

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



Estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de rodio estabilizadas con polímeros orgánicos, en la reacción de carbonilación de 1-hexeno.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Ibelise Noefmi Peña
Carrasco, para optar al título de
Licenciada en Química.

Caracas, mayo, 2010.

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: Estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de rodio estabilizadas con polímeros orgánicos, en la reacción de carbonilación de 1-hexeno. Presentado por la bachiller Ibelise Noefmi Peña Carrasco, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el Título de Licenciado en Química.

Alvaro Pardey

(Director)

Oglioly Domínguez

(Jurado)

Julio Osuna

(Jurado)

Yo Profesor, Álvaro J. Pardey, Investigador del Laboratorio de Catálisis Homogénea “Orlando Leal” de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de rodio soportadas con polímeros orgánicos en la reacción de carbonilación de 1-hexeno”.

Que presenta la Br. Ibelise Noefmi Peña Carrasco, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Catálisis Homogénea “Orlando Leal” de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2008 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 04 de mayo de 2010.

Álvaro Pardey
(Tutor)

Dedicatoria.....

A mi mejor amigo Dios, a mi hermana Bárbara, a mis hermanos, a mi padre y principalmente a mis madres: Lucrecia, Oshun y Lindora D'Ornelas que sé que se fue pero aun desde donde hay solo felicidad me ha acompañado y me acompañara siempre sentimental y profesionalmente.

AGRADECIMIENTOS

- En primer lugar a Dios, por mantenerme con la llama de la vida en todo momento.
- A mi madre, por su fe incondicional, su amistad infinita, su confianza, su grandeza, su paciencia, su amor incomparable, porque eres lo más grande que tengo.
- A cada uno de mis hermanos Bárbara, Alberto, Freddy y William por que es divino no estar solito en la vida.
- A mi padre por enseñarme a tener todo por mi misma, no conformarme con poco, no llorar ante lo pequeño.
- A ti, Enrique Campos, por enseñarme a crecer tanto en la Universidad de la Vida, por ponerle color a mi vida, por tu paciencia con mi carácter y por tu gran amistad.
- A la Universidad Central de Venezuela, por ser más que mi segunda casa, por tanto crecimiento personal, profesional, que no cabe en dos líneas.
- Al FONACIT –Venezuela (G-2005000450), al CDCH-UCV (PG-03-00-6928-2007) por el financiamiento de este proyecto
- A mis tutores; los profesores Álvaro Pardey y Lindora D' Ornelas, por dejarme formar parte de este grupo de Catálisis Homogénea y por toda su inmensa ayuda y consejos brindados. A la profesora Olgliolys Domínguez por ayudarme incondicionalmente en todo momento y al profesor Julio Osuna por ser uno de los profesores que marco con exigencia el avance disciplinado en mi carrera y ambos gracias por aceptar ser jurados de este trabajo.
- A mi tutora experimental, algo despistada (Lis Ramírez), a mis compañeros y papas de laboratorio David y Doménico, a Adriana, Itzel por compartir hasta las pavas.
- A todos mis profesores exigentes de mi escuela, bachillerato y universidad que me exigieron al máximo y creyeron que si podía llegar más allá de las fronteras.
- A todos mis amigos verdaderos que me acompañan siempre. A mis mentores de Procter&Gamble, a la Academia de Danza Árabe Cepro y a todos mis jefes y compañeros de trabajos durante toda la carrera.

RESUMEN

En el presente trabajo se efectuó la síntesis de nanopartículas de rodio estabilizadas en polivinilalcohol y polivinilacetato, se realizó un estudio sobre la actividad catalítica que presentan estas nanopartículas en la reacción de hidroesterificación e hidroformilación-acetalización del 1-hexeno. Las nanopartículas de rodio fueron obtenidas por reacciones de reducción y desplazamiento de ligandos, entre el precursor metálico de rodio $[Rh(COD)(acac)]$ bajo atmósfera reductora de hidrógeno y los polímeros orgánicos polivinilalcohol (PVal) y polivinilacetato (PVac). Se prepararon sistemas con diferentes %p/p de Rh en el estabilizante (PVal) y (PVac). Los sólidos Rh/PVal y Rh/PVac, fueron caracterizados por: Microscopía de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y Espectroscopía de absorción atómica en llama (FAAS). Las micrografías SEM permitieron conocer la morfología de cada polímero y los cambios en cada sistema fresco y usado. El sistema obtenido de Rh (9,7%)/PVal, presentó un tamaño de nanopartículas entre 3,0 nm y 6,7 nm.

La reacción de hidroesterificación e hidroformilación-acetalización del 1-hexeno condujo a la formación de aldehídos (los cuales se pudieron cuantificar de acuerdo a su selectividad en 2-metilhexanal y heptanal), heptanoato de metilo, y 1,1-dimetoxiheptano como productos principales. Los productos fueron demostrados cualitativamente por comparación directa mediante la espectrometría de masas y cuantitativamente mediante la relación de áreas y curva de calibración obtenidos a partir de un cromatógrafo de gases. Las condiciones óptimas de reacción encontradas fueron: Rh/PVal (T= 60 °C, P= 35 atm y 50 mg de catalizador) y Rh/Pvac (T= 90 °C, P= 35 atm y 50 mg de catalizador).

Se estudió el efecto que ejerce la temperatura sobre la reacción en un intervalo de 60 a 150 °C para los dos sistemas Rh(9,7%)/PVal y Rh(6,0%)/PVac . Se observó una variabilidad en la tendencia, encontrando el mayor porcentaje de conversión a productos de la olefina a la temperatura de 60 °C para Rh/PVal y para el sistema

Rh/PVac el mayor porcentaje de conversión fue a la temperatura de 90°C. Se verificó la competencia entre las reacciones de hidroesterificación e hidroformilación-acetalización con el aumento de la temperatura.

Posteriormente se estudió el efecto que ejerce la variación de la presión sobre la reacción solo para el sistema Rh/PVal, utilizando un intervalo de 10 a 35 atm. Se encontró una tendencia lineal positiva entre la actividad catalítica y la presión; es decir, la reacción se vio favorecida con el aumento de presión, obteniendo el mayor porcentaje de conversión a una presión de 35 atm.

Se fijo la condición de 50 mg de catalizador para todas las medidas catalíticas.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
2.1. Introducción a las nanopartículas	4
2.2. Estabilización de las nanopartículas	9
2.2.1. Estabilización electrostática	10
2.2.2. Estabilización estérica	11
2.3. Síntesis de nanopartículas	13
2.3.1. Reducción de sales metálicas	14
2.3.2. Descomposición térmica	16
2.3.3. Reducción y desplazamiento de ligandos	17
2.4. Propiedades estructurales de los coloides y de las nanopartículas metálicas	18
2.4.1. Tamaño y distribución de tamaño de partícula	19
2.4.2. Composición	20
2.4.3. Estructuras	21
2.4.3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	21
2.4.3.2. Espectroscopia infrarroja	22
2.5. Catálisis por coloides y nanopartículas metálicas	23
2.5.1. Conceptos básicos	23
2.6. Antecedentes	29
2.6.1. Hidroformilación	29
2.6.2. Reacción de Reppe	35
CAPÍTULO II. OBJETIVOS	42
3.1. Objetivos Generales	42
3.2. Objetivos Específicos	42

CAPÍTULO IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
4.1. Generalidades	43
4.2. Solventes y reactivos	43
4.3. Obtención de nanopartículas del metal de transición Rh estabilizadas por el polímero polivinilalcohol (PVal) y polivinilacetato (PVac)	44
4.3.1. Síntesis del di- μ -cloro-bis-(1,5-ciclooctadieno)rodio(I), $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	44
4.3.2. Síntesis del precursor catalítico Rh(COD)(acac) (donde acac=acetilacetona)	45
4.3.3. Síntesis de nanopartículas de rodio estabilizadas en los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato	45
4.4. Reacción de hidroesterificación	46
4.5. Técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales nanoestructurados	49
4.5.1 Análisis químicos	49
4.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	50
4.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	50
4.5.4. Espectroscopia Infrarroja (IR)	51
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES	52
5.1. Obtención de nanopartículas del metal de transición Rh estabilizadas por el polímero polivinilalcohol (PVal) y polivinilacetato (PVac)	52
5.1.1. Síntesis del di- μ -cloro-bis-(1,5-ciclooctadieno)rodio(I), $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	52
5.1.2. Síntesis del precursor catalítico Rh(COD)(acac) (donde acac=acetilacetona)	53
5.1.3. Síntesis de nanopartículas de rodio estabilizadas en los polímeros Polivinilalcohol y Polivinilacetato	53
5.1.4. Caracterización de las nanopartículas de rodio estabilizadas en los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato	54

5.1.4.1.Sistema 1: Rh(6.0 % p/p) /PVac	55
5.1.4.1.(a) Resultados de Análisis Elemental del sistema Rh (6.0%)/PVac.	55
5.1.4.1.(b) Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del sistema Rh (6.0%)/PVac.	55
5.1.4.1.(c) Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) del sistema Rh (6.0%)/PVac.	58
5.1.4.2. Sistema 2. Rh(9.7 %) / PVal	58
5.1.4.2. (a) Resultados de Análisis Elemental del sistema Rh (9.7%)/PVal.	58
5.1.4.2.(b) Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del sistema Rh (9.7%)/PVal.	59
5.1.4.2.(c) Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) del sistema Rh (9.7%)/PVal.	62
5.1.4.2.(d) Resultados de Espectroscopía Fotoelectrónica de R-X (XPS) del sistema Rh (9.7%)/PVal.	63
5.2. Pruebas catalíticas en la reacción de carbonilación de la olefina 1-hexeno utilizando como catalizadores las nanopartículas de rodio estabilizadas en el polímero polivinialcohol y polivinilacetato	64
5.2.1. Introducción a los resultados del estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de rodio soportadas en Pval y Pvac.	64
5.2.2. Análisis cualitativo de los productos de reacción	64
5.2.3. Análisis cuantitativo de los productos de reacción	74
5.2.3.1. Reacción de carbonilación del 1-hexeno utilizando como catalizador nanopartículas de Rh (9.7%p/p)/PVal.	74
5.2.3.2. Estudio de la variación de la temperatura	74
5.2.3.3. Estudio de la variación de la presión de CO/H₂.	78
5.2.3.4 Reacción de carbonilación del 1-hexeno utilizando como catalizador Rh (6.0%p/p)/PVac a diferentes temperaturas	83
5.2.3.5. Estudio comparativo de la actividad catalítica de los sistemas [Rh(9,7%p/p)/PVal] y [Rh(6,0%p/p)/PVac]	87

CONCLUSIONES	89
RECOMENDACIONES	92
VI. ANEXOS	93
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

- Figura 2.1.** Superficie estadística de las nanopartículas: consecuencia de la subdivisión progresiva de un “cubo” 7
- Figura 2.2.** Diagrama de las bandas de valencia y de conducción para el estado sólido, nanopartículas y átomos para un semiconductor (izquierda) y metal (derecha) 8
- Figura 2.3.** Estabilización electrostática de partículas coloidales metálicas. La fuerza de atracción de van der Waals se neutraliza con las fuerzas electrostáticas repulsivas a una distancia interpartícula moderada. (Modificado a partir de Schmid, G., “Clusters and Colloids, From Theory to Applications”; Weinheim: New York, 1994, p. 466). 11
- Figura 2.4.** Estabilización estérica de nanopartículas por polímeros adsorbidos en la superficie. a) en el espacio interparticular, las moléculas adsorbidas tienen un movimiento limitado lo que ocasiona una disminución de la entropía; b) repulsión osmótica por el solvente, diluyendo las moléculas poliméricas y separando las partículas. (Modificado a partir de Schmid, G., “Clusters and Colloids, From Theory to Applications”; Weinheim: New York, 1994, p. 468). 12
- Tabla 2.1.** Comparación entre los sistemas catalíticos homogéneos, heterogéneos e inmovilizados. 26
- Figura 2.5.** Definiciones de catalizador homogéneo y heterogéneo según Schwartz....27
- Tabla 2.2.** Hidroformilación de 1-hexeno con coloides y complejos de rodio como precursores catalíticos. Condiciones de reacción, T= 120 °C, P= 50 bar (H₂/ CO)[1-hexeno]=0,8mol.L⁻¹, 10⁻⁵ mol Rh, radio de metal= 1:2, TR= 3 h. 30
- Tabla 2.3.** Conversión y selectividad versus presión. Condiciones de reacción: T=120°C, H₂/CO 1:1; [1-hexeno]=0.8 mol.L⁻¹ (10 mL en 90 mL de tolueno); 10⁻⁵ mol de Rh; radio de metal para N átomos de polímero=1:2; tiempo de reacción: 3 h. 31

Tabla 2.4. Conversión y selectividad versus temperatura de reacción. Condiciones de reacción: p=50 bar (H ₂ /CO 1:1); [1-hexeno]=0.8 mol.L ⁻¹ (10 mL en 90 mL de tolueno); 10 ⁻⁵ mol de Rh; radio de metal para N átomos=1:2; tiempo de reacción: 3 h.	32
Tabla 2.5. Conversión y selectividad versus presión a 80 °C. Condiciones de reacción: T=80 °C (H ₂ /CO 1:1); [1-hexeno]=0.8 mol.L ⁻¹ (10 mL en 90 mL de tolueno); 10 ⁻⁵ mol de Rh; radio de metal para N átomos=1:2; tiempo de reacción: 3 h.	33
Tabla 2.6.- Hidroesterificación de 1-hexeno catalizada por [Rh(cod)(amina) ₂](PF ₆)/P(4-VP)	38
Figura 4.1. Reactor Parr	47
Tabla 5.1. Síntesis de nanopartículas de rodio estabilizadas sobre polivinilalcohol(Pval) y polivinilacetato(Pvac) . Cantidad del precursor y estabilizante pesados inicialmente, %p/p de Rh analizado y %p/p de Rh estabilizado	54
Figura 5.1. Micrografía SEM Polivinilacetato.	56
Figura 5.2. Micrografía SEM [Rh(6.0%)/PVac]	.56
Figura 5.3. a) Micrografía SEM [Rh(6,0%)/ PVac] (sin aumento); b) Micrografía SEM [Rh(6,0%)/ PVac] (con aumento). Condiciones de reacción 110°C, 35 atm	57
Figura 5.4. Micrografía SEM Polivinilalcohol.	59
Figura 5.5. Micrografía SEM Polivinilalcohol con aumento..	59
Figura 5.6. a) Micrografía SEM [Rh(9,7%)/ PVal] (sin aumento); 5.6 b) Micrografía de [Rh(9,7%)/ PVal] (con aumento).	60
Figura 5.7. a) Micrografía SEM [Rh(9,7%)/PVal] (sin aumento); 5.7 b) Micrografía de [Rh(9,7%)/PVal] (con aumento). Condiciones de reacción 130°C, 35atm	61
Figura 5.8. Micrografía MET [Rh(9,7%)/PVal]	62
Figura 5.9. Micrografía MET Rh(9,7%)/PVal con planos cristalinos	63

Figura 5.10. Espectro de masas para el heptanoato de metilo obtenido como producto de la reacción de hidroesterificación del 1-hexeno.....	65
Figura 5.11. Espectro de masas para el heptanoato de metilo reportado en la bibliografía.	65
Figura 5.12. Espectro de masas para el heptanal obtenido como producto de la reacción de hidroformilación del 1-hexeno	67
Figura 5.13. Espectro de masas para el heptanal reportado en la bibliografía.....	67
Figura 5.14. Espectro de masas para el 1,1-dimetoxiheptano obtenido como producto de la reacción de acetilación del heptanal.....	69
Figura 5.15. Espectro de masas para el 1,1-dimetoxiheptano reportado en la bibliografía.....	70
Tabla 5.2. Variación de la temperatura para la carbonilación del 1-hexeno catalizada por el sistema Rh(9.7%p/p)/PVal) ^a	75
Figura 5.16. Relación entre el porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno con respecto a la variación de la temperatura del sistema Rh(9.7%p/p)/Pval.....	76
Figura 5.17. Relación entre la frecuencia de conversión de cada producto con respecto a la variación de la temperatura del sistema Rh(9.7%p/p)/PVal.	77
Tabla 5.3. Variación de la presión de CO/H ₂ para la carbonilación del 1-hexeno catalizada por el sistema Rh(9,7%p/p)/PVal ^a	79
Figura 5.18. Relación entre el porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno con respecto a la variación de presión del sistema Rh(9.7%p/p)/Pval	80

Figura 5.19. . Relación entre la frecuencia de conversión de cada producto con respecto a la variación de la presión del sistema Rh(9.7%p/p)/PVal.	81
Tabla 5.4. Variación de la temperatura para la carbonilación del 1-hexeno catalizada por el sistema Rh(6.0%p/p)/PVac) ^a	84
Figura 5.20. Relación entre el porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno con respecto a la variación de temperatura del sistema Rh(6,0%p/p)/PVac.....	85
Figura 5.21. Relación entre la frecuencia de conversión de cada producto con respecto a la variación de la presión del sistema Rh(6.0%p/p)/PVac.....	86
Tabla 5.5. Tabla comparativa de la actividad catalítica de los sistemas Rh(6,0%)/PVac y Rh(9,7%)/PVal a las condiciones optimas halladas para cada uno	88
Figura 6.1. Espectro infrarrojo del complejo [Rh(COD)Cl] ₂ .	93
Figura 6.2. Espectro infrarrojo del complejo [Rh(COD)(ACAC)].	93
Figura 6.3. Espectro infrarrojo del complejo [Rh(COD)(ACAC)], reportado en la bibliografía.	94
Figura 6.4. Curva de calibración para el 1-hexeno	94

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Las naftas son parcialmente obtenidas en la parte superior de la torre de destilación atmosférica. Diferentes tipos de empresas y refinerías producen generalmente dos tipos de naftas: liviana y pesada, en las cuales ambas se diferencian en las fracciones de destilación, las cuales después son utilizadas para la producción de diferentes tipos de gasolinas. Las naftas también son utilizadas en los espacios agrícolas como solventes, también tiene uso en la industria de pinturas y en la producción de solventes específicos.

Las naftas son mezclas de hidrocarburos saturados e insaturados de cadenas que van de cinco a ocho átomos de carbono y son consideradas como la fracción más ligera del petróleo, éstas son utilizadas principalmente para la formulación de gasolinas. La gasolina debe cumplir una serie de especificaciones, unas de tipo ambiental y otras para que el motor funcione bien, ambas son reguladas por ley en la mayoría de los países. Una de las regulaciones es que la cantidad de olefinas presentes en la gasolina debe ser de 6 % en volumen, ya que debido a su alta reactividad pueden formar polímeros que bloquean los inyectores o los carburadores de los motores.

Las naftas contienen alrededor de un 33% de olefinas; para disminuir esa cantidad y formular la gasolina, las refinerías hidrogenan estas olefinas sobre catalizadores heterogéneos y luego aumentan el octanaje por la adición de compuestos oxigenados, tales como MTBE (metil-terbutil-éter) o TAME (ter-amil-metil-éter). Esta solución no es óptima, ya que involucra altos costos por el uso masivo de hidrógeno y de compuestos oxigenados.

En tal sentido la reacción de hidroesterificación e hidroformilación, podrían en principio ser aplicadas para reducir el contenido de olefinas de las naftas del petróleo e incorporar los compuestos oxigenados que funcionarían como antidetonantes tolerables desde el punto de vista medio ambiental, todo en un solo paso. Para ello se requieren catalizadores con alta actividad, buena tolerancia a posibles venenos y facilidad de reciclaje. Por tratarse de mezclas complejas de olefinas, no es relevante la selectividad del proceso. Sin embargo, a causa del elevado tonelaje de material que debe ser tratado y la complejidad de su composición, los sistemas catalíticos deben ser muy estables en las condiciones de reacción, de coste moderado-bajo y deben operar preferentemente en sistemas bifásicos, para permitir una fácil separación del medio de reacción y su reciclaje en procesos en continuo. El diseño de catalizadores más eficientes, selectivos y específicos conllevaría un ahorro significativo en los costes de producción para la industria. Es aquí donde interviene la nanociencia mediante el desarrollo de los llamados "nanocatalizadores". Comprender los principios que rigen el comportamiento de estas sustancias resulta clave para poder desarrollar nuevos catalizadores más eficaces.

En años recientes se ha generado gran interés en el estudio de las nanopartículas coloidales. La novedad radica en sus propiedades únicas, las cuales, como resultado de su pequeño tamaño, difieren enormemente de las propiedades del material másico. Por ejemplo, los coloides cuentan con arreglos moleculares que tienen el máximo número de posibilidades con relación a insaturaciones coordinativas, lo que implica capacidad de utilizar estas vacantes como sitios activos o para doparlos selectivamente, dando lugar a la generación de nuevos materiales con propiedades sin precedentes.

En este orden de ideas, este trabajo de investigación se ha propuesto hacer un proceso indagatorio y exploratorio sobre la carbonilación de la olefina 1-hexeno,

utilizando como catalizadores nanopartículas de rodio estabilizadas en los siguientes compuestos orgánicos: polivinilalcohol y polivinilacetato, estudiando los efectos que ejerce la variabilidad de distintos parámetros en la reacción, como lo son: la temperatura y la presión en el sistema Rh/polivinilalcohol, luego aplicar las condiciones óptimas obtenidas para este sistema, al sistema Rh/polivinilacetato.

CAPÍTULO II. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Introducción a las nanopartículas.

La tecnología de las nanopartículas, usualmente es definida con un tamaño entre 1 a 100nm [1], la cual presenta propiedades especiales y muy novedosas. Este intervalo de tamaño de partículas, corresponde al máximo grado de dispersión, en el cual el sistema preserva una de sus propiedades básicas, la heterogeneidad. El prefijo “Nano” deriva de la palabra griega “nanos”, lo que significa extremadamente pequeño. En comparación con el tamaño de un cabello humano, que tiene aproximadamente 50.000 nm de diámetro, las nanopartículas son 500 veces más pequeñas, pero son aproximadamente 100 veces más grandes que el tamaño de un átomo individual.

La nanotecnología no es una invención nueva, por ejemplo, nanopartículas de Au y Ag fueron usadas en Persia 10 siglos después de Cristo para fabricar esmaltes de cerámicas para producir efecto lustroso; los egipcios ingerían nanopartículas de Au para purificación mental y corporal [2]; se ha usado los policarbonatos manufacturados como nanopartículas para la protección UV, contra rayos solares en productos comerciales; nanoalambres orgánicos auto-ensamblados los cuales tienen múltiples aplicaciones que incluyen sensores de vapor, fototransistores, celdas solares, láser a nanoescala, elementos de memoria, miniaturización de dispositivos [3].

Recientemente se esta estudiando aparte de las ventajas, el impacto toxicológico de las nanopartículas. Brayner [2] en su trabajo nos explica que si las nanopartículas son ingeridas estas pueden penetrar por dos vías: los pulmones y los intestinos, a través de la piel también pueden penetrar específicamente en la dermis pero esto es

poco evidenciado. Después de la internalización de las nanopartículas en el cuerpo estas son fuertemente dependientes del tamaño de las partículas, las características de su superficie y funcionalización.

Ha sido de gran interés el estudio de nanopartículas coloidales en años recientes. Por ejemplo, los coloides cuentan con arreglos moleculares que tienen el máximo número de posibilidades con relación a insaturaciones coordinativas, lo que implica capacidad de utilizar estas vacantes como sitios activos o para doparlos selectivamente, dando lugar a la generación de nuevos materiales con propiedades sin precedentes.

Muchas personas han estudiado los coloides, el primero fue Selmi en 1843, preparó soluciones coloidales de azufre, azul de Prusia y caseína, realizando numerosos experimentos, llegó a la conclusión de que estas no eran soluciones verdaderas, sino suspensiones en agua de pequeñas partículas.

En 1861 Thomas Graham, es considerado como el fundador de la química coloidal experimental clásica, investigó la difusión de diferentes sustancias encontrando que algunas tenían alta velocidad de difusión, pero otras lo hacían muy lentamente. De acuerdo a la velocidad de difusión, clasificó a las sustancias en dos grupos: cristaloides y coloides, los primeros podían ser fácilmente cristalizados, mientras que los coloides no. La diferencia entre ambos era mayor si la sustancia era disuelta en agua y separada del solvente puro por una membrana semipermeable, los cristaloides pasarían a través de la membrana, mientras que los coloides no.

El trabajo de Graham fue muy importante hasta que se encontró que su diferenciación entre coloides y cristaloides no era del todo correcta, ya que muchos coloides podían ser cristalizados.

Faraday también hizo importantes descubrimientos acerca de los coloides, preparó soluciones estables de oro coloidal y estudió algunas de sus propiedades ópticas. Observó que un bien definido haz de luz al pasar a través del sol de oro, al ser observado lateralmente aparecía como una trayectoria blanca, esto era causado por las partículas de oro, que dispersaban la luz. Luego se demostró que este hecho era una característica de los sistemas coloidales.

Schuzle, trabajó en la estabilidad de los coloides, demostrando que estos podían ser precipitados muy fácilmente.

A principios del siglo XX hubo importantes progresos en el estudio de los coloides. Freindlich investigó los fenómenos de adsorción y estableció la “Ley de adsorción”, en 1903. Siedentopf y Zsigmondy en 1903 inventaron el ultramicroscopio. Importantes descubrimientos sobre el tamaño y movimiento de las partículas coloidales fueron realizados por Smoluchowsky y Svedberg en 1906, Perrin y Einstein en 1908 [4].

Cuando las partículas que forma parte de los sistemas coloidales son de escala nanométrica y se encuentran estabilizadas para su perduración en el tiempo, se refieren a las nanopartículas. Los métodos, conceptos y consideraciones de la química coloidal pueden ser ampliamente usados en la nanoquímica [5].

El actual creciente interés en esta tecnología radica en la posibilidad de poder controlar la estructura y el tamaño de estos sistemas a fin de lograr propiedades novedosas, para su aplicación en áreas como la electrónica, la óptica, la magnética, la fotoquímica y la catálisis. La multidimensionalidad de estos sistemas deriva de su comportamiento cuántico, presentando propiedades totalmente diferentes a las esperadas, distintas propiedades del material másico como a la de los constituyentes

moleculares individuales. Este comportamiento se puede explicar de acuerdo a dos causas principalmente:

1. La primera causa es debido a la alta dispersión de los sistemas nanoestructurados. Cuando el tamaño de las partículas es reducido, el número de átomos en la superficie es incrementado, comparado con el número de átomos total en el material másico. Por lo tanto, cualquier propiedad, la cual éste usualmente determinada por la estructura molecular de la red cristalina del material másico, ahora estará determinada por la deficiencia en la estructura de la superficie. Oswald [6] en su trabajo, introduce una descripción de las nanopartículas de forma adecuada. Propone imaginar un cubo de metal (Figura 2.1) de 1cm de arista con un volumen 1cm^3 , el cual tiene un área superficial de 6cm^2 . Si se asume algunas características como la densidad (8g/cm^3), peso molecular (50g/mol) y un diámetro atómico de $0,245\text{ nm}$, entonces el cubo contiene aproximadamente 10-5% átomos en la superficie. Si el cubo es dividido a $0,1\text{ cm}$ el tamaño de la arista, entonces se tiene 10-4% átomos de superficie. Si se divide a $2,5\text{ nm}$ las aristas del cubo, se tiene un 60% de átomos en la superficie y, con una división de 1 nm , implica que todos los átomos son superficiales. En este caso, los átomos son coordinativamente insaturados, es decir, que los lugares vacantes podrían ser utilizados como sitios activos o podrían ser dopados selectivamente, dando lugar a la generación de nuevos materiales.

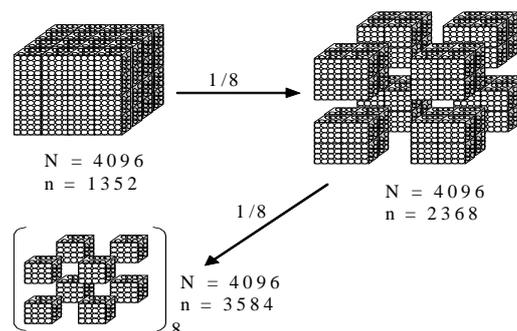


Figura 2.1. Superficie estadística de las nanopartículas: consecuencia de la subdivisión progresiva de un “cubo”.

2. El segundo efecto ocurre notablemente solo en metales y semiconductores. Se denomina efecto cuántico y es debido a que el tamaño de la partícula es comparable a la *longitud de onda de De Broglie*, el cual permite el transporte de carga (electrones y huecos). Existe un confinamiento espacial con respecto al transporte de la carga para estos sistemas, la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción se compone de niveles electrónicos discretamente cuantizados. Estos niveles electrónicos son similares a los observados en átomos y moléculas. El diagrama de la Figura 2.2 representa la relación entre las bandas de valencia y de conducción para el estado sólido y para el nanocrystal, para el caso de un semiconductor o de un metal. Las nanopartículas representan un estado de transición en sus propiedades entre el estado sólido y el átomo individual (o el estado molecular) [7].

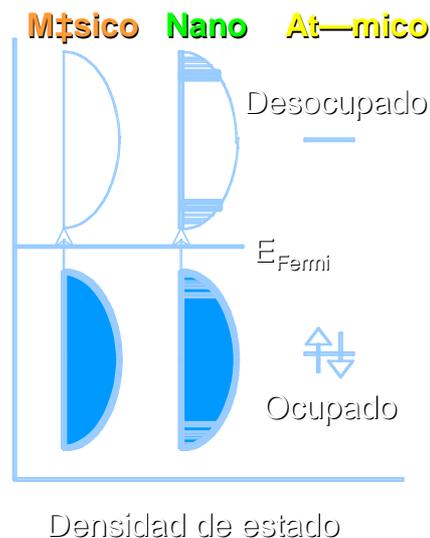


Figura 2.2. Diagrama de las bandas de valencia y de conducción para el estado sólido, nanopartículas y átomos para un semiconductor (izquierda) y metal (derecha)

El espacio entre los niveles electrónicos y entre las bandas, incrementa con el decrecimiento en el tamaño de las partículas. La energía requerida para la formación

del par electrón-hueco, excitación del electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, es ahora mucho mayor. El incremento en la separación de las bandas puede ser observado experimentalmente. Si se tiene una separación grande entre bandas se requiere de mayor energía para excitar al electrón, siendo necesaria la absorción de luz de mayor frecuencia y baja longitud de onda. Para distintos tamaños de partículas en una misma especie, se observan diferencias en los colores emitidos.

En general, las propiedades (eléctricas, ópticas, químicas, mecánicas, magnéticas, etc.) de las nanopartículas pueden ser selectivamente controladas por el tamaño, morfología y composición de las partículas.

Existen diversos métodos que permiten mantener las partículas coloidales estables en el tiempo. Entre ellos los más utilizados son: *estabilización electrostática* y *estabilización estérica* [8].

2.2. Estabilización de las nanopartículas.

Las partículas coloidales tienden a aglomerarse hasta alcanzar un mínimo de energía llevándose a cabo la precipitación del material macizo, pues representan sistemas metaestables, por tal motivo, las partículas coloidales requieren de una estabilización para perdurar en el tiempo.

Normalmente, las nanopartículas metálicas son preparadas en presencia de moléculas surfactantes o en soluciones de polímeros u otros reactivos coordinadores que se unen a la superficie de las partículas y previenen la aglomeración.

La efectividad de un agente protector o soporte en la síntesis de nanopartículas podría ser evaluada por el tamaño y por la distribución de tamaño de partículas

preparadas. Partículas más pequeñas y uniformes indica que el soporte interactúa más fuertemente con las nanopartículas. Sin embargo existen otros factores que pueden tener un gran efecto en el tamaño y la distribución de las nanopartículas ya preparadas, como lo es el método de síntesis de las mismas.

2.2.1. Estabilización Electroestática.

La estabilización electrostática implica repulsiones coulómbicas entre partículas debido a la presencia de contraiones que se adhieren en forma de doble capa a la superficie de la especie metálica, tal como se muestra en la Figura 2.3. Esto resulta en una repulsión coulómbica entre las partículas, que decae exponencialmente con la distancia interpartícula. La energía potencial es mínima a una distancia interpartícula moderada lo que define un arreglo estable de las nanopartículas. Si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente fuerte, la coagulación de las partículas será evitada por una repulsión electrostática. Sin embargo, si la fuerza iónica del medio dispersante se incrementa, se produce una compresión de la capa doble y una reducción del intervalo de repulsión y, como consecuencia, los coloides estabilizados electrostáticamente pueden aglomerarse [1]. Los estabilizantes usualmente utilizados son: sales de amonio de aminas de cadena larga, sales como di-2-etilhexilsulfosuccinato de sodio [9], citrato trisódico [10], y surfactantes [11].

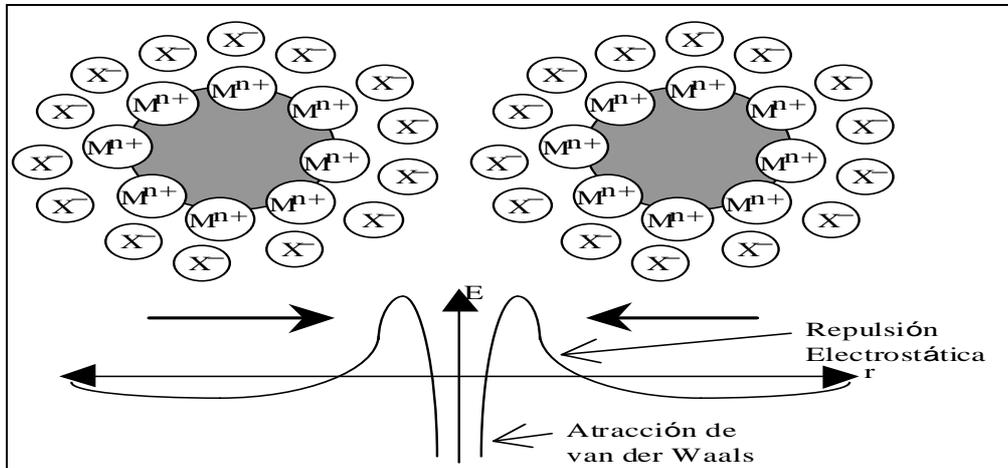


Figura 2.3. Estabilización electrostática de partículas coloidales metálicas. La fuerza de atracción de van der Waals se neutraliza con las fuerzas electrostáticas repulsivas a una distancia interparticular moderada. (Modificado a partir de Schmid, G., “Clusters and Colloids, From Theory to Applications”; Weinheim: New York, 1994, p. 466).

2.2.2. Estabilización Estérica.

La otra forma de mantener las partículas coloidales en forma dispersada es por adsorción de moléculas más grandes en la superficie de las especies coloidales las cuales generan una capa protectora. La forma en que estas moléculas evitan la aglomeración se muestra en la Figura 2.4, donde dos partículas con moléculas de cadena larga adsorbidas en la superficie se acercan. En el espacio ínter partícula, las moléculas adsorbidas tienen un movimiento limitado lo que ocasiona una disminución de la entropía y un incremento de la energía libre (Figura. 2.4-a).

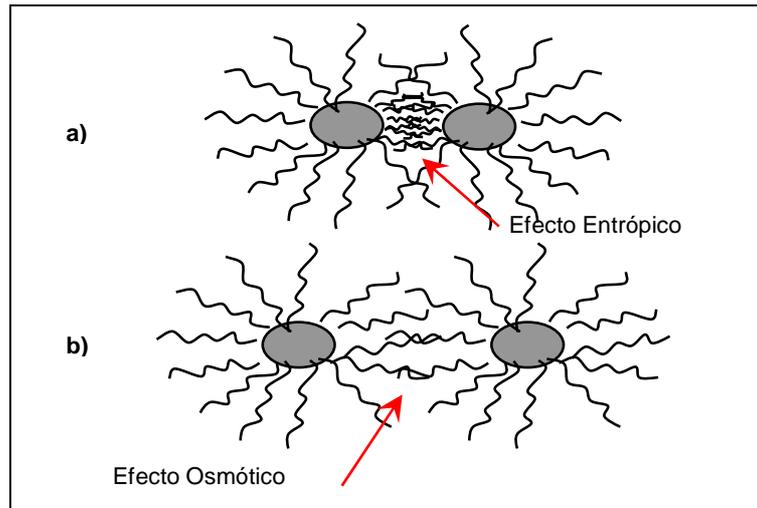


Figura 2.4. Estabilización estérica de nanopartículas por polímeros adsorbidos en la superficie. a) En el espacio interparticular, las moléculas adsorbidas tienen un movimiento limitado lo que ocasiona una disminución de la entropía; b) repulsión osmótica por el solvente, diluyendo las moléculas poliméricas y separando las partículas. (Modificado a partir de Schmid, G., “Clusters and Colloids, From Theory to Applications”; Weinheim: New York, 1994, p. 468).

Un segundo efecto es causado por un incremento en la concentración de las moléculas adsorbidas cuando las partículas empiezan a acercarse. Esto causa una repulsión osmótica por el solvente, que establece el equilibrio, diluyendo las moléculas poliméricas y separando las partículas (Figura 2.4-b).

Los estabilizantes usualmente utilizados son: moléculas orgánicas tales como aminas de alto peso molecular [12][13][14], éteres o tioéteres; polímeros orgánicos [15][16] tales como polivinilpirrolidona [14][16], polivinilalcohol [16], polivinilpiridina [17], poliestireno [18], etc; el SiO_2 , Al_2O_3 [19][20], TiO_2 ; carbón[21][17]; ácidos [12][13]; oligómeros organopolisilanos como $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ [22]; tioles como $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{SH}$ [23]. Actualmente se han utilizados polímeros funcionalizados a partir de poli(anhídrido maléico)-*c*-poli-(metil vinil éter) [24].

2.3. Síntesis de nanopartículas.

En los últimos diez años se han venido desarrollando métodos de síntesis de partículas coloidales de metales de transición basados en el conocimiento de la química inorgánica y organometálica. Estos métodos de síntesis, son logrados en condiciones experimentales muy suaves, obteniéndose dispersiones de tamaño de partículas muy pequeñas con rendimientos bastante altos. La mayor parte de esta década ha sido dedicada principalmente al desarrollo de procesos de síntesis adecuados, a la caracterización física de dichas partículas, así como al control del tamaño de las mismas [25].

Varias técnicas de preparación de nanopartículas han sido desarrolladas, como por ejemplo, reducción de sales, impregnación de sales, termólisis, desplazamiento y reducción de ligandos, métodos electroquímicos, condensación de vapores, erosión por descarga eléctrica y trituración mecánica utilizando un gran número de agentes estabilizantes [26][12][13][27][28].

Los párrafos siguientes estarán dedicados a reseñar algunos de los diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas, coloides y *clusters*. De estos métodos se hará énfasis en aquellos que se realizan en solución, como es el caso de reducción de sales metálicas, impregnación con sales metálicas, descomposición térmica, reducción y desplazamiento de ligandos en presencia de polímeros como agentes estabilizantes.

2.3.1. Reducción de sales metálicas.

Uno de los métodos más practicados actualmente para la síntesis de nanopartículas metálicas es el de reducción de sales de metales de transición en solución. El agente reductor debe ser añadido o generado in situ en sistemas acuosos, pero en sistemas no acuosos, el solvente puede cumplir también el papel de agente reductor. Dentro de los solventes que inducen la reducción de las sales, se encuentran los alcoholes, que han sido utilizados extensamente en la preparación de coloides metálicos. Los alcoholes que son utilizados como agentes reductores, poseen un hidrógeno en posición α (por ejemplo, el *ter*-butanol no es efectivo) y se oxidan al compuesto carbonílico correspondiente, como por ejemplo: metanol a formaldehído, etanol a acetilaldehído, *iso*-propanol a acetona. La ecuación 2.1 muestra una reacción de óxido-reducción modelo.

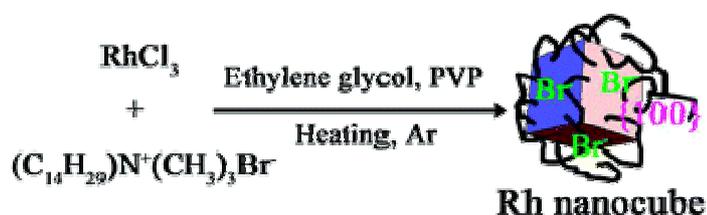


(Ecuación 2.1)

Se han sintetizado coloides de paladio (65 Å) sobre polivinilpirrolidona (PVP), por reducción de acetato de paladio, utilizando como solvente metanol o 2-etoxietanol. También se han sintetizado coloides de platino y paladio por reducción de sus sales en alcoholes de cadena larga como 1-decanol, el cual no solo reduce la sal sino que también actúa como estabilizante [1].

Además, se han utilizado poli-oles y dioles (por ejemplo, etilenglicol y glicerol) como solventes reductores en la síntesis de nanopartículas.

Actualmente Zhang y colaboradores [29], sintetizaron nanocubos de rodio monodisperso de 10 nm con alta selectividad por el método de semillas de poliol estabilizados en polivinilpirrolidona en un solo paso, encontraron que aunque los nanocubos de la cara {100} son estabilizados y encapsulados por PVP y TTAB (bromuro de tetradecil amonio) esto no afecta la actividad catalítica de hidrogenación de Pirrol y Oxidación de CO. Esta simple ruta de un solo paso del poliol puede ser fácilmente aplicable para la preparación de nanocubos de Pt y Pd.



(Ecuación 2.2)

También se ha utilizado reductores como hidracina, fenilhidracina, citratos, vapores de fósforo, borohidruros de sodio, cloruro de hidroxilamina, borano de trimetilamina, oligómeros organopolisilanos, hidrógeno, entre otros [1][17][20][22]. En este sentido, Seregina y col. [17] obtuvieron diferentes estructuras variando ciertos parámetros de la síntesis. Ellos prepararon coloides mono y bimetálicos de Au y Pd en micelas del copolímeros en bloque poliestireno-*b*-poli-4-vinilpiridina por reducción con variados agentes reductores, de las sales $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Na_2PdCl_4 y $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, en tolueno. Cuando utilizaron hidracina como agente reductor, se formaban de 3-8 partículas por micela, que eran del orden del 0,2 -3,3 nm y el paladio se encontraba como Pd(0), y cuando utilizaron NaBH_4 como agente reductor, se encontró una gran cantidad de partículas por micelas del orden de 0,2-1,8 nm. Esta última resultó con una morfología mucho más complicada y con una menor organización, pero ambas morfologías eran coloides. Por lo tanto, la fuerza del agente reductor determina el tipo

de nucleación y crecimiento de los coloides y como consecuencia diferentes estructuras pueden sintetizarse.

2.3.2 Descomposición térmica.

La termólisis de carbonilos de metales de transición en atmósfera inerte es una técnica bien conocida, sencilla y eficaz en la producción de nanopartículas mono y bimetálicas. La descomposición por lo general se hace bajo condiciones suaves de síntesis, a la temperatura de reflujo de un solvente orgánico.

Se han sintetizado nanopartículas de Fe, FePt, FeMo, partiendo de los carbonilos correspondientes $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ [12][13][30][31]. Li y colaboradores sintetizaron nanopartículas bimetálicas de FeMo por descomposición térmica de carbonilos de los metales correspondientes, y utilizaron como soportes ácido octanóico y/o bis-2-etilhexilamina en diferentes concentraciones. Ellos determinaron que cuando se variaba la concentración de la amina de cadena larga utilizada, había una variación del tamaño de las nanopartículas. A mayor cantidad de amina añadida menor era el tamaño de las partículas. Sin embargo, la distribución de tamaño implica que la otra fue mala cuando se utilizaba el ácido como agente protector.

Además, Gubin [15] desarrolló un método de introducción de nanopartículas metálicas en matrices poliméricas, el cual permite fabricar en grandes cantidades (escala de kilogramos) las nanopartículas. La encapsulación fue hecha por descomposición térmica de compuestos metálicos (MR_n ; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cu}$; $\text{R} = \text{CO}, \text{HCOO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$) en soluciones de polímeros (polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno, poliamida, poliácridato, policarbonato, poliestireno, poliéteres, siloxano). Obtuvieron tamaños de partículas de 2-10 nm.

2.3.3 Reducción y desplazamiento de ligandos.

Los ligandos en los complejos organometálicos pueden desplazarse al ser convertidos, por reducción, en otros de menor capacidad coordinativa. Por este método se generan partículas metálicas a bajas temperaturas y en general, bajo condiciones suaves de reacción [1].

El uso de precursores organometálicos en soluciones orgánicas debería mostrar grandes ventajas tales como: un amplio intervalo de temperatura de descomposición (que puede ocurrir aún por debajo de temperatura ambiente), el uso de una variedad de soportes poliméricos o compuestos tipo “ligandos” para estabilizar las partículas de metal y variaciones de solvente y de las concentraciones utilizadas.

Chaudret y colaboradores han reportado la preparación de coloides de Ru y Pd en presencia de PVP por descomposición de derivados organometálicos cerovalentes [32]. Por ejemplo, con la hidrogenación de ruteniociclooctadienociclooctatrieno, $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$, se obtienen nanopartículas de rutenio metálico. Complejos cerovalentes similares de paladio y platino, con dibencilidenoacetona como ligando, reaccionan con hidrógeno o dióxido de carbono en soluciones de polímeros para dar coloides bien dispersos de estos metales [14].

Chaudret también reporta la formación de nanopartículas de Ru a partir del complejo cerovalente $[\text{Ru}(\text{COD})(\text{COT})]$ estabilizadas por ligandos orgánicos del tipo alquilaminas y alquiltioles con sustituyentes de cadena larga. En este caso, se obtuvo una completa caracterización del material nanoparticulado con un tamaño comprendido entre 2-3 nm [32].

De Caro y Bradley, también han reportado la síntesis de suspensiones coloidales de Ni estabilizadas sobre PVP vía descomposición a temperatura ambiente, a partir de bis-(ciclooctadieno)níquel(0), $\text{Ni}(\text{COD})_2$, en diclorometano. El $\text{Ni}(\text{COD})_2$ disuelto en diclorometano forma una solución amarilla que a los pocos minutos toma un color marrón oscuro y que luego de varias horas pasa a ser completamente negro, producto de la formación de las nanopartículas [14].

Es importante destacar que los precursores organometálicos en atmósfera de gases reactivos es un método de obtención que genera partículas coloidales con un estrecho intervalo de tamaños, bajo condiciones suaves de reacción y sin el nivel de contaminación que generalmente se presenta con la reducción de sales.

2.4. Propiedades estructurales de los coloides y de las nanopartículas metálicas.

Las propiedades de las nanopartículas metálicas que son de interés en el contexto de este trabajo son: tamaño, estructura y composición de las mismas. En este sentido, la química del estado sólido, la química organometálica y la espectroscopía molecular constituyen herramientas imprescindibles de la ciencia para la caracterización de estos nuevos materiales [1].

Avances tecnológicos en métodos de caracterización del estado sólido tales como microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electronic Microscopy, HRTEM), rayos X de energía dispersiva (Energy Dispersive X Ray Analysis, EDX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X Ray Photoelectronic Spectroscopy, XPS) y

espectroscopia de rayos X de estructura fina (X Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy, EXAFS), proveen datos físicos detallados acerca del tamaño, composición, estado de oxidación y estructura de las partículas precursoras [33].

2.4.1. Tamaño y distribución de tamaño de partícula.

La primera pregunta concerniente a suspensiones coloidales de metales de transición es el estado de agregación de las partículas. Hay gran cantidad de reportes en la literatura acerca de la caracterización de coloides metálicos utilizando microscopía electrónica de transmisión (MET), lo cual es comprensible ya que la técnica proporciona la visualización directa e inmediata de dichas estructuras. La alta densidad electrónica de los metales, especialmente la de los más pesados, proporciona un alto contraste cuando las partículas se encuentran dispersas en películas poliméricas, lo que la hace particularmente atractiva para ser analizada por MET. Los límites de resolución de los microscopios electrónicos de transición modernos permiten la visualización de partículas metálicas con un intervalo de tamaño entre 1 y 10 nm.

La medida directa del tamaño de partícula sobre una micrografía de transmisión electrónica tanto en baja como en alta resolución, permite la construcción del histograma. Éste es la representación del número de partículas que tienen un determinado tamaño, medido como el diámetro equivalente de un círculo perfecto; operación que debe hacerse sobre el máximo número de partículas posibles (por lo menos más de cien).

En la literatura que trata sobre coloide metálico es usual referirse al nivel de aglomeración de las partículas como monodispersas y polidispersas.

Estrictamente hablando, el término monodisperso se refiere a una absoluta homogeneidad en tamaño. Sin embargo, en el contexto de la química coloidal, se considera el término “monodisperso” a distribuciones de tamaños de nanopartículas con una desviación estándar promedio menor al 10% [1].

2.4.2 Composición

En el caso de partículas monometálicas y bimetálicas, el estado de oxidación del metal puede ser determinado por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). El análisis por esta técnica proporciona información acerca del estado de oxidación del metal, naturaleza del enlace químico y composición elemental. Por esta razón es uno de los métodos preferidos en la caracterización superficial de las nanopartículas.

Cuando se estudian sistemas coloidales bimetálicos, la interrogante acerca de su composición es crucial. El método analítico más determinante que permite conocer la composición de estos coloides es la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDAX o EDS). Esta técnica involucra un bombardeo electrónico selectivo de una partícula coloidal simple en el microscopio electrónico. Cada elemento de la partícula emite rayos X con energías características y con una intensidad proporcional a la concentración en la partícula. La excelente resolución de la técnica EDAX permite estudiar la composición de pequeñas partículas en gran detalle, revelando variaciones importantes en la composición [1].

2.4.3 Estructuras.

2.4.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Una vez que la distribución de tamaño y la composición de las partículas presentes han sido determinadas, se origina la pregunta acerca de las estructuras que éstas presentan. Una vez más, la microscopía electrónica de transmisión de baja y alta resolución juega un papel significativo en dicha determinación [1].

Esta técnica es la más factible para la caracterización de nanopartículas ya que suministra información directa y visual acerca del tamaño, forma, dispersión, estructura y morfología de las partículas [34].

Existen tres modos diferentes de trabajo en un microscopio electrónico de transmisión. Éstos son:

- 1 Campo claro: la imagen de la muestra se forma con los electrones que han sido poco o nada dispersados por la muestra (electrones transmitidos).
- 2 Campo Oscuro: la imagen se forma con los electrones que han sido dispersados un cierto ángulo por la muestra.
- 3 Difracción de electrones: en este caso, la imagen observada es el patrón de difracción de la muestra y éste se forma en el plano posterior a la lente objetiva del microscopio. Dicho patrón proporciona información acerca de la cristalinidad de la muestra.

Los patrones de difracción obtenidos en un microscopio electrónico proporcionan información cualitativa de:

1. La identidad de fases y su orientación con respecto a la matriz.
2. Descripción cristalográfica exacta del cristal, defectos producidos por deformaciones, irradiación, etc.
3. Tipo de estructura que presenta la partícula, dependiendo del tipo de patrón que presente la misma. Si el patrón es de anillos, se dice que la partícula es policristalina, si es de puntos se dice que es monocristalina y si es de anillos difusos la partícula es amorfa [35].

Dependiendo del área analizada de la muestra, los datos del patrón de difracción de electrones pueden contener la información necesaria para el análisis estructural de ésta. En vista de que el tipo de partículas consideradas están suspendidas en una matriz o soporte, las orientaciones se presentan al azar, resultando como patrón característico de difracción un conjunto de anillos concéntricos parecidos al patrón de rayos X obtenido para un polvo policristalino [1].

2.4.3.2 Espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia infrarroja (IR) ha sido ampliamente utilizada en la elucidación de la química de superficie en sistemas de pequeñas moléculas adsorbidas sobre metales en el estado sólido y para ligandos en complejos organometálicos. Entre los adsorbatos más comúnmente estudiados se encuentra el monóxido de carbono (CO) [1]. Esto se debe a que el CO se adsorbe rápidamente en la superficie del metal y tiene frecuencias vibracionales características alrededor de $1800 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, una vez

adsorbido o coordinado a la superficie metálica. La banda vibracional de éste se incrementa gradualmente con la adsorción a la superficie metálica [34].

El CO libre aparece en la zona característica del espectro IR que corresponde a una frecuencia de 2140 cm^{-1} . Cuando el CO se enlaza a un metal, su frecuencia de vibración se reduce como consecuencia de la disminución del orden de enlace entre el carbono y el oxígeno. Este efecto de retrodonación hace que los orbitales π^* del CO se encuentre ocupados, lo cual produce un debilitamiento del enlace C–O y una disminución de la constante de fuerza correspondiente [36].

La superficie de un metal ofrece una variedad de sitios enlazantes de coordinación para el CO. Se ha encontrado al CO adsorbido en forma terminal y en forma de puentes sencillos, triples y hasta con cuatro enlaces en ciertos clusters de Pt. El espectro vibracional del CO en tales ambientes esta determinado por una relación compleja de simetría, acoplamiento dipolar y orientación de las moléculas de CO.

2.5 Catálisis por coloides y nanopartículas metálicas.

2.5.1 Conceptos básicos.

Un proceso catalítico está constituido por un conjunto de reacciones que consumen a los reactivos, forman productos y regeneran las especies catalíticamente activas. Este conjunto de reacciones se denomina ciclo catalítico. Las representaciones de los ciclos catalíticos consisten generalmente en una serie de reacciones fundamentales entre algunos intermedios claves y suponen un acercamiento racional al proceso catalítico sobre la base de evidencias experimentales.

Los catalizadores pueden ser homogéneos, heterogéneos o inmovilizados. Los homogéneos son aquellos que se encuentran en la misma fase que los reactivos. Esto normalmente significa que están presentes como solutos en una mezcla de reacción líquida. De lo anterior también se debe entender que el catalizador es una entidad discreta, lo cual para catalizadores homogéneos de metales de transición significa que el catalizador es un complejo o una combinación discreta de complejos [37].

Los catalizadores son heterogéneos si están presentes en una fase diferente a la de los reactivos. En los procesos de catálisis heterogénea, el catalizador está presente generalmente en fase sólida y los reactantes en fase líquida o gas. La reacción catalizada ocurre en la interfase, es decir, en la superficie del catalizador.

Los catalizadores inmovilizados por polímeros [26], son similares a los catalizadores homogéneos en cuanto a carácter químico. El catalizador inmovilizado sobre un polímero, se sintetiza a partir de un complejo metálico soluble, por intercambio de ligandos con grupos funcionales del polímero, observándose con frecuencia que en dichos complejos metálicos se preservan uno o más ligandos.

La inmovilización de los complejos metálicos, usualmente incrementa su eficiencia y estabilidad por dos razones principales. La primera de ellas es que su concentración en el polímero no está limitada por la solubilidad (bajo ciertas condiciones se puede alcanzar el estado de un sistema infinitamente diluido). La segunda es que los enlaces de los complejos metálicos, aumentan su estabilidad protegiendo los centros activos de procesos de desactivación [1].

La creación de catalizadores inmovilizados en polímeros, tiene dos objetivos principales:

1. Sintetizar un catalizador estable y reproducible que muestre alta selectividad y actividad (como en los procesos homogéneos) y que pueda ser separado de los productos de reacción con facilidad (como en los procesos heterogéneos).

2. Sintetizar un catalizador tipo heterogéneo que contenga centros activos de estructuras definidas, las cuales puedan ofrecer la oportunidad de estudiar el mecanismo de la acción catalítica y, de esa manera, conducir hacia la solución de problemas fundamentales.

La inmovilización de un catalizador costoso utilizado en una reacción catalítica, es deseable en la medida que permita la fácil separación de los productos del catalizador y evite su descomposición, inducida por la destilación u otro método de recuperación utilizado [12][38]. Sin embargo, los soportes experimentan pérdida de metal, especialmente cuando son usados solventes capaces de coordinarse al complejo metálico durante la reacción catalítica. Adicionalmente, muchos polímeros usados como soportes son sensibles a las altas temperaturas de reacción [34].

Un resumen de las comparaciones entre los tres tipos de catálisis aquí nombrados, se puede apreciar en la siguiente tabla (Tabla 2.1) [39].

Tabla 2.1. Comparación entre los sistemas catalíticos homogéneos, heterogéneos e inmovilizados.

	Sistema		
	Homogéneo	Heterogéneo	Inmovilizado
Actividad catalítica específica	Alta	Moderada	Alta
Selectividad	Alta	Baja	Alta
Regulación de la actividad y selectividad mediante cambios en los ligandos	Posible	Imposible	Posible
Identificación de la naturaleza de las especies activas	Posible	Difícil	Posible
Separación del catalizador de los productos de reacción	Difícil	Fácil	Fácil
Recuperación del catalizador	Costoso	No requiere	No requiere
Condiciones de reacción catalítica	Suaves	Severas	Suaves / Severas
Estabilidad térmica y química del catalizador	Baja	Alta	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Baja	Alta	Alta

Existen diferentes definiciones de homogeneidad y heterogeneidad en catálisis. Generalmente, la primera se define o se relaciona con fases iguales del catalizador y reactivos; en la segunda, el catalizador está presente en una fase diferente, generalmente sólida y los reactantes líquidos o gas y la reacción catalizada ocurre en la interfase [36]. Según Lewis [40], un catalizador heterogéneo se define como un

catalizador que está en una fase separada, usualmente sólida que se puede filtrar de la fase líquida.

Definiciones más modernas de catálisis homogénea y heterogénea, como por ejemplo la propuesta por Schwartz, reemplaza la definición clásica, nada acerca de temas más importantes como la homogeneidad o heterogeneidad de los sitios activos del catalizador. Dicha definición puntualiza a un catalizador homogéneo como aquel que tiene uniformidad (homogeneidad) en sus sitios activos mientras que un catalizador heterogéneo lo define como aquel que tiene una multitud (diferente, heterogeneidad) de sitios activos [41]. En la Figura 2.5 se esquematiza lo anteriormente dicho y se dan algunos ejemplos para un mejor entendimiento.

Este esquema de clasificación enfatiza la naturaleza homogénea versus heterogénea de los sitios activos por encima de la solubilidad o insolubilidad del catalizador, puesto que dichos sitios activos determinan de manera crucial la selectividad del catalizador [41].

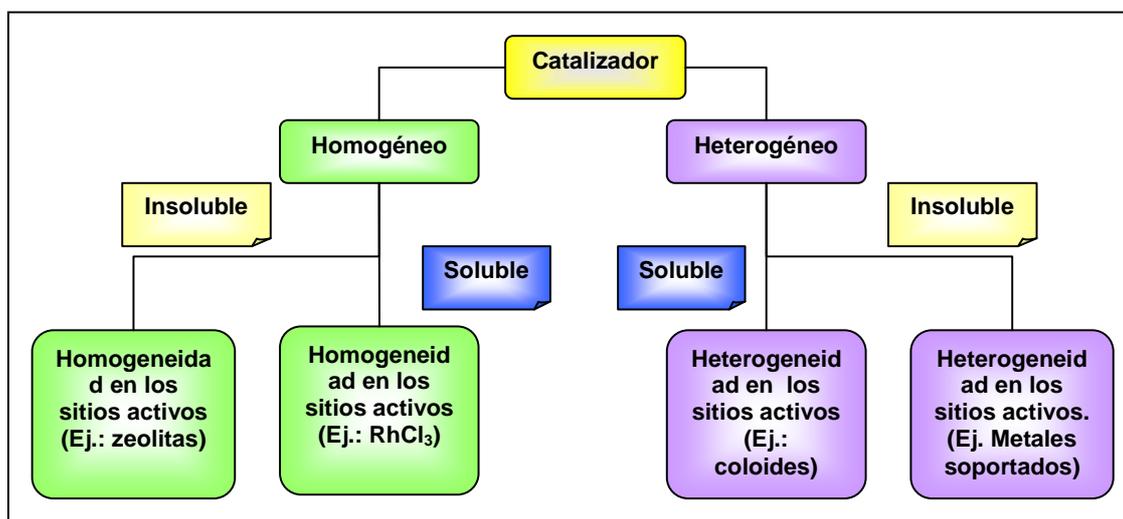


Figura 2.5. Definiciones de catalizador homogéneo y heterogéneo según Schwartz.

Como catalizadores, las nanopartículas muestran un gran potencial debido a la gran área superficial que presentan. De hecho, estos nuevos catalizadores usualmente combinan excelentes características de alta reactividad y selectividad debido a las especificidades estructurales del estado coloidal de los mismos: estos materiales tienen una superficie específica bastante grande y como consecuencia, un gran porcentaje de átomos del metal catalizador está disponible para los sustratos [42].

Un cluster de baja nuclearidad, los grandes clusters o los coloides, no necesariamente se pueden distinguir como un catalizador homogéneo o heterogéneo según la definición de Lewis. Por lo general, los coloides soportados en micelas de polímeros o copolímeros en bloque, se consideran catalizadores homogéneos, ya que la matriz polimérica es soluble. Por el contrario, las nanopartículas soportadas sobre matrices insolubles, como alúmina, sílice y carbón se consideran catalizadores heterogéneos. Los *clusters* y coloides solubles presentan oportunidades únicas para catálisis homogénea.

Una de las reacciones que más se ha estudiado para determinar la actividad catalítica de metales coloidales y agregados metálicos, es la hidrogenación. La hidrogenación de dobles y triples enlaces carbono-carbono es una reacción bastante común tanto en la catálisis homogénea como heterogénea. La gran cantidad de ejemplos reportados puede ser clasificada en unos pocos tipos de reacciones: a) hidrogenación total de la molécula insaturada b) hidrogenación parcial con mas de un enlace múltiple, conjugado o no c) hidrogenación parcial de alquinos a alquenos y d) hidrogenación selectiva de una molécula insaturada que tiene otra parte hidrogenable, como grupos carbonilos [33]. La idea de realizar hidrogenación catalítica utilizando nanomateriales soportados es la de conseguir resultados más eficientes en cuanto a rendimiento, conversión y tiempo de reacción, entre otros aspectos, que los obtenidos con los macro catalizadores comercialmente utilizados a escala industrial.

Uno de los mayores impedimentos en el área de la catálisis utilizando nanopartículas, es la falta de sistemas bien definidos, consistentes y reproducibles que sean también solubles, especialmente sistemas en los cuales el catalizador sea inequívocamente identificado. Estas propiedades e información permitirán obtener una conclusión detallada de la composición y estructura del catalizador además de otros estudios cinéticos, espectroscópicos y mecanísticos. Este análisis clave puede ser empleado para el diseño racional de mejores y más selectivos catalizadores para la hidrogenación [43].

2.6. Antecedentes

2.6.1. Hidroformilación.

Mecking y col. [44], estudiaron la hidroformilación de 1-hexeno con coloides de Rh(0) estabilizados en polietilenimina/amida (PEIA), estos coloides fueron preparados vía reducción de hidrógeno de $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ en solución de tolueno, donde acac=acetilacetato. Estos investigadores encontraron que nanopartículas de Rh de 2-3 nm estabilizados por PEIA son activas para la hidroformilación de 1-hexeno. Las selectividades son similares al comparar experimentos con complejos de Rh(I) del $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ o $[\text{Rh}_6(\text{CO})_6]$ como precursores catalíticos en el mismo polímero. (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Hidroformilación de 1-hexeno con coloides y complejos de rodio como precursores catalíticos.

Experimento	Precursor Catalítico	Conversión de 1-hexeno (%)	Selectividad para aldehídos (%)
1-1	coloide ^{a)} preparado vía reducción de H ₂)	98	96
1-2	[Rh(acac)(C ₂ H ₄) ₂]/PEI amida	>99	99
1-3	Coloidea)b) (preparado vía reducción Li[BHEt ₃])	>99	88
1-4	[Rh(acac)(CO) ₂]/PEI amida	>99	99
1-5	Rh ₆ (CO) ₁₆ /PEI amida	>99	99

Condiciones de reacción: T=120°C, p=50 bar (H₂/CO 1:1); [1-hexeno]=0.8 mol.L⁻¹ (10 mL en 90 mL de tolueno); 10⁻⁵ mol Rh; ratio de metal para N átomos del polímero=1:2; tiempo de reacción: 3 h.

Estos investigadores encontraron que la selectividad de hidrogenación e isomerización como reacciones colaterales de olefinas son significativamente más altas para los coloides. Se especula que el rodio coloidal sirve de reservorio, desde el cual son formadas las especies activas solubles. También se varió la presión manteniendo las otras condiciones fijas. (Tabla 2.3) y luego se varió la temperatura, manteniendo los otros parámetros constantes.(Tabla 2.4).

Tabla 2.3. Conversión y selectividad versus presión CO/H₂.

Experimento	Presión (bar)	Conversión de 1-hexeno (%)	Selectividad para aldehídos (%)	Relación aldehído lineal/ aldehído ramificado
2-1	10	98	7	40:60
2-2	20	98	40	42:58
2-3	30	99	61	41:59
1-1	50	98	96	41:59

Condiciones de reacción: T=120°C, H₂/CO 1:1; [1-hexeno]=0.8 mol.L⁻¹ (10 mL en 90 mL de tolueno); 10⁻⁵ mol de Rh; radio de metal para N átomos de polímero=1:2; tiempo de reacción: 3 h.

Tabla 2.4. Conversión y selectividad versus temperatura de reacción.

Experimento	T(°C)	Conversión de 1-hexeno (%)	Selectividad para aldehídos (%)	Relación lineal/ aldehído ramificado
3-1	80	95	62	70:30
3-2	90	99	82	50:50
3-3	100	>99	88	45:55
1-1	120	98	96	41:59

Condiciones de reacción: $p=50$ bar (H_2/CO 1:1); $[1\text{-hexeno}]=0.8$ mol.L⁻¹ (10 mL en 90 mL de tolueno); 10^{-5} mol de Rh; radio de metal para N átomos=1:2; tiempo de reacción: 3 h.

A 80°C y 90 bar el 1-hexeno es convertido a aldehído lineal con un 96% de selectividad frente al aldehído ramificado. (Tabla 2.5).

Se obtiene una productividad de 3×10^4 TO (TO=turnover, mol 1-hexeno convertido por mol de Rh) (calculado con respecto a todo el rodio presente en la mezcla de reacción). A medida que aumenta la presión o temperatura aumenta el % de selectividad para aldehídos. Para todos los precursores catalíticos utilizados la reacción de hidroformilación prevalece sobre la hidrogenación e isomerización, pero cabe destacar que si la temperatura y presión disminuyen se establece una competencia

entre la hidroformilación y la hidrogenación e isomerización, prevaleciendo estas dos últimas reacciones.

Tabla 2.5. Conversión y selectividad versus presión a 80°C.

Experimento	Presión (bar)	Conversión de 1-hexeno (%)	Selectividad para aldehídos (%)	Relación aldehído lineal / aldehído ramificado
3-1	50	95	62	70:30
4-1	70	>99	75	66:34
4-2	90	>99	96	58:42

Condiciones de reacción: T=80°C, (H₂/CO 1:1); [1-hexeno]=0.8 mol.L⁻¹ (10 mL en 90 mL de tolueno); 10⁻⁵ mol de Rh; radio de metal para N átomos=1:2; tiempo de reacción: 3 h.

Yoon y colaboradores [45], investigaron la actividad catalítica en reacciones de hidroformilación de olefinas del [Rh(COD)(μ-S(CH₂)₁₀CO₂H)]₂ y [Rh(COD)(η⁶-ácido benzóico)]BF₄ previamente sintetizados, modificando el tamaño del soporte desde micrométrico a nanométrico con el objetivo superar el problema de separación cuando se emplean soportes de tamaño nanométrico. Los autores demostraron que los catalizadores catiónicos [Rh(COD)(η⁶-ácido benzóico)]BF₄ mostraron mucha más actividad que los neutros del [Rh(COD)(μ-S(CH₂)₁₀CO₂H)]₂. Cuando estos fueron inmovilizados sobre soportes micrométricos ambos catalizadores mostraron una disminución significativa de las actividades debida a los efectos estéricos y de difusión; inclusive se emplearon también soportes nanométricos en los cuales el catalizador

neutro no generó materiales orgánicos dispersables, pero formó precipitados agregados que mostraron la misma actividad que sistemas de tamaño micrométricos. Sin embargo el catalizador catiónico $[\text{Rh}(\text{COD})(\eta^6\text{-ácido benzóico})]\text{BF}_4$ formó nanopartículas magnéticas estables y dispersables mostrando una alta actividad catalítica. De esta manera se demostró que la actividad de los catalizadores inmovilizados es altamente dependiente del tamaño del soporte inmovilizado.

La catálisis soportada en fase acuosa muestra una alta capacidad de conversión, selectividad y también fácil recuperación del catalizador de la fase orgánica y tales ventajas son positivas económicamente y ecológicamente. Así el catalizador soportado en fase acuosa (SAPC) ha recibido una considerable atención en hidroformilación, hidroxicarbonilación y reacciones de oxidación y alilación de alquenos pesados y otros compuestos.

Li Z. y colaboradores [46], investigaron la hidroformilación de 1-hexeno usando el catalizador $\text{HRh}(\text{CO})(\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3)$ para obtener SAPC para la hidroformilación del 1-hexeno y utilizando como soporte nanopartículas no porosas de sílica *fumed*. Los resultados experimentales probaron que las estructuras de los soportes fue un factor determinante que contribuyó a la formación de la hidroformilación. Se demostró que el SAPC preparado con nanopartículas *fumed*- SiO_2 -SAPC no porosas como una alternativa de soporte provee una posibilidad de que los catalizadores formados con componentes simples pueden ser operados eficientemente, manteniendo una alta velocidad de reacción y una gran selectividad. La estructura del soporte es la clave para desarrollo de un SAPC; así el SAPC realizado con partículas de menor tamaño y una mayor área de superficie proporcionó una contribución beneficiosa al proceso catalítico.

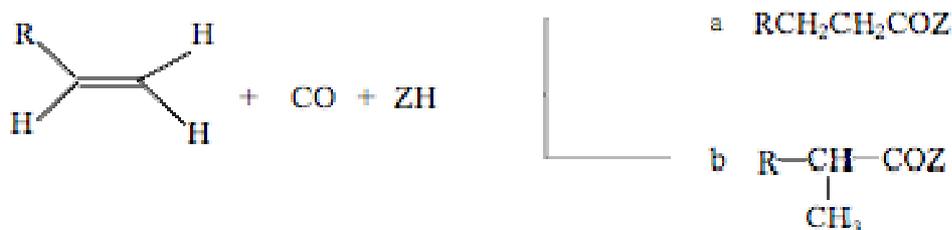
La relación de alta área superficial/volumen de nanopartículas metálicas soportadas, es la principal responsable de sus propiedades catalíticas, y esto puede ser

explotado en muchas reacciones con importancia industrial. Recientemente, fue encontrado que materiales en nanoescalas bien sea solubles o no soportadas pueden en algunos casos dar un comportamiento catalítico, único y novedoso. Esto ha sido posible, mayormente por los recientes avances significativos en el control de los caminos sintéticos a nanopartículas metálicas.

Dupont y col. [47], estudiaron la hidroformilación sin solvente de 1-alquenos con nanopartículas de Rh(0), con y sin ligandos modificados, preparadas en líquidos iónicos de imidazolio. Estos investigadores pudieron obtener varias selectividades con las olefinas utilizadas, pero con 1-hexeno lograron hasta una selectividad de 25 en la relación aldehído lineal/aldehído ramificado por adición del ligando Xantphos (9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfinoxanteno). En su estudio, obtuvieron que el tamaño de las nanopartículas ejerce una fuerte influencia en la hidroformilación y demostraron que, estas nanopartículas de Rh(0) de 5 nm, con y sin ligandos modificados, son precursores catalíticos para la Hidroformilación de 1-alquenos.

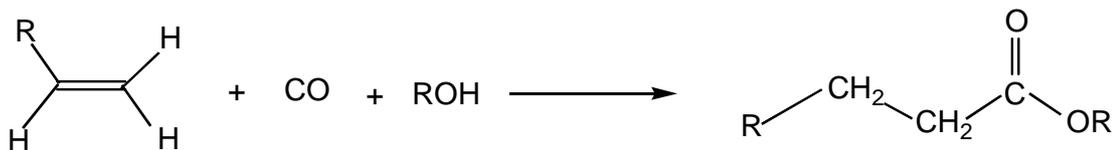
2.6.2. Reacción de Reppe.

La reacción de Reppe puede ser utilizada para producir ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, anhídridos, lactonas e isocianatos entre otros, utilizando agua, alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos o mercaptanos como el reactivo ZH (Ec. 2.3). Cuando el nucleófilo es un alcohol, el proceso es denominado hidroesterificación (Ec 2.4).



$a + b = 1$; R= alquil, Z= -OR; -NHR; -NR₂; -OOCR'; -SR'; -OH; -OOCH.

(Ecuación 2.3)



(Ecuación 2.4)

Los primeros treinta años de investigación catalítica de la reacción de hidrocarboxilación implicaron, principalmente, el uso de catalizadores metálicos carbonílicos, altas temperaturas y presiones de reacción con bajas selectividades en los productos. Todos estos catalizadores fueron utilizados en fase homogénea, por lo que la utilización de condiciones severas u óptimas de reacción fue limitada, dada la baja estabilidad térmica de los catalizadores, además de la dificultad relacionada con la separación de los productos de reacción.



(Ecuación 2.5)

Las naftas, las cuales constituyen corrientes que se extraen del petróleo, están formadas por combinaciones de hidrocarburos insaturados y saturados; típicamente ellas contienen un esqueleto de 6 a 10 átomos de carbono. Las naftas livianas, son utilizadas principalmente para la formulación de gasolinas. El contenido de olefinas de una nafta FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) es típicamente de un 24 % en peso y debe ser menor del 6 % en volumen, según las regulaciones actuales. Cantidades mayores de estos compuestos en la gasolina, dan origen a reacciones químicas en los motores de combustión de los vehículos a las altas temperaturas de trabajo, formándose partículas

sólidas que obstruyen los inyectores y sistemas de válvulas del motor, disminuyendo su eficiencia.

Con el fin de disminuir el contenido de olefinas en las naftas, estas se pueden someter a un proceso de hidrogenación utilizando catalizadores heterogéneos, transformando las olefinas en hidrocarburos saturados. En este proceso catalítico, por una parte, se consume una gran cantidad de hidrógeno lo cual se traduce en un excesivo costo y por otra parte tiende a disminuir el octanaje de la mezcla, y por consiguiente su calidad. Con la finalidad de elevar el octanaje de la gasolina y mejorar la calidad de las emisiones, actualmente se utilizan diversos aditivos oxigenados como el metil-ter-butiléter o el ter-amilmetiléter. Sin embargo, se ha encontrado que estos compuestos al alcanzar el medio ambiente, se depositan en fuentes naturales de agua y que pueden ser ingeridos por el hombre. Por consiguiente, existe la necesidad de explorar otros tipos de aditivos oxigenados que sean más tolerables desde el punto de vista medio ambiental.

En tal sentido, las reacciones tipo Reppe catalizadas por complejos o por nanopartículas soportadas de metales de transición podrían, en principio, ser aplicadas para la valoración de corrientes livianas de refinería, permitiendo transformar las olefinas presentes en ellas, en compuestos oxigenados con alto valor agregado, tales como ésteres, aldehídos, acetales, etc., que podrían elevar el octanaje de la gasolina. Estas reacciones permitirían, en principio, la valoración naftas en un solo paso y evitando la costosa hidrogenación catalítica.

Pardey y col. [48], estudiaron la actividad catalítica del complejo de rodio $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)/\text{P}(4\text{-VP})$ en la hidroesterificación e hidroformilación de 1-hexeno; los resultados obtenidos mostraron que el 1-hexeno, CO, y el metanol en presencia del complejo inmovilizado produce heptanoato de metilo, 1,1-dimetoxiheptano y pequeñas cantidades de heptanal. La formación del acetal es producto de la reacción de adición

nucleofílica entre el metanol y el heptanal formado. Por otro lado, encontraron que la amina coordinada al centro metálico ejerce una clara influencia en la actividad catalítica del complejo, siendo la 4-picolina la que le confiere la mayor actividad catalítica al complejo para la hidroesterificación. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla (Tabla 2.6).

Tabla 2.6.- Hidroesterificación de 1-hexeno catalizada por $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)/\text{P}(4\text{-VP})$.

Amina	PKa	^b FC (Heptanoato de metilo) (día^{-1})
Piridina	5,27	13
3-Picolina	5,52	21
2-Picolina	5,97	25
4-Picolina	6,00	58
3,5-Lutidina	6,23	49
2,6-Lutidina	6,75	39

$[\text{Rh}] = 1,9\%$ p/p (1×10^{-4} moles), 0,5 g de P(4-VP), 10 ml de CH_3OH , 1,24 ml de 1-hexeno (1×10^{-2} moles), 1-hexeno/Rh = 100, $P(\text{CO}) = 0,9$ atm, $T = 100$ °C por 5 h. ^bFC = frecuencia de conversión.

El estudio de reutilización del complejo $\text{Rh}(4\text{-picolina})_2/\text{P}(4\text{-VP})$ también fue llevado a cabo por Pardey y col., encontrando que el complejo es activo para la hidroesterificación de 1-hexeno aún después de haberlo utilizado cinco veces. También determinaron la cantidad del complejo que se desprende del polímero, obteniendo que sólo se desprende menos de 0,1% de rodio.

Estos antecedentes demuestran que el sistema catalítico $[\text{Rh}(\text{cod})(4\text{-picolina})](\text{PF}_6)$ inmovilizado sobre la poli(4-vinilpiridina) es activo para la reacción de desplazamiento del gas de agua, la reducción de nitrobenzeno y la hidroformilación, isomerización, hidroxicarbonilación e hidroesterificación de olefinas.

L. Ramírez [49], en su tesis de pregrado, sintetizó especies de rodio (2.3, 4.1 y 5.1% p/p) estabilizadas en poli(4-vinilpiridina), con un tamaño promedio de partícula de 3.5, 3.7 y 3.9 nm, y una distribución de tamaño relativamente estrecha para todos los sistemas. Mediante la XPS se identificaron especies de $\text{Rh}(0)$, para la mayoría de los sistemas $\text{Rh}/\text{P}(4\text{-VP})$. Las nanopartículas obtenidas fueron catalíticamente activas hacia la reacción de carbonilación del 1-hexeno. Los análisis por espectroscopia de masas demostraron que los principales productos obtenidos en la hidroesterificación, hidroformilación-acetalización del 1-hexeno son heptanoato de metilo, heptanal y 1,1-dimetoxiheptano. La actividad catalítica de los sistemas $\text{Rh}/\text{P}(4\text{-VP})$ aumenta de manera proporcional con el % p/p de Rh en dicho sistema. El aumento de la cantidad de catalizador y el aumento de la presión de CO/H_2 , favorece la conversión del 1-hexeno a los respectivos productos oxigenados. El efecto de la variación de la temperatura no es lineal con respecto a la conversión de la olefina, ni a la frecuencia de conversión hacia la formación de los productos. Se determinó que, bajo las condiciones de reacción utilizadas, las condiciones óptimas para la carbonilación del 1-hexeno fueron $T=110\text{ }^\circ\text{C}$, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 35\text{ atm}$ y 50 mg de catalizador.

Pardey y col [50] trabajaron en el uso del complejo gem-ditiolato-puente rodio (I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn})(\text{COD})_2]$ (COD= 1,5-ciclooctadieno, $\text{Bn}_2\text{CS}_2^{2-}$ =1,3-difenil-2,2-ditiolopropano) disuelto en tolueno en presencia de ligando de P, fosfito monodentado donador $(\text{P}(\text{OPh})_3)$ bajo atmósfera monóxido/hidrógeno (1:1, gas de síntesis) como un efectivo catalizador para la hidroformilación de algunas olefinas (oxo-reacciones). La capacidad de estos sistemas para catalizar la hidroformilación de 1-hexeno, ciclohexeno, 2,3-dimetil-1-buteno y 2-metil-2-penteno y de esta mezcla cuaternaria

(nafta sintética) fue demostrada. Este método innovador para la hidroformilación *in situ* de las olefinas presente en naftas a productos oxigenados, podría ser un trabajo promisorio para el proceso catalítico industrial, aplicable a la mejora de la gasolina, basado en oxo-reacciones. Una importante observación es que la variación de la presión de CO/H₂ (6,8-35,0 atm), temperatura (60-80 °C), tiempo de reacción (2-10 h), [Rh]= (1,0-1,8)x10⁻³ mol/L) afecta la velocidad de reacción de hidroformilación. La conversión óptima a productos oxigenados fue logrado bajo [Rh]=1,8x10⁻² mol/L, P (CO/H₂)=34 atm (CO/H₂=1:1) a 80 °C por 10 h.

EL complejo de rodio en presencia del ligando P(OPh)₃) y gas de síntesis mostró actividad catalítica para cada una de las olefinas y para la nafta sintética. El principal producto carbonilado obtenido fueron aldehídos. En la conversión de nafta sintética, el mejor rendimiento, fue obtenido bajo los siguientes parámetros de reacción: [Rh]= 3,40x10⁻⁵ mol, [P(OPh)₃]= 1,36x10⁻⁴ mol, P(CO/H₂)=34 atm, CO/H₂=1:1 a 80 °C por 10 h. Los resultados confirman que la carbonilación catalítica de olefinas presentes en la nafta sintética a través de la estrategia de operación basado en el proceso tipo oxo, podrían tener potencial beneficios en la disminución de olefinas y formación *in situ* de productos oxigenados en los mismos pasos para la mejora de la calidad de la gasolina.

Pardey y col [51] estudiaron la carbonilación de 1-hexeno, ciclohexeno, 2,3-dimetil-1-buteno y 2-metil-2-penteno, en una mezcla cuaternaria y en una nafta real venezolana, catalizada por el complejo de rodio(I) [Rh(COD)(4-picolina)₂](PF₆) inmovilizado en la poli(4-vinilpiridina) en contacto con metanol bajo atmósfera de monóxido de carbono. El porcentaje de conversión a productos por olefina individual decrece en el orden: 1-hexeno (63)> ciclohexeno(58)> 2,3-dimetil-1-buteno(50)>2-metil-2-penteno(31), bajo las siguientes condiciones: 0,5 g de P(4-VP) por [Rh]=1x10⁻⁴ mol, 10 mL de CH₃OH, [olefina]= 1x10⁻² mol, S/C=100, P(CO)= 33 atm a 110°C por 24 horas. Otros productos como H₂ y CO₂ son observados y vienen de la catálisis del gas de agua.

El complejo de rodio inmovilizado muestra actividad catalítica hacia la carbonilación para cada una de las olefinas mencionadas anteriormente, también para la mezcla cuaternaria de estas olefinas y para la nafta real, en metanol, bajo estas condiciones de reacción. Los principales productos carbonilados obtenidos son: éster, aldehído y acetal. La carbonilación con la nafta real promete resultados para la mejora de la calidad de la gasolina a través de procesos tipo Reppe.

Por tal razón, se podría llevar a cabo en principio las reacciones de carbonilación de las olefinas presentes en las naftas utilizando nanopartículas de Rh estabilizadas en polímeros orgánicos u otros soportes, con la finalidad de producir gasolinas “limpias” mediante la formación de productos oxigenados no contaminantes, a partir de la fracción olefínica de las naftas de refinería.

CAPÍTULO III. OBJETIVOS

3.1 Objetivos Generales:

1. Estudiar la actividad catalítica de sistemas de nanopartículas de rodio estabilizadas por polivinilalcohol y polivinilacetato en la reacción de carbonilación del 1-hexeno.

3.2 Objetivos Específicos:

1. Sintetizar nanopartículas de rodio a partir de la reducción del complejo organometálico $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$.
2. Estabilizar las nanopartículas de rodio en polivinilalcohol.
3. Estabilizar las nanopartículas de rodio en polivinilacetato.
4. Caracterizar las nanopartículas metálicas empleando las técnicas de análisis disponibles en Venezuela: a) Microscopía electrónica de de barrido(SEM) b) Microscopía electronica de transmición (TEM) b) Espectroscopía de absorción atómica en llama (FAAS).
5. Estudiar la actividad catalítica de las nanopartículas sintetizadas en la reacción de carbonilación de 1-hexeno, mediante la variación de los parámetros: temperatura y presión para el sistema Rh/polivinilalcohol y aplicar estas condiciones óptimas al estudio de la actividad catalítica para el sistema Rh/polivinilacetato.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

4.1 Generalidades.

Todas las manipulaciones realizadas en las síntesis fueron desarrolladas empleando técnicas de Schlenk para manejo de compuestos sensibles al aire, a menos que se indique lo contrario; esta técnica mantiene las condiciones anhidras y anaeróbicas en todos los sistemas.

Todos los productos sintetizados fueron almacenados en balones con entrada de gas y bajo atmósfera de argón. El argón de alta pureza (99.99%), suministrado por BOC gases, fue utilizado directamente sin purificación previa.

4.2 Solventes y reactivos.

- Los solventes utilizados: Tetrahidrofurano, etanol, metanol, cloroformo, diclorometano, éter de petróleo, éter dietílico, acetona y hexano. Fueron suministrados por Aldrich y fueron purificados y secados empleando las técnicas convencionales, siendo refluados con un desecante apropiado, destilados antes de usar y almacenados.
- Los reactivos 1-hexeno, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1,5-ciclooctadieno, acetilacetona, el polivinilalcohol y polivinilacetato fueron suministrados por Aldrich.
- Los reactivos comerciales tales como K_2CO_3 , KOH fueron suministrados por Merck.
- Las mezclas gaseosas CO/H_2 , H_2/He (8,5/91,5)% v/v y Ar 99.9 % de pureza, fueron suministrados por BOC gases y fue utilizados sin purificación previa.

4.3. Obtención de nanopartículas del metal de transición Rh estabilizadas por el polímero polivinilalcohol (PVal) y polivinilacetato (PVac).

El sistema de nanopartículas metálicas, fue obtenido a partir de la reacción de desplazamiento de ligandos, entre el complejo precursor de Rh bajo atmósfera reductora de hidrógeno y el compuesto orgánico polivinilalcohol (PVal) y polivinilacetato (PVac) en cada síntesis.

El contenido metálico que se obtuvo para cada sistema de nanopartículas, fue de (9,7 % p/p) (Rh/PVal) y (6,0 % p/p) (Rh/PVac) del material sintetizado.

La síntesis de las nanopartículas para cada sistema comprende varias etapas que se describen a continuación:

4.3.1. Síntesis de di- μ -cloro-bis-(1,5-ciclooctadieno) rodio(I), $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

En un balón de fondo redondo provisto de una barra magnética, se disolvieron 2,6 g (0,01 mol) de tricloruro de rodio trihidratado ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en 50 mL de etanol. Una vez disuelta la sal de rodio, se agregan 5,0 mL (0,040 mol) de 1,5-ciclooctadieno (COD) y se calienta la mezcla al reflujo, manteniendo una buena agitación durante 3 horas. Luego se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. El sólido obtenido se recolecta por filtración al vacío y se lava con dos porciones de 25 mL de etanol frío y dos porciones de 25 mL de n-pentano y se seca al vacío.

4.3.2 Síntesis del precursor catalítico [Rh(COD)(acac)] (donde acac = acetilacetona).

El precursor organometálico [Rh(COD)(acac)] se sintetizó siguiendo el método propuesto por Bennett y col. [52] en el cual el [Rh(COD)Cl]₂ y el K₂CO₃ anhidro, se suspenden en 100 mL de éter de petróleo seco y se tratan con 4 mL 2,4-pentanodiona acetilacetona, se agita esta mezcla de reacción a temperatura ambiente por 24 horas en un balón, con un agitador magnético sobre una plancha de agitación, la solución amarilla resultante se filtra por pliegues, se lavó con 2 porciones de éter de petróleo, se evapora una cierta cantidad del solvente; el sólido obtenido se seca por 20 min en la estufa y finalmente se recolecta en un vial limpio y seco.

Las cantidades utilizadas para obtener el precursor [Rh(COD)(acac)] para cada sistema son: a) Sistema Rh/PVal 1,1574 g de [Rh(COD)Cl]₂ y 2,000 g de K₂CO₃. b) Sistema Rh/PVac 0,9486 g de [Rh(COD)Cl]₂ y 2,000 g de K₂CO₃

4.3.3. Síntesis de nanopartículas de rodio estabilizadas en los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato.

Como mencionamos anteriormente, la síntesis de los sistemas de nanopartículas de rodio estabilizadas en cada polímero, se realizó mediante el desplazamiento de ligandos del complejo precursor Rh(COD)(acac) en el solvente apropiado. A continuación se describirá detalladamente el procedimiento utilizado, el cual se repite para todos los sistemas. Las variaciones realizadas serán discutidas para cada caso.

En un reactor Parr de alta presión de 150 mL de capacidad, se colocaron un agitador magnético, 4,0479 g de polivinilalcohol o 3,0085g de polivinilacetato, 30 mL de tetrahidrofurano (THF) seco, 1,0227 g o 0,9096 g de [Rh(COD)(acac)] para la obtención del sistema Rh (9,7%)/PVal y de Rh (6,0%)/PVac respectivamente. El sistema fue desgasificado 3 veces con 100 psi de hidrógeno. Posteriormente, el reactor y su contenido fueron presurizados a 300 psi de hidrógeno, manteniendo la temperatura de 80°C bajo agitación constante por 6 días. La suspensión original amarilla cambió de color formándose un sólido negro en el caso de Rh/PVal. La suspensión obtenida de Rh/PVal fue trasvasada a un balón donde se dejó en reposo y luego se decantó la solución sobrenadante vía cánula. El sólido negro resultante se lavó con cuatro porciones de 10 mL de THF seco. El sólido fue secado al vacío y mantenido en atmósfera de argón. Para el caso de Rh/PVac se obtuvo al final una goma negra luego de los 6 días de reacción, se decantó el THF, luego se lavó la goma con 20 mL de hexano, se redisolvió en THF en caliente y se agregó hexano hasta precipitar, se obtuvo de nuevo una goma negra la cual se lavó con 4 porciones de hexano y se secó al vacío en un balón.

4.4. Reacción de hidroesterificación.

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor autoclave marca Parr de acero inoxidable de 30 mL, acoplado a un controlador de temperatura Parr modelo 4843, el cual está constituido por un recipiente hermético de acero inoxidable, una válvula de alimentación de gas, cuya presión es fijada mediante un manómetro, una válvula de desalajo del gas, un rotor y una termocupla.

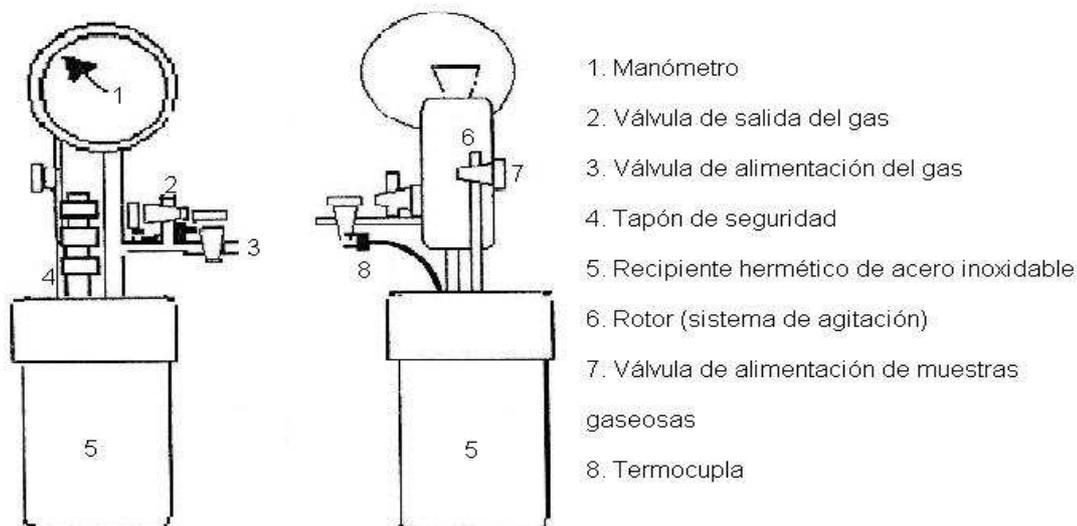


Figura 4.1. Reactor Parr

El procedimiento empleado para llevar a cabo las reacciones correspondientes es el siguiente:

Se colocó 3 mL ($2,4 \times 10^{-2}$ moles) de 1-hexeno, 10 mL ($2,4 \times 10^{-1}$ moles) de metanol y 50 mg del sistema nanoestructurado Rh(9,7% p/p)/PVal o Rh(6,0%p/p)/PVac en cada caso, en el recipiente hermético. Se desalojó el aire contenido en el reactor conectando una corriente de nitrógeno a la válvula de alimentación y luego se liberó el gas por la válvula de salida. Posteriormente el reactor se cargó con la mezcla de CO/H₂ a la presión deseada y se calentó a una temperatura determinada con agitación continua durante un tiempo estipulado. Luego de separar el catalizador de la solución se identificó y cuantificó los productos de la reacción.

Los productos orgánicos fueron identificados mediante espectrometría de masas. Los espectros de masas fueron realizados en un cromatógrafo de gases Varian Chrompack 3800 acoplado a un detector masa Varian Chrompack Saturno 2000 empleando una columna CP-Sil-8-CB (fenildimetilpolisiloxano de 30 m x 0,25 mm). La

temperatura fue programada de 35 a 190°C utilizando helio como gas de arrastre (1 mL/min).

La determinación de la conversión de la olefina se llevó a cabo cuantificando la cantidad de olefina que no reacciona. Se realizó una curva de calibración con 5 patrones y los productos se cuantificaron por método indirecto de las áreas, para esto se dispuso de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización a la llama. Se uso tolueno como estándar interno.

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_{Af}}{C_{A0}}$$

(Ecuación 2.6)

X_A = Conversión de la olefina

C_{A0} = Concentración inicial de la olefina

C_{Af} = Concentración después de reacción de la olefina

El análisis de las muestras líquidas se realizó en un cromatógrafo de gases Buck Scientific modelo 910 programable, provisto de un detector de ionización a la llama, con una columna capilar MXT-1, (de 30 m x 0,52 mm x 1,0 mm), empleando helio como gas de arrastre. La temperatura se programó de 35 a 190 °C. Las muestras líquidas fueron extraídas empleando una jeringuilla de precisión Hewlett Packard, modelo 9301-0246 de 1,0 µL de capacidad.

El cromatograma de la muestra proporcionó el área relativa de cada compuesto y mediante una curva de calibración de patrones, se determinó la cantidad de moles de productos formados.

La actividad catalítica de los productos se expresó en términos de frecuencia de conversión, la cual se define como el número de moles de producto por moles de catalizador durante el tiempo de reacción.

$$FC = \left[\frac{\text{Moles de producto}}{\text{Moles de catalizador}} \times \frac{1}{t_c} \right] \times 24 \text{ horas}$$

t_c = tiempo de calentamiento

Moles de producto = determinados a través de la curva de calibración

(Ecuación 2.7)

4.5. Técnicas utilizadas en la caracterización de los materiales nanoestructurados.

4.5.1. Análisis químicos.

Los análisis elementales (% p/p de metal), se determinarán por espectroscopia de absorción atómica de llama, en un equipo de la casa GBC, mod. AVANTA; en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias UCV. Las muestras para análisis elemental serán suministradas en viales con exposición al aire. A partir de este análisis se obtiene información sobre la proporción en la que se encuentra el metal y el estabilizante utilizado, sin tener en cuenta el estado de oxidación de las especies presentes.

4.5.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Los análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizaron en un microscopio de barrido (S-2400 Scanning Electron Microscope, Hitachi) en Ingeniería Mecánica de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

Para este análisis se usaron unos pequeños cilindros metálicos como porta muestra, se coloca una cinta doble fax metálica sobre este porta muestra, una pequeña cantidad de muestra a analizar, encima se le coloca pintura de grafito, se toma toda esta muestra y se coloca dentro del sputter E 102, Hitachi para metalizar la muestra con un anillo de platino-paladio bajo atmósfera inerte, toda esta muestra preparada se coloca en el microscopio de barrido y de esta manera se obtienen las micrografías de cada sistema, haciendo las tomas necesarias sin y con aumento de la morfología de cada sistema.

4.5.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Los análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET), se realizaron en un microscopio JEOL JEM 550 en la Universidad Simón Bolívar (USB).

Para estos análisis se emplearon rejillas de cobre cubiertas con una membrana de colodion (polímero) como soporte y luego una capa delgada de grafito obtenida por evaporación.

Se coloca una pequeña cantidad de la muestra en un vial que contiene THF seco y desgasificado. La suspensión se homogeniza aplicando ultrasonido. Una gota de esta suspensión, se coloca sobre una rejilla con maya de grafito, se extrae el exceso del solvente con papel de filtro y posteriormente se realiza el análisis de MET. A partir de esta caracterización, se determina el tamaño y distribución de tamaño de las partículas sintetizadas. Se utilizó el programa Digital Micrograph para la medición de las mismas.

4.5.4. Espectroscopia Infrarroja

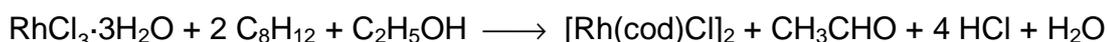
El espectro infrarrojo se realizó en un Espectrómetro Model Buck Scientific Inc. 500, de laboratorio de Catálisis Homogénea de la Facultad de Ciencias UCV. Esta técnica fue empleada para la identificación del complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ a partir del cual se obtiene el precursor catalítico $\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})$.

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Obtención de nanopartículas del metal de transición Rh estabilizadas por los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato.

5.1.1. Síntesis del di- μ -cloro-bis-(1,5-ciclooctadieno)rodio(I), [Rh(COD)Cl]₂

La reacción entre el RhCl₃·3H₂O y el 1,5-ciclooctadieno en etanol bajo reflujo durante 3 horas, bajo agitación constante, dio como resultado un sólido de color amarillo y una solución naranja. La ecuación estequiométrica que describe la reacción es la siguiente:

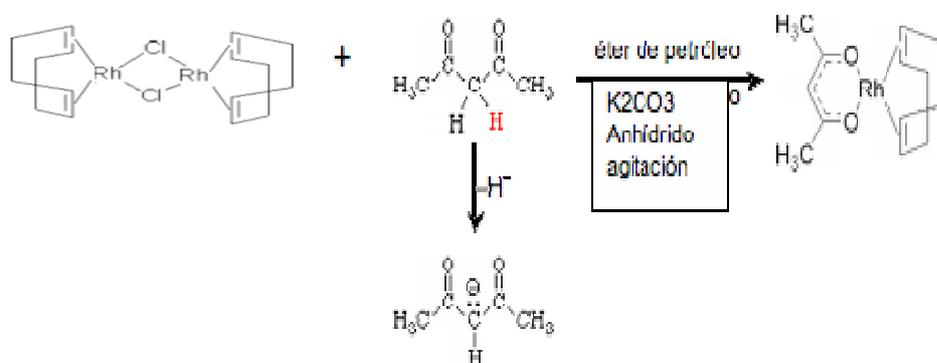


(Ecuación 5.1)

El espectro IRFT en KBr del complejo de rodio obtenido se muestra en el anexo 1. En este se observan varias bandas de intensidad media en la región entre 3040-3000 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces C—H alquélínicos. Además, se observan varias bandas de intensidad variable que corresponden a las vibraciones de tensión C—H alquílicos entre 3000-2900 cm⁻¹. También pueden observarse las bandas de vibración de tensión del enlace C=C entre 1670-1621 cm⁻¹, las cuales son débiles debido a la simetría del compuesto, lo que indica la presencia del 1,5-ciclooctadieno en el complejo formado.

5.1.2. Síntesis del precursor catalítico Rh(COD)(acac) (donde acac=acetilacetona)

La reacción entre el $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ y la 2,4-pentanediona acetilacetona, dio como resultado un sólido en forma de agujas de color amarillo intenso brillante. Este proceso se puede describir mediante la siguiente ecuación:

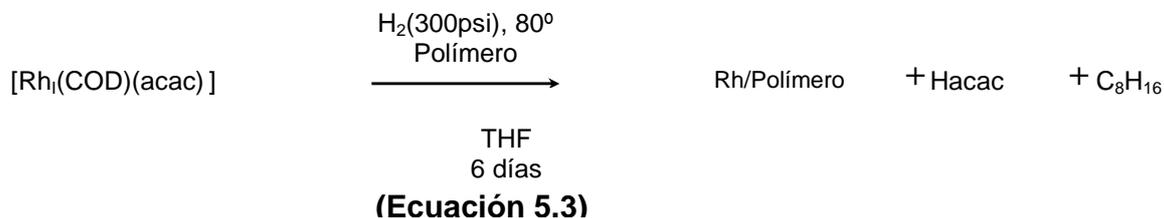


(Ecuación. 5.2)

En el anexo 2 se muestra el espectro infrarrojo para este precursor catalítico, se observan las bandas $\text{Csp}^3\text{-H}$ en $2998\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$, $\text{Csp}^2\text{-H}$ entre $3040\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ y el enlace $\text{C}=\text{O}$ en 1535 cm^{-1} que muestra la presencia del ligando acac. El anexo 3 es el espectro de este precursor catalítico encontrado en la bibliografía [54].

5.1.3. Síntesis de nanopartículas de rodio estabilizadas en los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato.

La síntesis de los sistemas de nanopartículas de rodio estabilizadas en polivinilalcohol y en polivinilacetato, se realizaron mediante el desplazamiento de los ligandos del complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{acac})]$ y en presencia de THF como solvente de acuerdo a la ecuación 5.3.



La síntesis de estos sistemas se llevó a cabo en un reactor Parr como se muestra en la figura 4.4 de la Parte Experimental y con el procedimiento ya descrito en la sección 4.3.3.

Las cantidades de precursor y estabilizante utilizados en las síntesis, el porcentaje en peso final del rodio en polivinilalcohol y polivinilacetato, el cual es obtenido a partir del análisis con espectroscopía de emisión atómica del producto final, se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 5.1. Síntesis de nanopartículas de rodio estabilizadas sobre polivinilalcohol y polivinilacetato. Cantidad del precursor y estabilizante pesados inicialmente, %p/p de Rh analizado y %p/p de Rh estabilizado.

	Sistema	Peso (g) Precursor ($\pm 0,0001$)	Peso (g) Rh ($\pm 0,0001$)	Peso(g) Polímero ($\pm 0,0001$)	Peso (%) Rh inicial	Peso (%) Rh analizado	Peso (%) Rh estabilizado
Rh(6,0%)/Pvac	1	0,9096	0,3019	3,0085	7,70	6,0 \pm 0,6	78
Rh(9,7%)/Pval	2	1,0227	0,3395	4,0479	6,70	9,7 \pm 0,4	99

El porcentaje en peso analizado, corresponde al resultado del análisis elemental realizado al producto final, el cual permite verificar cuánto de la cantidad inicial utilizada del metal realmente se estabiliza.

5.1.4. Caracterización de las nanopartículas de rodio estabilizadas en los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato.

Los materiales coloidales obtenidos fueron además caracterizados mediante diferentes técnicas apropiadas para estos sistemas, tales como espectroscopía de absorción atómica de llama, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a los sistemas estabilizados en PVal y PVac.

5.1.4.1. Sistema 1: Rh(6.0 % p/p) /PVac.

5.1.4.1. (a) Resultados del análisis elemental del sistema Rh (6.0%)/PVac.

En la síntesis de este sistema se obtuvo una goma negra, la cual se distinguió de los materiales de partida que se emplearon: el polivinilacetato (sólido blanco) y el Rh(COD)(acac) (amarillo).

El análisis elemental realizado por espectroscopía atómica (ver tabla 5.1), presentó como resultado un valor de (6.0 ± 0.6) % p/p de Rh en el sistema Rh (6.0%)/PVac. La cantidad de Rh inicial utilizada en la síntesis fue de 7,70%. De acuerdo con las condiciones empleadas para este sistema, se logra absorber en el estabilizante aproximadamente el 78% de Rh inicial utilizado.

5.1.4.1. (b) Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) del sistema Rh(6.0%)/PVac.

En la figuras 5.1 - 5.3 se presentan las micrografías obtenidas por SEM realizadas al polivinilacetato solo, al sistema Rh (6.0%)/PVac fresco y al sistema Rh(6.0%)PVac usado (Condiciones: 110 °C, 35 atm de CO/H₂, 50 mg del catalizador).

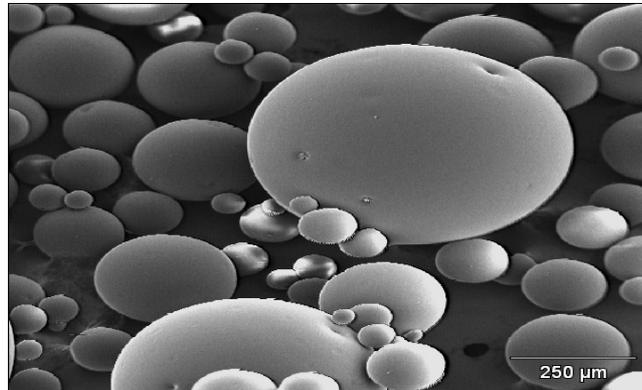


Figura 5.1.Micrografía SEM Polivinilacetato.

En la figura anterior se puede observar que la morfología del polivinilacetato como polímero de soporte, esta formada por esferas de diferentes tamaños.

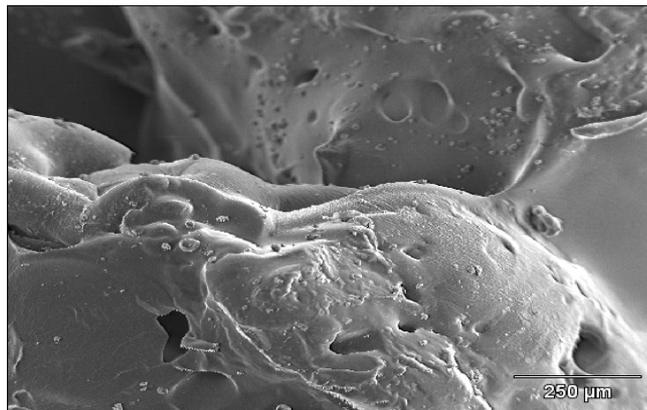
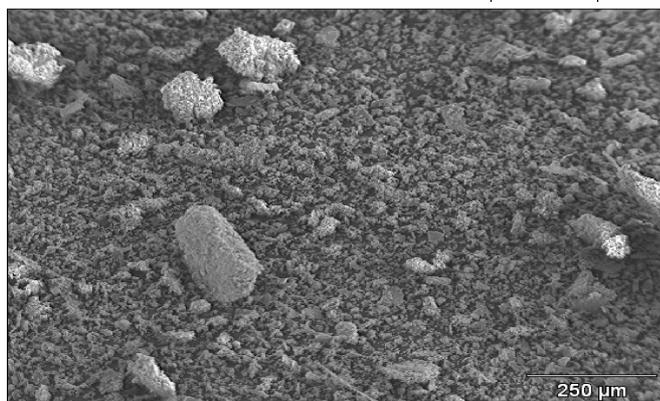
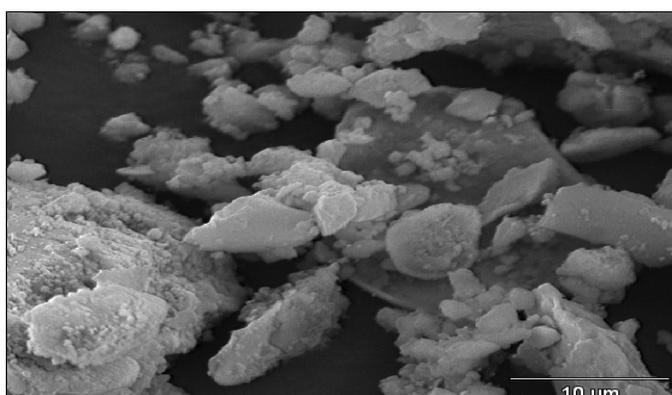


Figura.5.2.Micrografía SEM Rh(6.0%)/PVac).

En la figura 5.2 se muestran los cambios de morfología del polivinilacetato cuando el Rh(6.0)% p/p es estabilizado en este polímero, se puede notar el paso de una morfología de perfectas esferas, vista anteriormente, a una superficie de forma amorfa y porosa.

**5.3 (a)****5.3 (b)**

5.3 a) Micrografía SEM Rh(6,0%)/ PVac (sin aumento); **5.3 b)** Micrografía SEM Rh(6,0%)/ PVac (con aumento). Condiciones de reacción 110°C, 35 atm de CO/H₂.

En las figuras 5.3 (a) y (b) podemos observar muy bien los cambios en la superficie del polímero luego de la reacción, siendo el resultado una superficie irregular y porosa, la cual podemos apreciar con más detalle en la Fig. 5.3 (b) con aumento.

Todas las micrografías anteriores muestran con detalle los cambios marcados que se observan en el sistema fresco y usado, estos cambios de morfología evidencia la formación de un nuevo material el Rh(6,0%)/PVac; además se puede ver también que hay un aumento de número de átomos en la superficie del polímero, lo que indica un aumento del área superficial del sistema.

5.1.4.1. (c) Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) del sistema Rh (6.0%)/PVac.

Para este sistema se imposibilitó el análisis por MET. La goma negra de Rh(6,0%)/PVac fue imposible de tratar a través del procedimiento rutinario de muestras.

5.1.4.2. Sistema 2: Rh(9.7 % p/p) /PVal.

5.1.4.2.(a). Resultados de análisis elemental del sistema Rh(9.7%)/PVal.

En la síntesis de este sistema se obtuvo un sólido de color gris humo, el cual se distingue de los materiales de partida que se emplearon: el polivinilalcohol (blanco), el [Rh(COD)(acac)] (amarillo).

El análisis elemental realizado por espectroscopía atómica (ver tabla 5.1), presentó como resultado un valor de (9.7 ± 0.4) % p/p de Rh en el sistema Rh/(PVal. La cantidad de Rh inicial utilizada en la síntesis fue de 6,70%. De acuerdo con las condiciones empleadas para este sistema, se logra absorber en el estabilizante aproximadamente el 99% de Rh inicial utilizado.

5.1.4.2.(b). Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido del sistema Rh (9.7%)/PVal.

En la figuras 5.5 - 5.7 se presentan las micrografías obtenidas por SEM realizadas al polivinilalcohol solo, al sistema Rh (9.7%)/PVal fresco y al sistema Rh(9.7%)PVal usado (Condiciones: 130 °C, 35 atm de CO/H₂, 50 mg de catalizador).

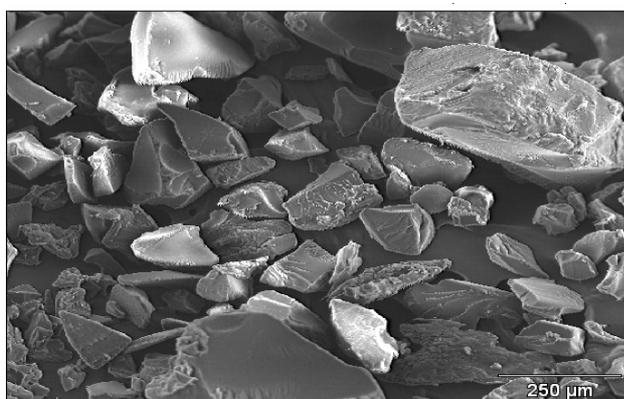


Figura 5.4. Micrografía SEM Polivinilalcohol.

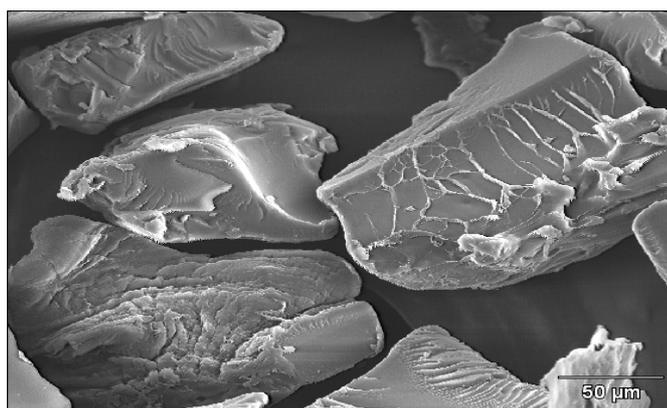
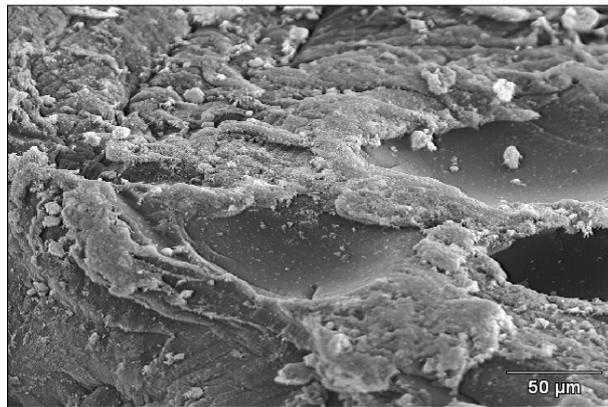
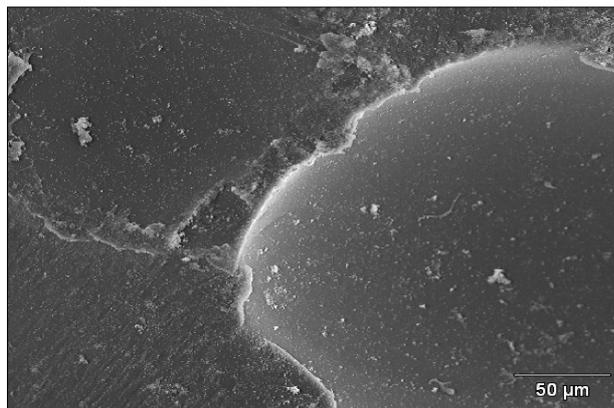


Figura 5.5. Micrografía SEM Polivinilalcohol con aumento.

En estas figuras podemos ver que el polivinilalcohol tiene una morfología constituida de trozos de cristales de diferentes tamaños y de una textura mixta, lisa por unas caras y rugosas por otras caras del cristal.



5.6 a)



5.6 b)

Figura.5.6a) Micrografía SEM Rh(9,7%)/PVal (sin aumento); **5.6 b)** Micrografía de Rh(9,7%)/PVal (con aumento).

En las figuras 5.6 se puede observar un cambio notable en la morfología del polímero, vemos como el Rh se deposita tanto en las zonas rugosas o porosas y lisas del trozo de cristal del polímero.

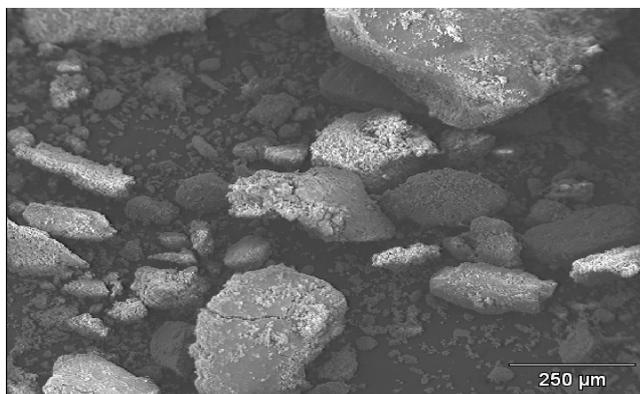
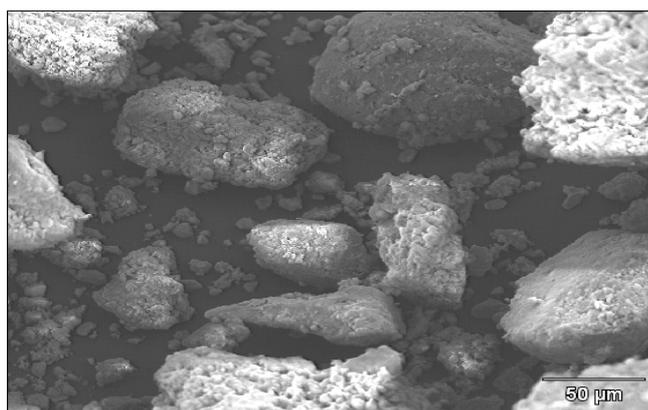
**5.7 a)****5.7 b)**

Figura.5.7.a) Micrografía SEM Rh(9,7%)/PVal (sin aumento); **5.7 b)** Micrografía de Rh(9,7%)/PVal (con aumento). Condiciones de reacción 130°C, 35atm de CO/H₂.

Luego de las condiciones de reacción, en las figuras 5.7, se puede observar también un cambio, vemos como aumenta la cantidad de partículas depositadas en la superficie del polímero, en las zonas lisas y porosas.

De acuerdo a los resultados obtenidos para este sistema y al igual que para el sistema con polivinilacetato, estos cambios de morfología observados en el catalizador

fresco y usado, luego de la estabilización del Rh en PVal es indicativo de la formación del nuevo material Rh(9,7%)/PVal además del aumento notable del área superficial del sistema.

5.1.4.2.(c). Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión del sistema Rh(9,7%)/PVal.

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión permite de manera inequívoca observar la presencia de pequeñas partículas a escala nanométrica y también permite observar el tamaño, su distribución y su dispersión, en el medio estabilizante como se muestra en la micrografía de la Figura 5.8.

Se determinó el tamaño de las nanopartículas a través del programa de computación "Digital Micrograph". Los resultados indican la formación de nanopartículas de tamaño entre 3,0nm y 6,7nm. No pudo determinar un histograma porque son pocas las nanopartículas observadas para el sistema de Rh/PVal(9,7% Rh).

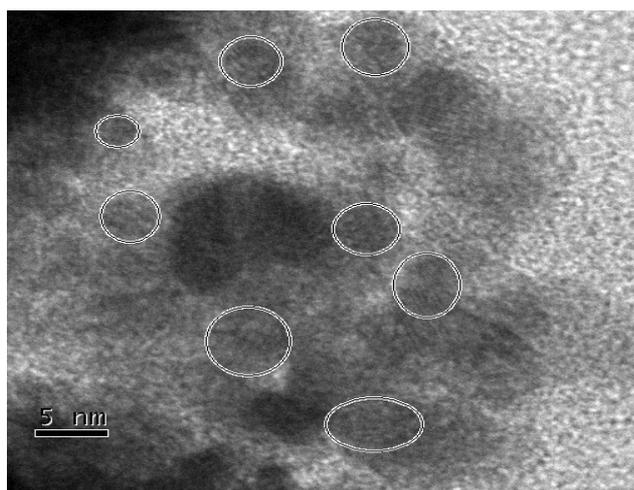


Figura 5.8. Micrografía MET Rh(9,7%)/PVal.

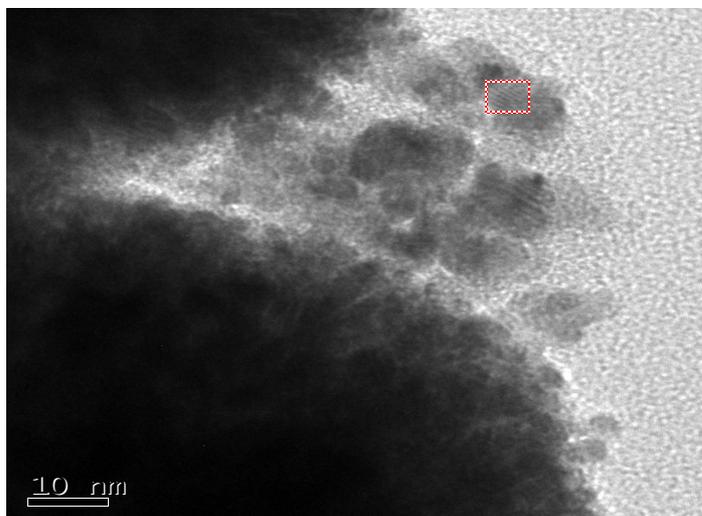


Fig. 5.9. Micrografía MET Rh(9,7%)/PVal con planos cristalinos.

En la figura 5.9 se observan los planos atómicos de las nanopartículas. Lamentablemente están tan pocos definidos que no permiten realizar una indexación del sistema; por lo cual no se pudo determinar el estado de oxidación de las nanopartículas de Rh por esta técnica.

Debido a limitaciones del estudio por MET solo se obtuvieron las micrografías para el sistema catalítico fresco y no se pudo realizar el análisis para el catalizador usado.

5.1.4.2.(d). Resultados de Espectroscopía Fotoelectrónica de R-X (XPS) del sistema Rh (9.7%)/PVal.

La otra técnica que pudiese generar información acerca del estado de oxidación de las nanopartículas de Rh es la de espectroscopía fotoelectrónica de R-X la cual estaba estipulada dentro los objetivos de este trabajo, cabe destacar que durante los últimos dos años, e inclusive hoy en día, no se tiene acceso a la técnica en el IVIC y por

ende este objetivo del trabajo queda pendiente. No se puede aseverar nada acerca del estado de oxidación del sistema.

5.2. Pruebas catalíticas en la reacción de carbonilación de la olefina 1-hexeno utilizando como catalizadores las nanopartículas de rodio estabilizadas en los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato.

5.2.1. Introducción a los resultados del estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de rodio soportadas en Pval y Pvac.

Una vez caracterizados los sistemas de nanopartículas, se procedió a realizar las pruebas catalíticas basadas en las reacciones de carbonilación (específicamente hidroesterificación e hidroformilación) del sustrato olefínico 1-hexeno empleando los sistemas de nanopartículas de Rh estabilizados por los polímeros orgánicos polivinilalcohol y polivinilacetato.

5.2.2. Análisis cualitativo de los productos de reacción.

El análisis por espectrometría de masas de la fracción líquida de la carbonilación del 1-hexeno mostró la formación de tres productos principales en cada una de las corridas catalíticas en las que se varió el porcentaje de rodio en el catalizador (Rh(9,7%/PVal y Rh(6,0%)/PVac). Estos productos son el heptanoato de metilo (éster), heptanal (aldehído) y el 1,1-dimetoxiheptano (acetal).

La figura 5.10 muestra el espectro de masas del producto de reacción identificado como heptanoato de metilo y el espectro reportado para dicho compuesto.

Una comparación directa entre las señales obtenidas en el espectro experimental (figura 5.10) y el reportado para el compuesto (figura 5.11), permite confirmar la identidad del mismo.

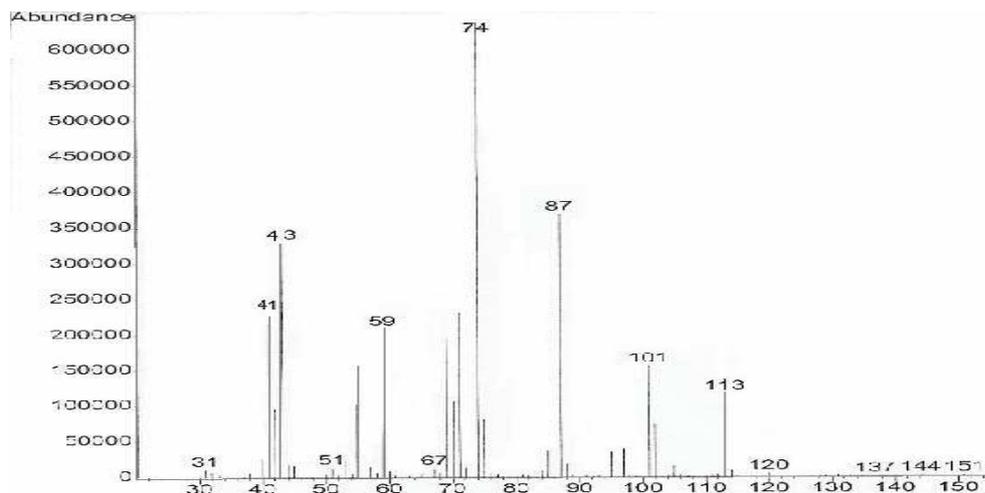


Figura 5.10. Espectro de masas para el heptanoato de metilo obtenido como producto de la reacción de hidroesterificación del 1-hexeno.

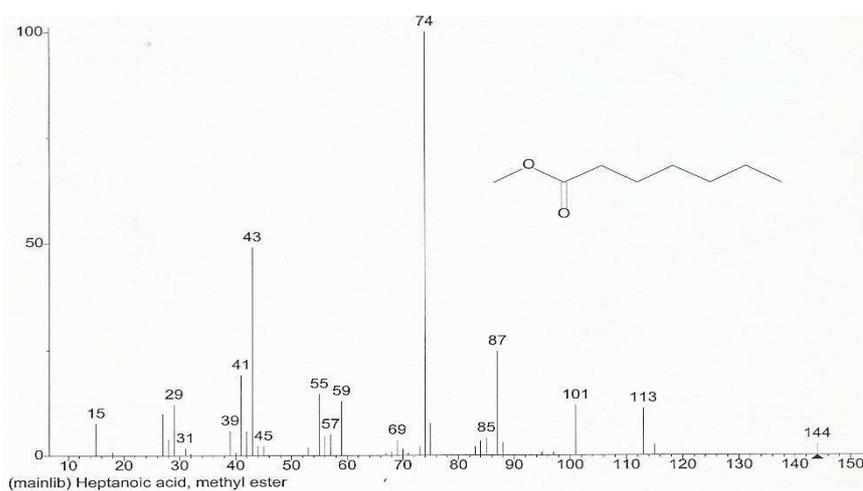
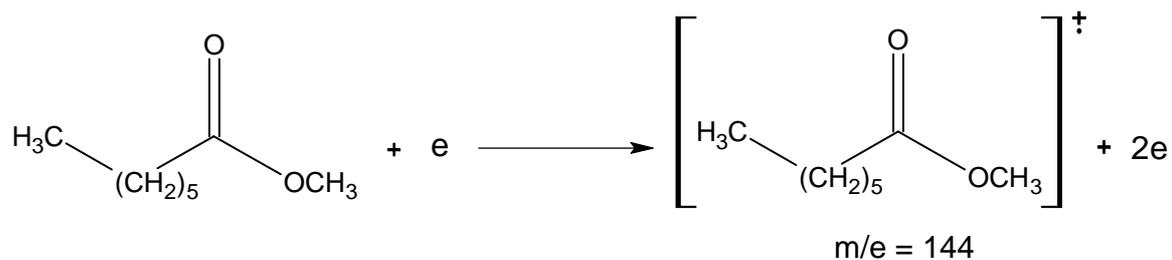


Figura 5.11. Espectro de masas para el heptanoato de metilo reportado en la bibliografía.

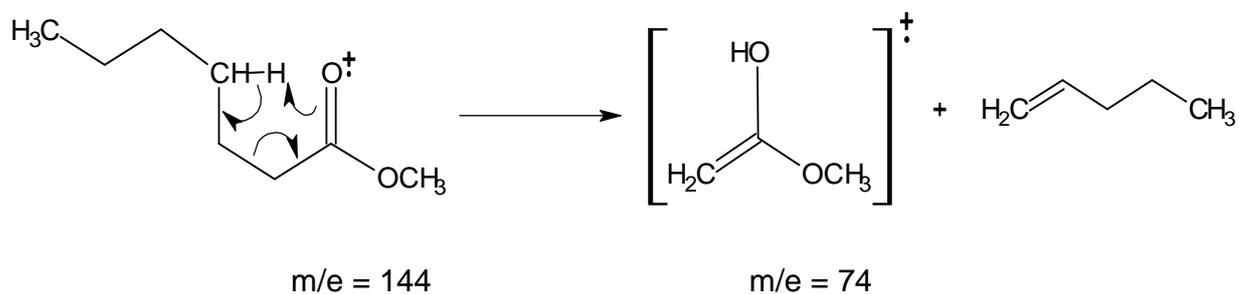
La señal con una relación $m/e = 144$ corresponde al ión molecular, producto de la remoción de un electrón simple de la molécula de heptanoato de metilo en fase gaseosa.



(Ecuación 5.4)

El ión de relación $m/e = 145$ no es más que el pico $M + 1$ correspondiente a moléculas que contienen isótopos más pesados que los isótopos comunes.

El pico más abundante se debe al rearrreglo de McLafferty a un enlace aparte del grupo $\text{C}=\text{O}$ del heptanoato de metilo. Siendo así, el éster metílico ramificado en el carbono α proporciona un pico intenso de relación $m/e = 74$, que de hecho representa el pico base en los ésteres metílicos de cadena recta de C_6 a C_{26} . [53]



(Ecuación 5.5)

Por su parte, la figura 5.12 muestra el espectro de masas del producto de la reacción catalítica identificado como heptanal además del espectro de masas reportado para dicho compuesto (figura 5.13).

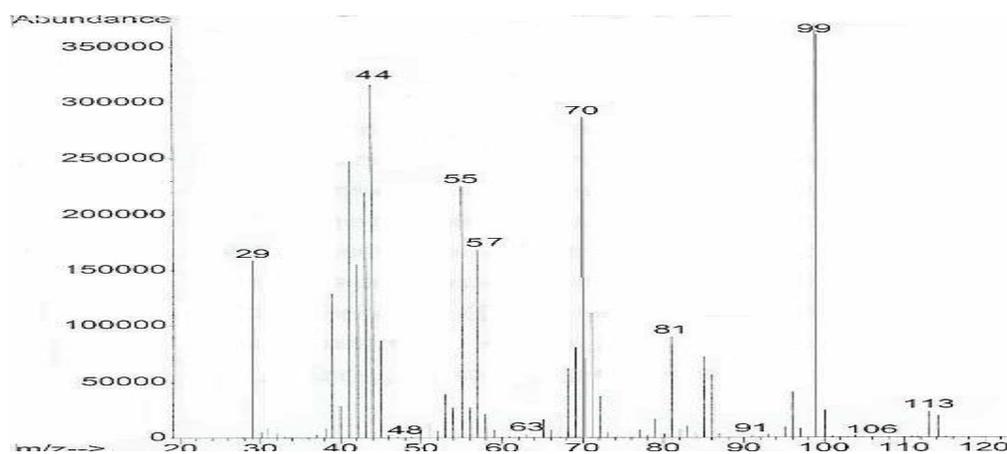


Figura 5.12. Espectro de masas para el heptanal obtenido como producto de la reacción de hidroformilación del 1-hexeno.

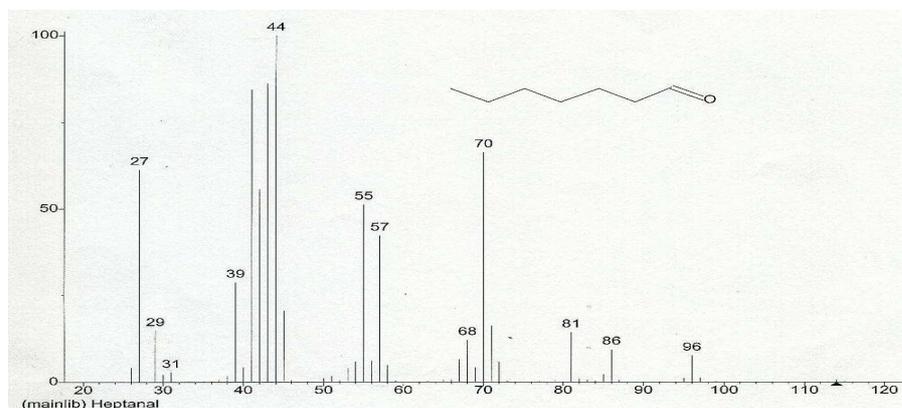


Figura 5.13. Espectro de masas para el heptanal reportado en la bibliografía.

El ión molecular que es formado por la remoción de un electrón del heptanal y que presenta una relación $m/e = 114$, está entre los fragmentos de menor intensidad.

Finalmente, con respecto al tercer compuesto identificado entre los productos de reacción, se tiene al 1,1-dimetoxiheptano cuyo espectro de masas se muestra en la figura 5.14 además del espectro reportado para dicho compuesto (figura 5.15).

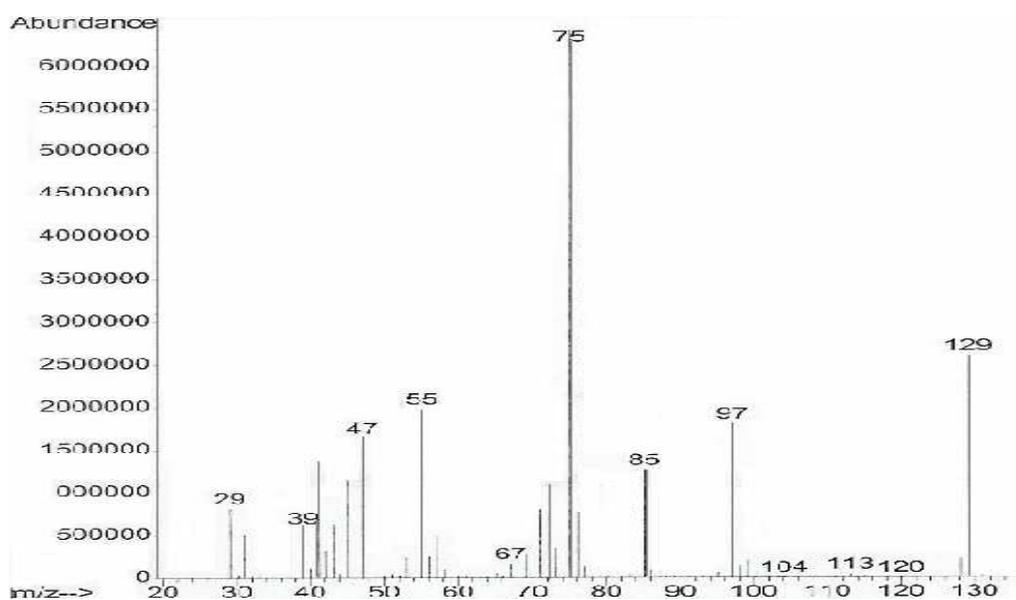


Figura 5.14. Espectro de masas para el 1,1-dimetoxiheptano obtenido como producto de la reacción de acetilación del heptanal.

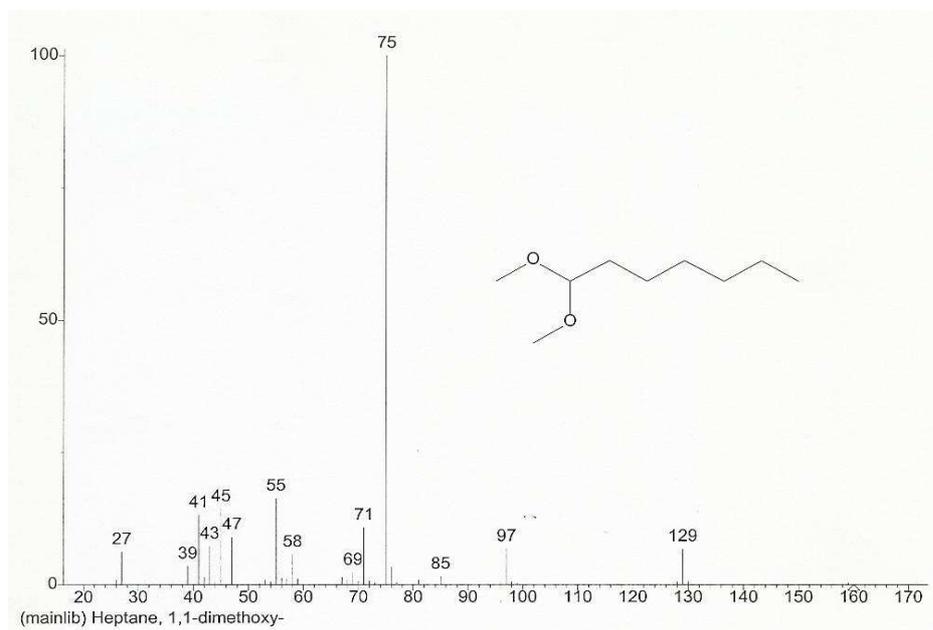
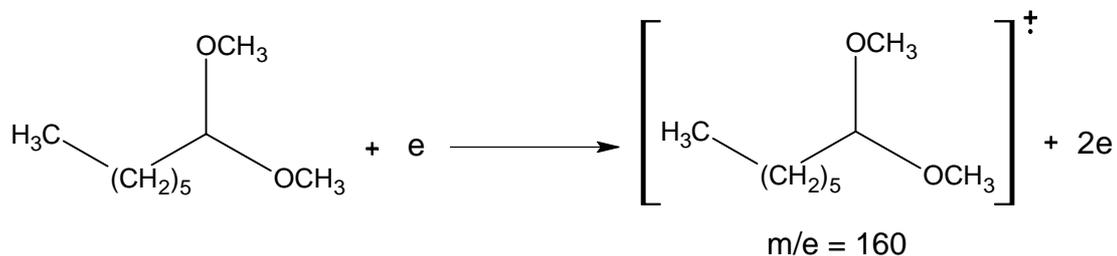


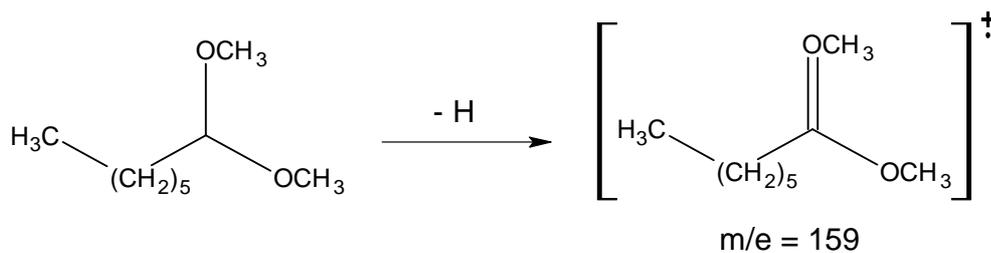
Figura 5.15. Espectro de masas para el 1,1-dimetoxiheptano reportado en la bibliografía.

Los acetales constituyen una clase especial de éteres. Sus espectros de masas están caracterizados por un pico de ión molecular extremadamente débil, por picos notables de m/e correspondientes a la pérdida del grupo R y del grupo OR a partir del pico del ión molecular, y por un pico débil de m/e correspondiente a la pérdida de un átomo de hidrógeno a partir del pico del ión molecular. En cada una de estas escisiones interviene un átomo de oxígeno, y, como es común, la eliminación del grupo de mayor peso molecular es lo preferido [53]

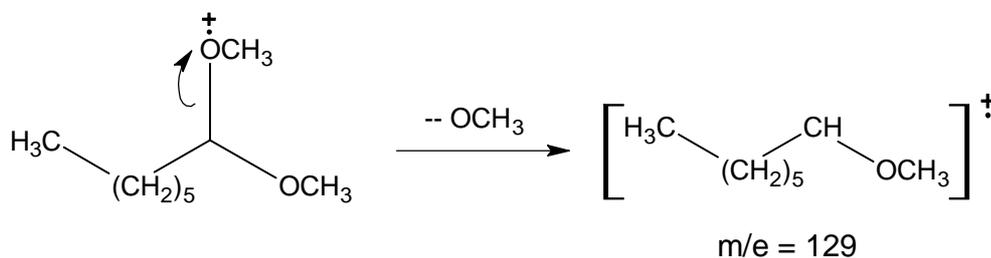
En primera instancia, el ión molecular generado por la pérdida de un electrón por parte de la molécula de 1,1-dimetoxiheptano, presenta una relación $m/e = 160$.

**(Ecuación. 5.9)**

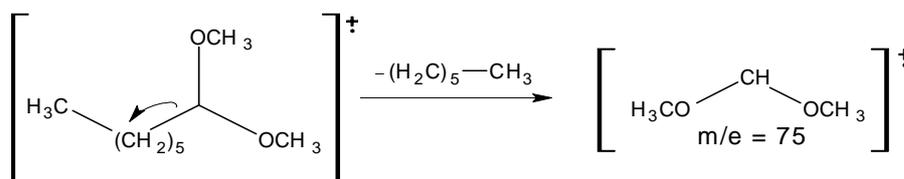
Entre los fraccionamientos más característicos se encuentra la pérdida de un hidrógeno por parte del ión molecular, lo cual origina un pico débil correspondiente a $M - 1$.

**(Ecuación. 5.10)**

Finalmente, la escisión del enlace C—O de uno de los grupos metoxi origina el ion de relación $m/e = 129$, y que puede apreciarse en el espectro como el pico $M - 31$.

**(Ecuación 5.11)**

La escisión del enlace C—C de los carbonos 1 y 2 de la cadena origina el ión de relación $m/e = 75$, el cual es el pico con abundancia en el espectro.

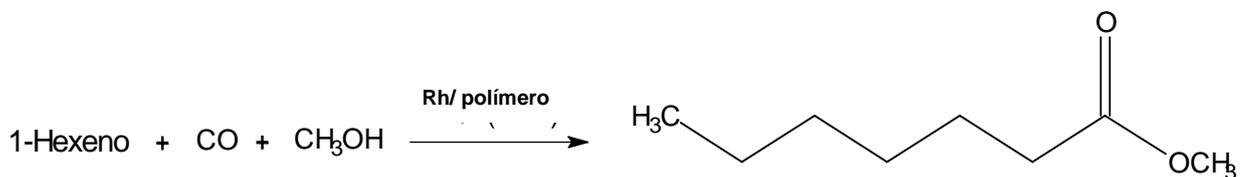


(Ecuación 5.12)

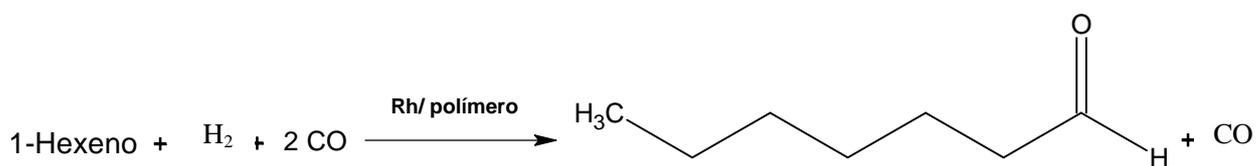
El análisis espectroscópico de la fracción líquida proveniente de las corridas catalíticas, permitió entonces determinar la formación de tres productos principales bajo las condiciones de reacción (heptanoato de metilo, heptanal y 1,1-dimetoxiheptano), los cuales presentaron además, tiempos de retención concordantes con los patrones correspondientes en los análisis realizados por cromatografía de gases.

Es importante destacar que en los cromatogramas, realizados en el cromatógrafo de gases, se observaron dos picos en la región del heptanal, para identificar cual de los dos picos es heptanal, adicional a los resultados del análisis de masas, se realizó la comparación directa entre el tiempo de retención del heptanal estándar del laboratorio y el tiempo de retención de estos dos picos, provenientes de la fracción líquida de los productos de este trabajo, obteniéndose en esta región, que el primer pico corresponde al isómero ramificado 2-metilhexanal y el segundo pico corresponde al heptanal., es por ello que se reporta por separado la cuantificación de cada aldehído.

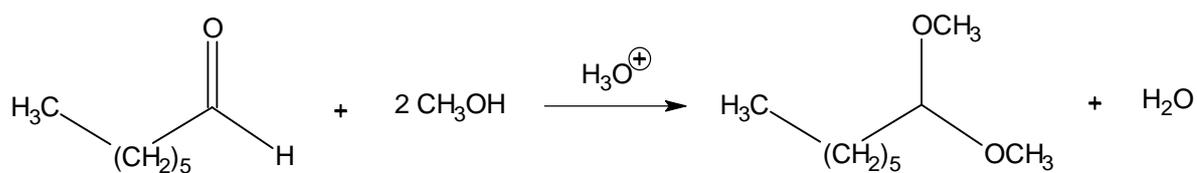
La formación del heptanoato de metilo proviene de la reacción catalítica a partir del 1-hexeno y el metanol bajo atmósfera de CO, como puede apreciarse en la ec. 5.13.

**(Ecuación 5.13)**

El aldehído, por su parte, es formado por la reacción de hidroformilación catalizada entre la olefina y el gas de síntesis (CO/H₂) presente en el medio (ec. 5.14).

**(Ecuación 5.14)**

Finalmente, con relación al 1,1-dimetoxiheptano, el aldehído formado y dos equivalentes del alcohol se convierten en último término en el acetal y agua por transformaciones sucesivas (ec. 5.15).

**(Ecuación 5.15)**

Seguidamente, se describen las reacciones de carbonilación del sustrato olefínico insaturado 1-hexeno empleando los sistemas de nanopartículas de Rh(9,7 y

6,0)/polimero estabilizados por los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato como catalizadores bajo diferentes condiciones de reacción.

5.2.3. Análisis cuantitativo de los productos de reacción

5.2.3.1. Reacción de carbonilación del 1-hexeno utilizando como catalizador nanopartículas de Rh (9.7%p/p)/PVal.

Se varió algunos parámetros como lo son: cambio de la temperatura y cambio de la presión con la finalidad de encontrar las óptimas condiciones de reacción.

5.2.3.2. Estudio de la variación de la temperatura

Con la finalidad de determinar la temperatura óptima de reacción en la carbonilación del 1-hexeno, se estudió la influencia de ésta sobre el porcentaje de conversión de la olefina 1-hexeno. En la tabla 5.2 se presentan los resultados obtenidos, tanto el porcentaje de conversión de la olefina para las distintas temperaturas como la frecuencia de conversión de cada uno de los productos para todas las reacciones. Se estudió la variación de la temperatura en el intervalo de 60 a 150 °C, utilizando una presión de CO/H₂ de 35 atm, 50 mg del catalizador y 24 horas de calentamiento.

En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las reacciones bajo esas condiciones de reacción en términos de porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno y en relación a la frecuencia de conversión de los productos, como 2-metilhexanal, heptanal, heptanoato de metilo y el 1,1-dimetoxiheptano.

Tabla 5.2. Variación de la temperatura para la carbonilación del 1-hexeno catalizada por el sistema Rh(9,7%p/p)/PVal)^a

Temperatura (°C)	Conversión del 1-Hexeno (%) ^{b,c}	Frecuencia de Conversión (producto)/24horas ^{a,c}			
		2-metilhexanal	heptanal	heptanoato de metilo	1,1-dimetoxi-heptano
60	81	19,6	34,8	0,0	0,0
70	70	15,4	27,0	0,0	0,0
80	72	24,9	43,6	0,0	0,0
90	72	14,2	25,8	0,0	0,0
100	65	8,9	15,3	0,0	0,0
110	75	30,4	21,5	19,0	8,8
120	75	17,3	14,9	4,3	6,9
130	66	1,7	2,2	1,7	1,8
140	66	3,2	4,9	2,7	0,0
150	74	9,3	8,1	7,7	3,3

^a) [Rh/PVal] = 50 mg ($4,7 \times 10^{-5}$ moles), [1-hexeno] = 3 mL ($2,4 \times 10^{-2}$ moles), metanol = 10 mL ($2,4 \times 10^{-1}$ moles), P(CO/H₂) = 35 atm de CO/H₂, t_r = 24 h.^b) Porcentaje de conversión = $([1\text{-hexeno}]_0 - [1\text{-hexeno}]_f) / [1\text{-hexeno}]_0$ ^c) Frecuencia de conversión = $[(\text{moles de producto}) / (\text{moles de Rh} \times (t_r))] \times 24\text{h}$

En la tabla anterior se observa un valor máximo del porcentaje de conversión a 60°C para este sistema de Rh(9,7%)/PVal, en el intervalo de 60 a 150 °C. Con la finalidad de ilustrar el efecto que ejerce la variación de la temperatura en el porcentaje de conversión de la olefina, se realizó un gráfico de porcentaje de conversión versus temperatura de reacción, que se muestra en la figura 5.16.

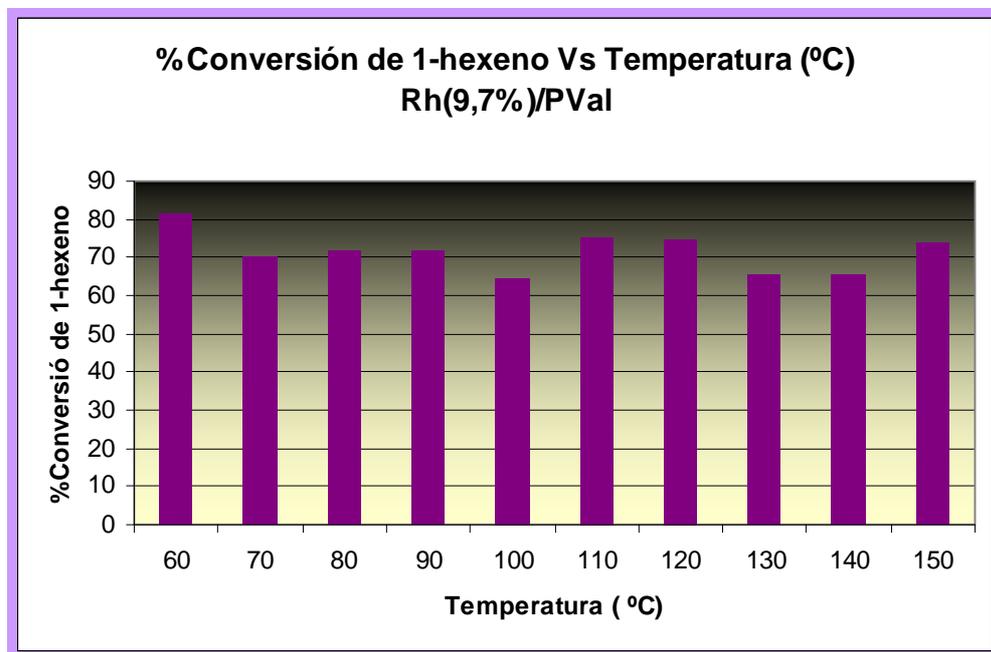


Figura 5.16. Relación entre el porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno con respecto a la variación de la temperatura del sistema Rh(9.7%p/p)/Pval

De esta gráfica se puede constatar que el porcentaje de conversión a productos de 1-hexeno no es lineal en el intervalo de 60 a 150 °C. La conversión de la olefina a productos alcanza un máximo a 60 °C, sin embargo a 110 °C se observa que este sistema tiene una alta conversión a 1-hexeno y la mayor frecuencia de conversión obtenida para 2-metilhexanal, heptanoato de metilo y 1,1-dimetoxiheptano.

Con respecto a los valores de las frecuencias de conversión observadas para cada producto se procedió a realizar una gráfica de la actividad catalítica de cada producto (figura 5.17), con el objetivo de ilustrar la distribución de productos en función de la Temperatura.

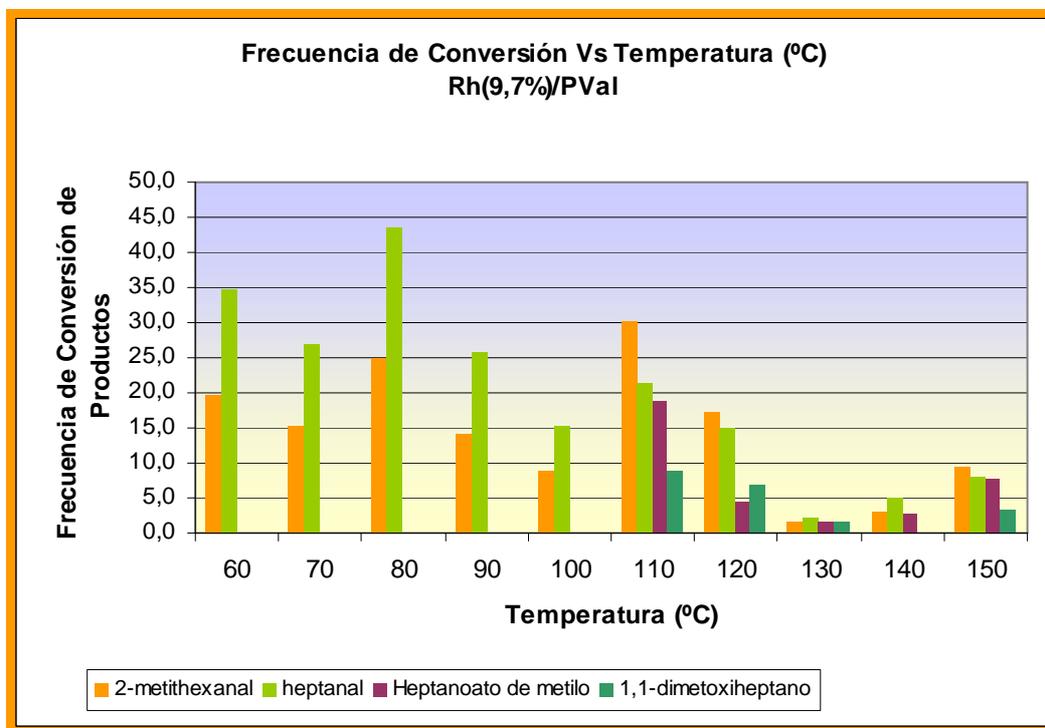


Figura 5.17. Relación entre la frecuencia de conversión de cada producto con respecto a la variación de la temperatura del sistema Rh(9.7%p/p)/PVal.

La gráfica refleja una variación con respecto a los valores de las FC entre 2-metilhexanal, heptanal, el heptanoato de metilo y 1,1-dimetoxiheptano. Para el heptanal se obtiene una máxima actividad catalítica a la temperatura de 80°C mientras que para 2-metilhexanal, heptanoato de metilo y 1,1-dimetoxiheptano se obtiene una máxima actividad catalítica a la temperatura de 110 °C. Este hecho podría explicarse en términos de la competitividad; a la temperatura de 80°C se ve favorecida la reacción de hidroformilación; del que se obtienen aldehídos como producto, esta reacción es más estable termodinámicamente; por ello a 80 °C de temperatura se obtiene una mayor actividad catalítica por lo menos para el heptanal, en efecto, a esa temperatura, no se observa la formación de heptanoato de metilo. A medida que aumenta la temperatura

ambas reacciones se ven favorecidas lo que genera una competencia entre ambas reacciones como se verifica a 110 °C, donde se obtienen los cuatro productos. La reacción de hidroesterificación, la cual genera el heptanoato de metilo como producto, está favorecida cinéticamente a altas temperaturas, lo que explicaría la alta frecuencia de conversión observada y la competitividad con respecto a la hidroformilación.

Para el otro producto de reacción 1,1-dimetoxiheptano, se obtiene una relación inversa con respecto al heptanal. Esto parece lógico si recordamos que el acetal proviene de la reacción entre el aldehído (heptanal) y dos moléculas de alcohol (en este caso el metanol). Como está reportado en la literatura esta reacción se ve favorecida con el aumento de la temperatura, implicando así, que a mayor temperatura, mayor producción de acetal y que a menor temperatura, mayor proporción de aldehído.

Además, en la tabla 5.2 podemos notar que aunque se obtiene una alta conversión de 1-hexeno a productos, las frecuencias de conversión son bajas para cada uno de los productos, excepto a la temperatura de 110 °C, este hecho se ve notablemente más marcado a temperaturas superiores a 110 °C. Es muy posible que parte del 1-hexeno esté convirtiéndose a hexano, como producto de hidrogenación; no se realizó la cuantificación de este producto.

5.2.3.3. Estudio de la variación de la presión de CO/H₂.

Se procedió a variar otro parámetro en la reacción como lo es la presión de CO/H₂, utilizando como condiciones de reacción, 50 mg de catalizador y 80°C de

temperatura. Las presiones utilizadas para este estudio fueron de 10, 20, 25, 30 y 35 atm, empleando un tiempo de reacción de 24 horas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos (tabla 5.3). En la misma se reporta la frecuencia de conversión de los productos y el porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno para cada una de las reacciones.

Tabla 5.3. Variación de la presión de CO/H₂ para la carbonilación del 1-hexeno catalizada por el sistema Rh(9,7%p/p)/PVal^a

Presión (atm)	Conversión del 1-Hexeno (%) ^{b,c}	Frecuencia de Conversión (producto)/24h			
		2-metilhexanal	heptanal	heptanoato de metilo	1,1-dimetoxi-heptano
10	64	2,0	4,6	0,0	0,0
20	65	4,7	9,5	3,5	0,0
25	68	17,6	17,7	2,5	1,6
30	67	15,2	26,0	1,9	1,9
35	72	24,9	43,6	0,0	0,0

^a) [Rh/PVal] = 50 mg ($4,7 \times 10^{-5}$ moles), [1-hexeno] = 3 mL ($2,4 \times 10^{-1}$ moles), metanol = 10 mL (24×10^{-2} moles), T = 80 °C, t_r = 24 h. ^b) Porcentaje de conversión = $([1\text{-hexeno}]_0 - [1\text{-hexeno}]_f) / [1\text{-hexeno}]_0 \times 100$ ^c) Frecuencia de conversión = $(\text{moles de producto}) / (\text{moles de Rh} \times t_r) \times 24\text{h}$.

La primera tendencia que se puede percibir es el aumento del porcentaje de conversión al aumentar la presión de CO/H₂. En la figura 5.18, se puede visualizar esta tendencia. En ella se graficó el porcentaje de conversión con respecto al cambio de presión.

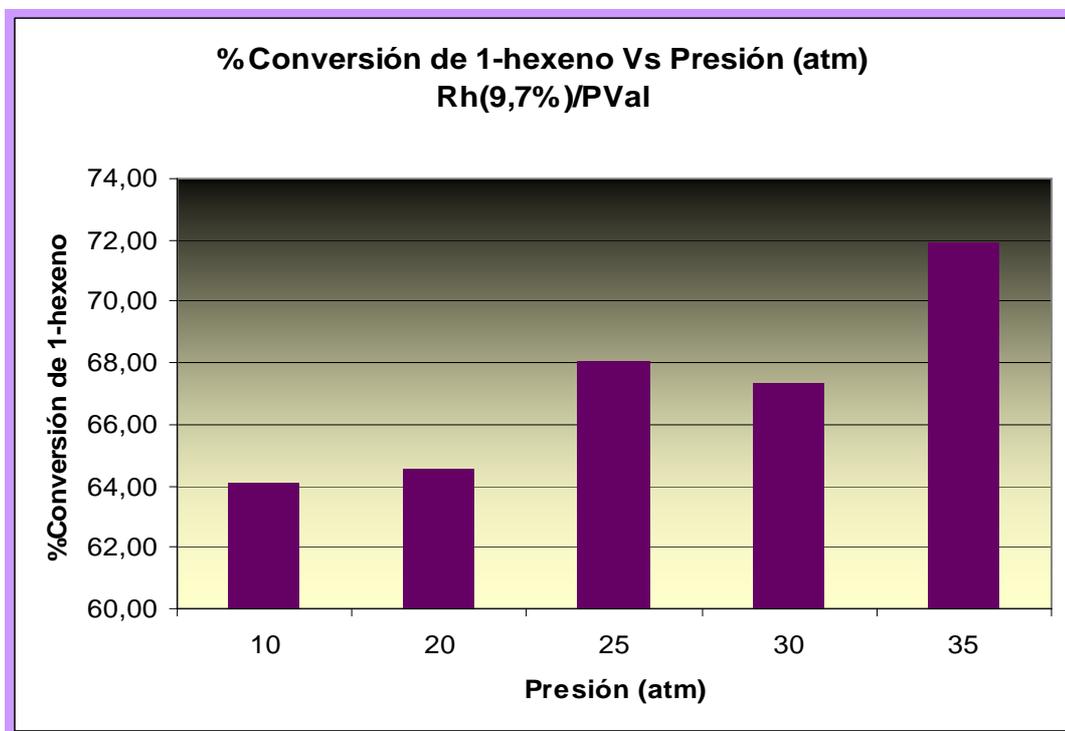


Figura 5.18. Relación entre el porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno con respecto a la variación de presión del sistema Rh(9.7%p/p)/Pval.

Se puede notar que el porcentaje de conversión de la olefina aumenta en función del aumento de la presión de monóxido de carbono e hidrógeno, lo que podría suponer que el paso limitante de la velocidad de reacción implique la coordinación del monóxido de carbono al centro metálico.

Al observar los valores de la frecuencia de conversión de los productos obtenidos en cada una de las reacciones se observa lo siguiente: para el heptanal y 2-metilhexanal se observa un aumento lineal de la frecuencia de conversión al aumentar la presión, en cambio, para el heptanoato de metilo y el 1,1-dimetoxiheptano a mayor presión no se obtiene una tendencia o aumento lineal, mas bien disminuye la proporción de estos productos hasta obtener trazas a 35 atm. Para entender mejor este

hecho observemos la figura 5.19. En ella se representa la actividad catalítica definida como frecuencia de conversión con respecto a cada uno de los productos obtenidos.

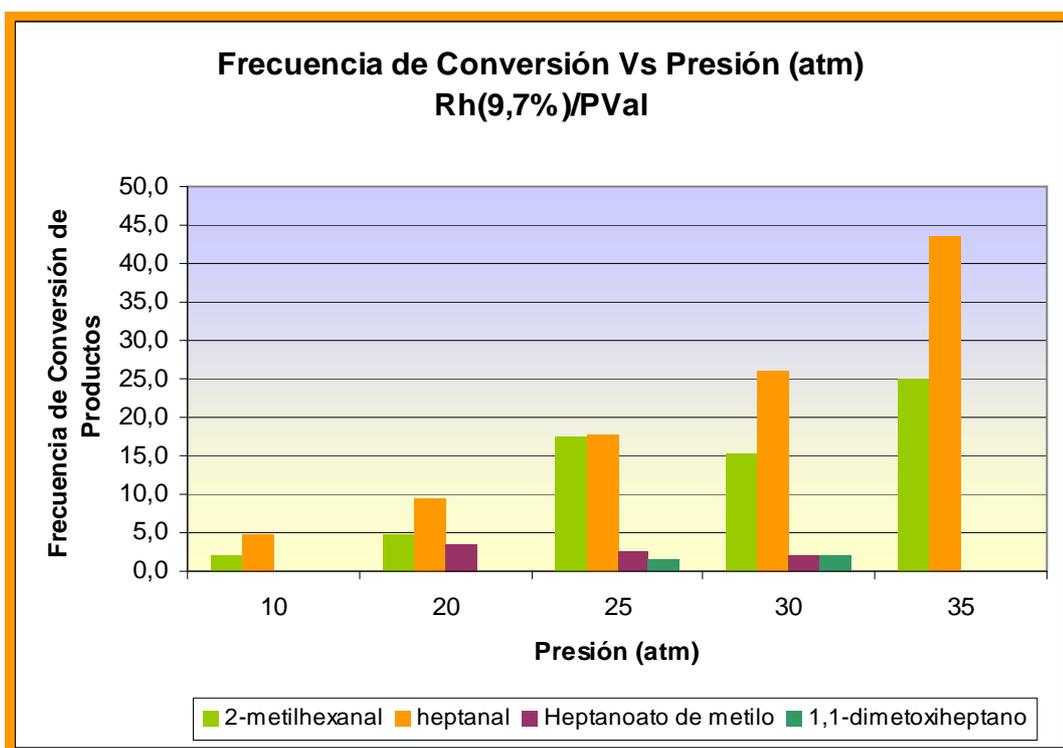


Figura 5.19. Relación entre la frecuencia de conversión de cada producto con respecto a la variación de la presión del sistema Rh(9.7%p/p)/PVal.

Debido a que el reactor Parr empleado en estos estudios solo puede soportar hasta 40 atm de presión, no se realizaron corridas catalíticas por encima de 35 atm de presión.

Como mencionamos anteriormente en el estudio de variación de temperatura, se obtiene una alta conversión de 1-hexeno a productos pero frecuencias de conversiones

bajas para cada uno de estos productos, vale la pena mencionar que es muy posible que se esté obteniendo hexano como producto de hidrogenación.

La temperatura fijada para realizar el análisis de variación de presión fue de 80 °C y este análisis se realizó seguido de el de variación de temperatura, sin embargo una vez tabulados y graficados los resultados de variación de temperatura se observa que a 60 °C el porcentaje de conversión de la olefina a productos es superior, es por ello que podemos decir que las condiciones de temperatura y presión son 60°C y 35 atm de CO/H₂ respectivamente. Una vez hallada las condiciones óptimas de trabajo para este sistema el paso siguiente es el de utilizar estas condiciones óptimas de temperatura, presión y cantidad de catalizador para el sistema Rh(6,0%)/PVac.

Cabe destacar que se eligió la cantidad máxima de catalizador (50 mg) como condición óptima de trabajo, tomando en cuenta que en el sistema de nanopartículas de Rh/poli(4-vinilpiridina) estudiado previamente en nuestro laboratorios, éste valor resultó el óptimo [49].

Adicionalmente, se realizó en forma paralela los estudios de la influencia de variación de la temperatura sobre la actividad catalítica del sistema Rh(6,0%)/PVac cuales se muestran a continuación.

5.2.3.4. Reacción de carbonilación del 1-hexeno utilizando como catalizador nanopartículas de Rh (6.0%p/p)/PVAc a diferentes temperaturas.

Se realizó el estudio de la influencia de la variación de la temperatura con relación a la actividad catalítica empleando las mismas condiciones descritos en el sistema anterior, con la finalidad de obtener una tendencia comparativa entre los sistemas con diferentes polímeros como soporte en el catalizador. Para ello se utilizó un intervalo de temperatura entre 60°C y 150 °C, una presión de 35 atm de CO/H₂, 50 mg de catalizador y 24 horas de reacción.

En la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las reacciones bajo esas condiciones de reacción en términos de porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno y en relación a la frecuencia de conversión de los productos, como 2-metilhexanal, heptanal, heptanoato de metilo y 1,1-dimetoxiheptano.

Tabla 5.4. Variación de la temperatura para la carbonilación del 1-hexeno catalizada por el sistema Rh(6.0%p/p)/PVac)^a

Temperatura (°C)	Conversión del 1-Hexeno (%)	Frecuencia de Conversión (producto)/24horas ^{a,c}			
		2-metilhexanal	heptanal	heptanoato de metilo	1,1-dimetoxi-heptano
60	71	34,0	58,6	5,2	13,1
70	69	7,2	17,6	11,7	21,0
80	65	7,3	30,2	23,3	29,7
90	81	4,6	4,1	33,4	44,3
100	67	5,4	20,9	28,7	23,7
110	80	0,0	0,0	0,0	0,0
120	66	0,0	0,0	13,5	18,6
130	66	0,0	0,0	5,8	15,1
140	69	0,0	0,0	6,5	15,7
150	67	0,0	0,0	6,5	16,2

^a) [Rh/PVAl] = 50 mg ($2,9 \times 10^{-5}$ moles), [1-hexeno] = 3 mL ($2,4 \times 10^{-2}$ moles), metanol = 10 mL ($2,4 \times 10^{-1}$ moles), P(CO/H₂) = 35 atm, t_r = 24 h.^b) Porcentaje de conversión = $([1\text{-hexeno}]_0 - [1\text{-hexeno}]_f) / [1\text{-hexeno}]_0$ ^c) Frecuencia de conversión = $[(\text{moles de producto}) / (\text{moles de Rh} \times (\text{tr}))] \times 24\text{h}$

En el intervalo de 60 a 150 °C, se observa un comportamiento no lineal del porcentaje de conversión con respecto a la temperatura, obteniéndose un valor máximo para 90°C. Con la finalidad de observar el efecto que ejerce la temperatura en el porcentaje de conversión de la olefina, se realizó un gráfico de porcentaje de conversión versus temperatura de reacción, que se muestra en la figura 5.20.

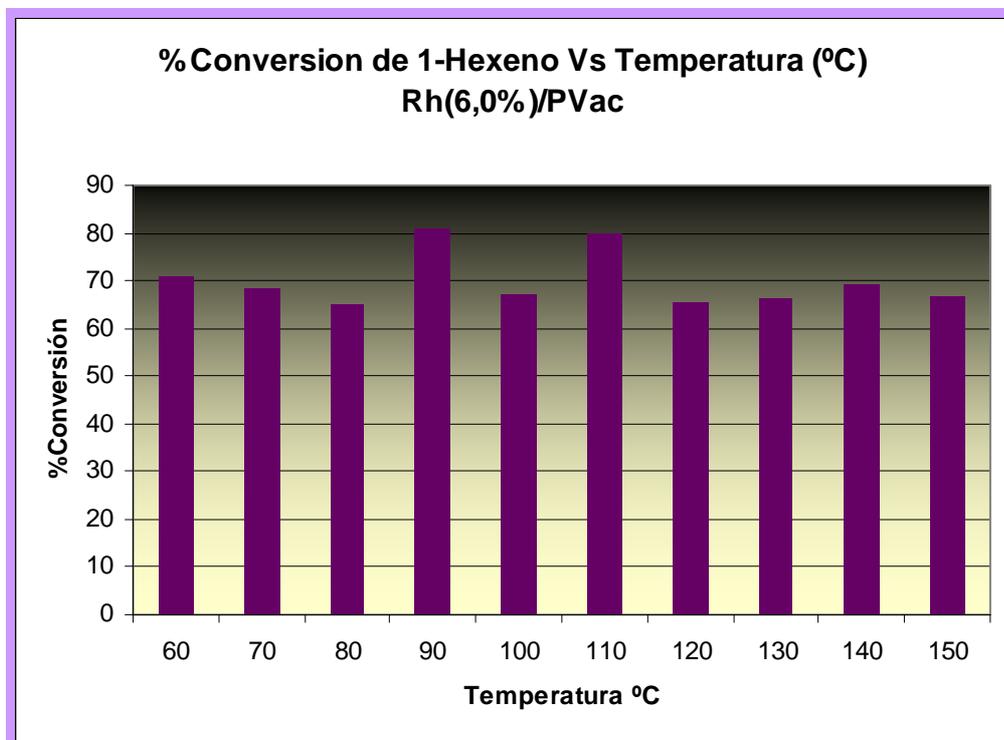


Figura 5.20. Relación entre el porcentaje de conversión a productos del 1-hexeno con respecto a la variación de temperatura del sistema Rh(6,0%p/p)/Pvac.

En cuanto a la tendencia del porcentaje de conversión total de la olefina, se puede observar en la figura 5.20 que a medida que aumenta la temperatura el porcentaje de conversión no se ve notablemente afectado. Aunque el porcentaje de conversión máximo se obtuvo a 90 °C, para este sistema se observa que ya a 60 °C hay una alta conversión de la olefina.

De igual manera que para el sistema anterior, en este sistema observamos un cambio a temperaturas superiores a 100 °C, es decir, en el intervalo de 60 a 100 °C se observa una tendencia lineal para cada proporción de productos, la reacción de hidroformilación de la que obtenemos los aldehídos 2-metilhexanal y heptanal se ve

favorecida a bajas temperaturas mientras que al aumentar la temperatura se obtiene una competitividad entre esta reacción y la reacción de hidroesterificación y producción del acetal de la cual sabemos que se obtiene heptanoato de metilo y 1,1-dimetoxiheptano, a mayores temperaturas, como por ejemplo a 100 °C, la producción de estos dos últimos productos se ve favorecida como es de esperarse.

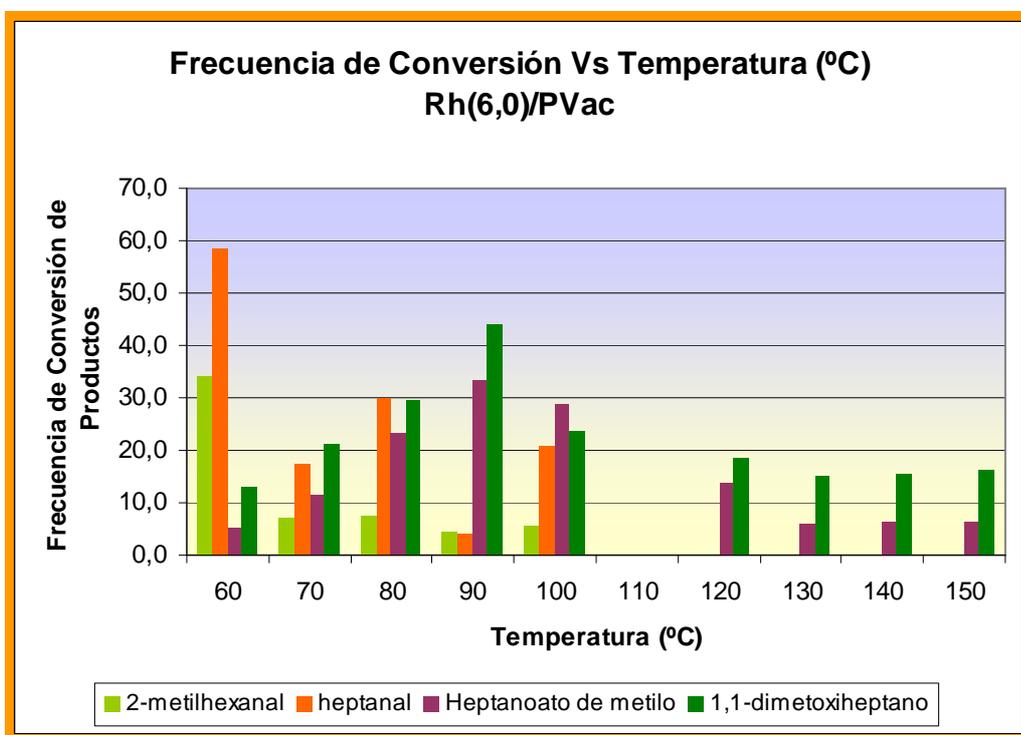


Figura 5.21. Relación entre la frecuencia de conversión de cada producto con respecto a la variación de la temperatura del sistema Rh(6,0%p/p)/PVac.

En la Figura 5.21 se observa la gráfica de los valores de la FC productos de reacción Vs. Temperatura. Como lo mencionamos antes, en el intervalo de 110 a 150 °C se observa un cambio en la distribución de los cuatro productos de reacción. Este cambio es mas evidente que en el sistema Rh(9,7%)/PVal. En este intervalo de

temperaturas (110 - 150 °C) se siguen obteniendo altos porcentajes de conversión de 1-hexeno a productos a pesar que los valores FC son nulos para los aldehídos y muy bajos para el éster y el acetal, por lo tanto existen altas probabilidades de que esta alta conversión se debe a la obtención de hexano y/o otro producto de hidrogenación reductiva (heptanol). Recordemos que el Rh es por excelencia un buen catalizador de las reacciones de hidrogenación, reacciones que por sí solas son fáciles de obtener bajo estas condiciones.

5.2.3.5. Estudio comparativo de la actividad catalítica de los sistemas [Rh(9,7%p/p)/PVal] y [Rh(6,0%p/p)/PVac].

Las condiciones óptimas encontradas para todos los sistemas fueron:

- 1. Cantidad de catalizador= 50 mg.**
- 2. Presión de CO/H₂= 35 atm.**
- 3. Temperatura= 60 °C (Rh/PVal) y 90 °C (Rh/PVac).**

Tabla.5.5. Tabla comparativa de la actividad catalítica de los sistemas Rh(6,0%)/PVac y Rh(9,7%)/PVal a las condiciones optimas halladas para cada uno.

Sistema	Temperatura	%Conversión de 1-hexeno
Rh/PVac	60	77
	90	81
Rh/PVal	60	81
	90	72

Condiciones de reacción: 35 atm de CO/H₂, 50 mg de catalizador.

Al comparar los resultados vemos que estos sistemas no tienen el mismo comportamiento a las mismas temperaturas, ambos sistemas son sensibles a la temperatura. Se debe tomar en cuenta que el contenido de Rh en cada polímero no es el mismo.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos del estudio de la hidroesterificación e hidroformilación-acetalización del 1-hexeno, catalizada por:

- ◆ Nanopartículas de rodio (9,7%p/p) estabilizados en polivinilalcohol, se concluye:
 - ◆ Se logró sintetizar especies de rodio (9,7% p/p) con tamaños de partículas en la escala nanométrica.
 - ◆ Las nanopartículas obtenidas presentaron tamaños entre 3,0 nm y 6,7 nm con una estrecha distribución de cantidad y tamaño de nanopartículas como para hacer un histograma.
 - ◆ La morfología del polímero polivinilalcohol es muy definida, son cristales filosos, con caras lisas y rugosas. Los cambios notables luego de la estabilización del Rh en PVal en el catalizador fresco y usado, es indicativo de la formación de un nuevo material Rh (9,7%)/PVal y adicionalmente se nota un aumento apreciable del área superficial del sistema.
 - ◆ El sistema de Rh(9,7%p/p) estabilizado en el polivinilalcohol es catalíticamente activo para la carbonilación del 1-hexeno bajo estudio.
 - ◆ Los productos provenientes de la hidroesterificación, hidroformilación y acetalización del 1-hexeno son heptanoato de metilo, 2-metilhexanal, heptanal y 1,1-dimetoxiheptano.

- ◆ El efecto de la variación de la temperatura no es lineal con respecto a la conversión de la olefina, ni con la frecuencia de conversión de los productos.
 - ◆ A bajas temperaturas como por ejemplo a 80 °C la reacción favorecida es la hidroformilación, observándose mayor obtención del heptanal a esta temperatura y a medida que la temperatura aumenta como puede verse a 110 °C se establece competencia entre esta reacción y la reacción de hidroesterificación y acetalización.
 - ◆ Un cambio en el comportamiento del sistema a temperaturas por encima de 110 °C es fácilmente observado, los porcentajes de conversión siguen siendo altos pero las frecuencias de conversión para cada producto son bajas. Es muy probable que parte del 1-hexeno, se esté convirtiendo a hexano, como producto de hidrogenación y/o heptanol.
 - ◆ El aumento de la presión de CO/H₂ favorece la conversión del 1-hexeno.
 - ◆ Las condiciones óptimas para la carbonilación de la olefina son: Temperatura = 60 °C, presión de CO/H₂= 35 atm.
-
- ◆ Nanopartículas de rodio (6,0%p/p) estabilizados en polivinilacetato, se concluye:
 - ◆ Se logró sintetizar especies de rodio (6,0% p/p) con tamaños de partículas en la escala nanométrica.
 - ◆ La morfología del polímero polivinilacetato es muy definida, son esferas de diferentes tamaños, luego, los cambios en ella son notables cuando el Rh es estabilizado en este polímero evidenciando la formación del nuevo material Rh(6%/PVac) y además se obtiene un aumento del área superficial.

- ◆ El sistema de Rh(6,0%p/p) estabilizado en el polivinilacetato es catalíticamente activo para la carbonilación del 1-hexeno bajo estudio.
- ◆ Los productos provenientes de la hidroesterificación, hidroformilación y acetalización del 1-hexeno son como en el sistema anterior, heptanoato de metilo 2-metilhexanal, heptanal y 1,1-dimetoxiheptano.
- ◆ Para este sistema, el efecto de la variación de la temperatura no es lineal con respecto a la conversión de la olefina, ni con la frecuencia de conversión de los productos.
- ◆ Incluso a bajas temperaturas, por ejemplo a 60 °C, se observa formación del éster y acetal pero la reacción favorecida es la hidroformilación, a medida que la temperatura aumenta por ejemplo a 100 °C se establece competencia entre esta reacción y la reacción de hidroesterificación y acetalización, las cuales se favorecen con este aumento de temperatura.
- ◆ Un cambio en el comportamiento del sistema a temperaturas por encima de 100 °C es fácilmente observado, los porcentajes de conversión siguen siendo altos pero las frecuencias de conversión para cada producto son bajas. Es muy probable que parte del 1-hexeno, se esté convirtiendo a hexano y/o heptanol, como ya se ha mencionado.
- ◆ Las condiciones óptimas para la carbonilación de la olefina son: Temperatura = 90 °C, presión de CO/H₂ = 35 atm.

RECOMENDACIONES

En base a los resultados observados en la hidroesterificación e hidroformilación-acetalización del 1-hexeno catalizada por nanopartículas de rodio, estabilizado por los polímeros polivinilalcohol y polivinilacetato se plantean las siguientes recomendaciones:

- ◆ Realizar estudios morfológicos a las nanopartículas Rh (9,7%)/PVal luego de reacción, mediante las técnicas de MET, así como, si es posible, aplicar otra técnica de tratamiento de muestras para obtener las micrografías MET del sistema Rh (6,0 %)/PVac antes y después de reacción.

- ◆ Realizar estudios de XPS a todos los sistemas de nanopartículas, para determinar estado de oxidación del Rh.

- ◆ Estudiar el efecto que ejerce la variación de cantidad de catalizador, tiempo de reacción y reusabilidad del catalizador para el sistema Rh(9,7%)/PVal, así como variar el % Rh soportado en el polímero; hallar las condiciones óptimas y aplicar a los otros sistemas con diferentes %Rh en PVal, en el sistema Rh/PVac y con otros polímeros como soporte y observar su comportamiento.

VI. ANEXOS

ANEXO 1.- ESPECTRO INFRARROJO DEL COMPLEJO $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

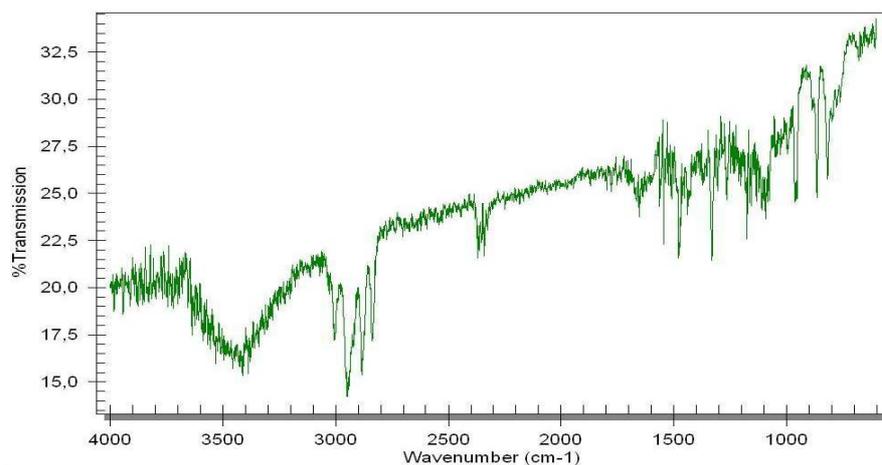


Figura 6.1. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

ANEXO 2.- ESPECTRO INFRARROJO DEL COMPLEJO $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{ACAC})]$.

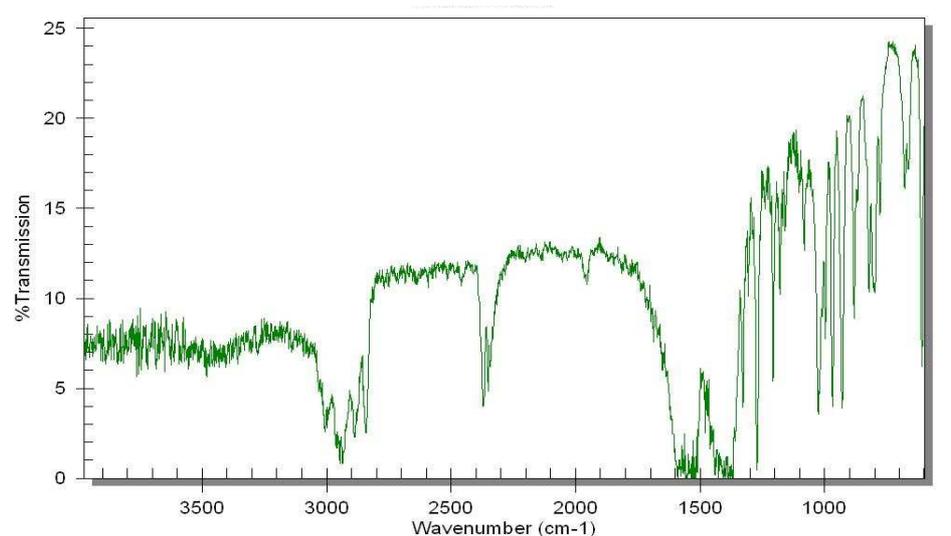


Figura 6.2. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{ACAC})]$.

ANEXO 3.- ESPECTRO INFRARROJO DEL COMPLEJO [Rh(COD)(ACAC)], reportado en la bibliografía.

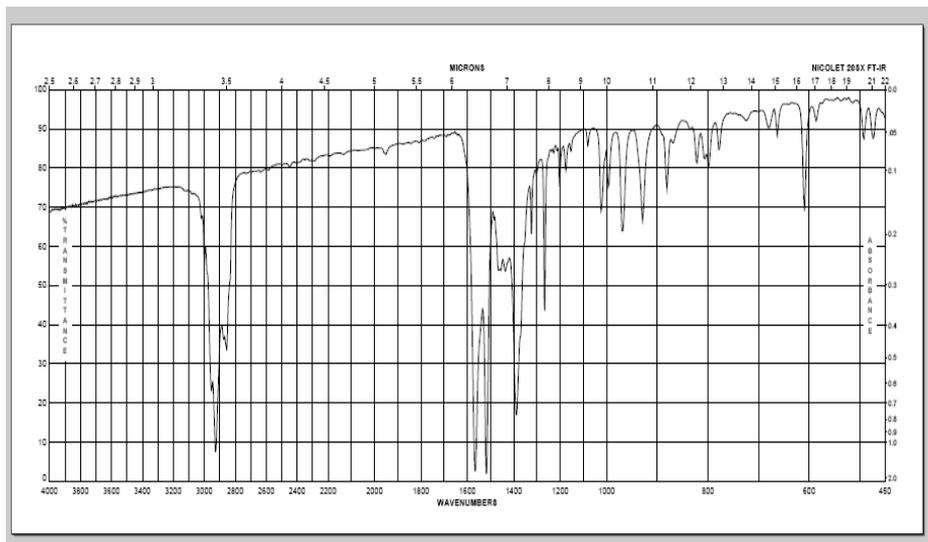


Figura 6.3. Espectro infrarrojo del complejo [Rh(COD)(ACAC)], reportado en la bibliografía.

ANEXO 4.- CURVA DE CALIBRACIÓN UTILIZADA PARA LA CUANTIFICACIÓN.

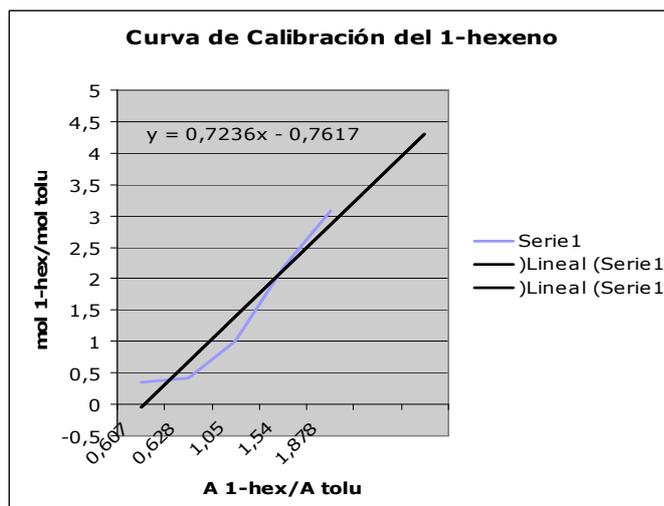


Fig. 6.4. Curva de calibración de 1-hexeno

CAPÍTULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1	Schmid, G. <i>Clusters and Colloids</i> New York, 1994.
2	Brayner, R. <i>Nanotoday</i> , 3 (2008)(1-2) 48-55.
3	Briseno, A.L.; Mannsfeld, Stefan C. B.; Jenekhe S.A.; Bao, Z., Xia Y. <i>Materialestoday.</i> , 11 (2008) 4 38-47.
4	Sitio web: http://www.itescam.edu.mx/principal/sylabus/fpdb/recursos/r17822.DOC
5	Summ, D.; Ivanova, N.I. <i>Russian Chem. Rev.</i> 69 (2000) 911-923.
6	Oswal W. <i>Colloid-Zeitschrift</i> .1 (1907), 291-331
7	Sitio web: http://www.chemsoc.org/exemplarchem/entries/2002/etan/Webpages
8	Starkey, L.; Finke, R. <i>Coord. Chem. Rew</i> , 251(2007) 1075-1100.
9	Wu, M. L.; Chen, D. H.; Huang, T. C. <i>Chem. Mater.</i> , 13 (2001) 599-606.
10	Rodriguez, G.; Diaz, D.; Rendon, L.; Hernandez, G. <i>J. Phys. Chem. B.</i> , 106 (2002) 2482-2487.
11	Leontidis, E.; Orphanou, M.; Kyprianidou-Leodidou, T.; Krumeich, F.; Caseri, W. <i>Nano Lett.</i> , 3 (2003) 569-572.
12	Sun, S. H.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. <i>Science</i> , 287 (2000) 1989-1992.
13	Li, Y.; Liu, J.; Wang, Y. Q.; Wang, Z. L. <i>Chem. Mater.</i> , 13, (2001) 1008-1014.
14	DeCaro, D.; Bradley, J. S. <i>Langmuir</i> , 13 (1997) 3067-3069.
15	Gubin, S. P. <i>Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects</i> , 202 (2002) 155-163.
16	Thammachart , M.; Meeyoo, V.; Risksomboon , T.; Osuwan, S. <i>Catalysis Today</i> , 68 (2001) 53-61.

17	Seregina, M. V.; Bronstein, L. M.; Platonova, O. A.; Chernyshov, D. M.; Valetsky, P. M.; Hartmann, J.; Wenz, E.; Antonietti, M. <i>Chem. Mater.</i> , 9 (1997) 923-931.
18	Chen, C. W.; Serizawa, T.; Akashi, M. <i>Chem. Mater.</i> , 14 (2002) 2232-2239.
19	Touroude, R.; Girard, P.; Maire, G.; Kizling, J.; Boutonnetkizling, M.; Stenius, P. <i>Colloids and Surfaces</i> , 67 (1992) 9-19.
20	Yoo, J. W.; Hathcock, D. J.; El-Sayed, M. A. <i>J. Cat.</i> , 214 (2003) 1-7.
21	Sakanishi, K.; Hasuo, H.; Mochida, I.; Okuma, O., 9 (1995) 995-998.
22	Chang, Y. H.; Wang, H. W.; Chiu, C. W.; Cheng, D. S.; Yen, M. Y.; Chiu, H. T. <i>Chem. Mater.</i> , 14 (2002) 4334-4338.
23	He, S. T.; Yao, J. N.; Jiang, P.; Shi, D. X.; Zhang, H. X.; Xie, S. S.; Pang, S. J.; Gao, H. J. <i>Langmuir</i> , 17 (2001) 1571-1575.
24	Favier, I.; Gómez, M.; Muller, G.; Picurelli, D.; Nowicki, A.; Roucoux, A.; Bou, J. <i>Of Applied Polymer Science</i> , 105 (2007) 2772-2782.
25	Schmid, G.; Emde, S.; Maihack, V.; MeyerZaika, W.; Peschel, S. <i>J. Mol. Cat. A: Chem.</i> , 107 (1996) 95-104.
26	Kim, B. K.; Choi, C. J. <i>Scripta. Mater.</i> , 44 (2001) 2161-2164.
27	Qin, D. H.; Wang, C. W.; Sun, Q. Y.; Li, H. L. <i>Appl. Phys. Mater. Sci. Process.</i> , 74 (2002) 761-765.
28	Merida-Robles, J.; Rodriguez-Castellon, E.; Jimenez-Lopez, A. <i>J. Mol. Cat. A: Chem.</i> , 145 (1999) 169-181.
29	Zhang, Y.; Grass, M.E.; Kuhn, J.N.; Tao, F.; Habas, S.E.; Huang, W.; Yang, P.; Somorjai, G.A. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 130 (2008) 5868-5869.
30	Smith, T. W.; Wychick, D. <i>J. Phys. Chem.</i> , 84 (1980) 1621-1629.
31	Griffiths, C. H.; Ohoro, M. P.; Smith, T. W. <i>J. Appl. Phys.</i> , 50 (1979) 7108-7115.

32	Pan, C.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Dassenoy, F.; Lecante, P.; Casanove, M. J. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 123 (2001) 7584-7593.
33	Kralik, M.; Biffis, A. <i>J. Mol. Cat. A: Chem.</i> , 177 (2001) 113-138.
34	Aiken, J. D.; Finke, R. G. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 121 (1999) 8803-8810.
35	Finol, H.; Mérida, T.; Ogura, M.; Rodríguez, P.; Urbina, C., Eds. <i>Introducción a la Microscopía Electrónica. Guía Teórico-Práctica Centro de Microscopía Electrónica</i> ; Universidad Central de Venezuela: Caracas, 2001.
36	Oro, L.; Sola, E. <i>Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea</i> ; Edición Digita: Zaragoza, 1999.
37	Rao, C. N. R.; Kulkarni, G. U.; Thomas, P. J.; Edwards, P. P. <i>Chem. Soc. Rev.</i> , 29 (2000) 27-35.
38	Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 124 (2002) 4228-4229.
39	Henglein, A. <i>Chem. Rev.</i> , 89 (1989) 1861-1873.
40	Lewis, L. N. <i>Chem. Rev.</i> , 93 (1993) 2693-2730.
41	Toshima, N.; Takahashi, T.; Hirai, H. <i>J. Macrom. Sci. Chem.</i> , A25 (1988) 669-686.
42	Roucoux, A.; Schulz, J.; Patin, H. <i>Chem. Rev.</i> , 102 (2002) 3757-3778.
43	Hegedus, L.; Mathe, T.; Tungler, A. <i>Appl. Cat. A: General</i> , 147 (1996) 407-414.
44	Tuchbreiter, L.; Mecking, S. <i>Macromol. Chem. Phys.</i> , 208 (2007) 1688 - 1693 .
45	Yoon, T. J.; Kim, J.; Lee, J. K. <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 345 (2003) 228-234.
46	Li, Z.; Peng, Q.; Yuan, Y. <i>App. Cat. A: General</i> , 239 (2003) 79-86.
47	Bruss, A.; Gelesky, M.; Machado, G.; Dupont, J. <i>J. Mol. Cat. A: Chem</i> , 252 (2006) 212-218.

48	Hung-Low, F.; Uzcátegui, G.C.; Ortega, M.; Rivas, A.; Yanez, J.; Alvarez J.; Pardey, A.; Longo, C. <i>Catal. Today</i> , 107-108 (2005) 273-281.
49	Ramírez Lis, <i>Estudio de la actividad catalítica de nanopartículas de Rodio estabilizadas con poli(4-vinilpiridina), en la reacción de hidroesterificación de 1-hexeno</i> . Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela, Caracas, 2007.
50	Pardey, A.; Suárez, J.; Ortega, M., Longo, C.; Pérez, J.; Oro, L., <i>TOCATJ</i> ,3(2010) 40-45.
51	Pardey, A.; Suárez, J.; Gascón, G.; Ortega, M.; Longo, C.; Moya, S., <i>Catal Lett.</i> 126(2008)112-118.
52	Bennett, M. ; Saxby, J. <i>Advant. Organometal. Chem.</i> 7 (1968) 321-324
53	Silvertein, R.; Bassler, T.; Morrill, T., <i>Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos</i> . Editorial Diana. Mexico, cap1(1988).
54	Sitio web: http://www.sigmaaldrich.com/spectra/ftir/FTIR005526.PDF
55	Sitio web: http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/BUENOS_AIRES/pertoleo-y-gas/html/naftas.htm