fácil y la posibilidad de su reutilización.

En el primer capítulo, se abordan generalidades del trabajo que justifican y muestran los objetivos cumplidos e interés de esta investigación. En el capítulo 2, se detallan las generalidades de la hidrogenación de olefinas y diferentes procesos catalíticos para el Citral y el Crotonaldehído, respaldados por la respectiva revisión bibliográfica. En el capítulo 3, se expone la metodología experimental, parte fundamental para el cumplimiento de los objetivos planteados y posteriormente en el capítulo 4 se analiza y discute los resultados derivados de tal metodología experimental, explicando detalladamente la reactividad del catalizador, sus propiedades físicas y químicas relacionadas con la caracterización de los catalizadores y la reactividad presentada en los test catalíticos. Finalmente se presentan las conclusiones allegadas por el trabajo y una parte bibliográfica.

Capítulo 1.

Generalidades

1.1 RESUMEN

La hidrogenación de sustratos olefínicos por medio de la catálisis heterogénea, requiere condiciones fuertes de reacción (altas temperaturas y presión), además de la generación de productos no deseados, mientras que la catálisis homogénea posee condiciones de temperatura y presión más suaves, limitando a su vez tales productos no deseados, sin embargo se dificulta su separación del producto final.

Por ello se plantea un sistema de catálisis que tiene como novedad la combinación de la catálisis homogénea en un medio heterogéneo, buscando una fácil separación y reutilización del catalizador, además de conservarse la mayoría de las propiedades como catalizador homogéneo, esperando así la limitación de reacciones no deseadas y un buen porcentaje de conversión y selectividad hacia los productos de hidrogenación.

Primeramente se funcionalizaron silicas, Degussa y MCM-41, con 3- Aminopropiltriétoxosilano, luego estas fueron activadas con 2-Piridincarbaldéhid, obteniendo así una sílica activada, que al reaccionar con $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y ligandos fosfinados se obtienen catalizadores del tipo **$\text{RuCl}_2 \text{L}_2$ (2-PyCHO)-AMPTSi/SiO₂**, (L= PPh_3 o PO_3Ph_3 , AMPTSi = 3-Aminopropiltriétoxosilano). Estos catalizadores fueron caracterizados por técnicas de espectroscopia IR-TF, Raman, DRS, XPS y Absorción atómica, además de análisis térmogravimétrico (ATG) y Fisisorción de N_2 . Los catalizadores fueron evaluados catalíticamente con dos sustratos α,β insaturados; el Citral y el Crotonaldehido, obteniendo resultados propios de la estructura y reactividad de los catalizadores evaluados.

1.2 Planteamiento del problema

La hidrogenación de compuestos olefínicos es una reacción de tipo Redox que consiste en la adición de Hidrógeno sobre un enlace múltiple de un sustrato olefínico (tal enlace múltiple es de la forma $C=C$ o $C=O$). Para este proceso se requiere una fuente de Hidrógeno, una materia prima o sustrato, presión, temperatura y un catalizador que participa acelerando y orientando la reacción hacia un producto deseado.

En los últimos años se han buscado procesos químicos que sean eficientes y operen bajo el concepto de la “*economía atómica*”: condiciones suaves de reacción, menor costo energético y una disminución total de residuos hacia el ambiente, por lo tanto, los catalizadores altamente activos y selectivos son sobresalientes y de gran importancia en la industria moderna. Industrialmente se han empleado catalizadores heterogéneos constituidos por metales nobles soportados en una superficie sólida, tales metales son muy conocidos como por ejemplo el Pt, el Pd y el Ru, también se conocen algunos complejos de estos metales participando como catalizadores homogéneos, con interesantes resultados, pero con dificultades de inactivación y separación del medio de reacción.

Este trabajo se centró en la elaboración de un sistema homogéneo anclado covalentemente en un soporte sólido (catalizadores heterogenizados) para evitar su inactivación por contacto (formación de dímeros inactivos) además de su recuperación y posible reutilización, resolviendo los inconvenientes en las condiciones de reacción debido a su comportamiento homogéneo (respecto al complejo anclado), utilizando condiciones suaves de presión y temperatura y una fácil separación al final de la reacción.

1.3 Justificación

La hidrogenación de sustratos olefínicos permite la transformación de materias primas hacia productos con un mayor valor agregado. Sin embargo, en la sola combinación de los reactivos (olefina e hidrógeno) no es suficiente para que reaccionen debido a una gran barrera energética por vencer; con la presencia de un catalizador se logra una disminución en tal barrera, logrando acelerar la reacción, y en muchos casos orientarla a un producto de interés.

En la actualidad la vía más empleada en procesos de hidrogenación es la catálisis heterogénea, estos sistemas catalíticos han ganado un importante lugar en la industria química, sin embargo, se requieren condiciones severas de temperatura y presión (en la mayoría de los casos), obteniendo a su vez productos no deseados. Por tal motivo existe una tendencia hacia procesos relacionados a la química verde, con una disminución en gasto energético y una economía atómica, siendo menos los productos indeseados y también los contaminantes generados.

Los complejos de rutenio con ligandos trigfenilfosfina y derivados de piridina se han conocido por sus propiedades de transferencias de electrónica y su habilidad catalítica en un amplio rango de reacciones orgánicas, entre ellas la hidrogenación de alquenos y otros compuestos insaturados con condiciones suaves de reacción, sin embargo existe dificultades en su separación al final de la reacción, por ello con el desarrollo de un catalizador heterogeneizado (catalizador homogéneo anclado covalentemente a un soporte heterogéneo) se ha buscado trabajar con condiciones suaves de reacción y una disminución de los productos no deseados, conservando la selectividad del catalizador al producto de interés, esperando un buen porcentaje de conversión y selectividad en la hidrogenación del Citral y Crotonaldehído.

De esta forma se ha logrado la implementación en las reacciones de hidrogenación de tales sustratos, además de generar conocimiento y proyección a otros sistemas catalíticos, por lo tanto se propone con este trabajo la elaboración del catalizador **$\text{RuCl}_2\text{L}_2(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi/SiO}_2$** , ($\text{L}=\text{PPh}_3$ o P(OPh)_3) y el estudio de su actividad catalítica en la hidrogenación del Citral y Crotonaldehído.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General

- 1.4.1.1 Anclaje de $\text{RuCl}_2 \text{L}_2 (2\text{-PyCHO})$, ($\text{L} = \text{PPh}_3$ ó PO_3Ph_3) en SiO_2 y su utilización como catalizador en la hidrogenación de sustratos olefínicos.

1.4.2 Objetivos Específicos

- 1.4.2.1 Funcionalizar Sílices (tipo Degussa y MCM-41) por reacciones de sustitución con 3-Aminopropiltrietoxisilano (AMPTSI)
- 1.4.2.2 Inmovilizar sobre sílices funcionalizadas (AMPTSi/SiO_2) los catalizadores del tipo $\text{RuCl}_2 \text{L}_2 (2\text{-PyCHO})$, ($\text{L} = \text{PPh}_3$ ó PO_3Ph_3).
- 1.4.2.3 Caracterizar por técnicas espectroscópicas (IR-TF, Raman, DRS, XPS, ATG, BET y BJH) los diferentes materiales preparados.
- 1.4.2.4 Efectuar evaluaciones de los catalizadores **$\text{RuCl}_2\text{L}_2(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi/SiO}_2$** en condiciones estandarizadas de temperatura, concentración de reactivo (Citral y Crotonaldehido) y presión total del H_2 .
- 1.4.2.5 Determinar la actividad y la selectividad de los catalizadores hacia los productos obtenidos.
- 1.4.2.6 Correlacionar los datos de actividad catalítica con las propiedades morfológicas, estructurales y/o superficiales de los sólidos.

Capítulo 2.

MARCO TEÓRICO

2 Introducción

Un método para convertir enlaces doble o triples de compuestos orgánicos insaturados (Olefinas, R-HC=O, R₂C=O, entre otros) a compuestos saturados, o la conversión de funciones C=O en R-OH es la hidrogenación por medio de la adición de hidrógeno (H₂) [1].



Si en un sistema cerrado que contenga solamente los reactivos A=B y H₂ la ecuación (1) podría ser cuestionada, quizás pasarían años sin que se observe un producto HA-BH en cantidad significativa, muy probable que no se observe algún producto, por ello generalmente se requiere de un agente que acelere la reacción, debido a una disminución de la energía de activación en el proceso de reacción (siempre y cuando el catalizador posea un carácter positivo en el sistema), a este agente se le llama catalizador, que hoy en día también se le define por su capacidad para orientar las reacciones a un producto en conveniencia (esta propiedad se le denomina como selectividad). La hidrogenación por catálisis se divide; a) catálisis heterogénea (el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de la solución que contiene los reactivos) y b) catálisis homogénea (el catalizador se encuentra en la misma fase de la solución que disuelve los reactivos). Sin importar la vía catalítica, quien permitirá que el H₂ sea adicionado al sustrato es el catalizador [2-3].

2.1 Hidrogenación catalítica de sustratos orgánicos

La hidrogenación catalítica (HC) representa un proceso muy importante en síntesis química y ha sido estudiada ampliamente tanto en fase gaseosa como fase líquida. Este proceso puede ser llevado a cabo en un rango de temperatura entre 25 - 400°C y de presión de hidrógeno (P_{H₂}) entre 1 - 350 atm, sobre catalizadores homogéneos o heterogéneos que incluyen la presencia de metales de transición soportados o no [4-6]. La Hidrogenación es un tipo de reacción RedOx cuyo resultado final es la adición de hidrógeno (H₂) a un enlace múltiple y para que sea posible se deben cumplir tres requisitos; i) una fuente de hidrógeno, que en la mayoría de los casos corresponde a hidrógeno gaseoso; ii) temperatura que puede oscilar entre 25 a 400°C; y iii) un catalizador que permite llevar a cabo transformaciones de materias primas con el fin de obtener productos de alto valor agregado [5-7].

Capítulo 2. Marco Teórico

La hidrogenación puede realizarse en fase homogénea o heterogénea. El método clásico ampliamente usado a nivel industrial tanto a pequeña como a gran escala es la vía heterogénea [1]. Usualmente el catalizador es un metal de transición finamente dividido que se encuentra en una fase diferente a la de la solución reaccionante. El sustrato a hidrogenar, inicialmente se disuelve en un solvente orgánico apropiado con una pequeña cantidad de catalizador y en presencia de hidrógeno gaseosa a una P_{H_2} de 1 a 350 atm, se aplica una temperatura que oscila entre 25 - 400 °C, la reacción es llevada a cabo en un reactor tipo Parr, bajo agitación constante [4].

La hidrogenación en fase homogénea es una vía mucho más moderna que la hidrogenación heterogénea, y permite obtener rendimientos y selectividades muy altas, incluso bajo condiciones más suaves que las empleadas en catálisis heterogénea. En este caso los catalizadores son complejos de metales de transición como por ejemplo el $[RuCl_2(bpea)(PPh_3)]$, $[Ru(PPh_3)_2Cl_2(4-Bu^t-py)_2]$ y el $[Rh(acac)(CO)_2]$ que se encuentran en la misma fase de la solución reaccionante [8-10].

Aunque la hidrogenación de sustratos orgánicos insaturados por vía homogénea presenta ventajas sobre la ruta heterogénea, su principal desventaja radica en la dificultad de separar el catalizador al final de la reacción [4,5]. Sin embargo se han desarrollado métodos para superar esta dificultad, en los que el catalizador homogéneo se une química o físicamente a un polímero inorgánico como un silicato o algún material mesoporoso, como reportan Silva y colaboradores [11] con un catalizador homogéneo de Manganeso para reacciones de epoxidación de Estireno y α -metilestireno, el catalizador es anclado en un soporte de sílica el cual ha sido funcionalizado con una base de Lewis que permite el anclaje covalente del catalizador (Sílice funcionalizada 3-aminopropiltrióxido de silano, en el cual se fija covalentemente un catalizador de Mn con ligandos tipo SALEN), aunque se inmoviliza en un soporte insoluble, el catalizador inmovilizado se sigue comportando como un catalizador homogéneo [11].

2.2 Hidrogenación de Citral y Crotonaldehido

En contraste a la función $C=C$ ($\Delta H_{C=C} = -120$ kJ/mol) presente en sustratos α,β insaturados como el Crotonaldehido y el Citral, el grupo $C=O$ ($\Delta H_{C=O} = -50$ kJ/mol) es termodinámicamente menos favorable de ser hidrogenado. Esta diferencia de reactividad proviene del carácter débilmente polarizable de la unión $C=O$, debido a un mayor carácter de enlace σ que en el $C=C$ relacionado a una deslocalización de electrones entre los orbitales conjugados de los enlaces $C=C$ y $C=O$ de los

Capítulo 1. Generalidades

compuestos α,β insaturados, originando por parte del carbonilo una baja disposición para aceptar electrones provenientes de un medio externo, por ello la reacción (1) para cada sustrato (figura 2.1 - 2.2) sería difícil, ya que requiere condiciones severas de temperatura y presión [4,12].

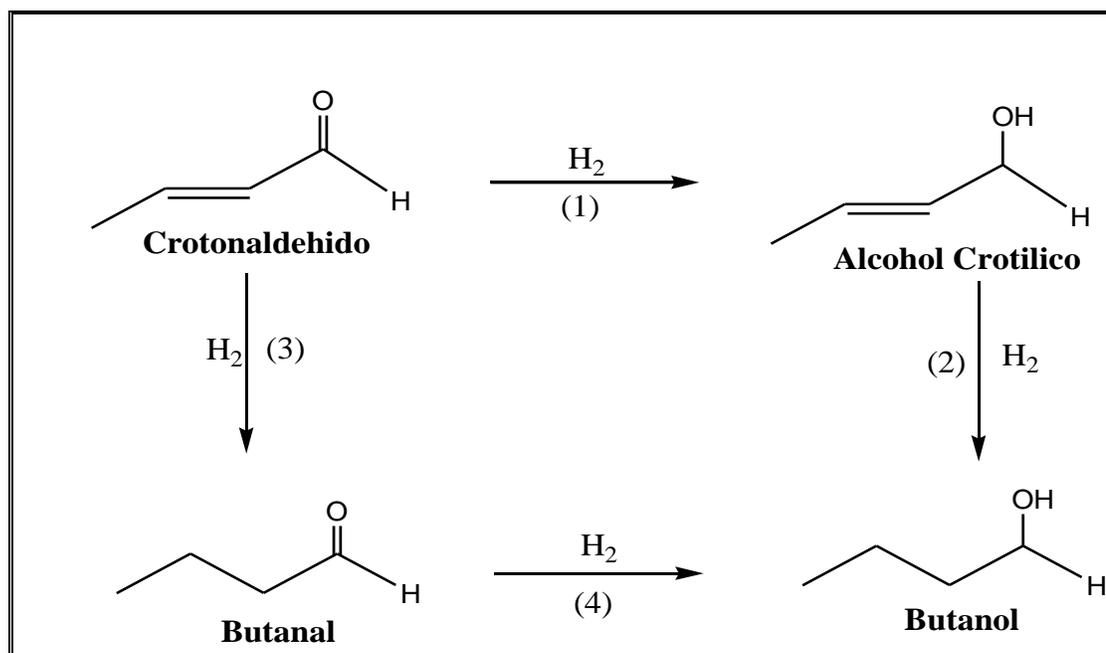


Figura 2.1 Reacción de hidrogenación del Crotonaldehído

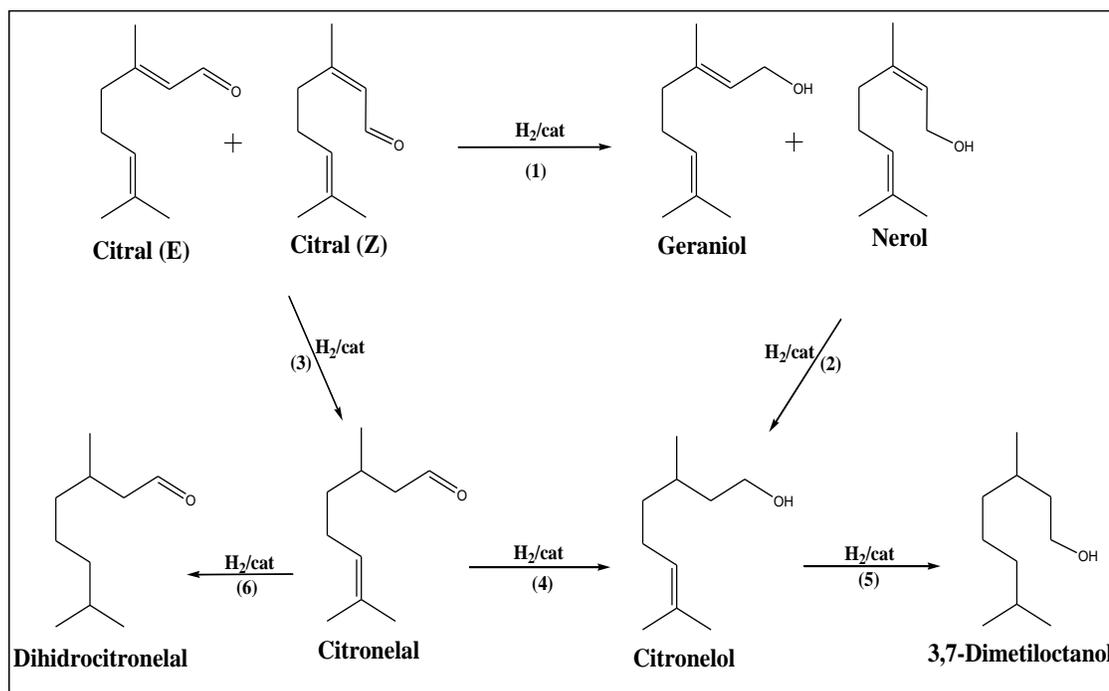


Figura 2.2 Productos de la reacción de hidrogenación del Citral.

2.2.1 Hidrogenación de Crotonaldehido en fase heterogénea

Las reacciones de hidrogenación de Crotonaldehido han sido estudiadas particularmente por medio de procesos de catálisis heterogénea, con temperaturas entre 30 - 300 °C, entre presiones atmosféricas y 10 bares, además de tratamientos previos de reducción del metal con flujo constante de H₂ a elevadas temperaturas (entre 170 - 500°C, dependiendo del metal), obteniendo diferentes productos como los descritos en la tabla 2.1, que además resume diferentes publicaciones revisadas con respecto a la hidrogenación del Crotonaldehido.

2.2.2 Hidrogenación de Crotonaldehido en fase homogénea

Generalmente las reacciones de hidrogenación de Crotonaldehido son por vía heterogénea, sin embargo K. Chung Tin y col. han estudiado complejos de paladio PdCl₂(TPPTS)₂ {TPPTS= P(C₆H₄-*m*-SO₃Na)₃} en disolución acuosa con porcentajes de conversión entre 21 y 98%, 100% selectivo al Butanal [19] (ver tabla 2.1)

Tabla 2.1 Reportes de la literatura respecto la hidrogenación catalítica del Crotonaldehido en fase heterogénea y homogénea.

Catalizador	T (°C)	P _{H₂} (bares)	Resultado	Referencia
Pt/ SnO ₂ (Pt, 5%)	80	1	Se lograron conversiones del 100%, con una selectividad del 70% al alcohol Crotilico con un porcentaje del 5% másico de Pt en el catalizador, además de una previa reducción a 270 °C con flujo continuo de H ₂ .	[13]
Co-B/ SnO ₂	100	10	Se presenta una conversión entre el 75 y 95 %, dependiendo del contenido de Co-B en el soporte, alcanzándose una selectividad hasta del 45% hacia el alcohol Crotilico, además de mezclas de Butanal y Butanol en el producto de reacción.	[14]
Co/ SiO ₂	80	1	Con el catalizador monometálico se obtuvo una alta selectividad hacia el alcohol Crotilico (90%), con un porcentaje de conversión del Crotonaldehido del 60%, con	[15]

			reducciones previas del catalizador a 350°C en flujo de H ₂ .	
Ir/TiO ₂ -SiO ₂	90	6.2	Este tipo de catalizador presenta un mayor porcentaje de conversión (52.4%) con una selectividad del 100%, en donde el catalizador posee un 24% de TiO ₂ y reducido a 500°C con flujo de H ₂ . Sin embargo al disminuir la concentración de TiO ₂ a 7.3% se requiere una menor temperatura de reducción (200 °C) para obtener un máximo porcentaje de conversión del 21.7% con una selectividad única al alcohol Crotilico.	[16]
Rh-Sn/ SiO ₂	40	10	Este catalizador presenta porcentajes de conversión hasta el 30%, con una reducción previa a 150 °C, con porcentajes de selectividad del 97 % hacia el Butanol, con bajo porcentaje de producción de Butanal y alcohol Crotilico.	[17]
Au/Al ₂ O ₃	227	10	Se logró un porcentaje de conversión del 21.6% y una selectividad del 96% hacia el Butanal, mostrando baja actividad hacia el grupo funcional C=O.	[18]
PdCl ₂ (TPPTS) ₂ TPPTS= P(C ₆ H ₄ - <i>m</i> - SO ₃ Na) ₃	10-60	20-40 (kg/cm ²)	Este catalizador homogéneo se estudió en soluciones acuosas, presentando porcentajes de conversión hasta del 98%, con una selectividad del 100% al Butanal, siendo no activo a enlaces C=O del sustrato.	[19]

2.2.3 Hidrogenación de Citral en fase heterogénea

La hidrogenación del Citral es también una reacción estudiada en particular para procesos catalíticos heterogéneos, en donde se pueden obtener productos como el Citronelal, Dihidrocitronelal, Dimetiloctanol, Isocitrol y 3,7-Dimetil-2-Octeno.

Estos procesos catalíticos son efectuados a temperaturas entre 50 -100 °C y a presiones de Hidrógeno entre 1 - 50 bares, y como es común en la catálisis heterogénea para la reducción de sustratos olefínicos, es necesario una previa reducción del metal activo del catalizador a elevadas temperaturas y con flujo constante de H₂, para así efectuarse mejores conversiones de los sustratos de interés, en la tabla 2.2 se resume la revisión bibliográfica referente al proceso catalítico presentado.

2.2.4 Hidrogenación de Citral en fase homogénea

La hidrogenación catalítica del Citral en fase homogénea ha sido estudiada por K. C. Tin y col. [20] utilizando complejos de Paladio PdCl₂(TPPTS)₂ con porcentajes de conversión del 50% y una selectividad del 96% hacia el Citronelal, donde existe una actividad sobre la insaturación α,β y ninguna reacción hacia el grupo C=O, contrario a lo observado en complejos de Rutenio estudiados por R. Li y col. con porcentajes de conversión de 35.4% con RuCl₂(PPh₃)₃, presentando una selectividad del 35.8% hacia el alcohol alílico, mientras que con los catalizadores RuH₂(PPh₃)(BDNA) y RuHCl(PPh₃)(BDNA) alcanzan altos porcentajes de conversión (entre el 60 y 92%) y selectividades del 99% hacia el alcohol alílico [21] (ver tabla 2.2).

Tabla 2.2 Reportes de la literatura respecto la hidrogenación catalítica del Citral en fase homogénea y heterogénea.

Catalizador	T (°C)	P _{H₂} (bares)	Resultado	Ref.
PdCl ₂ (TPPTS) ₂ TPPTS= P(C ₆ H ₄ - <i>m</i> -SO ₃ Na) ₃	30-40	30-50 (kg/cm ²)	Se lograron conversiones del 50%, con una selectividad del 96% Citronelal en reacciones de fase homogénea, con reactividad nula hacia el grupo C=O.	[20]
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ (I) RuH ₂ (PPh ₃)(BDNA) (II) RuHCl(PPh ₃)(BDNA) (III) BDNA= bisDifenilfosfinoetilna	80	50 (kg/cm ²)	Se presenta una conversión del 35.4% con una selectividad del 35.8% para el catalizador (I), sin embargo para los catalizadores (II) y (III) se observa una mejoría en el porcentaje de conversión y la selectividad hacia el alcohol	[21]

Capítulo 1. Generalidades

ftaleno			alílico del Citral hasta valores de 92 y 99% respectivamente en fase homogénea.
Pd/ SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃	70-100	20-40	Con reducciones previas del catalizador con H ₂ , se alcanzan porcentaje de conversión del 96% y una selectividad hacia el Citronelal y Dihidrocitronelal dependiendo del porcentaje de Paladio en el catalizador. [22]
Ru/C (I) Rh/Al ₂ O ₃ (II) Pd/Al ₂ O ₃ (III)	50	50	El catalizador (I) presentó conversiones del 45% con una selectividad del 36% hacia acetatos del citronelal. El catalizador (II) y (III) logran hasta un porcentaje de conversión de 52% y una selectividad del 60% al Citronelol y del 92% al Citronelal respectivamente. [23]
Ru-Sn/ TiO ₂	137	50	Este catalizador presenta porcentajes de conversión hasta el 23%, con una reducción previa del catalizador, siendo selectivo a una mezcla de Geraniol y Nerol del 85.6%. [24]

Como se puede observar en el seguimiento bibliográfico no se encuentran reportes de sistemas homogéneos heterogeneizados como catalizadores en la reacción de hidrogenación Citral y Crotonaldehído. Sin embargo sistemas similares se han observado en la hidrogenación de otros sustratos como ciclohexeno y estireno con catalizadores homogéneos de rutenio soportados en AlPO₄, según reportan Caballero y colaboradores [9].

Capítulo 3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3 PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ENSAYO CATALÍTICO DE LOS CATALIZADORES

3.1 Preparación de los catalizadores tipo $\text{RuCl}_2 \cdot \text{L}_2(2\text{-PyCH})$ - AMPTSi/SiO_2

Para la preparación de los catalizadores $\text{RuCl}_2 \cdot \text{L}_2(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi/SiO}_2$ se realizó el método de inmovilización por unión covalente basada en referencias bibliográficas [5-6,8] en el cual se activa el soporte SiO_2 con 2-Trietoxisilil-Propilamina (**3-Aminopropiltriétoxissilano** o **AMPTSi**) y 2-Piridincarbaldhido (**2-PyCHO**), seguido de un anclamiento covalente del Ru (II), la metodología se describe de la siguiente forma:

3.1.1 Funcionalización de SiO_2 (Tipo Degussa y MCM-41) con 3- Aminopropiltriétoxissilano (AMPTSi).

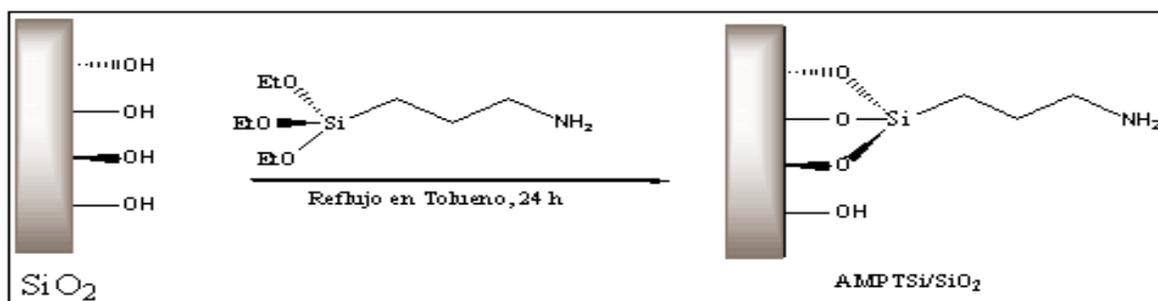


Figura 3.1. Esquema de la reacción de la funcionalización con 3-Aminopropiltriétoxissilano.

Las sílicas comercial (Degussa) y sílice mesoporosa (MCM-41) fueron funcionalizadas con 3-Aminopropiltriétoxissilano; una suspensión de 3g de la Sílice con 50 mL de Tolueno y 2.10 mL (8.83 mmol) de 3-Aminopropiltriétoxissilano se sometió a reflujo durante 24 horas. El material resultante AMPTSi/SiO_2 (Figura 3.1), se filtró al vacío, seguido de lavados con Tolueno y secada a 85°C toda la noche. [11]

3.1.2 Activación del AMPTSi/SiO_2 con 2-Piridincarbaldhido (2-PyCHO).

Se mezcló 1g de AMPTSi/SiO_2 con 0.3 mL de 2-Piridincarbaldhido en 10 mL de Etanol Absoluto con agitación constante y un aumento gradual de la temperatura

Capítulo 3. Sección Experimental

llevando el sistema a reflujo por 3 horas (Figura 3.2). El sólido activado fue filtrado y lavado con Etanol-Dietil éter (1:1) (3x3 mL) y un último lavado con 2 mL de Dietil éter, el sólido final se secó a 50°C por 30 minutos para eliminar el solvente del sólido activado (**2-PyCH**)-AMPTS*i*/SiO₂ [11].

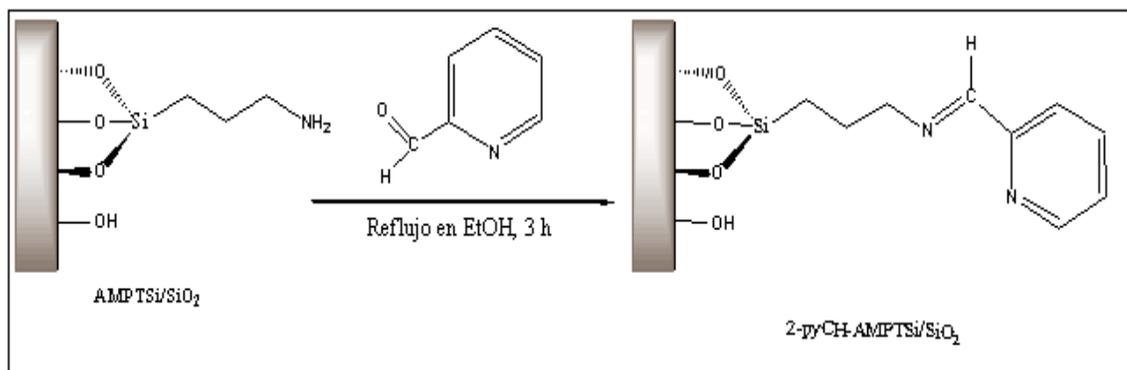


Figura 3.2. Esquema de la reacción de la activación de la sílica funcionalizada AMPTS*i*/SiO₂.

3.1.3 Preparación de los catalizadores tipo RuCl₂L₂(2-PyCH)-AMPTS*i*/SiO₂.

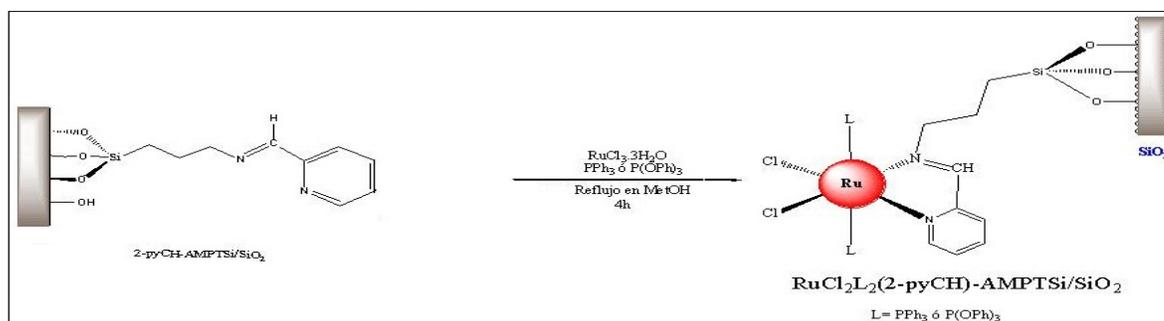


Figura 3.3. Esquema de reacción de la síntesis del catalizador RuCl₂L₂(2-PyCHO)-AMPTS*i*/SiO₂.

Los catalizadores del tipo RuCl₂L₂(2-PyCH)-AMPTS*i*/SiO₂ se elaboraron anclando el Rutenio (II) *in situ* sobre la sílica activada (2-PyCH)-AMPTS*i*/SiO₂ (Figura 3.3), además de utilizar ligandos (L) trifenilfosfina y trifenilfosfita, el procedimiento fue el siguiente:

3.1.3.1 Preparación del catalizador RuCl₂(PPh₃)₂(2-PyCH)-AMPTS*i*/SiO₂.

Se purgó con suficiente N₂(g) el Metanol para eliminar O₂(g) del medio. Seguidamente se realizó una mezcla de 1.5g de Trifenilfosfina (equivalente a un

Capítulo 3. Sección Experimental

exceso en moles de 5:1 respecto al número de moles de rutenio en la reacción) en 15 mL de Metanol en un reactor tipo Batch (sistema reflujo cerrado bajo atmosfera inerte con refrigerador de corriente de agua), la mezcla se calentó para llevar a solubilidad la Trifenilfosfina (PPh_3). Luego se adiciona 300mg de (2-PyCH)- AMPTS i/SiO_2 y 80mg (0.3 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Se burbujeó nuevamente con suficiente $\text{N}_2(\text{g})$ obteniendo un sistema completamente inerte. El sistema se mantuvo en reflujo durante 4 horas y se filtró en caliente para eliminar el exceso de PPh_3 . Se realizaron lavados con metanol (3x5 mL) y finalmente con Dietil éter (5x2 mL). El catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2\text{-PyCH})\text{-AMPTS}\text{i/SiO}_2$ se secó a 40°C por 20 minutos [7-9, 25].

3.1.3.2 Preparación del catalizador $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{O}Ph)_3]_2(2\text{-PyCH})\text{-AMPTS}\text{i/SiO}_2$.

La metodología 3.1.3.1 se realizó adicionando en lugar de PPh_3 , 1.85 g de Trifenilfosfita $[\text{P}(\text{O}Ph)_3](\text{O}Ph)$, cantidad equivalente a un exceso en moles de 5:1 respecto al número de moles de rutenio en la reacción [7-8, 25].

3.2 Preparación del catalizador homogéneo

3.2.1 Preparación del ligando 2-PyCH- AMPTS i .

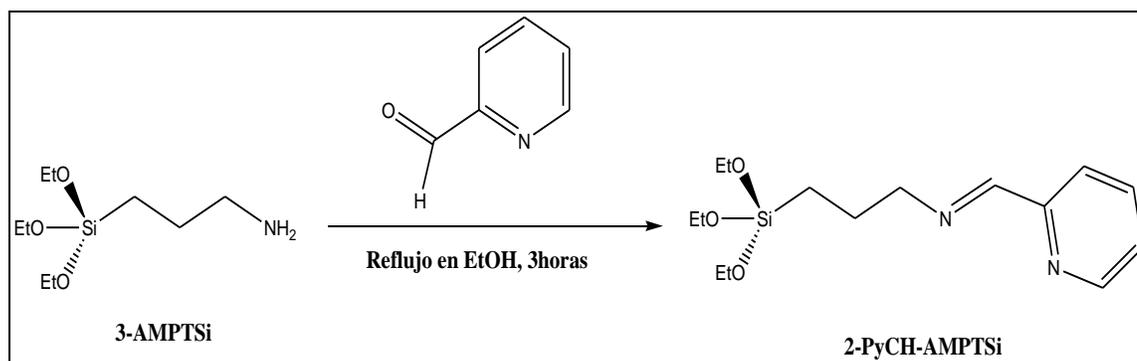


Figura 3.4. Esquema de la reacción de la síntesis del ligando 2-PyCH-AMPTS i .

En un sistema Batch se adicionó 0.133 mL de 2-PyCHO y 346 μL (1.45mmol) de 3-AMPTS i en 10 mL de Etanol (Figura 3.4), el producto final **2-PyCH-AMPTS i** se concentró y se lavó con Tolueno seco. De esta forma se realizó un proceso similar a la activación descrita en el numeral **3.1.2**.

3.2.2 Preparación del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi}$.

Se agregó 12 mg (0.046mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en 15 mL de Metanol desgasificado y se llevó a reflujo por 5 minutos en atmósfera inerte, seguido de una adición de 51 mg de PPh_3 y un reflujo durante 2 horas. Luego se agregó en caliente 15 mg (0.04mmol) de **2-pyCH-AMPTSi**, el sistema se dejó en reflujo en atmósfera de nitrógeno por 3 horas. Finalmente se concentró con nitrógeno gaseoso, se lavó con Dietil-Eter (3x5mL), tolueno (2x3mL) y etanol-dietileter (2x3mL) y se secó con gas de nitrógeno [25].

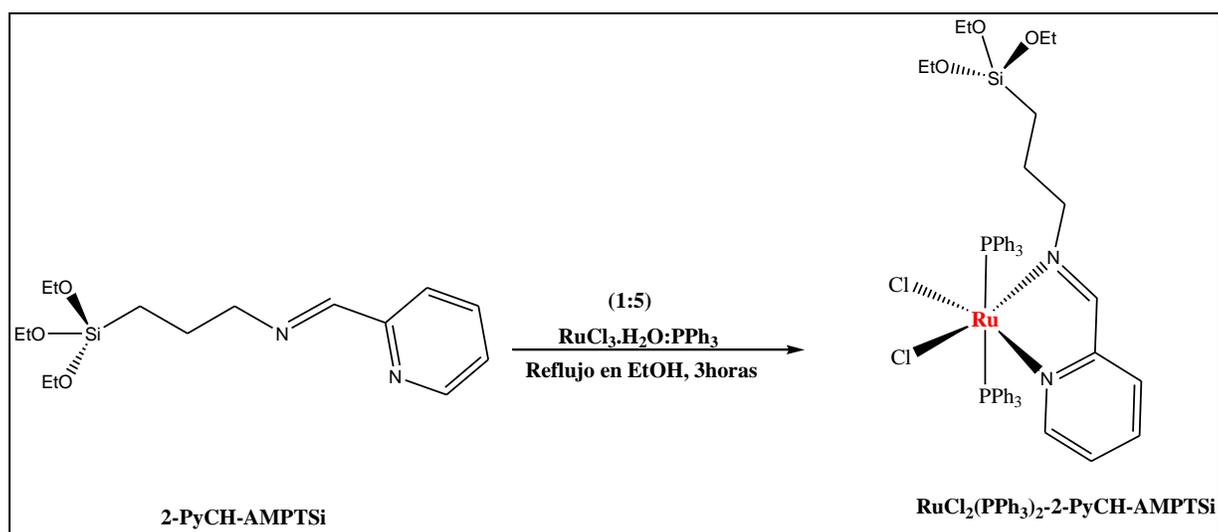


Figura 3.5. Esquema de la reacción de la síntesis del catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi}$.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

A continuación se describen los procesos seguidos para caracterizar los sólidos y catalizadores.

3.3.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica

En la cuantificación de rutenio en los catalizadores anclados se empleó la espectroscopia de absorción atómica (AAF) de flama. La técnica consiste en llevar a estado atómico los iones metálicos por analizar, por medio de su sometimiento a una flama que se encuentra por encima de los 1500 °C tras la dispersión de una solución acuosa que contiene los iones metálicos (esta solución es inyectada por medio de un nebulizador que divide finamente la solución en pequeñas gotas). Una vez los átomos pasan este proceso, son irradiados con una luz de longitud de onda específica para cada metal emitida por una lámpara de cátodo hueco, cuyo

Capítulo 3. Sección Experimental

material es el metal que se está analizando. La radiación absorbida por la muestra será proporcional a su concentración (ley de Lambert- Beer) [26].

La cuantificación de Ru se realizó en *Le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), Université de Poitiers (France)*. A fin de realizar el análisis, fue necesario mineralizar la muestra, la muestra se pesó y disolvió en 5 mL de ácido clorhídrico, 3 mL de ácido nítrico y 2 mL de Ácido fluorhídrico. El proceso se efectuó en un horno microondas durante una hora a 1000 W. Finalmente se añadió 12 mL de ácido bórico para acomplejar el exceso de ácido fluorhídrico, tal proceso se efectuó por 30 minutos a 1000W.

Para la determinación de Ru por absorción atómica se trabajó con una longitud de onda de 349.89 nm. El rango lineal de las soluciones estándares es de 10 mg/L. Tres soluciones estándar fueron preparadas a partir de soluciones certificadas: 2mg/L, 4mg/L y 8 mg/L y se obtuvo una curva de calibración que se muestra en la figura 3.6, luego se pasó la muestra (catalizadores), por medio de la curva obtenida, se interpoló la señal de la muestra y se calculó la concentración de rutenio en cada catalizador.

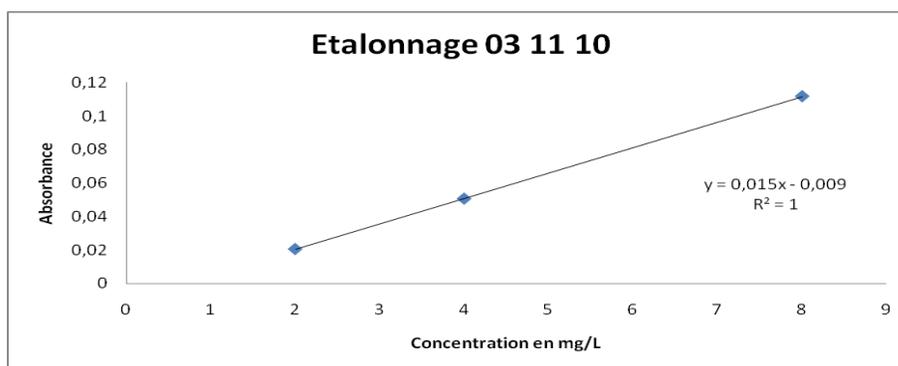


Figura 3.6. Curva de calibración para la cuantificación de Rutenio por absorción atómica (Etalonnage 03/11/10, *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers*).

3.3.2 Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA o XPS)

El ESCA o XPS (Espectroscopía Foto-electrónica de Rayos X), es una técnica de análisis de superficies de sólidos cuyo principio se basa en el efecto fotoeléctrico. En efecto, la irradiación del sólido por rayos X (Mg $K\alpha$: 1253.6 eV o Al $K\alpha$: 1486.6 eV) provoca la emisión de electrones, característico por su energía cinética E_c . Además, los electrones emitidos provienen a la vez de las capas de valencia y de las capas del core de los elementos en la superficie irradiada. Sin embargo, los

Capítulo 3. Sección Experimental

electrones detectados provienen únicamente de algunas capas atómicas superficiales (algunas decenas de Amstrongs) del sólido analizado.

Según el principio de conservación de la energía, E_c depende de la energía de ligadura de electrones E_L con respecto al nivel de Fermi en el átomo irradiado y de la energía de los fotones incidentes ($h\nu$):

$$E_c = h\nu - E_L$$

Los electrones emiten a partir de los diferentes niveles siendo detectado y registrado por picos en el espectro ESCA, que consiste en el número de cuentas por unidad de tiempo (número de electrones que llegan al detector en ese intervalo) contra la energía de radiación incidente (eV). Se presentan máximos a las energías donde se emiten gran cantidad de electrones, las que coinciden con las energías de ionización de los electrones en los diferentes niveles atómicos o moleculares [27-28].

Resumiendo, el ESCA permite conocer la naturaleza de las especies presentes en la superficie analizada y de su cantidad en la superficie del sólido. Las mediciones se realizaron en el *laboratorio Lumilab de la Unversiteit Gent (Belgica)*, con ayuda de un equipo **VG S-Probespectrómetro XPS** monocromado. La fuente de rayos X es un ánodo de Aluminio $AlK\alpha$ (1486.6 eV) monocromática, ángulo de despegue de 45° ($q=45^\circ$), la tensión y la potencia de la fuente es de 10KV y 200W respectivamente. Las condiciones de análisis son las siguientes:

- Intervalo de conteo: 0.1 y 0.2 eV.
- Tiempo de adquisición: 2897
- Exploración: 0 a 600 eV.

3.3.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF) y Espectroscopia RAMAN

La técnica IR-TF permite la identificación de grupos funcionales presentes en los catalizadores, mediante la interacción de la muestra con la radiación de una fuente de infrarrojo medio, esta radiación lleva a una excitación molecular a niveles vibracionales de energía más elevados de los enlaces presentes en los catalizadores, tal excitación es proporcional a la fuerza de enlace e inversamente proporcional a la masa de los átomos presentes en la vibración [26]. Existe un solape de las bandas características de los ligandos del catalizador con las del soporte funcionalizado, por tal motivo el análisis se mejora por medio de la

Capítulo 3. Sección Experimental

deconvolución, en donde se logra a partir de una banda observada en el espectro IR y RAMAN separar las bandas componentes de esta misma, relacionando una información más precisa respecto a la caracterización del catalizador.

Para el análisis de los catalizadores se prepararon muestras homogenizadas en KBr grado espectroscópico (99%, Fischer) en un mortero de ágata. Se formó una pastilla con la mezcla utilizando un troquel de acero inoxidable-318 por medio de presión mecánica. La señal de fondo se realizó con la pastilla de KBr sin muestra para obtener un espectro más definido debido a las posibles impurezas en el KBr y sobre este mismo se corrió la respectiva muestra. El análisis fue llevado a cabo en el *laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca* con un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto de software EzOmic 32, el número de barridos fue de 32 a una resolución de $16\text{ cm}^{-1}/\text{s}$.

La espectroscopía Raman es una técnica complementaria al infrarrojo, los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una potente fuente (láser de radiación monocromática) visible o Infrarroja, durante la irradiación se registra una radiación dispersada a un ángulo de 90 grados (depende del instrumento de medida), en este proceso se observa la emisión de radiación de tres tipos: Dispersión Stokes, dispersión anti-Stokes y dispersión Rayleigh. La última cuya longitud de onda coincide con la de la fuente, es muy intensa y es ubicada en el origen del espectro, mientras que la información se toma de las bandas obtenidas debido a las líneas Stokes, que a pesar de ser menos intensas que la línea Rayleigh, es de mayor intensidad que las líneas anti-Stokes[26].

Respecto a la instrumentación, las mediciones se realizaron en el *Le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), Université de Poitiers (France)*, con un equipo Espectrofotómetro Raman Perkin Elmer NIR FT-Raman Spectrum GX útil en la identificación de enlaces químicos y caracterización de estructuras. Se utilizó una pequeña cantidad de muestra (unos pocos miligramos) y se depositó en un portaobjetos de vidrio, los análisis se realizaron con un láser monocromático de 514.5 nm y se registró un rango de $50\text{ a }2000\text{ cm}^{-1}$ por un tiempo de exposición de 200s.

3.3.4 Espectrofotometría UV-Vis con Reflectancia Difusa (DRS)

La espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) es una forma eficaz de obtener espectros UV-Vis de muestras sólidas. La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con una superficie sólida (polvo finamente dividido). En este tipo de muestras ocurre una reflexión especular en

Capítulo 3. Sección Experimental

una superficie plana, debido a la orientación de las partículas de manera aleatoria, la radiación se refleja en todas las direcciones y la intensidad de tal radiación dependerá del ángulo de visión (detector) [26].

La intensidad relativa es proporcional a un coeficiente k de absorción molar del analito e inversamente proporcional a un coeficiente s de dispersión, k está asociado al coeficiente de absorptividad molar ϵ y a una concentración C , por lo cual esta técnica muestra espectros tanto de reflectancia F como de absorción molar equivalentes a los obtenidos en solución por medio de espectrofotometría UV-Vis convencional. En el caso de los espectros DRS UV-Vis, su aplicación es importante en el estudio de los colores de algunos sólidos y de la estructura electrónica de moléculas orgánicas e inorgánicas incluidos en una superficie de un sólido, en los últimos años ha sido útil en algunos estudios de catalizadores heterogeneizados en diferentes soportes como Silica y Alumina [9,11]

Las mediciones se realizaron en el *laboratorio Lumilab de la Universiteit Gent, (Belgica)*, en un equipo UV-Vis-NIR espectrofotometro (Varian-Cary 500), modo transición.

3.3.5 Análisis termo- gravimétrico (ATG)

El análisis termo-gravimétrico es un tipo de prueba realizada sobre una muestra en el que se determinan los cambios en el peso del material en relación al cambio de temperatura, en este análisis existe un alto grado de precisión en tres medidas: el peso, la temperatura, los cambios de temperatura y peso. El ATG se emplea comúnmente para determinar características de los materiales tales como polímeros, sólidos inorgánicos, entre otros para determinar su temperatura de degradación, porcentaje de humedad, componentes inorgánicos y/o orgánicos en el material, además de informar la temperatura de estabilidad en un compuesto como por ejemplo en un catalizador, informando así el límite de temperatura de trabajo para evitar su degradación en el respectivo proceso [29].

El análisis térmico se realizó en *Le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), Université de Poitiers (France)*, con un instrumento SDT Q600.

3.3.6 Análisis de Área Superficial (BET y BJH)

Esta técnica permite medir el área activa y realizar porosimetría de los catalizadores mediante la adsorción a 77 K y desorción de nitrógeno, con base en el modelo BET (Braunuer, Emmett y Teller) y BJH. Este análisis fue llevado a cabo en el *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique* (LACCO), *Université de Poitiers* en un instrumento **TRISTAR 3000**. La técnica de análisis es simple: una muestra contenida en un tubo de ensayo vacío se enfría (normalmente) a temperaturas criogénicas, a continuación, se expone al análisis de gases en una serie de presiones controladas con precisión. Con cada aumento de la presión incremental, el número de moléculas de gas adsorbido en la superficie aumenta. La presión equilibrada (P) se compara con la presión de saturación (P_o) y su relación de presión relativa (P / P_o) se registra junto con la cantidad de gas adsorbido por la muestra en cada una presión equilibrada.

Durante el proceso de adsorción, se forma una película o capa, una cantidad de microporos se llenan primero en la superficie, luego la superficie libre se cubre por completo, y finalmente los poros se llenan por la condensación capilar. Luego ocurre el proceso de desorción donde la presión se reduce sistemáticamente y produce una liberación de las moléculas adsorbidas. Al igual que con el proceso de adsorción, el cambio de la cantidad de gas en una respectiva presión de equilibrio se cuantifica, con estos datos se logra describir una isoterma de adsorción - desorción. Además se logra realizar un análisis respecto al área superficial del sólido y las características internas de los poros en el material [30].

3.4 Test catalítico

Las reacciones de hidrogenación fueron llevadas a cabo por 7 horas, con agitación constante para cada uno de los catalizadores evaluados, las reacciones se efectuaron en un autoclave o reactor Parr tipo STR diseñado en la Universidad Pedagógica y tecnológica de Colombia, en acero 3045s, compuesto por tres partes; cilindro, tapa y anillos de seguridad, con un vaso interno de Teflón[®] con espesor de paredes de 0.6 cm, una altura de 25 cm y una capacidad máxima de 300cm³ (Fig.3.7). La temperatura de las reacciones fue de 90±4 °C, monitoreada mediante una termocupla de abrazaderas, a una presión de hidrógeno de 6 bar (90psi), monitoreada mediante un manómetro Ashcroft (Duralife).

Capítulo 3. Sección Experimental

El test catalítico fue seguido por cromatografía de gases en un equipo Varian 3400 con una columna HP-WAX (30mx0.53mmx1.0 μm), usando N_2 como gas de arrastre, el porcentaje de conversión fue determinado por el uso de la ecuación

$$\%C = \frac{At - As}{At} \times 100$$

%C= Porcentaje de conversión

At= Area total

As= Area del sustrato

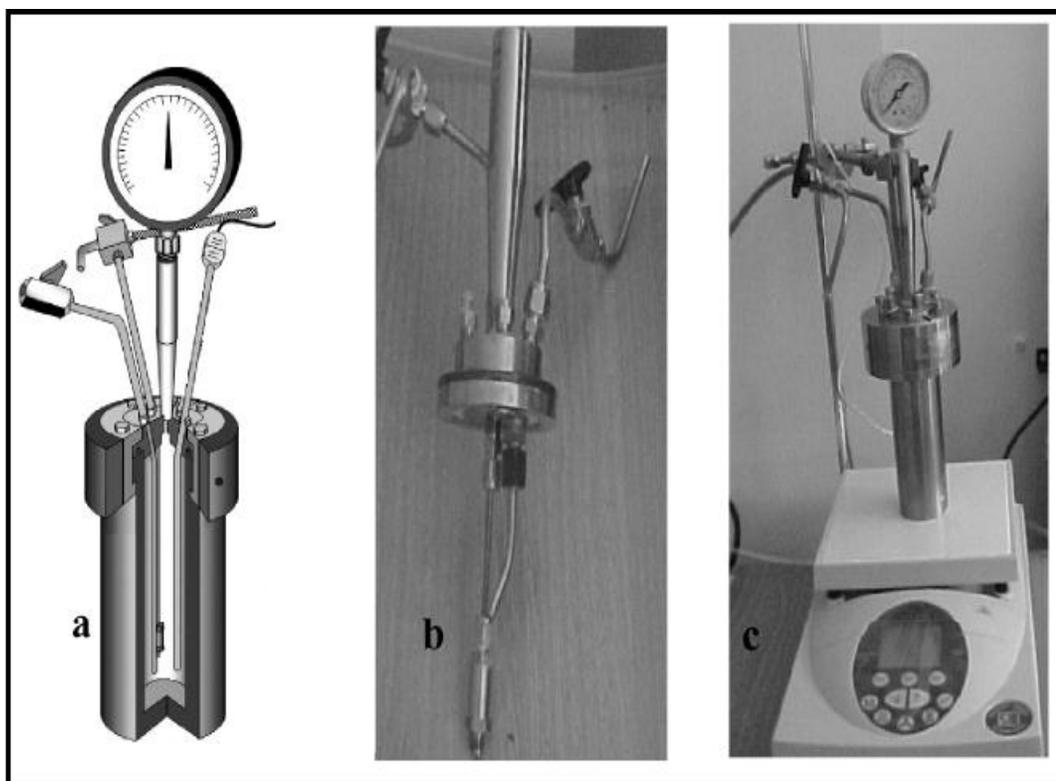


Figura 3.7. Diagrama del reactor; a) sección transversal, b) tapa del reactor y c) montaje del reactor. (Imagen facilitada por el laboratorio de Catálisis de la UPTC)

3.4.1 Hidrogenación de Citral en Heptano con el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-}(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi/MCM-41}$

Capítulo 3. Sección Experimental

0.3887g de Citral (2553 μmol) se disolvieron en 50 mL de Heptano, y fueron mezclados en el reactor con 0.2070 g del catalizador Ru4 (3.7 μmol) en una relación catalizador- substrato **1:690**.

3.4.2 Hidrogenación del Citral en Etanol con el catalizador RuCl₂(PPh₃)₂-(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41

0.3801g de Citral (2497 μmol) se disolvieron en 50 mL de Etanol Absoluto y se mezclaron en el reactor con 0.4201 g del catalizador Ru4 (7.5 μmol) en una relación catalizador- substrato 1:332.

3.4.3 Hidrogenación del crotonaldehido en Etanol con el catalizador RuCl₂(P(OPh)₃)₂-(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41

Se preparó una solución 0.0252 M de Crotonaldehido (1260 μmol) en 50mL de Etanol Absoluto y se mezcló en el reactor con 0.3986g del catalizador Ru3 (6.3 μmol) en una relación catalizador- substrato 1:200.

Capítulo 4.

Resultados y Discusión

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA HIDROGENACIÓN DEL CITRAL Y CROTONALDEHIDO

4.1 Caracterización de los Catalizadores

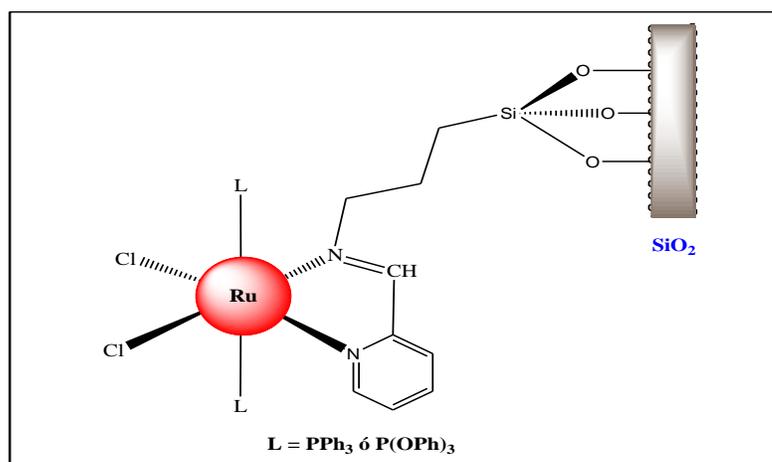


Figura 4.1 Estructura planteada para el catalizador $RuCl_2(L)_2-(2-PyCH)-AMPTSi/SiO_2$

Se obtuvieron catalizadores heterogenizados de color vino tinto, la formula molecular planteada para estos catalizadores se observan en la tabla 4.1 con el código de clasificación y que se caracterizan por diferentes métodos para confirmar la formula molecular y estructura planteada (Fig. 4.1).

Tabla 4.1 Catalizadores sintetizados

Código	Formula molecular	L
Ru1	$RuCl_2(L)_2-(2-PyCH)-AMPTSi/Degussa$	Trifenilfosfina (PPh_3)
Ru2	$RuCl_2(L)_2-(2-PyCH)-AMPTSi/Degussa$	Trifenilfosfita ($P(OPh)_3$)
Ru3	$RuCl_2(L)_2-(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41$	Trifenilfosfita $P(OPh)_3$
Ru4	$RuCl_2(L)_2-(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41$	Trifenilfosfina (PPh_3)
Ru5	$RuCl_2(L)_2-(2-PyCH)-AMPTSi$	Trifenilfosfina (PPh_3)

3-AMPTSi = 3-Aminopropiltriethoxisilano

AMPTSi/Degussa y AMPTSi/MCM-41 = sílices funcionalizadas con 3-AMPTSi (tipo Degussa y MCM-41)

Capítulo 4. Resultados y Discusión

2-PyCH- AMPTSi/Degussa y 2-PYCH- AMPTSi/MCM-41= sílices funcionalizadas activadas con 2-PyCHO.

En esta sección se discute los resultados dentro de las diferentes metodologías analíticas utilizadas para la caracterización de los catalizadores y así observar y explicar las propiedades tanto químicas como físicas del catalizador, como lo es su morfología, centros activos, contenido de complejo en el soporte sólido, área superficial, diferentes métodos espectroscópicos y análisis termo-gravimétrico.

4.1.1 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF) y Espectroscopia RAMAN

4.1.1.1 Análisis de las sílices funcionalizadas del tipo Degussa(3-AMPTSi/Degussa) y MCM-41 (3-AMPTSi/MCM-41).

Un análisis IR-TF a la secuencia de preparación de los cuatro catalizadores fue realizada. En la figura 4.2 se observan los espectros de la sílica tipo Degussa y la sílica funcionalizada, en donde se observan bandas de tensión -OH ($3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), Si-O ($1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$) y ausencia de bandas características a compuestos orgánicos para la sílica, con la funcionalización, el perfil de los espectros cambian observándose nuevas bandas alrededor de 3000 , 1600 , 1560 y 1350 cm^{-1} . Donde la segunda y tercera banda mencionadas son características de vibraciones de deformación tipo tijera del grupo funcional -NH_2 .

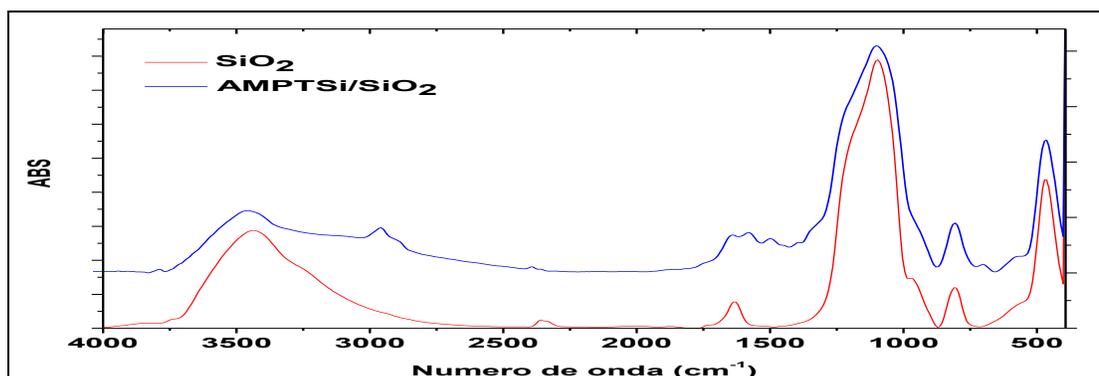


Figura 4.2. Espectro IR-TF de Sílica fundida tipo Degusta y Sílica tipo degussa funcionalizada con 3- AMPTSi

Las bandas características en la identificación de aminas primarias se encuentran solapadas por la banda de tensión -OH , por medio de deconvolución de esta banda se logra separar los modos vibracionales complementarios e identificar tales vibraciones características del grupo R-NH_2 a 3504 y 3410 cm^{-1} , así como se muestra en la figura 4.3 (se ha eliminado el modo vibracional correspondiente al

Capítulo 4. Resultados y Discusión

grupo -OH por conveniencia para mostrar con claridad los modos respectivos a la amina primaria perteneciente al 3-AMPTSi anclado covalentemente sobre la Sílica).

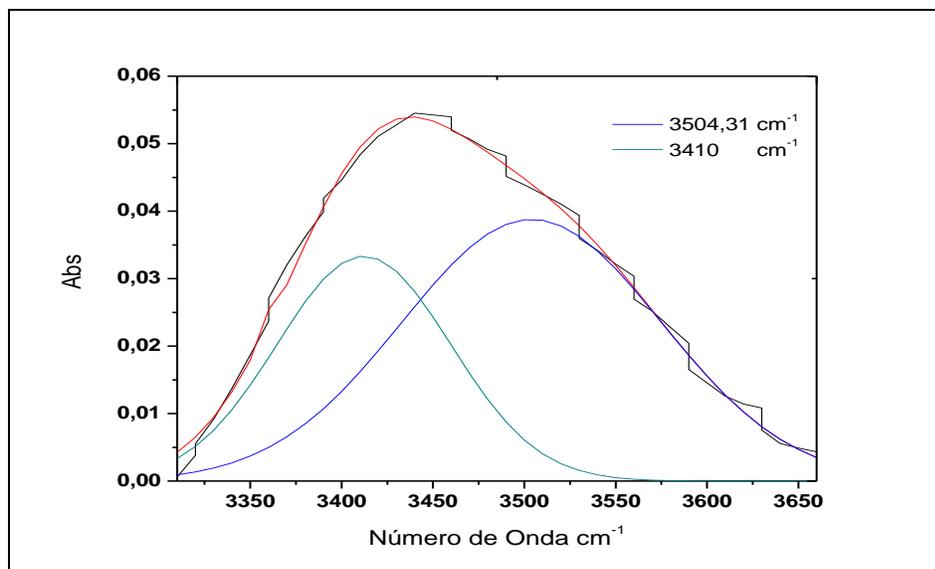
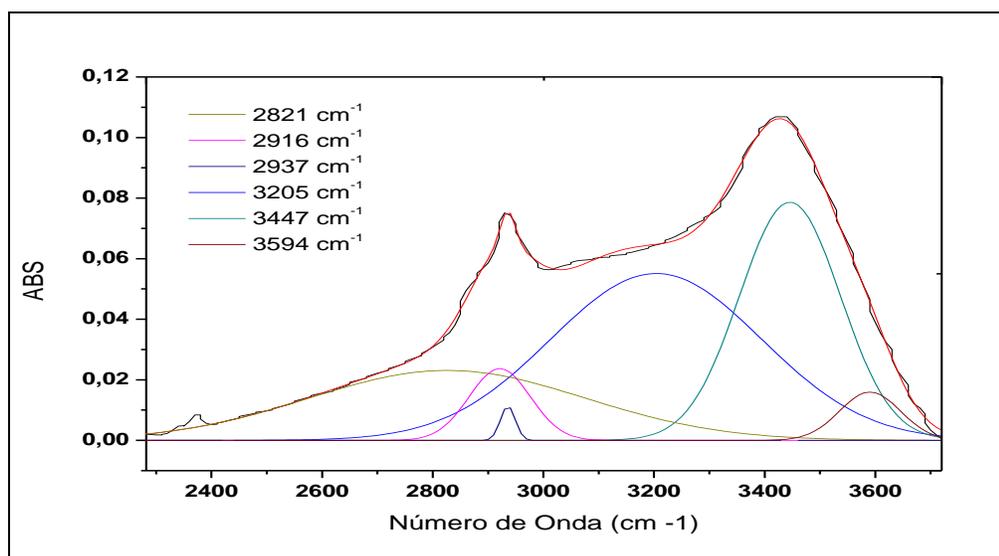


Figura 4.3. Deconvolución de la región del espectro para la 3-AMPTSi/Degussa; Región $3300\text{-}3660 \text{ cm}^{-1}$

En el espectro para el AMPTSi/Degussa se identifica una banda a 2936 cm^{-1} con modos característicos de vibración para tensiones C-H alifáticos a 2947 y 2925 cm^{-1} (Ver figura 4.4). Lo que indica presencia de grupos $\text{-CH}_2\text{-}$ de la cadena alifática del 3-AMPTSi.



Capítulo 4. Resultados y Discusión

Figura 4.4. Deconvolución de la región del espectro para la 3-AMPTSi/Degussa; Región $1600-3600\text{ cm}^{-1}$

Dentro de los aspectos a resaltar, destacamos, con relación al espectro IR de la sílica funcionalizada con respecto al espectro IR de la sílica (Figuras 4.2), donde se observan nuevas bandas solapadas entre $1600-1520\text{ cm}^{-1}$, en la figura 4.5 se observa la deconvolución de esta banda, encontrando componentes de vibraciones de deformación H-O-H, H-N-H y $-\text{CH}_2-$ a 1633 , 1568 y 1487.28 cm^{-1} , verificando el acoplamiento covalente del 3-AMPTSi, logrando identificar el grupo R-NH_2 respectivo a una amina primaria.

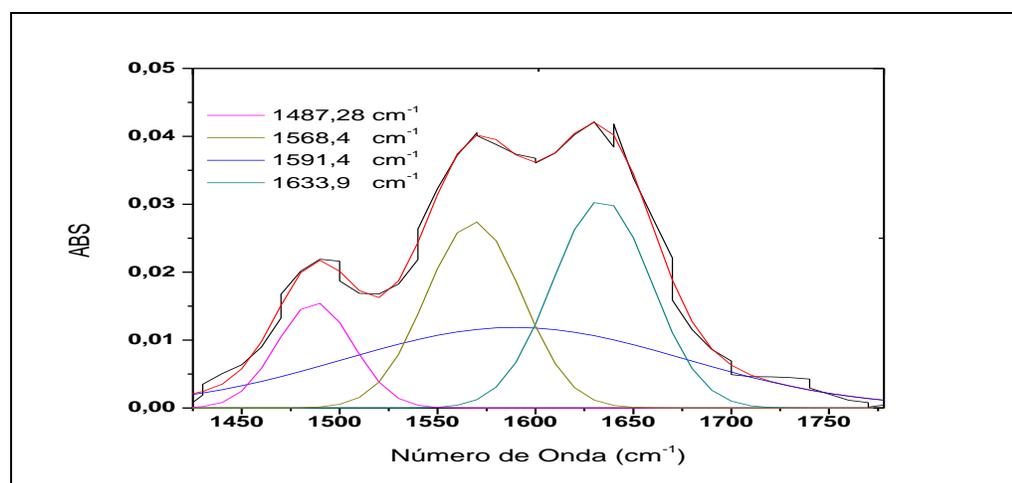


Figura 4.5. Deconvolución de la región del espectro para la 3-AMPTSi/Degussa; Región $1420-1810\text{ cm}^{-1}$

4.1.1.2 Análisis de las sílicas funcionalizadas activadas con 2-PyCHO; del tipo Degussa (2-PyCH-AMPTSi/Degussa) y MCM-41 (2-PyCH-AMPTSi/MCM-41).

En la activación de las sílicas funcionalizadas, la amina primaria se transforma en un grupo imina al condensarse con un aldehído, formando una base de Schiff, debido a esto, la banda de vibración tipo tijereteo H-N-H desaparecería observándose una banda entre 1690 y 1650 cm^{-1} que correspondería al grupo imino $-\text{C}=\text{N}-$ [31].

A continuación se muestra los espectros IR de la sílica funcionalizada y las sílicas activadas **2-PyCH-AMPTSi/Degussa** y **2-PyCH-AMPTSi/MCM-41** (Fig. 4.6); en los espectros para el 2-PyCH-AMPTSi/SiO₂ se observa un cambio en la banda de

Capítulo 4. Resultados y Discusión

vibración de deformación H-N-H, siendo asimétrica a diferencia de la observada en el espectro para el **AMPTSi/SiO₂** (Fig. 4.6a).

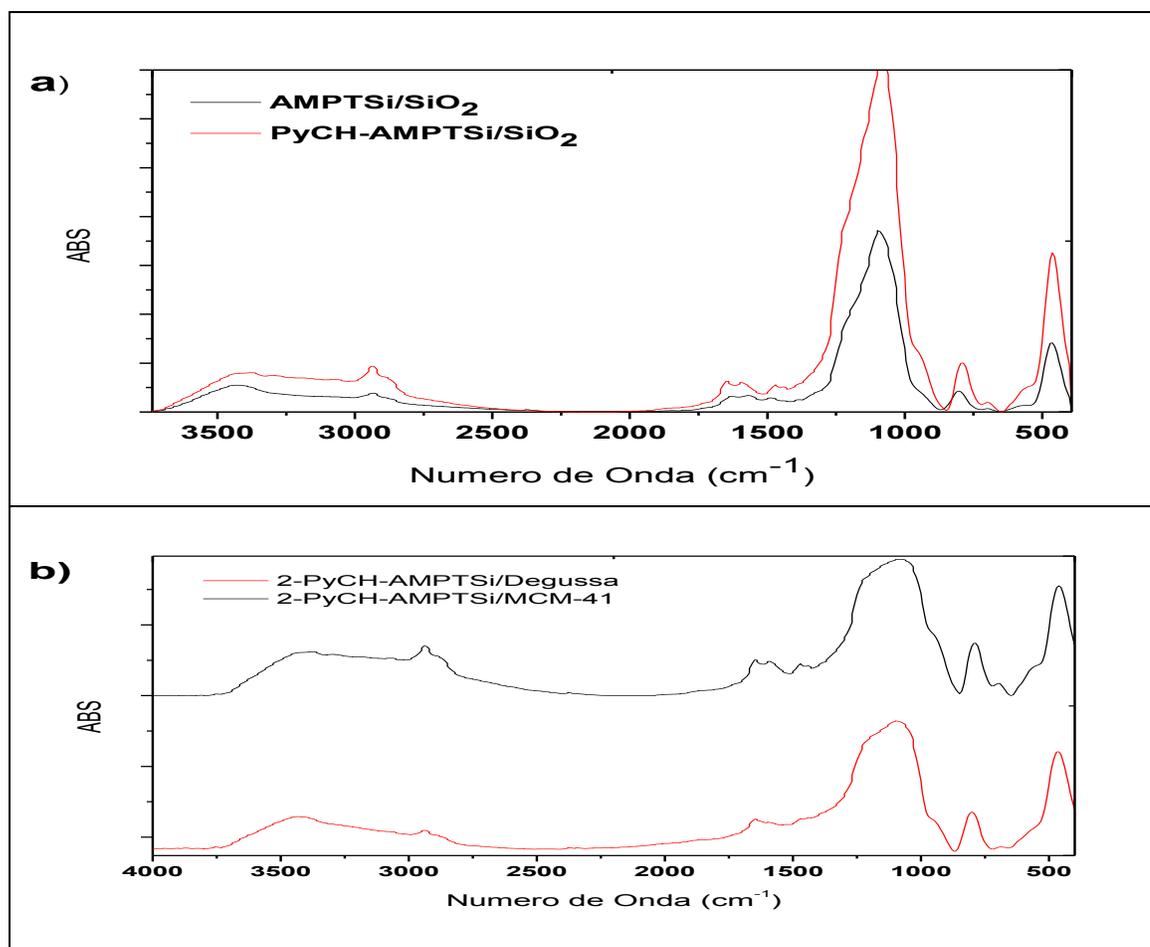


Figura 4.6. (a) Comparación entre los espectros IR para la AMPTSi/SiO₂ y **2-PyCH-AMPTSi/Degussa** y (b) Comparación entre los espectros **2-PyCH-AMPTSi/Degussa** y **2-PyCH-AMPTSi/ MCM-41**.

Por medio de la deconvolución de la banda entre 1600 y 1700 cm⁻¹ en los espectros de las sílicas activadas **2-PyCH-AMPTSi/Degussa** y **2-PyCH-AMPTSi/MCM-41** en la Figura 4.6b, se logra identificar una componente que caracteriza a un enlace -C=N- (grupo imina) como se observa en la figura 4.7a y 4.7b con valores de 1652.3 y 1653.9 cm⁻¹ respectivamente, también se observa una componente entre 1609 y 1652 cm⁻¹ que se atribuye a grupos -NH₂ libres que no se condensaron con el 2-PyCHO, mostrando una activación parcial de la silica funcionalizada.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

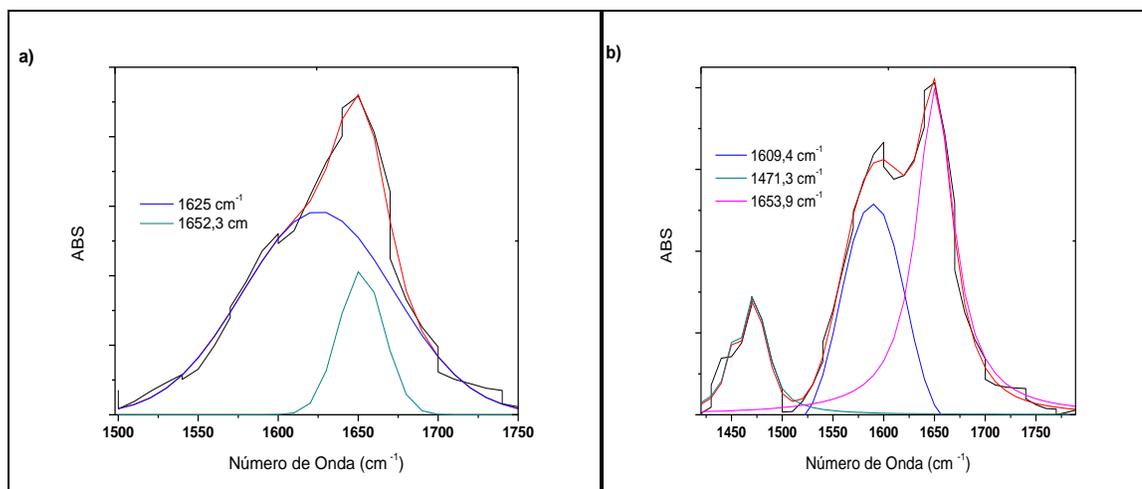


Figura 4.7. (a) Deconvolución del espectro del 2-PyCH-AMPTSi/Degussa; Región 1400-1610 cm^{-1} y (b) del espectro del 2-PyCH-AMPTSi/ MCM-41; Región 1500-1810 cm^{-1} .

Una segunda modificación presente en los espectros de la figura 4.6b se relaciona a la presencia de los anillos piridínicos, observándose un aumento en el porcentaje de transmitancia, nuevamente con ayuda de la herramienta de la deconvolución se observan componentes ya existentes en los espectros de la silica funcionalizada y nuevas componentes en la región 3100-3000 cm^{-1} (Fig. 4.8) característico para tensiones C-H de compuestos insaturados y/o aromáticos atribuidos por el anillo del grupo piridina presentes en las estructura **2-PyCH-AMPTSi/Degussa** y **2-PyCH-AMPTSi/MCM-41** (Fig. 3.2).

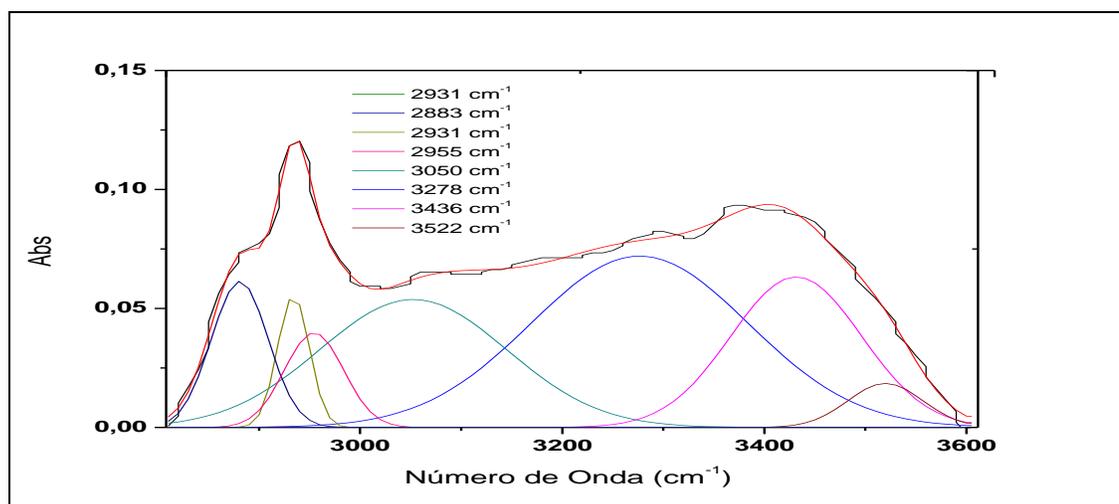


Figura 4.8. Deconvolución del espectro para el **2-PyCH-AMPTSi/Degussa**; Región 2800-3600 cm^{-1} (se observan nuevas componentes a 2955 y 3050 cm^{-1}).

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1.1.3 Análisis de los catalizadores $\text{RuCl}_2(\text{PO}_3\text{Ph}_3)_2\text{-}(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi/Degussa}$ (Ru2) y $\text{RuCl}_2(\text{PO}_3\text{Ph}_3)_2\text{-}(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi/MCM-41}$ (Ru3).

En el catalizador $\text{RuCl}_2(\text{PO}_3\text{Ph}_3)_2\text{-}(2\text{-PyCH})\text{-AMPTSi/SiO}_2$ se conserva el grupo imina, sin embargo la ubicación de esta banda presenta un corrimiento en el espectro IR-TF, tal como se reporta en la literatura para complejos de Ru(II) con ligandos tipo imina con una banda a 1630 cm^{-1} [32].

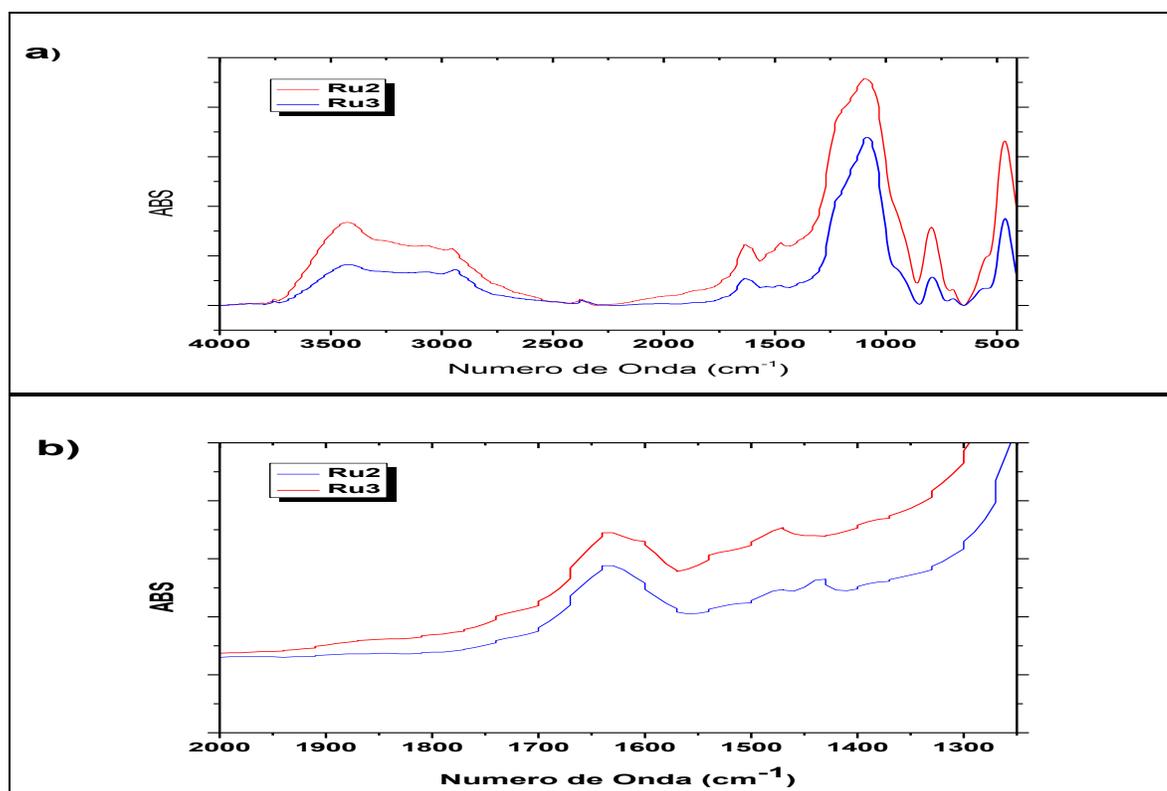


Figura 4.9. a) Espectros de los catalizadores Ru2 y Ru3 y b) ampliación de la región ($2000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$).

En los espectros de los catalizadores Ru2 y Ru3 en la figura 4.9 se observa la banda del grupo imino entre 1600 y 1650 cm^{-1} , al realizar una deconvolución se identifica una componente de vibración del grupo imino coordinado covalentemente a los centros metálicos de los catalizadores Ru1 y Ru4 a 1636 y 1635 cm^{-1} respectivamente (Fig. 4.10), mostrando un corrimiento con respecto a las mismas componentes observadas en los espectros de las silicas activadas, indicando así la disminución de la energía de enlace $\text{C}=\text{N}$ debido a la coordinación de la base nitrogenada con el rutenio.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

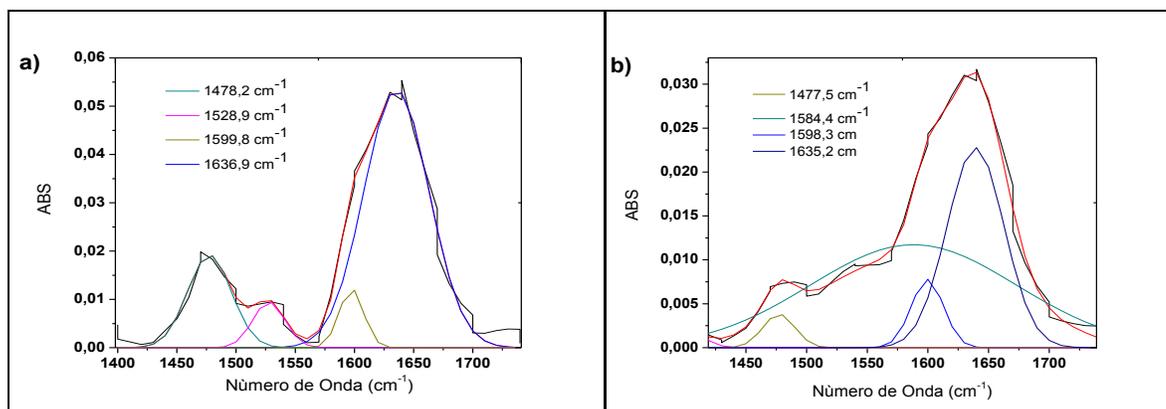


Figura 4.10. Deconvolución de los espectros IR para los catalizadores a) Ru1 y b) Ru4.

4.1.1.4 Análisis de los Catalizadores RuCl₂(PPh₃)₂-(2-PyCH)-AMPTS*i*/Degussa (Ru1) y RuCl₂(PPh₃)₂-(2-PyCH)-AMPTS*i*/MCM-41 (Ru4).

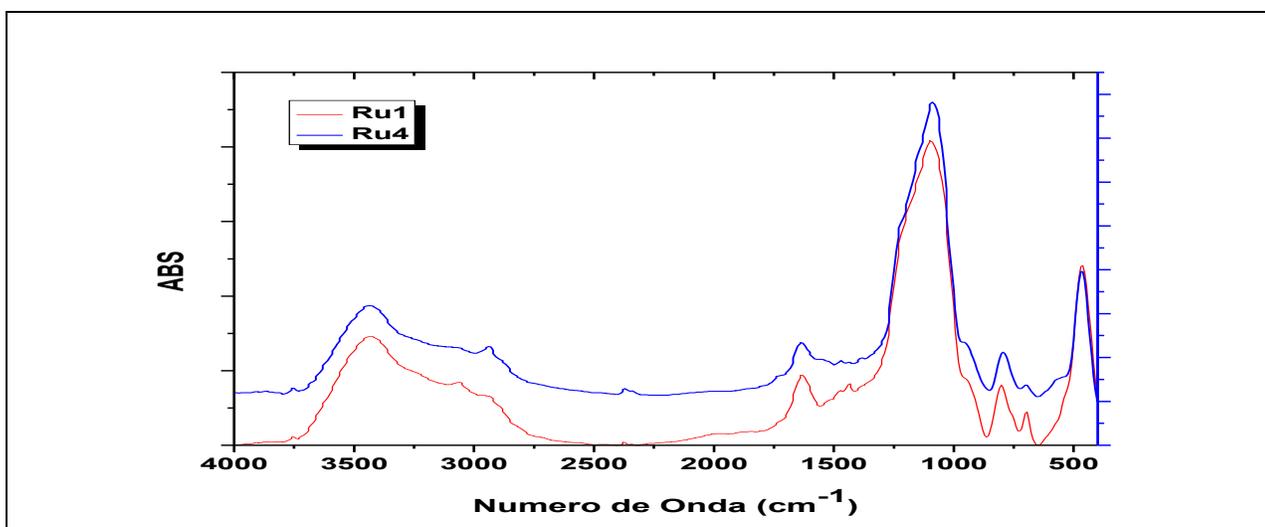


Figura 4.11. Espectros IR de los catalizadores Ru1 y Ru4.

En los catalizadores **Ru1** y **Ru4** se observan resultados representativos a los anteriores catalizadores presentando modos de vibración imina a 1633.52 y 1635.5 cm⁻¹ respectivamente (Fig. 4.11- 4.12).

Capítulo 4. Resultados y Discusión

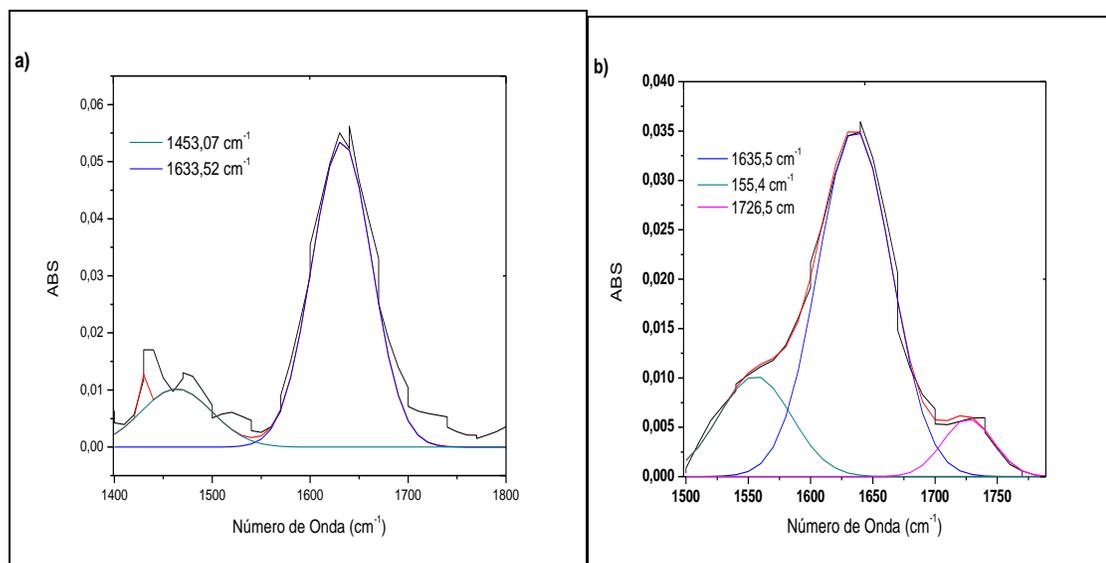


Figura 4.12. Deconvolución del espectro para los catalizadores a) Ru1 y b) Ru4; Región 1500-1810 cm^{-1} .

4.1.1.5 Análisis IR-TF del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-}(2\text{-PyCH})\text{-AMPTS}_i$ (catalizador homogéneo Ru5)

El producto de la reacción entre **2-PyCHO (líquido)** y **3-AMPTS_i (líquido)** presenta solubilidad en etanol y al concentrarlo es un sólido color pardo, la reacción se realizó con la misma metodología de activación de los sólidos AMPTS_i/SiO₂ (sílica Degussa y MCM-41) con **2-PyCHO**.

Se efectuó un análisis de espectroscopia IR-TF tanto para los reactivos como para el producto de reacción (Fig.4.13), donde se observa bandas características para cada reactivo, el espectro del 2-PyCHO presenta una banda a 1714 cm^{-1} que corresponde a un modo de vibración de tensión C=O de aldehído y una banda de tensión C-H del grupo aldehído a 2833 cm^{-1} . Con respecto al espectro del 3-AMPTS_i una banda a 1571 cm^{-1} correspondiente a vibraciones H-N-H de aminas primarias, sin embargo en el espectro del producto de reacción estas bandas no son evidentes presentándose una nueva banda a 1648 cm^{-1} característica de una vibración C=N de imina, además se observa una banda entre 3000 y 3100 cm^{-1} referente a tensiones C-H vinílicos y/o aromáticos pertenecientes al anillo Piridínico en el producto, esto muestra que se ha realizado una condensación entre el grupo aldehído del 2-PyCHO y el grupo amino del 3-AMPTS_i para formar una imina que podría presentar una estructura con fórmula molecular 2-

Capítulo 4. Resultados y Discusión

PyCH-AMPTS_i equivalente al ligando que se ancla al funcionalizar la silical(Fig. 4.14).

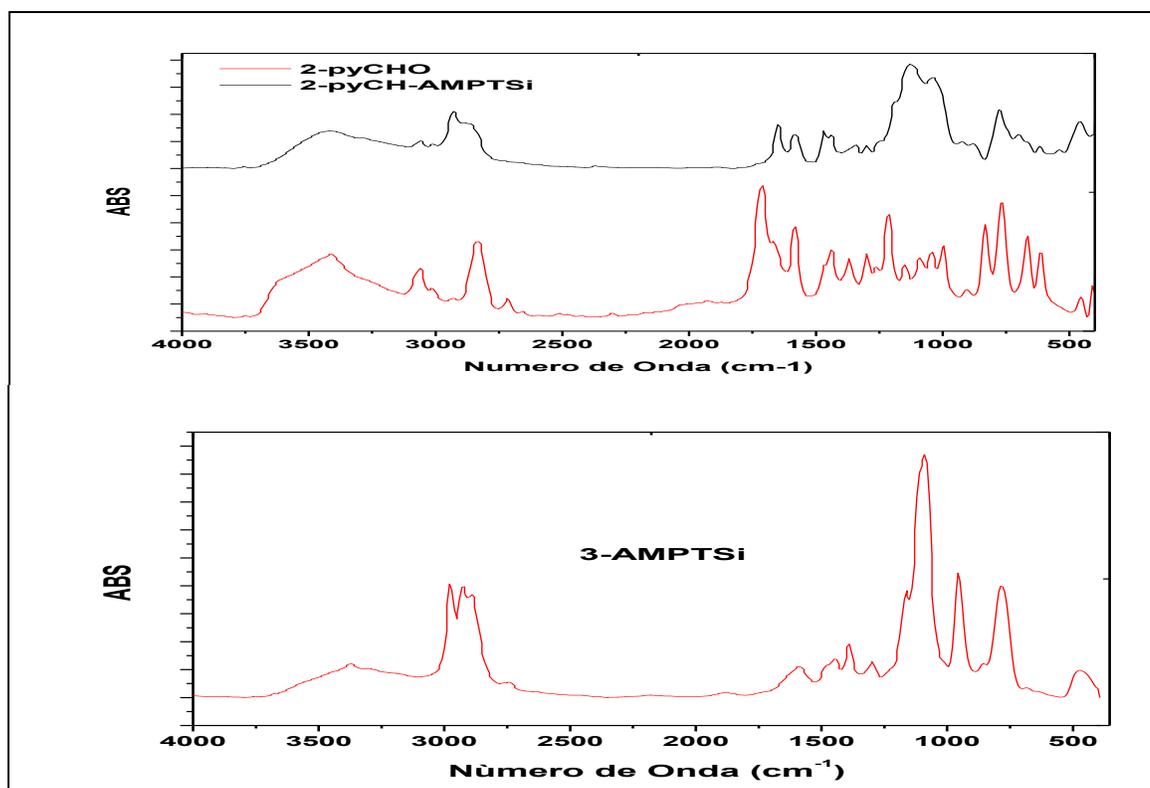


Figura 4.13. Espectros del reactivos 2-PyCHO y 3-AMPTS_i y su producto de reacción 2-pyCH-AMPTS_i.

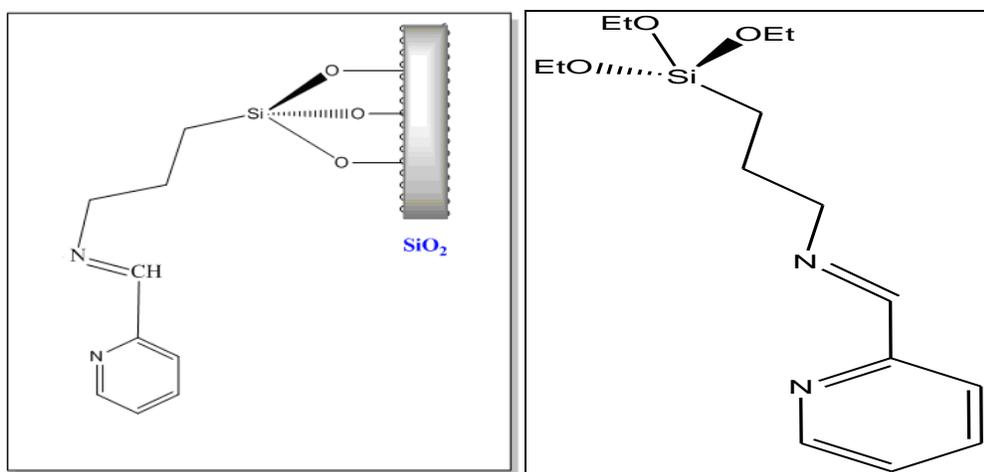


Figura 4.14. Estructura del 2-PyCH-AMPTS_i/SiO₂ y del ligando 2-PyCH-AMPTS_i Realizando un seguimiento por deconvolución de las bandas presentes en los reactivos y el producto en un intervalo entre 1500 y 1800 cm⁻¹ se logra identificar

Capítulo 4. Resultados y Discusión

la eliminación del grupo funcional aldehído y la producción de un grupo imina, en la figura 4.15a (deconvolución del espectro del 2-PyCHO) se observa la componente del enlace C=O a 1714 cm^{-1} , mientras que en la figura 4.15 b (deconvolución del espectro del producto de reacción) esta componente desaparece por completo y se observa una nueva componente a 1650 cm^{-1} que identifica el grupo funcional imina, mostrando la formación de este enlace y por medio de la condensación del aldehído de la 2-PyCHO y la amina primaria de la 3-AMPTS*i*.

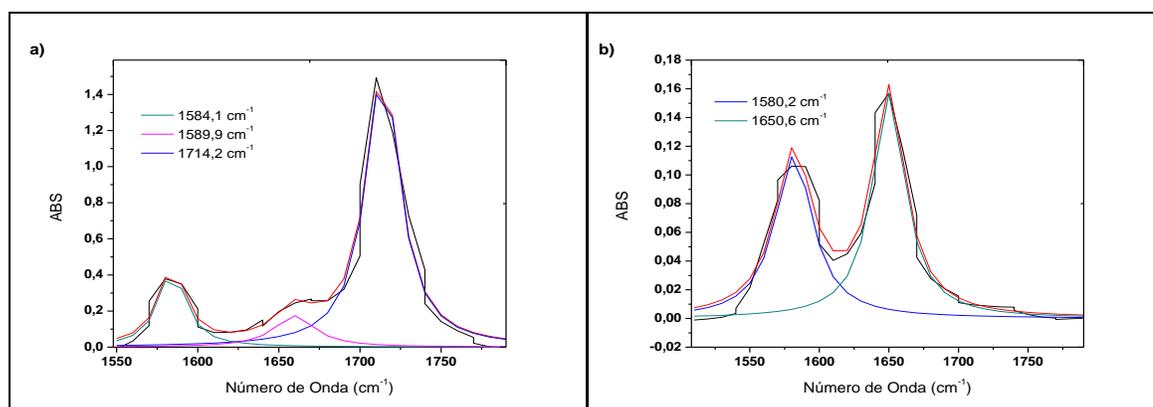


Figura 4.15. (a) Deconvolución del espectro de la 2-PyCHO y (b) Deconvolución del espectro del productote reacción entre la 2-PyCHO y el 3-AMPTS*i*:región $1550\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

Estos resultados indican la posibilidad de formación de ligandos tipo base de Schiff **2-PyCH-AMPTS*i*** solubles en solventes polares como etanol, con los que se puede reproducir bajo la misma metodología el anclamiento del metal para obtener un catalizador con la estructura que se observa en la figura 4.16.

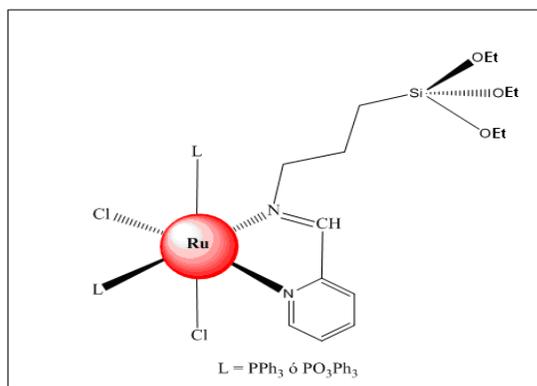


Figura 4.16. Estructura del posible complejo (Ru5) producido a partir de 2-PyCH-AMPTS*i* y RuCl₃·3H₂O con exceso de PPh₃. Se anclo el rutenio adicionando sobre el producto de reacción (2-PyCH-AMPTS*i*) la sal RuCl₃·3H₂O y un exceso de PPh₃ (Ver figuras 3.14 – 3.15 y la metodología

Capítulo 4. Resultados y Discusión

experimental página 29 - 30) obteniendo un sólido (Ru5) con una coloración vino-tinto similar a la presentada en los catalizadores heterogéneos, siendo soluble en solventes polares como etanol y totalmente insoluble en solventes apolares como el tolueno.

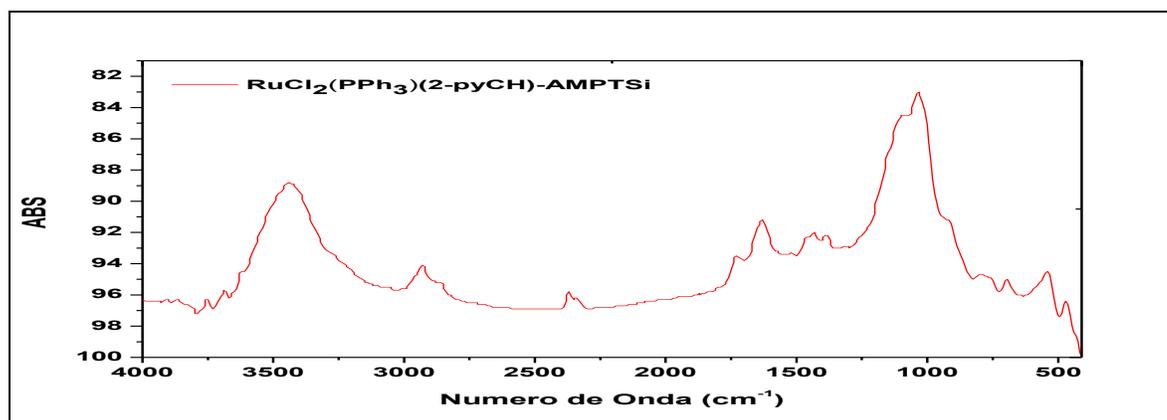


Figura 4.17. Espectro IR-TF del producto de reacción (Ru5) entre 2-pyCH-AMPTSi, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y PPh_3 (RuCl_2L_2 -(2pyCH)-AMPTSi)

En la figura 4.17 se observa el espectro IR del Ru5, que presenta una banda entre 1580 y 1680 cm^{-1} característica de enlaces iminas, similar a la observada en los espectros IR-TF de los catalizadores heterogéneos, acompañada de un conjunto de bandas entre 1435 - 1480 cm^{-1} de vibraciones de estiramiento C=N, como reportan M. Yáñez y col. [33]. En la figura 4.18 se observa la deconvolución para la banda entre 1580 y 1680 cm^{-1} con una componente justo a 1636.78 cm^{-1} , además de una componente a 1724.6 cm^{-1} de menor intensidad a la observada para la imina, indicando presencia de 2-PyCHO producido por posible hidrólisis del enlace $-\text{N}=\text{C}-$, quedando retenida en la estructura del producto Ru5 debido a interacciones de fuerzas de dispersión y que por causa de su similitud con los anillos piridínicos no se logra separar del producto, esta banda se observa en los catalizadores Ru1 y Ru4 con una menor intensidad, indicando la dificultad de su eliminación de la fase sólida.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

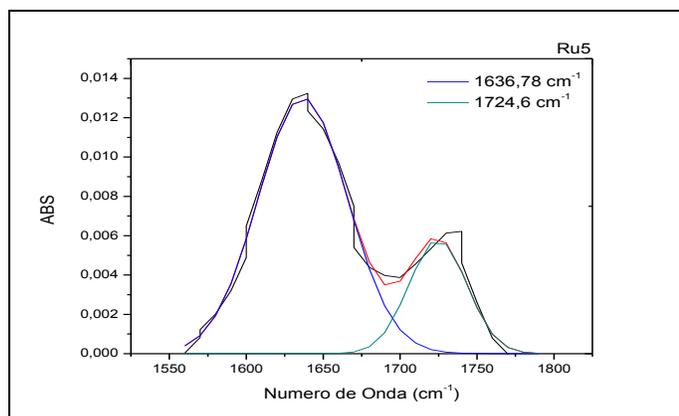


Figura 4.18. Deconvolución entre 1550 y 1780 cm^{-1} en el espectro IR-TF del producto Ru5.

Por medio de la técnica matemática – computacional (deconvolución) es posible determinar un conjunto de los componentes de vibración que conforman una banda de una matriz compleja como la AMPTSi/SiO₂ la cual posee bandas que corresponden a las vibraciones de compuestos orgánicos solapadas con las bandas del material inorgánico, permitiendo caracterizar y dar secuencia a los cambios de diferentes enlaces implicados y característicos en la formación de los nuevos compuestos, como por ejemplo la formación de una imina a partir de una sílice funcionalizada con 3-Aminopropiltriethoxisilano y 2-piridín-carboxaldehído.

4.1.1.6 Análisis de espectroscopia Raman de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.

A pesar de los buenos alcances con la herramienta de deconvolución en los espectros IR-TF, con este no se logra identificar bandas características de enlaces Ru-Cl o Ru-N debido que estas bandas se observan por debajo de las condiciones de trabajo (Ru-Cl se reporta a 319 cm^{-1} en el IR-TF [33]).

T. Chavez-Gil clasifica bandas en el espectro Raman alrededor de 370 cm^{-1} relacionado con el enlace Ru-N y bandas 1528 a 1535 cm^{-1} para los grupos imina coordinados a un centro metálico [34]. Con ayuda de los espectros Raman (Fig. 4.19) donde se observa claramente en cada uno de ellos una banda entre 1520 y 1540 cm^{-1} lo que confirma la presencia de un enlace imino, la banda correspondiente al enlace Ru-N se solapa en una extensa banda entre 250 y 600 cm^{-1} , la deconvolución de esta banda en el espectro para el catalizador Ru1 muestra diferentes componentes entre ellas una a 371.7 cm^{-1} (Fig.4.20) que se aproxima a la banda reportada por T. Chavez-Gil, tal componente se observa también en los demás catalizadores (Ru2, Ru3 y Ru4) como se indica en la tabla 4.2, en los espectros Raman también se observa una banda a 800 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de deformación del ciclo de la piridina del ligando 2PyCH-AMPTSi, además de otras bandas a 1470, 1550 y 1600 cm^{-1} de diferentes

Capítulo 4. Resultados y Discusión

enlaces C=C de los ligandos orgánicos en el catalizador clasificados según la literatura [34-35].

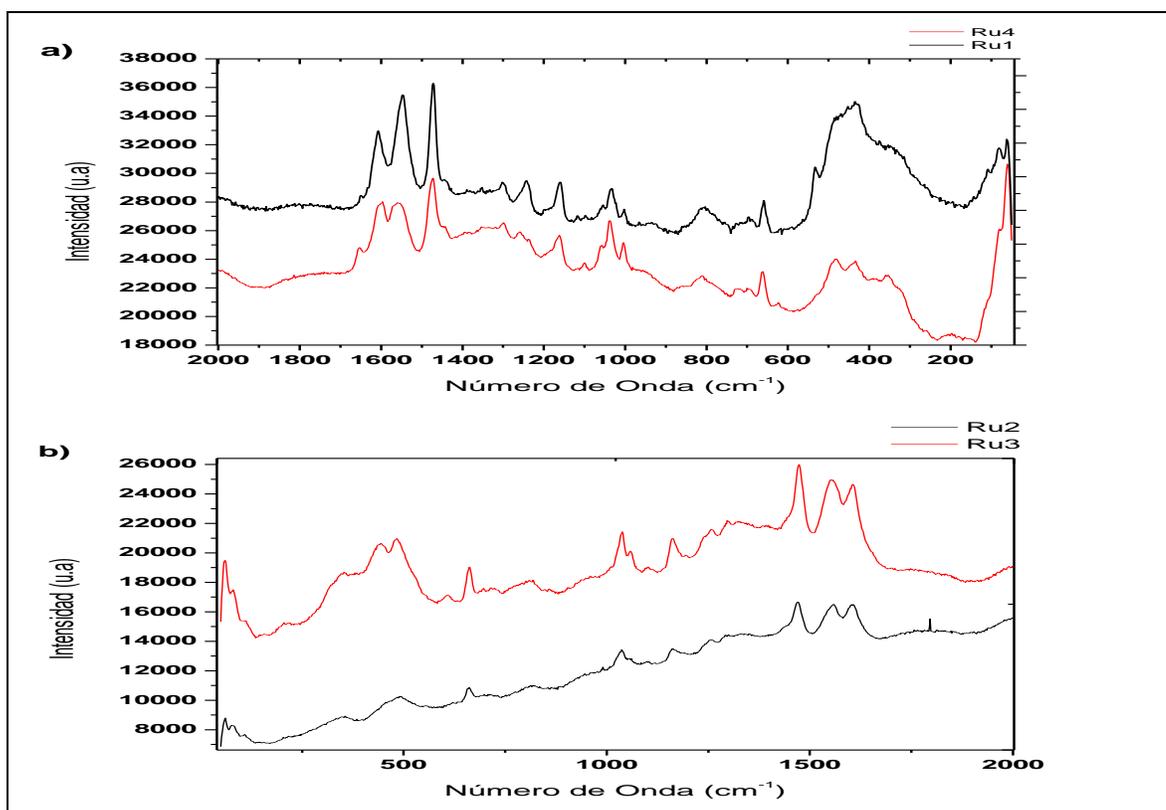


Figura 4.19. Espectros Raman de los catalizadores heterogéneos (a) Ru1y Ru4, (b) Ru2 y Ru3.

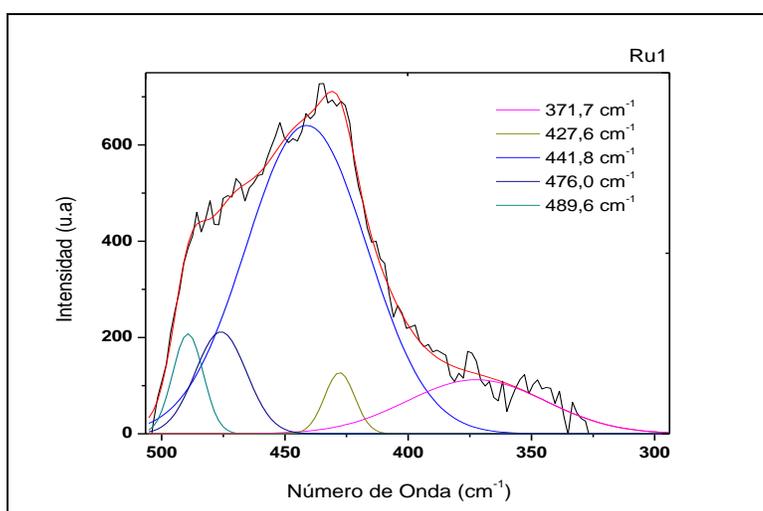


Figura 4.20. Deconvolución de la banda entre 500 y 300 cm⁻¹ en el espectro Raman del catalizador Ru1.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Tabla 4.2. Componentes observadas en los análisis de deconvolución en los espectros Raman de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 en la región 500-300 cm^{-1} .

Catalizador	Componente ν Ru-N (cm^{-1})
Ru1	371.70
Ru2	371.80
Ru3	374.06
Ru4	373.22

4.1.2 Contenido de $\text{RuCl}_2 \text{L}_2$ (2-PyCHO)-AMPTSi

El método de síntesis del catalizador $\text{RuCl}_2 \text{L}_2$ (2-PyCHO)-AMPTSi/SiO₂ permite anclar un contenido de Rutenio que depende del número de sitios activos para el anclamiento covalente del metal. En la tabla 4.3 se muestra el contenido encontrado experimentalmente tanto en la superficie (cuantificada por XPS) como el contenido global del catalizador (cuantificado por Absorción atómica). Se observa que el contenido de Rutenio es menor en la superficie, lugar donde existiría mayor contacto con los reactivos, sin embargo el contenido general de Rutenio se encuentran a 0.35% (porcentaje másico) para el catalizador Ru1 y alrededor de 0.18% para los catalizadores Ru1, Ru2 y Ru3. Conociendo el contenido de Ru soportado se puede establecer el número de sitios activos o complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSi anclado y la cantidad en gramos a utilizar en los respectivos tests catalíticos.

Tabla 4.3. Análisis del contenido de Rutenio en los catalizadores heterogenizados

Catalizador	Rutenio (μmolg^{-1} y %p/p)	
	XPS	A.A
Ru1, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSi/Degussa	0.52 (0.0052%)	34.63 (0.35%)
Ru2, $\text{RuCl}_2(\text{PO}_3\text{Ph}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSi/Degussa	0.25 (0.0025%)	17.81 (0.18%)
Ru3, $\text{RuCl}_2(\text{PO}_3\text{Ph}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41	0.28 (0.0028%)	15.83 (0.16%)
Ru4, $\text{RuCl}_2(\text{PO}_3\text{Ph}_3)_2$ -(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41	0.27 (0.0027%)	17.81 (0.18%)

Aunque se utilizó una cantidad elevada de Rutenio siguiendo porcentajes teóricos de activación de la Sílica como reportan Silva y colaboradores [11] donde se utilizó 390, 390, 409.5 y 265.52 μmol de Rutenio en el proceso de anclamiento del metal en los en las sílicas Degussa y MCM-41 para la preparación del catalizador Ru1, Ru 2 , Ru 3 y Ru 4 respectivamente, del cual se observa que el anclamiento fue

Capítulo 4. Resultados y Discusión

bajo (ver tabla 4.3), indicando un bajo contenido de puntos activos para el anclaje de rutenio.

En el análisis de los espectros infrarojo a parte de grupos funcionales imina, se observó la presencia de grupos NH_2 libres, mostrando la posibilidad de un bajo porcentaje de activación de la silica funcionalizada posiblemente por la hidratación del sólido que afectaría los enlaces imina y por lo tanto un bajo porcentaje de metal anclado.

4.1.3 Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA) por XPS

Como se ha mencionado previamente, la espectroscopia electrónica para el análisis químico (ESCA o XPS) permite conocer el tipo de elementos sobre la superficie de un sólido y a su vez cuantificarlo, es útil para conocer la relación de Rutenio con respecto a la de los elementos que conforman los ligandos coordinados a este metal y hacer una aproximación de la posible estructura conformada después de la síntesis del catalizador. La figura 4.21 muestra el espectro XPS de los catalizadores sintetizados Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.

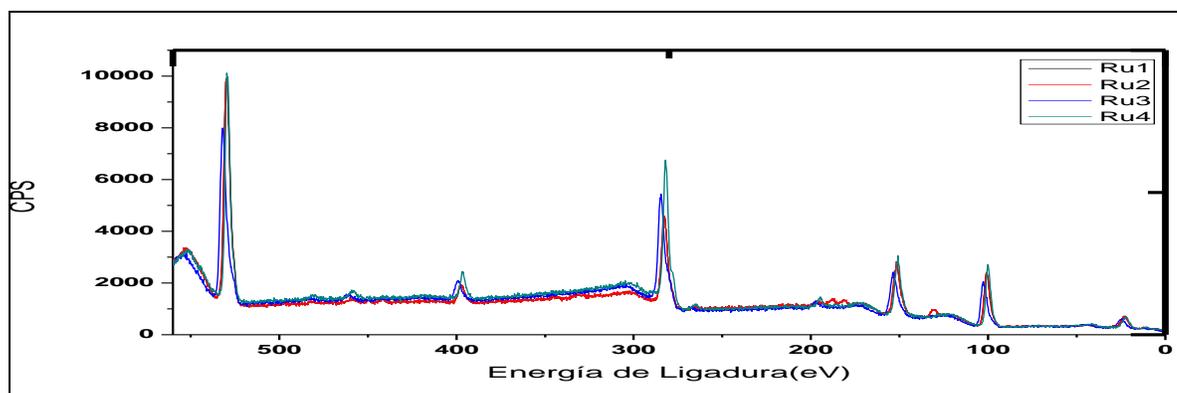


Figura 4.21. Espectro XPS de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.

Respecto a las relaciones estequiométricas de los elementos presentes en la superficie del catalizador, en la tabla 4.4 se observa el contenido en $\mu\text{mol/g}$ de cada uno de ellos. Según la estructura planteada para el catalizador (ver figura 4.22) se presentan las siguientes relaciones calculadas de Cl/Ru , N/Ru , P/Ru , C/Ru y C/N .

Capítulo 4. Resultados y Discusión

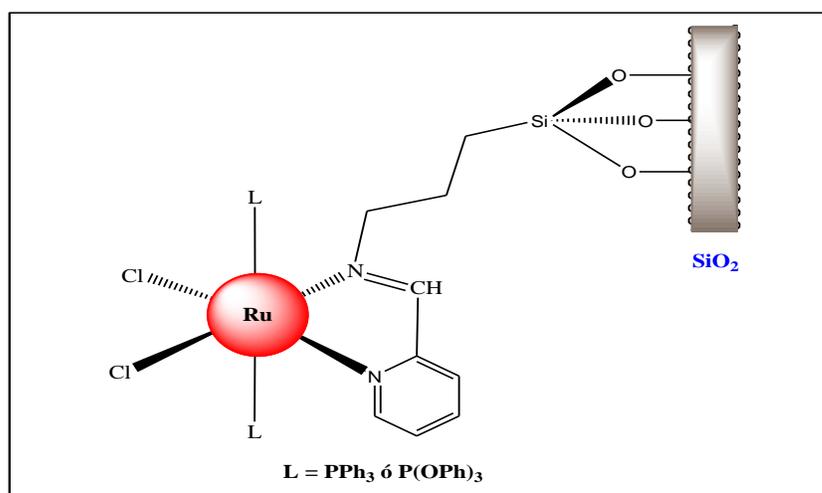


Figura 4.22. Estructura general planteada del $RuCl_2L_2(2\text{-pyCH})_2\text{-AMPTSi/SiO}_2$.

Tabla 4.4. Contenido (μmolg^{-1})^{*} de elementos presentes en los catalizadores

Cat/elemento	Ru (μmolg^{-1})	Cl (μmolg^{-1})	N (μmolg^{-1})	P (μmolg^{-1})	C (μmolg^{-1})
Ru1	0.52	1.0	1.9	----	31.0
Ru2	0.25	----	3.39	2.3	29.55
Ru3	0.28	0.63	3.53	1.25	33.64
Ru4	0.27	0.72	3.23	0.62	32.14

* El contenido de cada elemento en μmolg^{-1} se determinó con la siguiente formula; por ejemplo para el Rutenio $\%Ru(\mu\text{molg}^{-1}) = \%Ru / (\%Ru \times Ar(Ru) + \%Cl \times Ar(Cl) + \%N \times Ar(N) + \%P \times Ar(P) + \%C \times Ar(C))$

Ar(elemento) = Area de la señal del elemento analizado [11].

Experimentalmente el catalizador Ru1 posee relaciones Cl/Ru y N/Ru de 1.92 y 3.65 respectivamente, excediendo en 1.65 unidades con respecto a la relación N/Ru calculada (ver tabla 4.5), esto significa un exceso de grupos 3-AMPTSi y/o 2-pyCH-AMPTSi libres que no han anclado covalentemente Rutenio, esto se confirma con la relación C/Ru (59.6) que excede en 9.6 unidades a su relación calculada, además de lo ya mencionado en el análisis de los espectros infrarrojo, donde se encontró presencia de aminas primarias del sólido AMPTSi/SiO₂ sin activar con 2-PyCHO.

Tabla 4.5. Relaciones (Cl, N y C)/Ru calculados y experimentales en los catalizadores

Catalizadores	Cl/Ru		N/Ru		P/Ru		C/Ru	
	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
Ru1	1.92	2	3.65	2	---	2	59.6	45
Ru2	---	2	13.56	2	9.2	2	118.2	45
Ru3	2.25	2	12.6	2	4.46	2	120.14	45
Ru4	2.7	2	12.0	2	2.3	2	119.04	45

Capítulo 4. Resultados y Discusión

En el catalizador Ru2 la relación P/Ru excede 7.2 unidades en referencia a la relación teórica y que es lo esperado debido ya que con los lavados realizados en el sólido no se eliminaría totalmente el exceso de PO_3Ph_3 por su posible retención en la superficie debido a la presencia del Oxígeno en los enlaces **P-O-Ph**, el cual tendría afinidad al sólido por medio de reacciones acido-base sobre la silica. Respecto a la relación C/Ru (118.2) y N/Ru (13.56) igualmente indica exceso de los grupos nitrogenados libres antes mencionados en el catalizador Ru1.

En el catalizador Ru3 la relación C/Ru (2.25) es muy cercana a la teórica (2), mientras que la relación P/Ru (4.46) excede en 2.46 unidades que igualmente es de esperar en el ligando **P(OPh)₃**, la relación N/Ru (12.6) y C/Ru (120.14) de nuevo muestran grupos nitrogenados libres en la superficie.

En el catalizador Ru4 las relaciones Cl/Ru (2.7) y P/Ru (2.3) se aproximan a las 2 unidades de las relaciones calculadas de la estructura **RuCl₂(PPh₃)₂-L-AMPTSi/SiO₂**, además las relaciones N/Ru (12.0) y C/Ru (119.04) exceden las calculadas por los mismos motivos mencionados en los anteriores catalizadores.

Algo a resaltar es que en el catalizador Ru4, el contenido de PPh₃ se excede en un mínimo de 0.3 unidades indicando poca retención de este ligando en exceso en la superficie de la estructura como también en el catalizador Ru1 sintetizado con el mismo ligando (PPh₃), esto muestra que el exceso de la trifenilfosfina se lava con facilidad del sólido utilizando dietileter, mientras la trifenilfosfita se retendría fuertemente debido a la presencia del Oxígeno en su estructura experimentando este ligando una interacción ácido - base con el soporte (SiO₂).

La técnica XPS también informa sobre la estructura electrónica de los elementos presentes en la superficie, como lo es la modificación de la energía de ligamiento de los electrones en el Rutenio, cuando este es coordinado con ligandos con diferente electronegatividad, sugiriendo así el enriquecimiento o empobrecimiento de su capacidad ácido de Lewis [28].

En las figuras 4.21 y 4.23 se observan picos entre 275 y 290 eV correspondientes a valores de energía de ligadura (**BE**) de Carbono y Rutenio, en los catalizadores Ru1 y Ru4 con estructura **RuCl₂(PPh₃)₂-(PPh₃)₂-AMPTSi/SiO₂**, estas **BE** se encuentran a menores valores para los catalizadores Ru2 y Ru3 con estructura **RuCl₂(PPh₃)₂-[P(OPh)₃]₂-AMPTSi/SiO₂**, tal variación es a causa de los diferentes ligandos fosfinados en cada uno de los grupos mencionados. En el primer grupo, el ligando L es el equivalente a la Trifenilfosfina, mientras en el segundo grupo el ligando es Trifenilfosfita, el cual posee tres enlaces P-O-Ph y debido a la alta electronegatividad del Oxígeno, este disminuye la densidad electrónica sobre el Carbono, logrando así un aumento de la carga nuclear efectiva sobre los

Capítulo 4. Resultados y Discusión

electrones implicados en este pico (C_{1s} a 284.6). Claro está que en las **BE** mencionadas también existen efectos de otros elementos enlazados covalentemente al Carbono como lo es el Silicio, otra observación es que las **BE** C_{1s} se solapan con las **BE** componentes del Rutenio, para ello se realiza una deconvolución de cada espectro en la región de interés y se clasifica cada **BE** tal como se observa en la figura 4.24 donde se ha realizado tal proceso en el pico del catalizador Ru2.

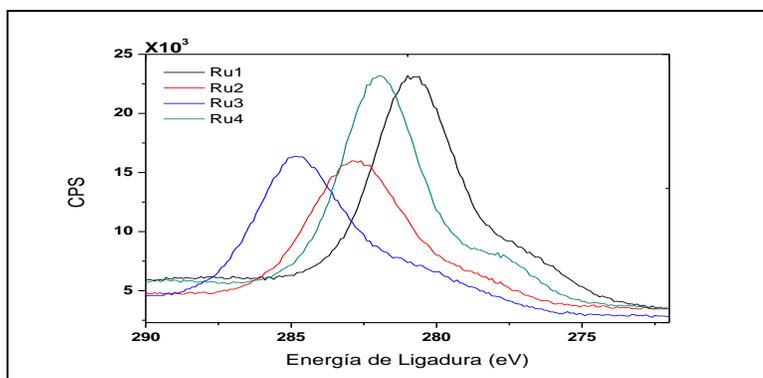


Figura 4.23. Espectro XPS de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 en la región correspondiente a las energías de ligadura (**BE**) C_{1s} , $Ru\ 3d_{5/2}$ y $Ru\ 3d_{3/2}$.

En la deconvolución se observa dos **BE** a 279.41 y 284.3 eV característicos de energías de ligadura para el Rutenio ($Ru\ 3d_{5/2}$ y $Ru\ 3d_{3/2}$) y dos **BE** adicionales de mayor intensidad a 281.9 y 283.1 eV correspondientes a la energía de ligadura del Carbono (C_{1s}), en la tabla 4.6 se registran los resultados de los demás catalizadores analizados, y se observan datos interesantes que se relacionan con la estructura del catalizador y a su vez orientan respecto al comportamiento electrónico sobre el metal así como en los elementos que estructuran el ligando.

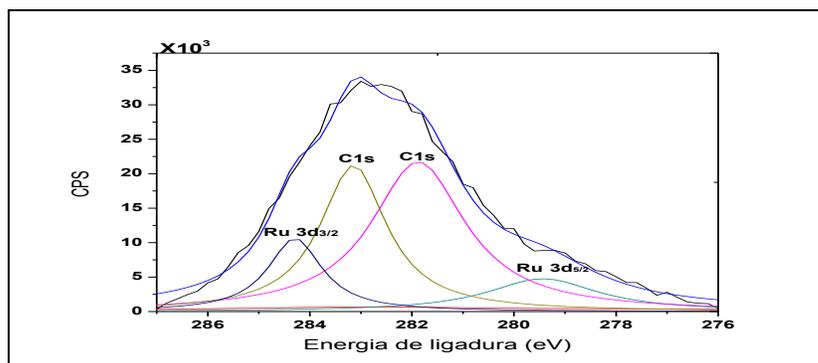


Figura 4.24. Deconvolución de la banda del espectro XPS del catalizador Ru2 en la región correspondiente a las energías de ligadura $Ru\ 3p_{3/2}$ y $Ru\ 3p_{1/2}$.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Tabla 4.6. Energía de ligadura del Carbono y Rutenio en estados electrónicos específicos.

Catalizador	Energía de ligadura (BE) de electrones en los estados C 1s, Ru 3d y 3p (eV)				
	C 1s*	Ru 3d _{5/2} *	Ru 3d _{3/2}	Ru 3p _{3/2}	Ru 3p _{1/2}
Ru1	280.8 y 281.9	279.7	284.5	458.3	480.5
Ru2	281.9 y 283.1	279.41	284.3	458.8	482
Ru3	282.9 y 284.7	279.4	284.7	461.5	483.5
Ru4	281.8 y 282.1	279.6	284.6	458.8	481

*Los picos C 1s y Ru 3d se diferenciaron debido a que la intensidad en los picos C 1s son mayores que para los 3d del Rutenio a causa de la concentración baja del metal con respecto a la materia orgánica presente en los catalizadores.

En los espectros para cada catalizador se observa que la **BE** C_{1s} se ubica entre 280.8 y 282 eV, teniendo en cuenta que para el grafito esta energía es de 281.9 eV, en el catalizador Ru1 se observa un pico C_{1s} a una menor energía de ligadura (280.8 eV) que es atribuida a la presencia de enlaces C-Metal o C-semimetal, recordemos que el catalizador presenta uniones a ligandos conectados a través de funciones orgánicas que a su vez se encuentran enlazadas covalentemente al Silicio y por tener una electronegatividad menor que el Carbono, este último posee mayor densidad de carga y por lo tanto su carga nuclear efectiva disminuye sobre los electrones que participan en la excitación durante la irradiación dándose el proceso a una menor energía de ligadura respecto a su estado natural, sin embargo, en los espectros de los catalizadores Ru2 y Ru3 se presentan una **BE** intensa adicional entre 283 y 284.7 eV atribuida al enlace P-O-C en el que el carbono es desprotegido de su densidad electrónica debido a la electronegatividad del Oxígeno.

Respecto a las energías de ligadura del Rutenio metálico (Ru⁰), para los estados Ru 3d_{5/2} y Ru 3d_{3/2} estas son de 280 y 284 eV respectivamente [36], en la tabla 4.6 se observa una pequeña disminución entre 0.4 y 0.6 unidades respecto a la **BE** 3d_{5/2} en el estado metálico; debido a que el rutenio recibe pares electrónicos por medio de la coordinación de ligandos Nitrogenados (PyCh-AMPTSi) y ligandos del tipo fosfina (PPh₃ y P(OPh)₃), además para complejos de Rutenio (II) con ligandos homólogos a los piridínicos estas **BE** se encuentran en un rango de 279.5 a 282 eV y en complejos con Rutenio (III) se alcanzan valores de 284 eV [37-38], además en la **BE** Ru 3d_{3/2} hay un aumento entre 0.5 y 0.7 unidades en relación al observado para el Ru⁰, este efecto es observado en estados de oxidación (II) del rutenio [36], lo que indica que el Rutenio en los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 presenta un estado de oxidación Ru(II)

Finalmente analizamos las energías de ligadura Ru 3p (ver tabla 4.6 y figura 4.25), la energía de ligadura Ru 3p_{3/2} y Ru 3p_{1/2} reportada para el Ru⁰ es de 460 y 483 eV respectivamente [39], mientras que para el Ru (II) la **BE** Ru 3p_{3/2} se ubica en un

Capítulo 4. Resultados y Discusión

rango de 461 a 461.6 eV y para el Ru (III) alrededor de 463.09 eV [37]. Los resultados obtenidos para las **BE** Ru $3p_{3/2}$ de los catalizadores estudiados oscilan entre 458.3 y 461.9 eV, mientras las **BE** Ru $3p_{1/2}$ en un rango entre 480.5 y 483.5 eV, por debajo de 486 eV [37]. De acuerdo con la literatura y los resultados obtenidos, el Rutenio en cada uno de los catalizadores estudiados presenta un estado de oxidación (II).

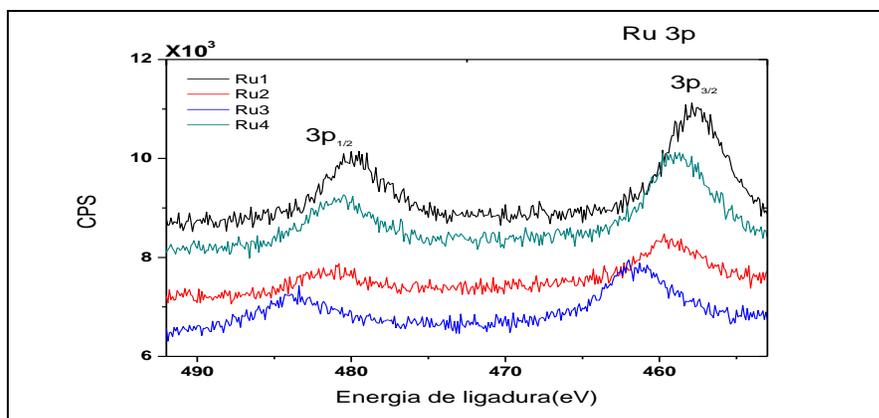


Figura 4.25. Espectro XPS de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 en la región correspondiente a las energías de ligadura **Ru $3p_{3/2}$** y **Ru $3p_{1/2}$** .

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1.4 Espectrofotometría UV-VIS con Reflectancia Difusa (DRS)

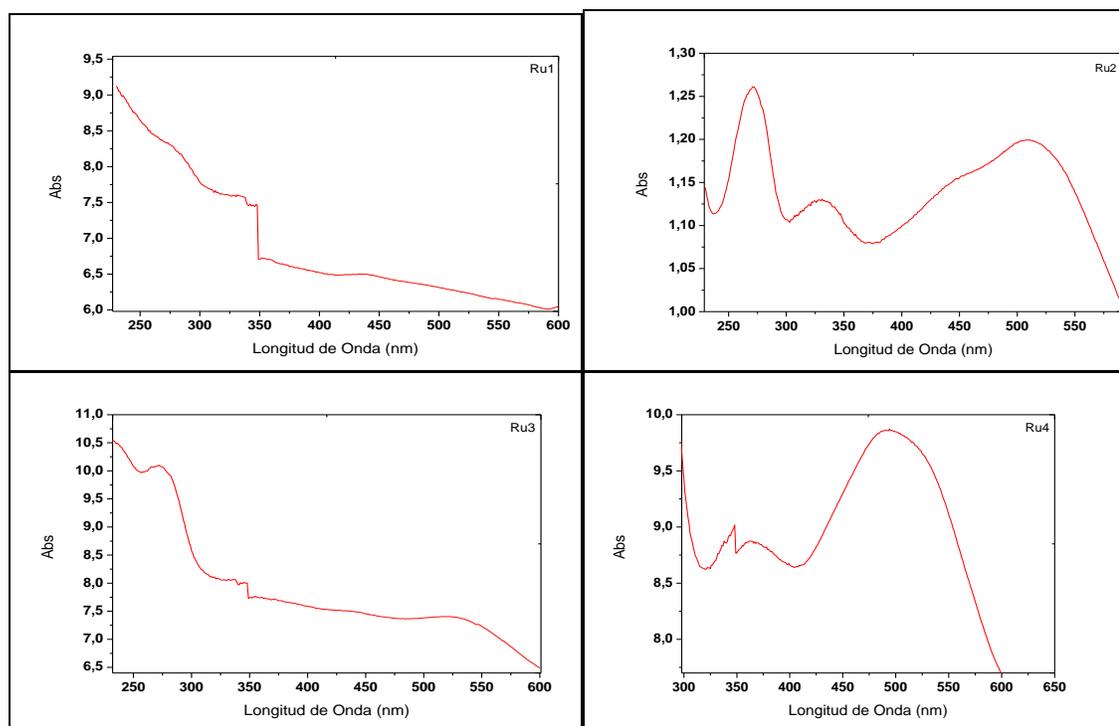


Figura 4.26. Espectros electrónicos de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4.

Se realizaron análisis de espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-VIS (DRS) a los catalizadores Ru 1, 2, 3 y 4 los cuales presentan una coloración vino tinto. En los espectros UV-Vis de los catalizadores se observan bandas a 236, 275-277, 438-452 y 480 – 522 nm (ver tabla 4.7).

Tabla 4.7. Datos espectroscópicos UV- Vis con reflectancia difusa (DRS).

Catalizador	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
Ru1	<236	275	338.89	438.89	480.56	>600
Ru2	<236	275	330.5	452.78	511.11	----
Ru3	236	275	333.33	438.9	525	----
Ru4	236.11	277.78	361.1	Solapada a ν_5	494.4	----

Respecto a la banda ν_1 en cada espectro se asigna a la transición intraligando $\pi^* \leftarrow \pi$ de los anillos aromáticos de la PPh_3 y P(OPH)_3 , la banda ν_2 es asignada a la transición $\pi^* \leftarrow \pi$ del anillo piridínico del ligando PyCH-AMPTSi , tales bandas son permitidas por Laporte y por spin siendo por lo tanto muy intensas. Las bandas ν_1 y ν_2 han sido reportadas en estudios de complejos como $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{Py})_2]^{2+}$ y $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(2,6\text{-dmpz})_2]$ [39-42]. La banda ν_3 en la región

Capítulo 4. Resultados y Discusión

UV y de baja intensidad en los espectros de los catalizadores Ru2 y Ru4 es atribuida a una transición d-d de alta energía ($dz^2 \leftarrow dxz$), respecto a la región visible se observan las bandas ν_4 y ν_5 en los espectros electrónicos en forma de banda con hombro o parcialmente solapadas (ver figura 4.26 y tabla 4.7). Estas bandas presentan una intensidad elevada, sin embargo no se realizaron mediciones en unidades de absorptividad molar (ϵ), sin embargo, debido a la cercanía en la escala de absorbancia de las bandas ν_4 y ν_5 a las bandas ν_1 y ν_2 se puede asumir que estas bandas son intensas y debido a su ubicación en la región visible se asignan a transiciones de transferencia de carga metal - ligando (TCML).

Cuenú y col. Reportan y referencian publicaciones [39-49] en las que se observan dos bandas TCML (transiciones $B_1(p\pi^*) \leftarrow B_1(dxz)$ y $A_2(p\pi^*) \leftarrow A_2(dxy)$), estos complejos estudiados presentan dos ligandos derivados de Piridina o de Dimetilpirazina en posición *cis* en la base cuadrada plana dentro de su estructura octaédrica de tales complejos, aunque presenta una diferencia a los ligandos estudiados respecto a la estructura de los ligandos, muestran una similitud a la esfera de coordinación en el centro metálico de los catalizadores estudiados, siendo punto de referencia en el análisis de los espectros electrónicos.

El catalizador Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 tiene la posibilidad de ser coordinado por un solo ligando derivado de piridina con una base nitrogenada fuera del anillo piridínico (base de Schiff N_s) que reemplaza el segundo ligando piridínico en los complejos mencionados (en azul figura 4.27). Esta base nitrogenada que coordinada al Rutenio presentaría menor tensión que en el N piridínico (N_{py} , en rojo en la figura 4.27) enlazado al Ru (Ru-N_{py}) y por lo tanto más vibraciones y variaciones en la distancia Ru-N_s por ello se esperaría una tercer banda de menor energía.

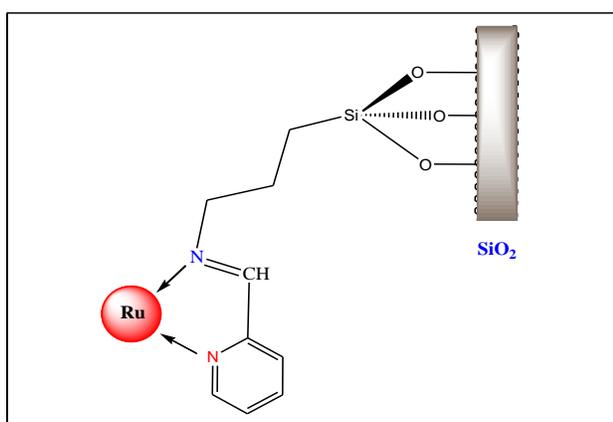


Figura 4.27. Nitrogenos (N_{py} en rojo y N_s en azul) coordinado al Ru(II)

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Las bandas ν_4 y ν_5 se encuentran solapadas y por lo tanto existe la posibilidad que entre estas, una tercer banda este solapada y no se logre identificar, por ello se realiza una deconvolución a la curva formada por las bandas ν_4 y ν_5 , con este método se permite determinar con precisión la longitud de onda de las bandas que forman tal curva.

Por medio de un análisis con la teoría de grupos, para determinar la simetría de los orbitales t_{2g} del metal y $p\pi^*$ de los ligandos piridínicos en el complejo de rutenio, se puede determinar las transiciones TCML de los orbitales HOMO y LUMO que participan en la transición y que son permitidos por Laporte y por espín. Es de resaltar que el ligando derivado de piridina posee orbitales p de antienlace son paralelos al plano del anillo piridínico y estos se pueden distribuir con una simetría A_2 y B_1 respecto al grupo puntual C_{2v} , (ver figura 4.28 y 4.29).

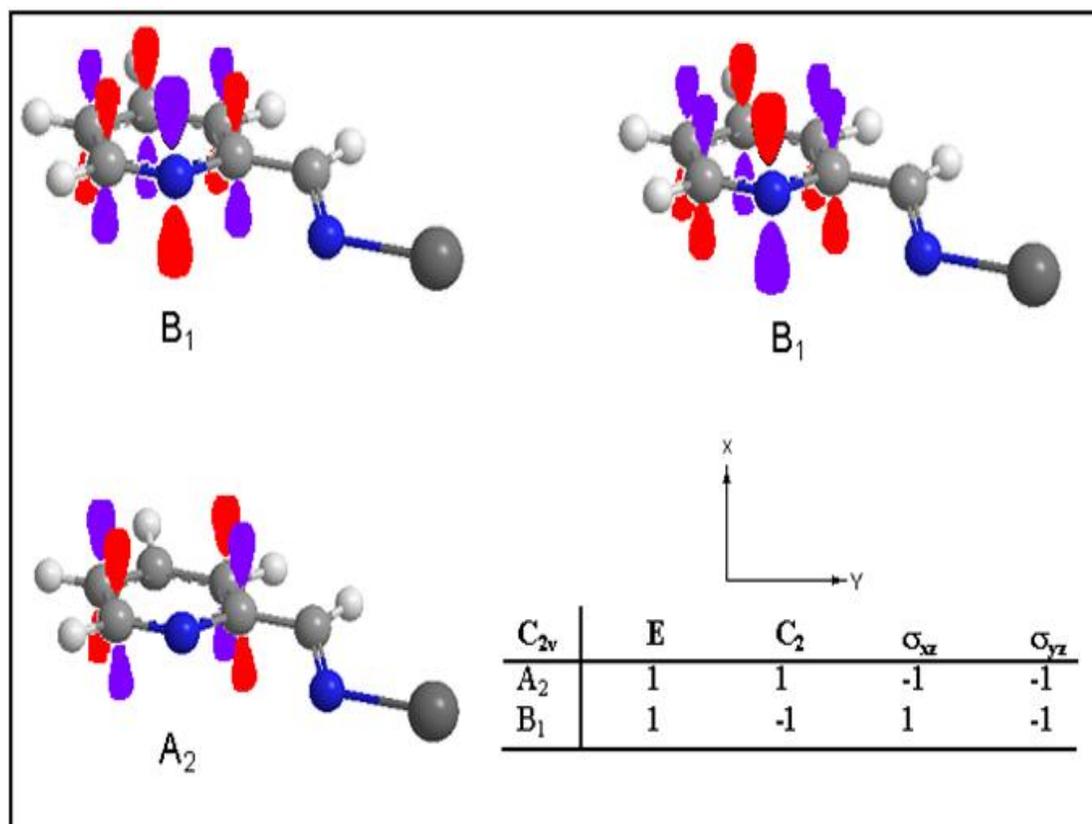


Figura 4.28. Simetría de los orbitales $p\pi^*$ del anillo piridínico que contiene el nitrógeno N_{py} .

Capítulo 4. Resultados y Discusión

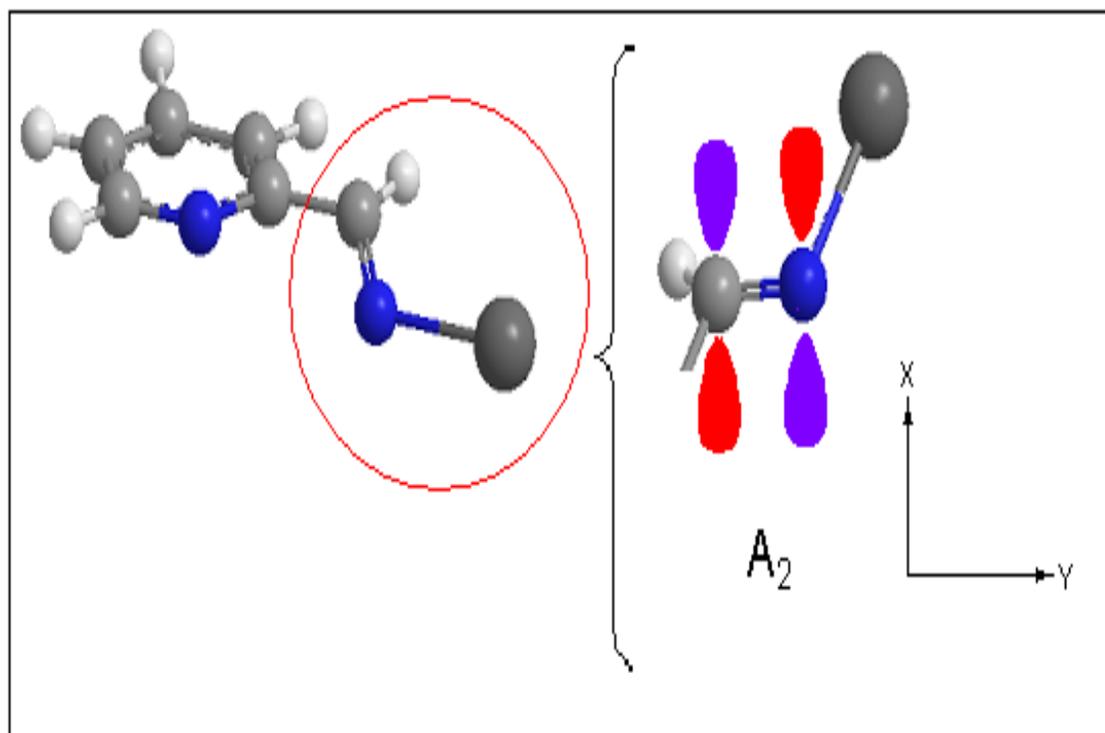


Figura 4.29. Simetría de los orbitales π^* del grupo imino que contiene el nitrógeno N_s .

Respecto al Nitrógeno adyacente al anillo (Nitrógeno imino N_s) este es de simetría A_2 y los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} del Rutenio de simetría A_2 , B_1 y B_2 respectivamente, la identificación de la simetría de estos orbitales se determinan calificando la estructura del complejo como C_{2v} en donde se ha tomado en cuenta la esfera de coordinación $RuN_2Cl_2P_2$ y se ha omitido la estructura de los ligandos, llegando a una aproximación en la determinación teórica de las posibles transiciones TCML (Ver figura 4.30). Ya clasificado simétricamente los orbitales que podrían participar en la TCML encontramos que el orbital d_{yz} no participa en la transición debido a su simetría B_2 , por lo tanto los TASO π^* son los grupos de orbitales con simetría B_1 y A_2 sobre el anillo piridínico y el A_2 sobre el Nitrógeno vecino al anillo (base de Schiff) participando los orbitales d_{xy} y d_{xz} con simetría A_2 y B_1 respectivamente.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

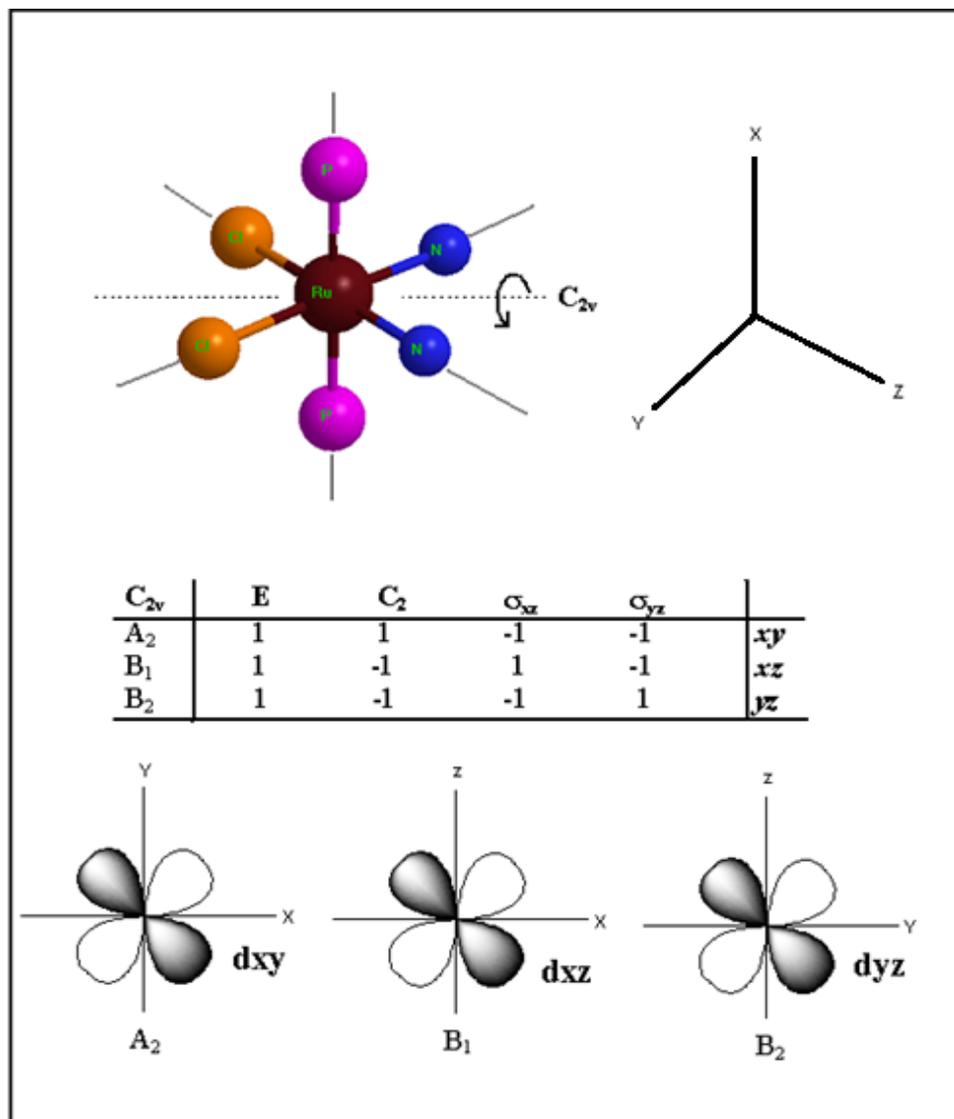


Figura 4.30. Simetría de los orbitales t_{2g} de acuerdo al grupo puntual C_{2v} según la esfera de coordinación RuN₂Cl₂P₂.

Las transiciones posibles son **B₁(pπ*) ← B₁(dxz)** y **A₂(pπ*) ← A₂(dxy)** referente al enlace Ru-N_{py} (enlace Ru –N Piridinico) en el cual la primera transición es más intensa y de alta energía debido que el **TASO B₁** se ubica sobre el N coordinado y los átomos de carbono del anillo piridinico, mientras el **TASO A₂** se ubica solo sobre los átomos de Carbono del anillo piridinico encontrándose más alejados del centro metálico y por lo tanto experimentan un menor solape con los orbitales metálicos en la TCML por lo que se esperaría una transición a menor energía y con baja intensidad. Otra transición posible es la **A₂(pπ*) ← A₂(dxy)** respecto al enlace Ru-N_s en la base de Schiff, ya que este enlace es menos tenso que el Ru-N_{py} posee una mayor libertad a vibraciones estructurales y variaciones en la

Capítulo 4. Resultados y Discusión

distancia Ru-N, así que tal banda se ubicaría a una energía intermedia a las dos anteriores transiciones igual que su intensidad y serían tres las transiciones por observarse en la región del visible en el espectro electrónico de los catalizadores. Estas transiciones se pueden plantear en una correlación lineal de orbitales atómicos del Rutenio con los **TASO $p\pi^*$** en un diagrama cualitativo del complejo en la estructura del catalizador **RuCl₂ L₂ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO₂** (Fig. 4.31).

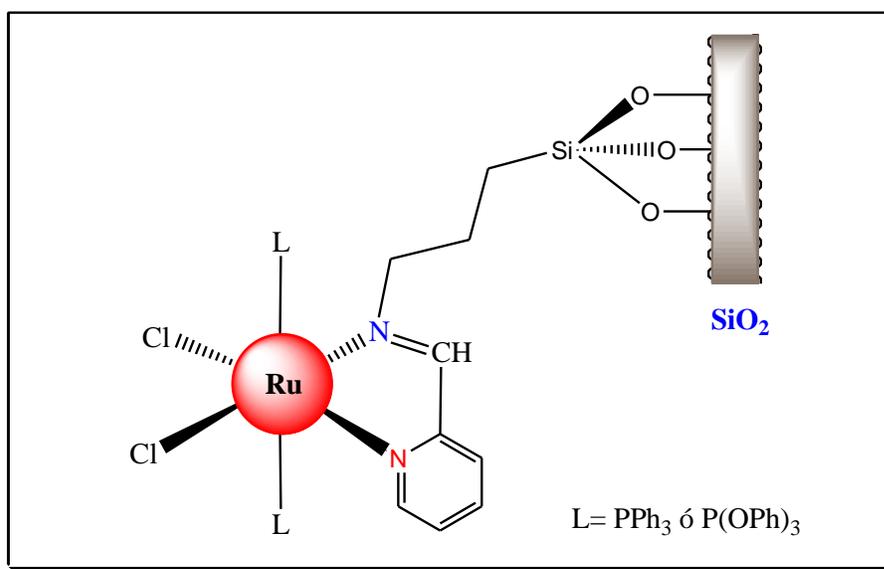


Figura 4.31. Estructura del catalizador RuCl₂ L₂ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO₂.

Sin embargo los espectros electrónicos presentan una gran banda con hombro o solapadas lo que sugiere una tercer banda solapada y por ello se deberá optar a un método matemático para encontrar las bandas componentes de la banda mencionada, claro está que un método como este es tedioso, pero por medio de programas computacionales que posee los algoritmos necesarios para la ejecución de este método, se logrará encontrar las bandas componentes con buena aproximación, este método ya ha sido utilizado en el laboratorio del grupo de investigación *CATÁLISIS* de la Universidad del Cauca en el análisis de bandas de IR-FT en la búsqueda de modos de vibración solapados en las bandas de los espectros estudiados en los trabajos de grado elaborados por F. Peña y C. Miranda [43-44].

El espectro del catalizador Ru1 presenta una curva aproximada a una gaussiana y se le realiza una deconvolución que le aplica tres funciones gaussianas para el análisis como se observa en la figura 4.32.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

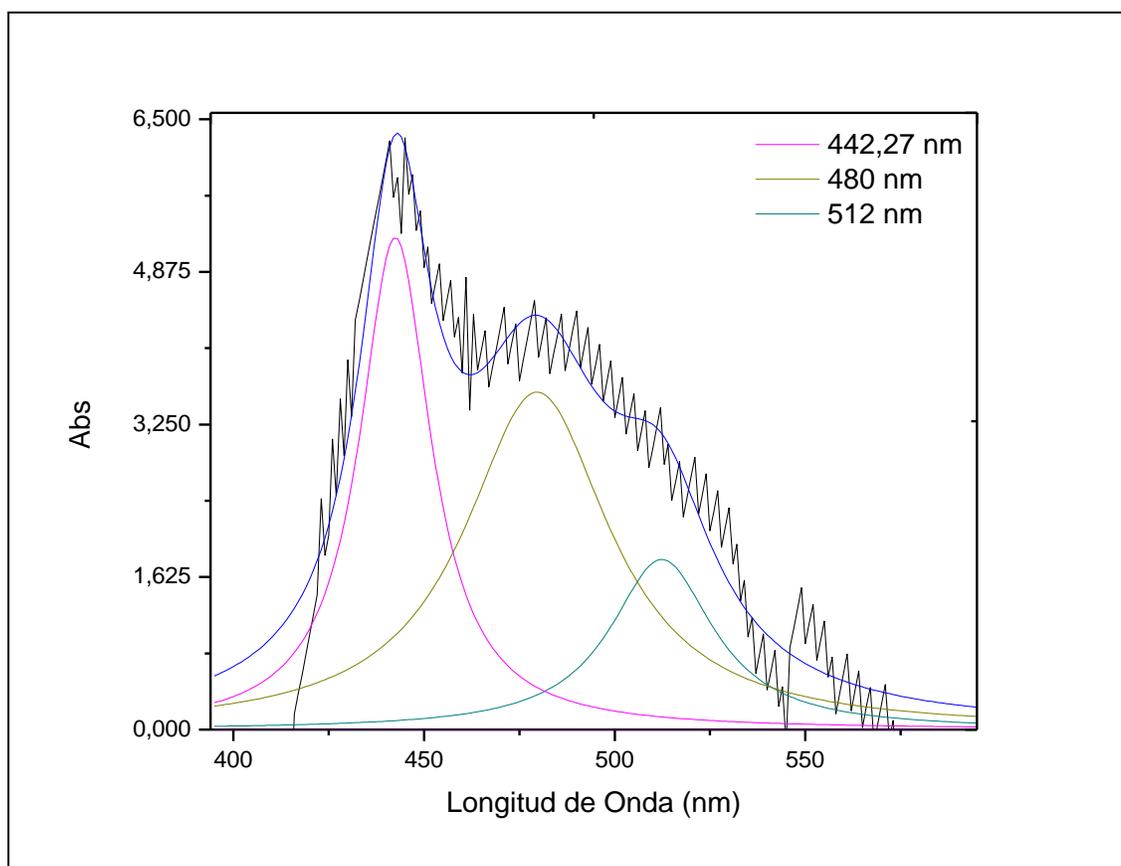


Figura 4.32. Deconvolución de la curva formada por la banda ν_4 y ν_5 del espectro del catalizador Ru4.

La curva se compone de tres bandas que son muy intensas y se ubican a 442.27, 480 y 512 nm. En la tabla 2 se observan las bandas f_1 , f_2 y f_3 de los cuatro espectros electrónicos de los catalizadores estudiados, donde el orden de intensidad es $f_1 > f_2 > f_3$, este orden de intensidad se cumple para el catalizador Ru1 y Ru4, en los catalizadores Ru2 y Ru3 el orden de intensidad cambia a $f_2 > f_1 > f_3$ (Fig.4.33 y Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Bandas componentes de la curva formada por las bandas ν_4 y ν_5 .

Catalizador	λ (nm)		
	f_1	f_2	f_3
Ru1	442.27	480	512
Ru2	452.6	509	537.5
Ru3	459.7	519	549
Ru4	476.8	503.16	522.10

Capítulo 4. Resultados y Discusión

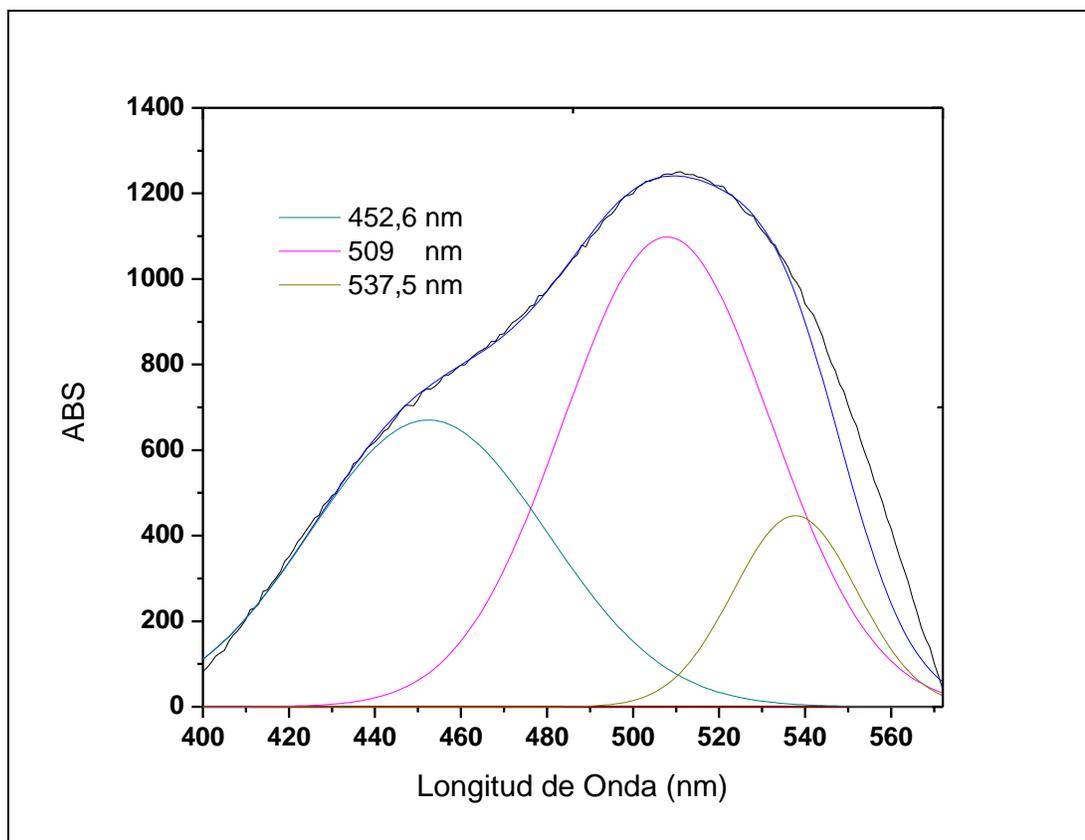


Figura 4.33. Deconvolución de la curva formada por la banda ν_4 y ν_5 del espectro del catalizador Ru2.

Respecto al orden de intensidad de los catalizadores Ru1 y Ru4, la banda f_1 se le asigna una transición $B_1(p\pi^*) \leftarrow B_1(dxz)$ del enlace Ru-Npy, la banda f_2 a una transición $A_2(p\pi^*) \leftarrow A_2(dxy)$ del enlace Ru-N vecino al anillo piridínico y del cual se espera un menor solape debido a la mayor libertad a vibraciones por su menor tensión respecto al enlace Ru-Npy, por último a la banda f_3 se atribuye a una transición $A_2(p\pi^*) \leftarrow A_2(dxy)$, como se ha mencionado presentaría una menor intensidad respecto a las transiciones f_1 y f_2 confirmando así la explicación teórica referente a las transiciones en este complejo, estas transiciones se muestran de forma gráfica en la figura 4.34.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

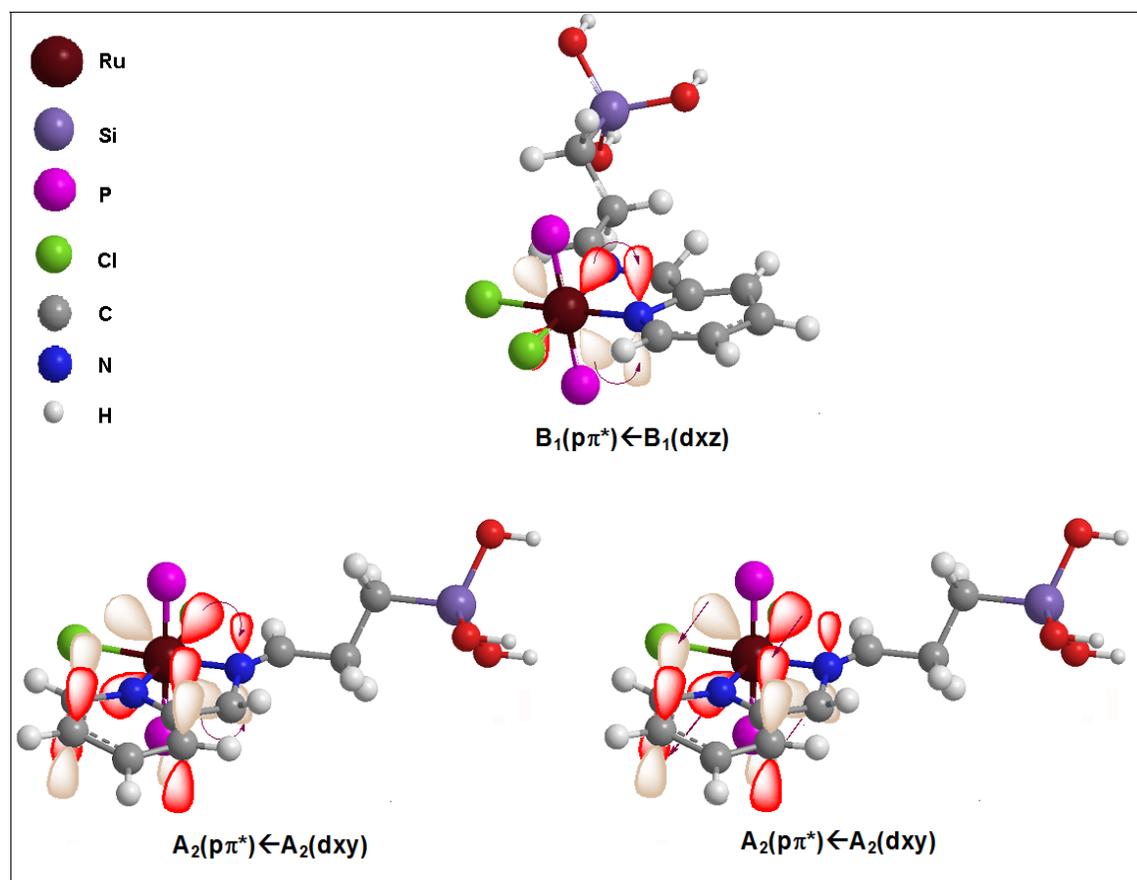


Figura 4.34. Transiciones electrónicas TCML en el catalizador $RuCl_2 L_2$ (2-PyCH) - AMPTSi/SiO₂ (en la estructura tridimensional los grupos Ph y O-Ph de la trifenilfosfina y trifenilfosfita respectivamente, han sido omitidos por conveniencia para mayor visibilidad).

La correlación lineal de los orbitales que participan en la transición (orbitales simétricamente específicos TASO en la correlación lineal con los orbitales del Rutenio) se pueden plantear en un diagrama cualitativo que sería una modificación al presentado por F. Cuenú y col. [48] debido al N vecino al anillo piridínico (base de Schiff) tal como se observa en la figura 4.35.

En el caso de los catalizadores Ru2 y Ru3, el cambio del orden de intensidad podría atribuirse a la presencia de Trifenilfosfita, además se observa un corrimiento de las bandas hacia la región roja del espectro (figura 4.26, Ru2 y Ru3), esto indica que las transiciones electrónicas disminuyen de energía y respecto a la transición $A_2(p\pi^*) \leftarrow A_2(dxy)$ correspondiente del enlace Ru-N_s presenta una mayor intensidad debido a que mejora el solape de los orbitales dxy con los orbitales $p\pi^*$ ya que la Trifenilfosfita pierde su capacidad de base de Lewis por causa del enlace P-O-Ph, por lo tanto este ligando donará poca carga al centro metálico y como consecuencia los orbitales t_{2g} retrodonan menos carga de

Capítulo 4. Resultados y Discusión

lo usual con respecto a la trifenilfosfina, permitiendo una mayor transferencia de carga del metal hacia el orbital $p\pi^*$ en el nitrógeno imina N_s (el orbital $p\pi^*$ se ubica sobre el Nitrogeno en el grupo funcional $-N=C-$ del ligando PyCH-AMPTS*i*).

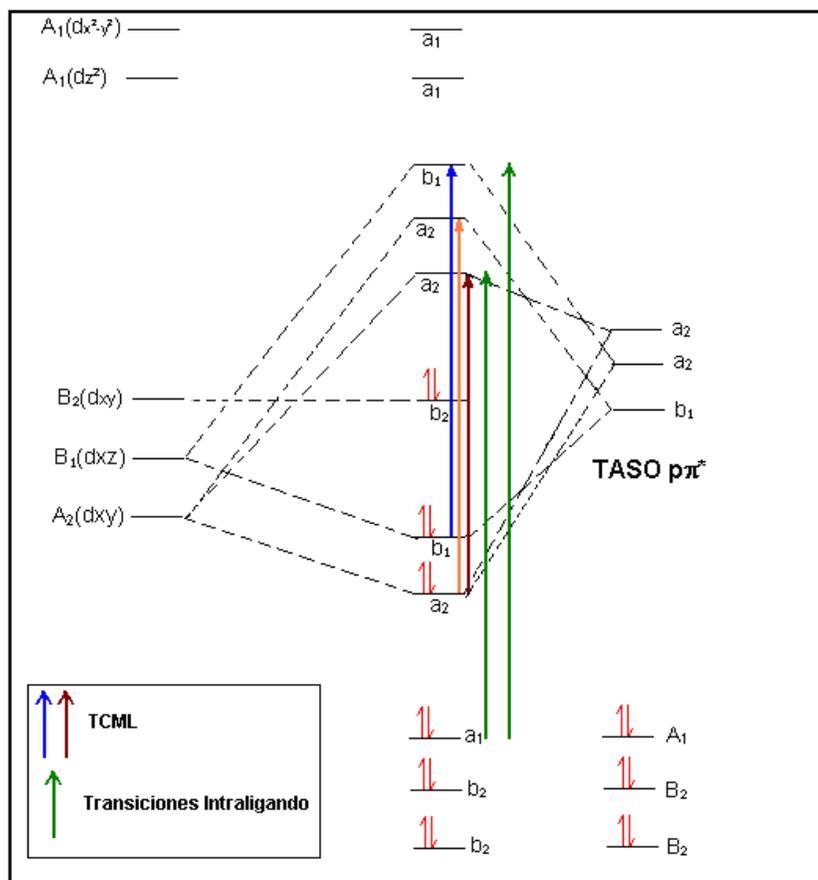


Figura 4.35. Orbital molecular simplificado del catalizador $RuCl_2 L_2 (2-PyCH) - AMPTS/SiO_2$.

Se puede resumir que por medio de la deconvolución de las bandas presentes en la región visible del espectro electrónico, se logró determinar las bandas que existen tres bandas componentes en la banda entre 400 y 560 nm, pertenecientes a tres transiciones TCML que se plantearon teóricamente por medio del estudio de simetría de los posibles orbitales HOMO y LUMO que participan en las transiciones, logrando teórica y experimentalmente confirmar una configuración cis para los ligandos Cloro y trans para los ligandos tipo fosfina, en donde las bases nitrogenadas se ubican en posición trans respecto a los ligandos dicloro tal como se observa en la figura 4.31.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1.5 Análisis Termo- gravimétrico (ATG)

Por medio del análisis termo-gravimétrico se estudia la estabilidad del catalizador en función de la temperatura, estableciendo así una temperatura óptima de trabajo en el test catalítico.

4.1.5.1 ATG del catalizador Ru1

En la figura 4.36 se muestra la curva ATG del catalizador Ru1, donde se observan tres eventos; un primer evento entre 12.30 - 69.3 °C con una pérdida en masa de 2.2% (a un máximo de 49.7 °C) relacionado con eliminación de agua fisisorbida en el material, el segundo evento ocurre entre 223.4 y 384 °C, eliminándose un 12.9% del material (a un máximo en 297.8 °C) que corresponden a pérdida de Cl₂, HCl, N₂ y NO₂, indicando degradación del complejo anclado covalentemente y de compuestos orgánicos pertenecientes a 3-AMPTSi y 2-PyCH-AMPTSi, finalmente un tercer evento con eliminación de 18.7 % del material sobre 379 °C en donde se elimina CO y NO₂ que es debido a la continua degradación de la materia orgánica debida a la funcionalización y activación de la sílica, alcanzando la temperatura final (700 °C), no se presencia pérdida de Rutenio y que debido a la presencia de Oxígeno, se formarían óxidos soportados en la sílica de la forma RuO_x/SiO₂.

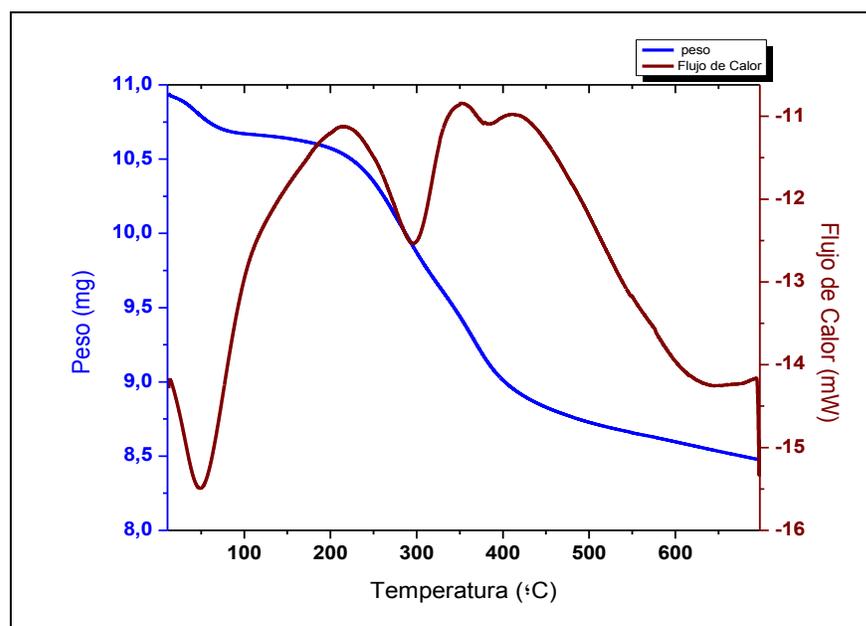


Figura 4.36. Curva ATG del catalizador Ru1.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1.5.2 ATG del catalizador Ru2

En la curva ATG (Fig. 4.37) se muestra una primer descomposición térmica de 1% entre 13 - 142 °C asociado a pérdida de agua fisisorbida, a un máximo en 52 °C, una segunda descomposición de 4.4% se observa entre 142 - 266 °C, a un máximo a 177.8 °C relacionado a pérdida de NO, Cl y CO lo que indica que por encima de 142 °C el catalizador empieza a sufrir descomposición térmica sobre la esfera de coordinación y sobre la materia orgánica soportada en la sílica, a temperaturas superiores a 300 °C existen mayores pérdidas de materia relacionados a la eliminación de agua, CO y Cl llevando a una pérdida total de 3.03 mg (14% de la masa inicial 21.6 mg).

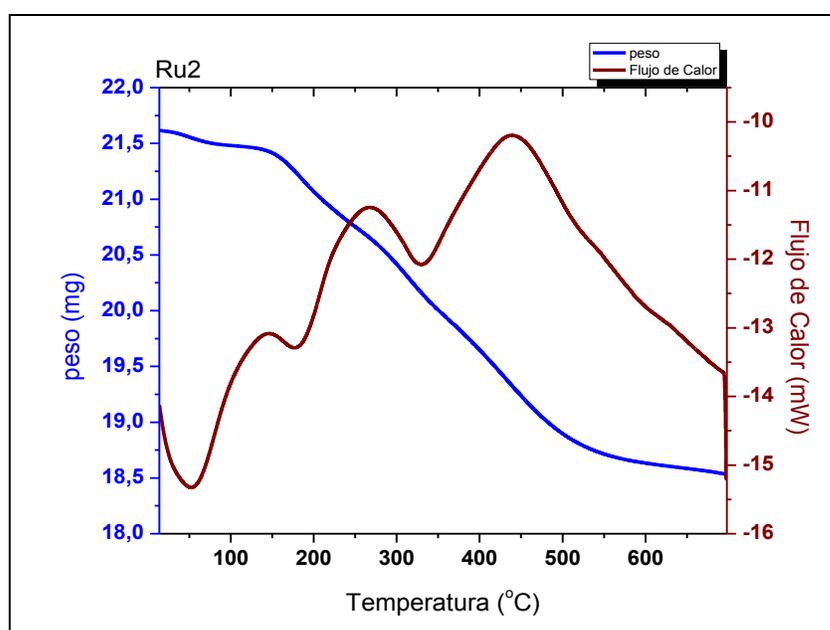


Figura 4.37. Curva ATG del catalizador Ru2.

4.1.5.3 ATG del catalizador Ru3

La curva ATG (Fig. 4.38) del catalizador Ru3 presenta una descomposición de 20.4% con respecto a la masa inicial de 26.72 mg, hasta alcanzar una temperatura de 700 °C. Este proceso presenta tres descomposiciones, mostrando pérdida de agua entre 16 y 100 °C (con un máximo en 69 °C), seguido de una eliminación de Cl, NO y CO acompañados con eliminación continua de agua entre 155 y 374 °C (a un máximo en 326 °C), por encima de esta temperatura se observa una descomposición de Cl y CO, a un límite de temperatura de 700 °C no se observa pérdida de Rutenio igual que en gráfico ATG del catalizador Ru2.

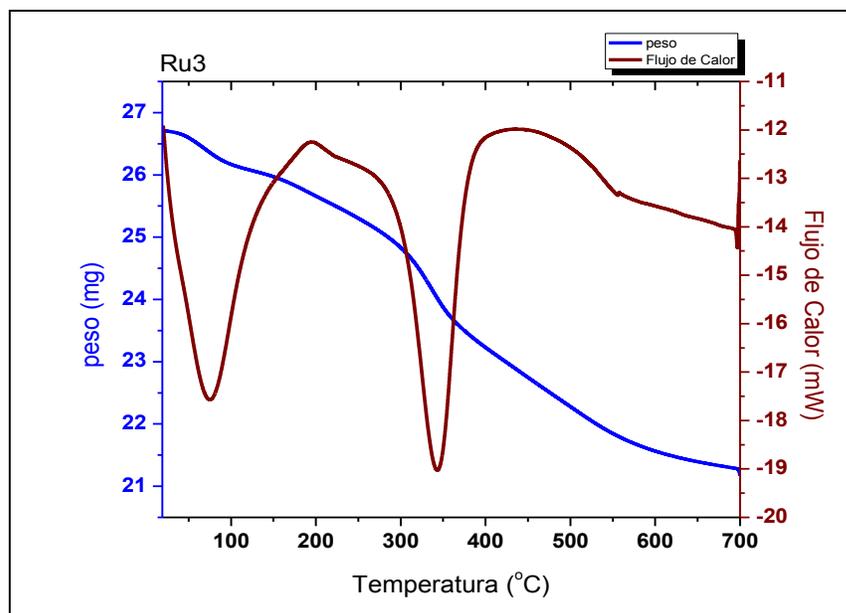


Figura 4.38. Curva ATG del catalizador Ru3.

4.1.5.4 ATG del catalizador Ru4

El catalizador Ru4 (Fig. 4.39) presenta una descomposición total de 24.4% sin pérdida de Rutenio como en los anteriores catalizadores (Fig. 4.36 - 4.38), con la posibilidad de soportarse como RuO_x sobre los 400 °C en la superficie de la sílica, igualmente a los anteriores análisis sobre los catalizadores Ru1 y Ru3.

En el ATG del catalizador Ru4 se observan tres descomposiciones, la primera de 4.8% (masa inicial de 13.7 mg) entre 13 - 90 °C (a un máximo en 58.45 °C) asociado a eliminación de agua de la superficie del sólido, la segunda descomposición térmica de Cl, NO y CO que indica daño en el catalizador, tanto en la esfera de coordinación metálica como en la materia orgánica sobre el soporte, ocurre entre 198 - 385 °C, a un máximo de 326 °C, por encima de 385 °C se originan otras descomposiciones de CO y NO hasta alcanzar una temperatura final de 700 °C con una pérdida total de 24.4% a partir de una masa inicial de 13.7 mg.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

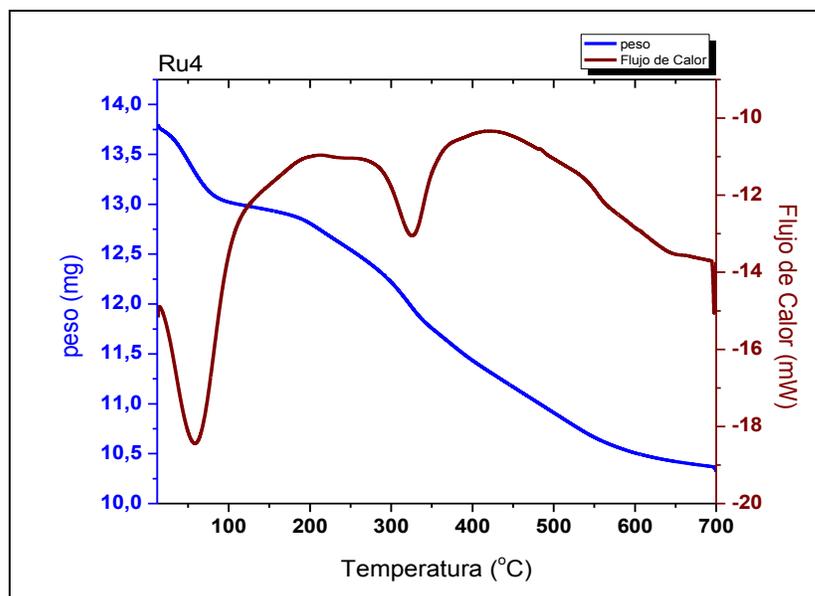


Figura 4.39. Curva ATG del catalizador Ru4.

Por medio del análisis térmico gravimétrico se puede establecer una temperatura límite para trabajar los catalizadores en las reacciones de hidrogenación, donde los catalizadores Ru1 y Ru4 con ligandos PPh_3 presentan una mayor resistencia (hasta 198 °C), mientras los catalizadores con ligandos P(OPh)_3 presentan una resistencia térmica límite entre 155 y 177 °C. Sin embargo las condiciones del test catalítico se encuentran por debajo de los 100 °C, lo que sugeriría una mayor vida de los catalizadores y un menor desgastamiento al trabajarlos por debajo de sus temperaturas críticas de descomposición permitiendo así la posibilidad de ser reutilizados.

4.1.6 Análisis de área superficial y tamaño de poro de los catalizadores

Tabla 4.9. Resumen de los parámetros de fisisorción de los catalizadores heterogeneizados de Rutenio.

Catalizador (%p/p)	Area BET (cm^3/g)	Volumen de Poro (cm^3/g)	Diametro de Poro (Å)
Ru1 (0.35%)	63.09	0.225	240.185
Ru2 (0.18%)	45.32	0.155	288.25
Ru3 (0.16%)	33.62	0.078	232.70
Ru4 (0.18%)	47.05	0.139	140.149

En la síntesis de los catalizadores heterogeneizados (Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4) se partió de sílica Degussa y MCM-41 [45], la tabla 4.9 muestra los parámetros de fisisorción de los catalizadores heterogeneizados de Rutenio (II), donde se observa

Capítulo 4. Resultados y Discusión

una dependencia del área superficial con el volumen y el diámetro de poro, es de resaltar un aumento en el diámetro de poro y la notable disminución del volumen de poro de los catalizadores Ru2 y Ru3, lo que indica presencia de ligandos $P(O\text{Ph})_3$ ocupando un volumen dentro de los poros del soporte, implicando la disminución del área superficial ya comentada acerca de estos catalizadores. Mientras que los catalizadores Ru1 y Ru4 no presentan tal efecto debido al fácil lavado de la Trifenilfosfina, aunque la disminución del área superficial de todos los catalizadores en referencia a los soportes iniciales es evidencia del anclamiento covalente del complejo de Rutenio (II) que ocupa un volumen del soporte y por ende tal disminución del parámetro en mención. Una observación interesante es que mayor concentración de rutenio en el catalizador, mayor es el área superficial (tabla 4.9), lo que muestra una participación en la adsorción y desorción de N_2 por parte del complejo anclado en el soporte y por lo tanto representando un área activa durante una reacción de hidrogenación.

Respecto a la clasificación de los sólidos (catalizadores), los parámetros descritos en la tabla 4.9 y las isotermas de los catalizadores Ru1, Ru2, Ru3 y Ru4 de tipo IV y una histéresis tipo H_1 , clasifican a los sólidos como mesoporosos, en la figura 4.40 se observa la isoterma de adsorción- desorción del catalizador Ru1 (las isotermas de los catalizadores Ru2, Ru3 y Ru4 son similares a la que se describe en la figura 4.40), los ciclos de estas isotermas son angostos y con una evaporación rápida, donde libera casi la totalidad del N_2 del adsorbato alrededor de un P/P_0 de 0.28, estas son características similares a las descritas para sólidos mesoporosos de geometría cilíndrica abiertas por uno y dos extremos de tales cilindros [45-47].

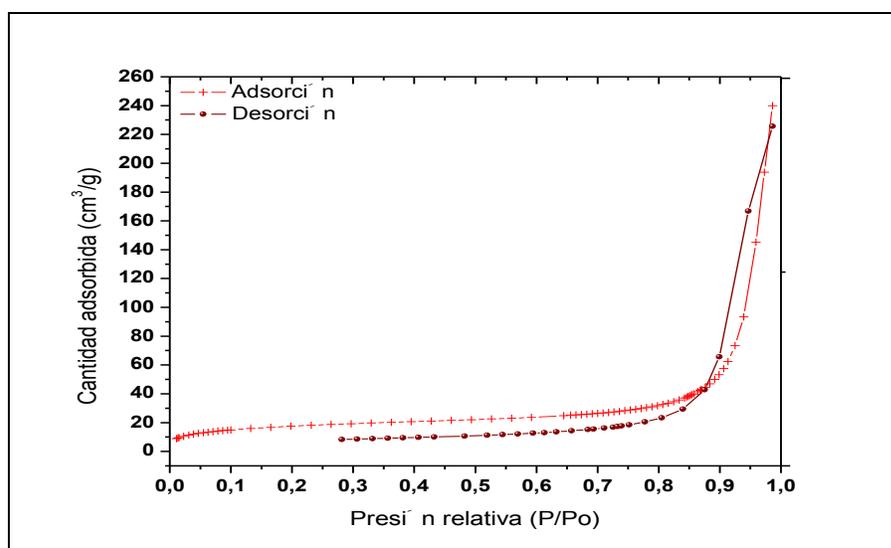


Figura 4.40. Isotherma de adsorción –desorción del catalizador Ru1.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.2 Test catalítico

Se realizó un test catalítico con los catalizadores Ru2, Ru3 y Ru4 para sustratos olefínicos α,β insaturados; Crotonaldehido y Citral. En esta sección se discutirá los resultados obtenidos en los procesos catalíticos con las condiciones mencionadas en la metodología experimental.

4.2.1 Hidrogenación Catalítica del Citral

El test catalítico con Citral se efectuó con el catalizador Ru4 en diferentes solventes, en la tabla 4.10 se observan dos experimentos en los cuales se ha utilizado Etanol y *n*-Heptano como solventes de reacción.

Tabla 4.10. Resultados de test catalítico con el catalizador Ru4 en *n*-Heptano y Etanol como solvente en la reacción de hidrogenación de Citral.

Catalizador (%mol)	Solvente	%C
Ru4 (0.14)	<i>n</i> -Heptano	-----
Ru4 (0.32)	Etanol	-----

Como se observa en el primer experimento con *n*-heptano como solvente, con el catalizador Ru4 la conversión es nula, observándose una dispersión regular del catalizador en el medio de reacción debido a la baja solubilidad presentada en complejo **RuCl₂L₂-(2-PyCH)-AMPTSi** en solventes apolares, pero una buena solubilidad en solventes polares como Metanol y etanol, este comportamiento es de esperarse en la estructura del catalizador anclado por lo que se elabora un segundo experimento con Etanol, mejorando notablemente la dispersión del catalizador y reduciéndose totalmente la aglomeración presentada con el *n*-heptano, a pesar de mejorar la dispersión del catalizador la conversión es nula, en la figura 4.41 se observa la estructura tridimensional de los isómeros Z y E del Citral, el enlace α,β insaturado se encuentra impedido hacia el centro metálico por las ramificaciones en los enlace C=C, por lo tanto el sustrato no interacciona con el centro metálico debido a que el centro activo del catalizador es limitado por la estructura orgánica que le rodea.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

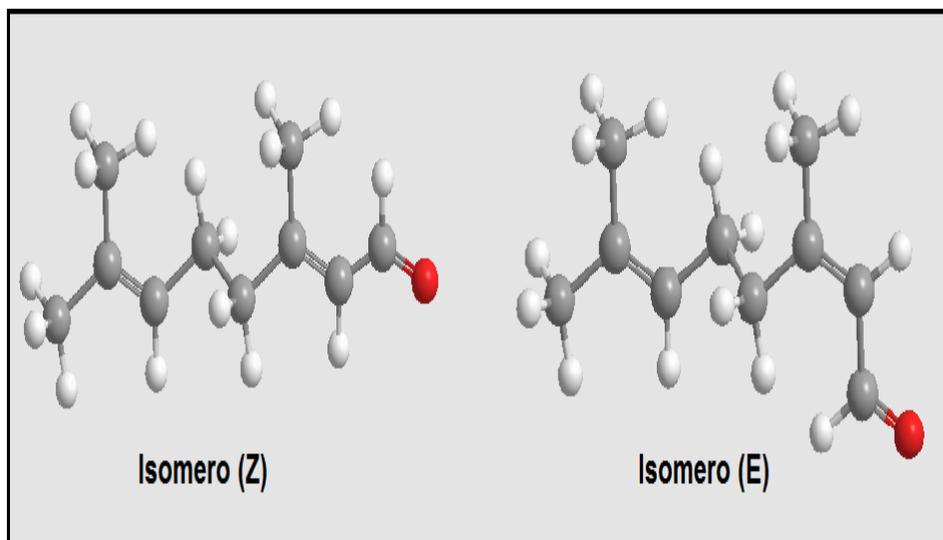


Figura 4.41. Estructura del isómero Z e isómero E del Citral.

El Citral en sus dos estructuras isómeras expone el grupo carbonilo, sin embargo este no es hidrogenado, presentando una actividad nula a este grupo funcional, los catalizadores de Rutenio (II) con ligandos de Trifenilfosfina, con estructuras homologas a los catalizadores estudiados han presentado actividad hacia enlaces C=C como reporta Bolaños [8] y Caballero y col.[9] en sus estudios de hidrogenación en diferentes sustratos olefínicos.

4.2.2 Hidrogenación catalítica del Crotonaldehido

Debido a la reacción nula con el citral, se efectuó un tercer experimento con Crotonaldehido, el cual es un α, β insaturado lineal sin ramificaciones como se observa en la figura 4.42, con enlaces C=O y C=C más expuestos que en la estructura del Citral.

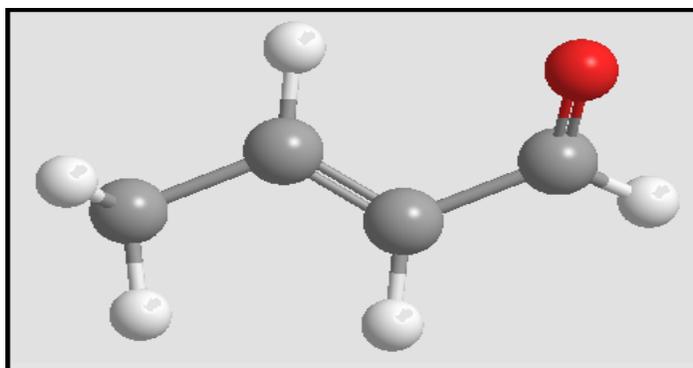


Figura 4.42 Estructura tridimensional del Crotonaldehido.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

El experimento se lleva a cabo con el catalizador Ru₃, a una mayor concentración de centros activos y utilizando Etanol como solvente de reacción para garantizar una mejor dispersión del catalizador Ru₃, donde se observa conversión positiva a diferencia de lo observado con el Citral. En la tabla 4.11 se observa un porcentaje de conversión del 50.2 % a 7 horas de reacción con una selectividad del 100% a Butanal.

Tabla 4.11 Porcentaje de conversión de la reacción de hidrogenación del Crotonaldehido con respecto al tiempo de reacción.

Tiempo (min)	%C
10	16.0
30	17.2
120	26.3
420	50.2

En la figura 4.43 se evidencia un comportamiento lineal. Con un rango lineal de 0.995 en la conversión del Crotonaldehido lo que indica que el catalizador podría llevar a cabo la conversión del 100 % del sustrato con un tiempo mayor a 7 horas.

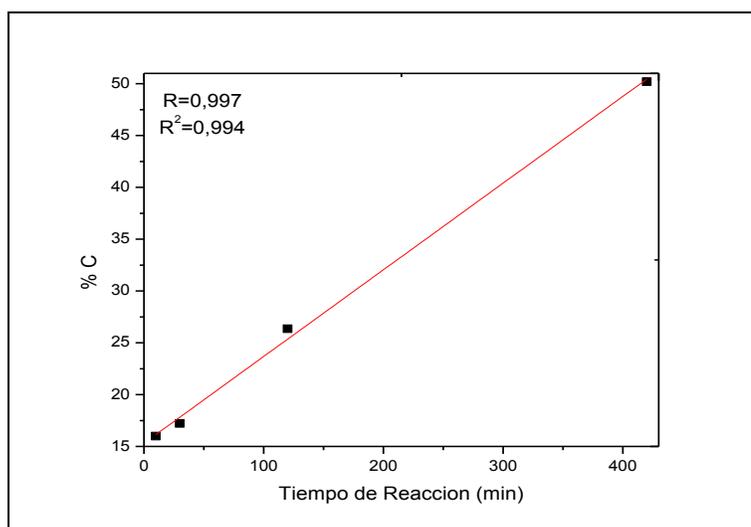


Figura 4.43 Linealización de los resultados del porcentaje de conversión Vs el tiempo de reacción.

En la tabla 4.12 se resume los resultados del test catalítico para el Citral y el Crotonaldehido, en donde se muestra para la reacción de hidrogenación del Crotonaldehido, con el catalizador Ru₃ un TON y un TOF de 88.7 y 12.7s⁻¹ respectivamente, con un 0.5 % mmol de Rutenio respecto al sustrato, con una selectividad del 100% hacia el butanal.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Tabla 4.12 Resumen de los resultados del test catalítico en el estudio de hidrogenación de Citral y Crotonaldehido

Catalizador (solvente)	Sustrato	Ru(%mmol)*	%C
Ru4 (<i>n</i> -Heptano)	Citral (0.05M)	0.14	0
Ru4 (Etanol)	Citral (0.051M)	0.32	0
Ru3 (Etanol)	Crotonaldehido (0.025M)	0.5	50.2

En la literatura se han alcanzado porcentajes de conversión en la hidrogenación de Crotonaldehido del 98% con catalizadores metálicos soportados en silicas, con un porcentaje de Rutenio del 1% en siete horas de reacción [16], sin embargo con el catalizador Ru3 con estructura **RuCl₂(PO₃Ph₃)₂-(2-PyCH)-AMPTSi/MCM-41** con tan solo un 0.16 % de Rutenio (0.5 %mmol Ru relativamente al sustrato) por contenido total de catalizador se logra un porcentaje de conversión de 50.2%, debido a que en el soporte se encuentran estructuras de complejos de Rutenio (II) con buena solubilidad, permitiendo un comportamiento homogéneo entre el solvente, el sustrato y el complejo **RuCl₂(PO₃Ph₃)₂-(2-PyCH)-AMPTSi** y una buena interacción sustrato – metal tal como se daría en un proceso homogéneo.

Ya que el complejo de Rutenio (II) se encuentra anclado covalentemente sobre la silica, el catalizador tendrá un comportamiento heterogéneo donde puede existir una dependencia de la difusión del sustrato al centro activo, en el caso de los solventes apolares, el catalizador se aglomera lo que impediría una difusión del sustrato hacia el centro activo, en solventes polares se logra una mejor dispersión y una mejor exposición del centro activo, mejorando la difusión del sustrato y como se observa en el Crotonaldehido, se logra la reacción de hidrogenación.

Una particularidad de los catalizadores estudiados es que presentan una actividad a enlaces olefínicos C=C de sustratos lineales, ya que en estructuras ramificadas como la del Citral, a pesar de mejorar las condiciones de dispersión del catalizador la reacción es nula e incluso para enlaces C=O.

Para ilustrar los análisis expuestos; en la figura 4.47 se esquematiza el catalizador con estructura general **RuCl₂L₂-(2-PyCH)-AMPTSi** el cual posee una esfera de coordinación RuCl₂N₂P₂ con una distribución octaédrica (ver la figura 4.30 de la página 64), sin embargo su simetría es de menor orden (examinando la esfera de coordinación y sin asumir la estructura orgánica que le rodea, tal esfera de coordinación posee un grupo puntual C_{2v}) atribuyéndole al complejo una mayor reactividad, fenómeno que se observa también desde el punto estructural y electrónico.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

El complejo es coordinado por la Trifenilfosfina (PPh_3) o Trifenilfosfita (P(OPh)_3) en el eje axial, los cuales forman un enlace sigma σ (Fig.4.44 en color rosa) debido a su capacidad de base de Lewis, donde esta última es de menor poder básico que la PPh_3 , sin embargo estos ligandos tienen la capacidad de recibir densidad electrónica de los orbitales t_{2g} del centro metálico a los orbitales d del Fósforo (retrodonación de carga metal-ligando) estabilizando electrónicamente el metal, ya que aparte de las Fosfinas, en la base cuadrada del complejo recibe carga electrónica por parte de bases nitrogenadas del anillo piridínico y de la base de Schiff.

Los ligandos Cloro oxidan al metal y se coordinan a él, ejerciendo una labilización por efecto trans a las bases nitrogenadas, que hace reactivo el complejo, lográndose el debilitamiento de un enlace Ru-N en la activación del complejo con H_2 para ejercer su rol como catalizador, tal como se observa en la figura 4.44.

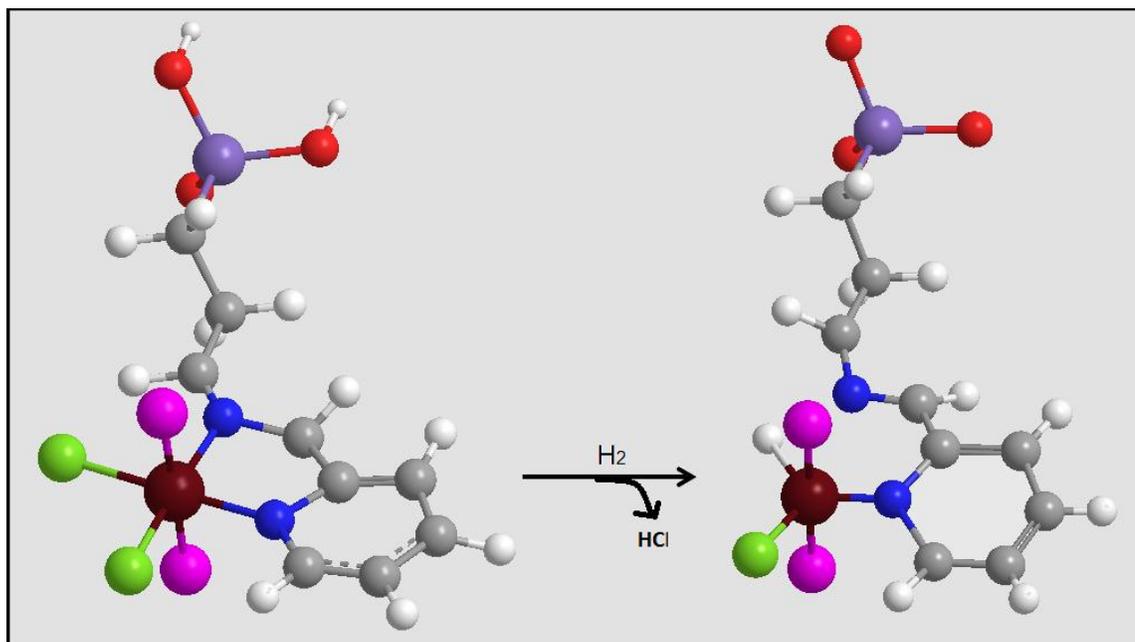


Figura 4.44. Estructura tridimensional del $\text{RuCl}_2\text{L}_2\text{-(2-PyCH)-AMPTSi}$ (Rutenio de color vino-tinto)

Se observa sobre el catalizador el sitio activo con una base triangular en donde el Nitrógeno descoordinado podría interactuar momentáneamente con el metal, sin embargo en la reacción con un enlace $\text{C}=\text{C}$ (Fig.4.45) de un sustrato olefínico lineal, este se coordinaría con un mayor solape debido a la retrodonación de carga del metal a los orbitales de antienlace de la olefina.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

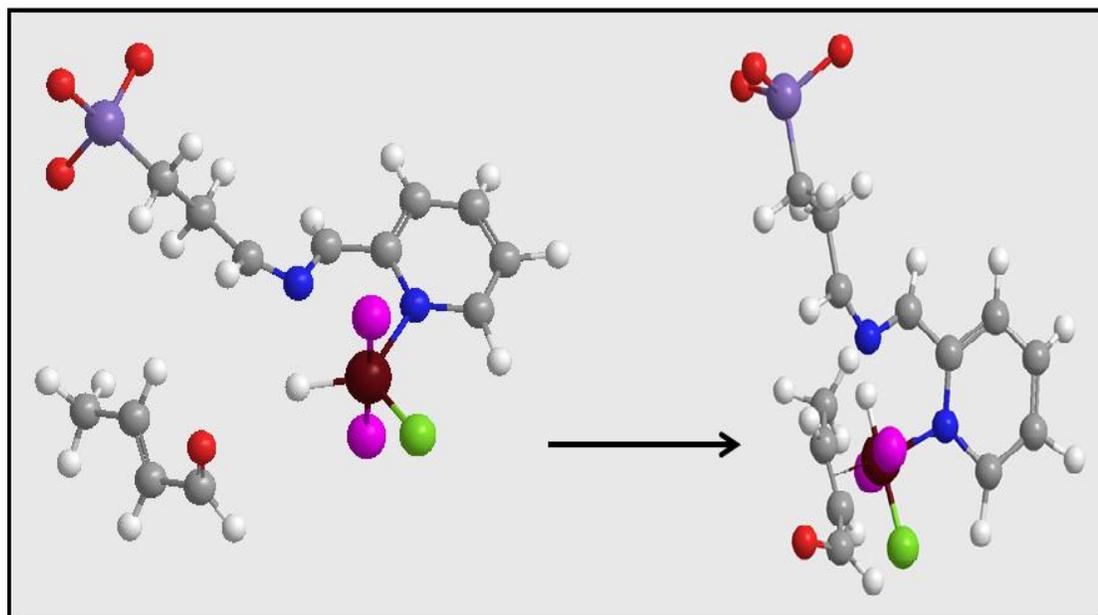


Figura 4.45. Formación del enlace π entre el enlace C=C del Crotonaldehido y el centro metálico

En esta etapa del proceso catalítico ocurre la inserción de Hidrógeno al sustrato (Fig.4.46) y una segunda adición de H_2 al centro metálico para formar una especie saturada coordinativamente, logrando una interacción entre el hidruro y el enlace organometálico para generar una eliminación reductiva.

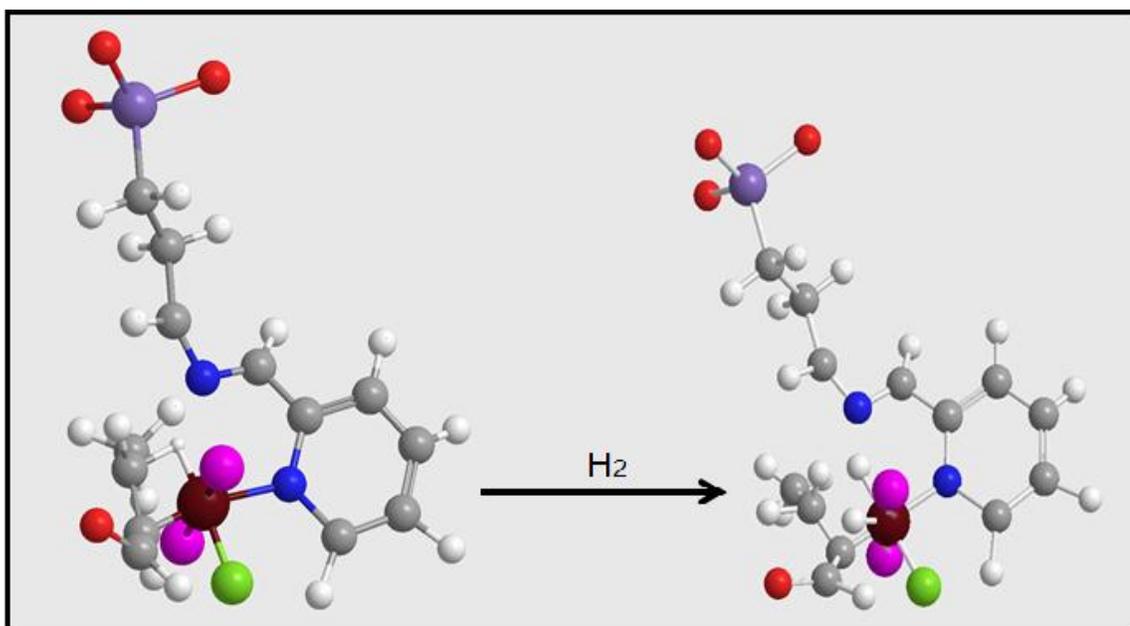


Figura 4.46. Inserción de hidrógeno y segunda reacción de H_2 con el centro metálico.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Por lo tanto el paso final es la eliminación reductiva, obteniendo el producto (Butanal) y la especie activa del catalizador (Fig.4.47).

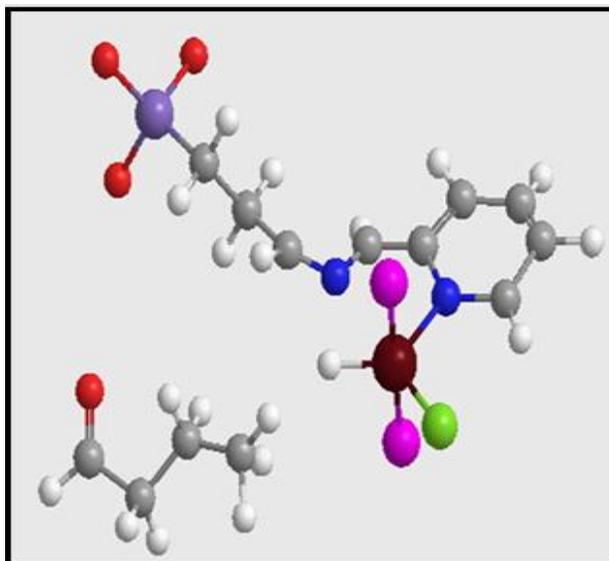


Figura 4.47. Eliminación reductiva de Butanal y formación de la especie activa del catalizador.

Con respecto al Citral se observa en la figura 4.48 dificultad de localizarse el enlace C=C sobre el metal, además de la restricción debido a los radicales metilo que impiden el acercamiento de estos para una coordinación con el centro metálico, la figura 4.48 muestra la mejor cercanía de un enlace C=C (marcados con x) a una distancia imposible para la formación del enlace π .

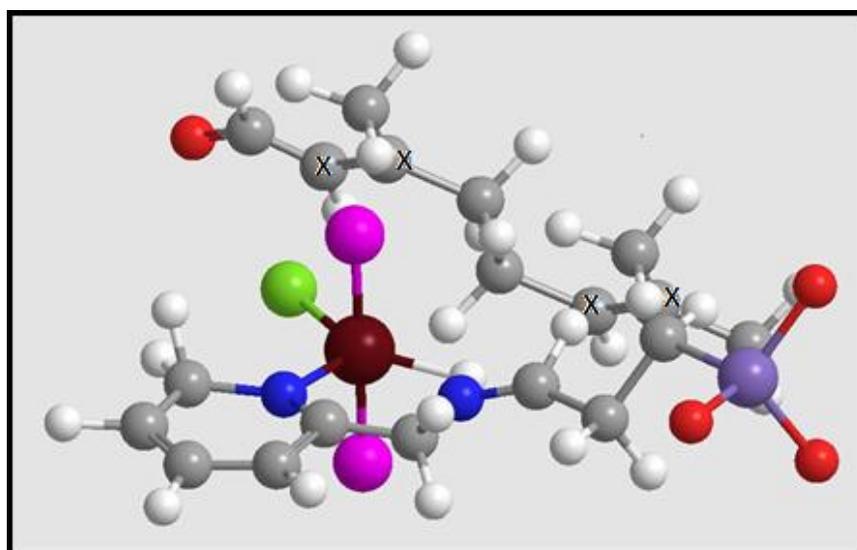


Figura 4.48. Mínima cercanía de los enlaces C=C (marcados con X) al metal sin experimentar mayor restricción espacial.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.3 Conclusiones

Se logró sintetizar catalizadores heterogenizados de Rutenio (II) del tipo **RuCl₂L₂(2-PyCHO)-AMPTSi/SiO₂** preparados *in situ* en sílicas funcionalizadas con 3-Aminopropiltriétoxosilano y activadas con 2-Piridincarbaldéhid. Por medio de las técnicas espectroscópicas ESCA se verificó el estado de oxidación del Rutenio con una configuración d⁶ de bajo espín el cual se correlaciona con las transiciones de TCML observadas y clasificadas por medio del espectro electrónico UV –Vis, además de verificar con este análisis la estructura del catalizador tanto teórica como experimentalmente, con una esfera de coordinación de geometría octaédrica **RuN₂Cl₂P₂** y con un grupo puntual **C_{2v}**.

Por medio de métodos espectroscópicos (XPS y A.A) se identificó un bajo porcentaje de Rutenio tanto en la superficie como el volumen total de los catalizadores indicando que el porcentaje de anclamiento fue bajo debido a los pocos centros -NH₂ activados con 2-Piridincarbaldéhid evidenciados por la deconvolución de los espectros FT-IR de la sílica activada y del catalizador.

Los catalizadores también se analizaron por medio de fisorción de N₂, observándose isotermas tipo IV e histéresis tipo H₁, clasificando los catalizadores como sólidos mesoporosos, con geometría de poro cilíndrico abierto por uno y dos de sus extremos, además de presentarse un aumento del área superficial proporcional al número de sitios activos en los catalizadores, por medio de análisis termo gravimétrico (ATG) se encontró una buena estabilidad térmica y apto para las condiciones catalíticas planteadas.

Los catalizadores heterogeneizados presentaron aglomeración en solventes apolares, a diferencia de la sílica de partida, sin embargo en solventes polares se observó una buena dispersión que además del área superficial del catalizador Ru₃ presentarían condiciones óptimas de difusión del sustrato hacia los centros activos, la buena dispersión del catalizador Ru₃ en etanol es atribuido a que el catalizador homogéneo presenta solubilidad en tal solvente, y debido a su anclamiento en la superficie del soporte, modificarían el comportamiento del soporte.

Respecto a la reactividad del catalizador se encontró una selectividad a un solo producto (Butanal) en la hidrogenación del Crotonaldehido, presentando por tanto una actividad a enlaces del tipo C=C de sustratos olefínicos lineales, sin embargo en las reacciones con Citral no se observó actividad alguna debido a la estructura ramificada del sustrato, lo que alejaría los enlaces C=C del centro metálico del catalizador, a pesar de la exposición del grupo C=O este no es hidrogenado lo que

Capítulo 4. Resultados y Discusión

muestra que los catalizadores del tipo **RuCl₂ L₂ (2-PyCHO)-AMPTSi/SiO₂** son activos a enlaces C=C de sustratos olefínicos lineales sin ramificaciones.

A pesar del bajo contenido de rutenio anclado, los catalizadores mostraron una actividad frente a la hidrogenación de Crotonaldehído. Este bajo contenido es debido a la generación de pocos sitios activos en las silicas funcionalizadas. El estado de oxidación para este centro metálico, determinado por ESCA, permitió clasificarlo como un d⁶, que es un centro activo frente a olefinas C=C, debido a una posibilidad de retrodonación de carga π del metal hacia los orbitales $p\pi^*$ en el enlace C=C del ligando que estabiliza momentáneamente el centro metálico, permitiendo así, bajo una atmósfera de H₂ en las condiciones de reacción, la formación de butanal; a diferencia de su actividad nula hacia el grupo funcional C=O, cuya transformación produciría el alcohol α,β insaturado, crofílico.

Referencias Bibliográficas

- [1]. **R.T. Morrison, R.N. Boyd.** *Química Orgánica.* Addison-Wesley Iberoamericana. Quinta edición. 1990. Págs. 730-734
- [2]. **L.A. Vargas Jiménez.** *Química Inorgánica General.* Universidad del Cauca. 2008. Pág. 166-167.
- [3]. **P. Atkins.** *Química Inorgánica.* Editorial Mc Graw-Hill. Cuarta Edición 2006. pág. 584-608
- [4]. **A. Piccirilli.** “*Hydrogenation selective d’esters gras en alcools insatures en presence de catalyseurs metalliques (Ru,Co) contenant de l’etain*”. These du grade de docteur de L’université de Poitiers. (1994). Págs. 5-99
- [5]. **A. Salinas.** “*Estudio Comparativo de la Hidrogenación Catalítica y Electrocatalítica de Sustractos Orgánicos con Instauraciones C=C y C=O*”, trabajo de Grado (2009) Universidad del Cauca, Popayán-Colombia. Pág. 12-52.
- [6]. **A.S. Salinas, F. Cuenú, M.P. Zuluaga, L.A. Vargas, A.E. Ramirez.** *Revista de la academia colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales.* 34, No132 (2010) Págs. 357-363.
- [7]. **D. Astruc.** *Organometallic Chemistry and Catalysis.* Springer. Berlin. 2007. Págs. 357-361.
- [8]. **A. Bolaños, F. Cuenú, R. Vargas.** *Polyhedron.* Vol. 15, No. 5 (1996), Págs 909-915.
- [9]. **V. Caballero.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 308 (2009), Págs. 41-45.
- [10]. **J. Zhang, X.Z. Sun, M. Poliakoff, M.W. George.** *Journal of Organometallic Chemistry.* Vol. 678, issue 1-2, (2003), págs 128-133.
- [11]. **A.R. Silva, K. Wilson, J.H. Clark, C. Freire.** *Microporous and Mesoporous Materials.* 91 (2006) Págs. 128-138.
- [12]. **K.F. Purcell, J. Kotz.** *Química Inorgánica.* Reverté – Barcelona (1979). Cap. 2-3
- [13]. **K. Libernova, R. Touroude, D.Y. Murzin.** *Chemical Engineering Science* 57 (2002), Págs. 2519-2529.

Referencias Bibliográficas

- [14]. **Y. Pei, H. Hu, J. Fang, H. Li.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 211 (2004), Págs. 243-249.
- [15]. **F. Djerboua, D. Benachour, R. Touroude.** *Applied catalysis A: General* 282 (2005), Pág. 123-133.
- [16]. **H. Rojas, G. Borda, J. Murcia, P. Reyes, N. Rojas.** *Dyna, Vol 76. Num. 157* (2009), Págs. 173-180.
- [17]. **P. Reyes, M.C. Aguirre, T.L.G. Fierro, G. Santori, O. Ferretti.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 184 (2002), Págs. 431-441.
- [18]. **M. Okumura, T. Akita, M. Haruta.** *Catalysis Today* 74 (2002), Págs. 265-269.
- [19]. **K. Chung Tin, N.B. Wong, R.X. Li, Y.Z. Li, J.Y. Hu, X.J. Li.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 137 (1999), Págs. 121-125.
- [20]. **K.C. Tin, N.B. Wong, R.X. Li, Y.Z. Li, X.J. Li.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 137 (1999). Págs. 113-119.
- [21]. **R.X. Li, N.B. Wong, X.J. Li, T.C.V. Mak, Q.C. Yong, K.C. Tin.** *Journal of Organometallic Chemistry* 571 (1998). Págs. 223-229.
- [22]. **N. Worz, J. Arras, P. Claus.** *Applied Catalysis A: General* 391 (2011). Págs. 319-324.
- [23]. **P.M. Arvela, L.P. Tiainen, A. Kalantar, R. Sjoholm, T.K. Rantakyla, E. Laine, T. Salmi, D.Y. Murzin.** *Applied Catalysis A: General* 237 (2002). Págs. 181-200
- [24]. **A.M. Silva, O.A. Santos, M.J. Mendes, E. Jordao, A. Fraga.** *Applied Catalysis A: General* 241 (2005). Págs. 155-165.
- [25]. **P. S. Hallman, S. Wilkinson, G. Wilkinson.** *Inorg. Synth.* 12 (1970) Pág 237.
- [26]. **D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman.** *Principios de Análisis Instrumental.* 5 Ed. Mc. Graww-Hill, (2002) Madrid. Págs. 219-236, 409-415 y 463-471.
- [27]. **J.W. Niemantsverdriet.** *Spectroscopy in Catalysis.* Editorial Wiley-VCH, 3ed. Weinhein. Págs. 147-248.

Referencias Bibliográficas

- [28]. **D. Cruz-Carriz, J.A. Chamizo, A. Garriz.** Estructura Atómica Un Enfoque Químico. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, 1ª Edición 1987, Universidad Autónoma de México, Mexico. Págs 678-699.
- [29]. **(On line)** thermogravimetric análisis, Wikipedia the free Encyclopedia. Disponible en http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis. Fecha de consulta: 23 de Marzo de 2011.
- [30]. **(On line)** Tristar 3000 – micromeritics, Particle & Sciences Pty. Limited thermogravimetric. Soporte informativo- teórico de instrumentación en porosimetría disponible en http://www.particleandsurfacesciences.com/products/micromeritics/equip_surface_area/3000/3000.html . Fecha de análisis: 23 de Marzo de 2011.
- [31]. **D.L Pravia, G.M. Lampman, G.S. Kris.** Introduction to spectroscopy. Sounder Golden Sunburst. Saundesrs College, Philadelphia (1979) Pág. 26,65.
- [32]. **I. Georgieva, N. Mintcheva, N. Trendafilova, M. Mitewa.** *Vibrational spectroscopi*, 27(2001) Pág. 153-164.
- [33]. **M Yáñez, J. Guerrero, P. Aguirre, S.A. Moya, G. Cárdenas Jirón.** Journal of Organometallic Chemistry. 694 (2009) Pág. 3781-3792.
- [34]. **T. Chavez-Gil, D.L.A de Faria, E.T Henrique.** *Vibrational Spectroscopi*, 16 (1998) Pág. 89-92.
- [35]. **G.Socrates.** Infrared and Raman characteristic group frequencies. Wiley, London (2008).
- [36]. **PERKIN-ELMER.** *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Physical Electrics. Págs. 38-116.
- [37]. **B.S. Peng Sun.** “XPS Study of Neutral Mixed Valence Ru Dimer: [(acac)₂Ru]₂(Bpz₄) and AFM Study of Water Meniscus Between an AFM tip and NaCl Substrate”, Thesis for the Degree of Master of Science, University of Notre Dame, 2004. Págs. 1-27.
- [38]. **O.Mann, W. Freyland, O. Raz, Y. Ein-Eli.** *Chemical Phisics: letters* 450 (2002), Págs. 178-181..
- [39]. **A. Bolaños, F. Cuenú, R. Vargas.** *Bol. Soc. Chil. Quím. v.47 Num.4*(2002). Págs 1-11.
- [40]. **T. Sthephenson , G.J. Wilkinson.** *Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966).945.

Referencias Bibliográficas

- [41]. **Zwickel, M.** *Inorg. Chem.* 1971, 10 (11), 2395.
- [42]. **P. Day, N. Sanders.** *Chem. Soc., A.* 1967, 1536.
- [43]. **F. Peña.** “*Epoxidación Catalítica de Olefinas utilizando Alumina como catalizador y H₂O₂ como Agente Oxidante*”. Trabajo de grado. Universidad del Cauca (2009) Popayán – Colombia.
- [44]. **C. Miranda.** “*Circonia Sulfatada en la Esterificación de Glicerol con Ácido Laurico*”. Trabajo de grado. Universidad del Cauca (2011) Popayán-Colombia.
- [45]. **S. Braunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller.** *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940), Pág. 1713.
- [46]. **L.H. Cohan.** *J. Amer. Chem. Soc.* 60 (1938) 433
- [47]. **T. Kimova, J.M. Martinez, J. Ramirez,** *Revista Mexicana de ingeniería química.* 1 (2002). Págs. 105-110.