



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

TÍTULO DE LA TESIS

"HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILO CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO"

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

ILIANA IYÁÑEZ GUZMÁN



MÉXICO, D.F.

AÑO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Manuel Méndez Stivalet**

VOCAL: **Profesor: José Federico del Río Portilla**

SECRETARIO: **Profesor: Juventino José García Alejandre**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Jorge Morgado Moreno**

2° SUPLENTE: **Profesor: Lauro Bucio Galindo**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 304, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA Y NUCLEAR, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: DR. JUVENTINO JOSÉ GARCÍA ALEJÁNDR

SUSTENTANTE: ILIANA IYÁÑEZ GUZMÁN

*Dedicada a mis padres Carmen y José Luis y a
mis abuelos Zoila, David, Carolina y Daniel.*

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por darme las herramientas humanas y materiales para mi formación profesional.

Al Dr. Juventino García por permitirme formar parte de su equipo de trabajo y por su valiosa dedicación a este proyecto, asesorías, compromiso y responsabilidad.

Al jurado asignado por el tiempo y dedicación invertidas en esta tesis, Dr. Federico del Río Portilla, M. en C. José Manuel Méndez Stivalet, Dr. Jorge Morgado Moreno y Dr. Lauro Bucio Galindo.

A la M. en C. María del Carmen Ortiz Cervantes, por el tiempo invertido, sus asesorías, compromiso e invaluable apoyo para la realización de este proyecto.

A todos los compañeros del laboratorio 304: Dra. Alma Arévalo, Adán, Lucero, Illán y Oscar por su ayuda y los comentarios hacia este trabajo.

A mis padres (Carmen y Jose Luis), mis abuelos (Zoila, David, Carolina y Daniel), mis tíos (David, Mauricio, Eva, Carlos y Yolanda) por su apoyo incondicional.

A mis amigos Irma, Luz, Alberto, Gerardo, Martín y Ricardo por su gran apoyo en todo momento.

A las profesoras Patricia Fuentes y Yara Angulo por su dedicación y entrega en mi formación académica.

ABREVIATURAS

%	Porcentaje
% conv	Porcentaje de conversión
% mol	Porcentaje de moles del catalizador
°C	Grados centígrados
2-EHS	2-etilhexanoato de sodio
atm	Atmósferas
BA	Bencilamina
BI	Bencilimina
BMI _m BF ₄	Tetrafluoro borato de 1-n- butil-3-metil imidazolio
BN	Benzonitrilo
CG-EM	Cromatografo de gases acoplado a masas
CO	Monóxido de carbono
COA	Ciclooctano
COD	1,5-ciclooctadieno
CONV	Conversión
COT	1,3,5-ciclooctatrieno
d ₀	Diámetro interno
DBA	Dibencilamina
DBI	Dibencilimina
dippe	1,2-bis((diisopropil)fosfino)etano
dslv	Disolvente
DSS	Dodecilsulfato de sodio
ethP ₂ (NH ₂)	[PPh ₂ (orto-C ₆ H ₄)CH ₂ NHCH ₂] ₂
g	Gramos
hrs	Horas
i-PrOH	Isopropanol
m	Metros
MeOH	Metanol
min	Minutos

ABREVIATURAS

mL	Mililitros (10^{-3} L)
mm	Milímetros (10^{-3} m)
NFC	Nanofibras de carbono
NFC-H	Nanofibras de carbono oblicuas
NFC-P	Nanofibras de carbono paralelas
NFC-T	Nanofibras de carbono tubulares
NH ₃	Amoniaco
nm	Nanómetros (10^{-9} m)
P	Presión
PCy	Triciclohexil fosfina
PPh ₃	Trifenilfosfina
psi	Libra por pulgada cuadrada
PVP	Polivinilpirrolidona
T	Temperatura
t	Tiempo
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TFF	Trifenilfosfina
THF	Tetrahidrofurano
TOL	Tolueno
TOPO	Óxido de trioctil fosfina
μL	Microlitro (10^{-6} m)

ÍNDICE

CAPITULO 1. Introducción	1
CAPÍTULO 2. Antecedentes	6
2.1 Hidrogenación de nitrilos	6
2.1.1 Hidrogenación de benzonitrilo	8
2.1.1.1 Catalizadores homogéneos	8
2.2 Síntesis de nanopartículas	12
CAPÍTULO 3. Objetivos	19
3.1 Objetivo general	19
3.2 Objetivos particulares	19
CAPÍTULO 4. Hipótesis	20
CAPÍTULO 5. Parte experimental	21
5.1 Condiciones generales	21
5.2 Experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio	22
5.3 Experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio y $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$	24
CAPÍTULO 6. Resultados y análisis de resultados	26
6.1 Experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio	26
6.2 Experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio y $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$	41
CAPÍTULO 7. Conclusiones	46
CAPÍTULO 8. Bibliografía	48
CAPÍTULO 9. Anexos	51

ÍNDICE DE ESQUEMAS, FIGURAS, GRÁFICAS Y TABLAS

TABLA 1. Datos de energía de enlace	1
ESQUEMA 1. Reacción general de hidrogenación de nitrilos.	3
FIGURA 1. Monocapa de nanopartículas.	4
ESQUEMA 2. Reacciones de Von Braun y Mignonac para nitrilos alifáticos y aromaticos.	6
ESQUEMA 3. Reacción general de hidrogenación de alidiminas.	7
ESQUEMA 4. Hidrogenación de benzonitrilo activada con KO ^t Bu.	9
ESQUEMA 5. Reacción de hidrogenación de benzonitrilo con [(dippe)Ni(μ-H ₂)] ₂ .	9
ESQUEMA 6. Reacción de condensación entre bencilamina y bencilimina.	10
ESQUEMA 7. Vías de reacción durante la hidrogenación de benzonitrilo.	11
TABLA 2. Diámetro de nanopartículas obtenidas utilizando diferentes alcoholes.	13
FIGURA 2. MET comparativa de nanopartículas utilizando metanol y propanol.	13
TABLA 3. Diámetro de las nanopartículas según la proporción de metanol/THF.	14
FIGURA 3. Gráfica de crecimiento de nanopartículas según la proporción de metanol:THF.	14
TABLA 4. Tamaño de las nanopartículas según la estructura del soporte de las nanofibras .	15

ÍNDICE: esquemas, figuras, gráficas y tablas

ESQUEMA 8. Reacción de descomposición de [Ru(COD)(COT)].	15
FIGURA 4. Descomposición de carbonilos de Fe, Ru y Os para formar nanopartículas.	16
FIGURA 5. Probable descomposición del cúmulo de rutenio.	16
ESQUEMA 9. Estructura de los estabiizantes empleados.	17
FIGURA 6. MET de las nanopartículas obtenidas con diferentes estabilizantes.	17
TABLA 5. Masa de los reactivos empleados.	22
TABLA 6. Condiciones y resultados de los experimentos 1 a 4.	26
GRÁFICA 1. Efecto de la presión (experimentos 1 a 4).	27
TABLA 7. Condiciones y resultados de los experimentos 4 y 5.	28
GRÁFICA 2. Efecto del tiempo de reacción (experimentos 4 y 5).	29
TABLA 8. Condiciones y resultados de los experimentos 5 y 6.	30
GRÁFICA 3. Efecto de la carga del catalizador (experimentos 5 y 6).	30
TABLA 9. Condiciones y resultados de los experimentos 5 y 8	31
GRÁFICA 4. Efecto de la disminución de presión (experimentos 5 y 8)	32
TABLA 10. Condiciones y resultados de los experimentos 4 y 11.	33
GRÁFICA 5. Efecto del uso de disolvente (experimentos 4 y 11)	33
TABLA 11. Condiciones y resultados de los experimentos 4 y 12.	34
GRÁFICA 6. Efecto del estabilizante (experimentos 4 y 12)	34
TABLA 12. Condiciones y resultados de los experimentos 4 y 13.	35
GRÁFICA 7. Efecto del estabilizante (experimentos 11 y 13).	35

ÍNDICE: esquemas, figuras, gráficas y tablas

GRÁFICA 8. Comparaciones independientes de la conversión y producción en los experimentos realizados a 140°C.	36
TABLA 13. Condiciones y resultados de los experimentos 11 y 14.	38
GRÁFICA 9. Efecto de la temperatura (experimentos 11 y 14)	38
TABLA 14. Condiciones y resultados de los experimentos 14 y 15.	39
GRÁFICA 10. Efecto del tiempo de reacción (experimentos 14 y 15).	40
GRÁFICA 11. Perfil de presiones del experimento 15.	40
TABLA 15. Condiciones y resultados de los experimentos 5 y 7	41
GRÁFICA 12. Efecto del uso de co-catalizador (experimentos 7 y 5)	41
TABLA 16. Condiciones y resultados de los experimentos 7 y 9	42
TABLA 17. Condiciones y resultados de los experimentos 8 y 9.	42
GRÁFICA 13. Efecto de la presión (experimentos 7 y 9).	43
GRÁFICA 14. Efecto del uso del co-catalizador (experimentos 8 y 9)	44
TABLA 18. Condiciones y resultados de los experimentos 9 y 10.	44
GRÁFICA 15. Efecto del uso de disolvente (experimentos 9 y 10).	45
ANEXO 1. Tabla comparativa de resultados. Experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas	51
ANEXO 2. Tabla comparativa de resultados. Experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas y dímero de níquel como co-catalizador	52

ÍNDICE: esquemas, figuras, gráficas y tablas

ANEXO 3. Cromatograma del experimento 8	53
ANEXO 4. Espectrómetro de masas de la dibencilimina	54
ANEXO 5. Cromatograma del experimento 14	55
ANEXO 6. Espectrómetro de masas de la bencilamina	56
ANEXO 7. Espectrómetro de masas de la dibencilamina	57

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día nos enfrentamos a la necesidad de desarrollar fuentes de energía y metodologías de síntesis que cumplan con algunos requisitos indispensables para su empleo, tales como disponibilidad, costos bajos, amigables con el medio ambiente, de fácil manejo y que generen subproductos reutilizables o que no se produzcan. Estas metodologías son denominadas “sustentables” ya que en principio se busca que cumplan con los doce principios básicos de la llamada “química verde” para la síntesis de materias primas.

La activación de enlaces fuertes (Tabla 1) ¹ sigue siendo un gran desafío para la química organometálica y la catálisis, particularmente en áreas de investigación que involucran la funcionalización de enlaces como: C-C, C-H, C-S, C-N, C-F, C-Cl, e incluso enlaces pseudo halógenos como C-CN. Como ejemplo, el enlace C-CN en CH₃-CN es más fuerte que el enlace C-F en CH₃-F; sin embargo, con el uso de la fracción de metal correcta, este enlace se puede funcionalizar².

Tabla 1. Energías de enlace¹

ENLACE	ENERGÍA	ENLACE	ENERGÍA
C—C	347 KJ/mol	C—Cl	339 KJ/mol
C—H	413 KJ/mol	C—CN	1247 KJ/mol
C—S	272 KJ/mol		
C—N	305 KJ/mol		
C—F	485 KJ/mol		

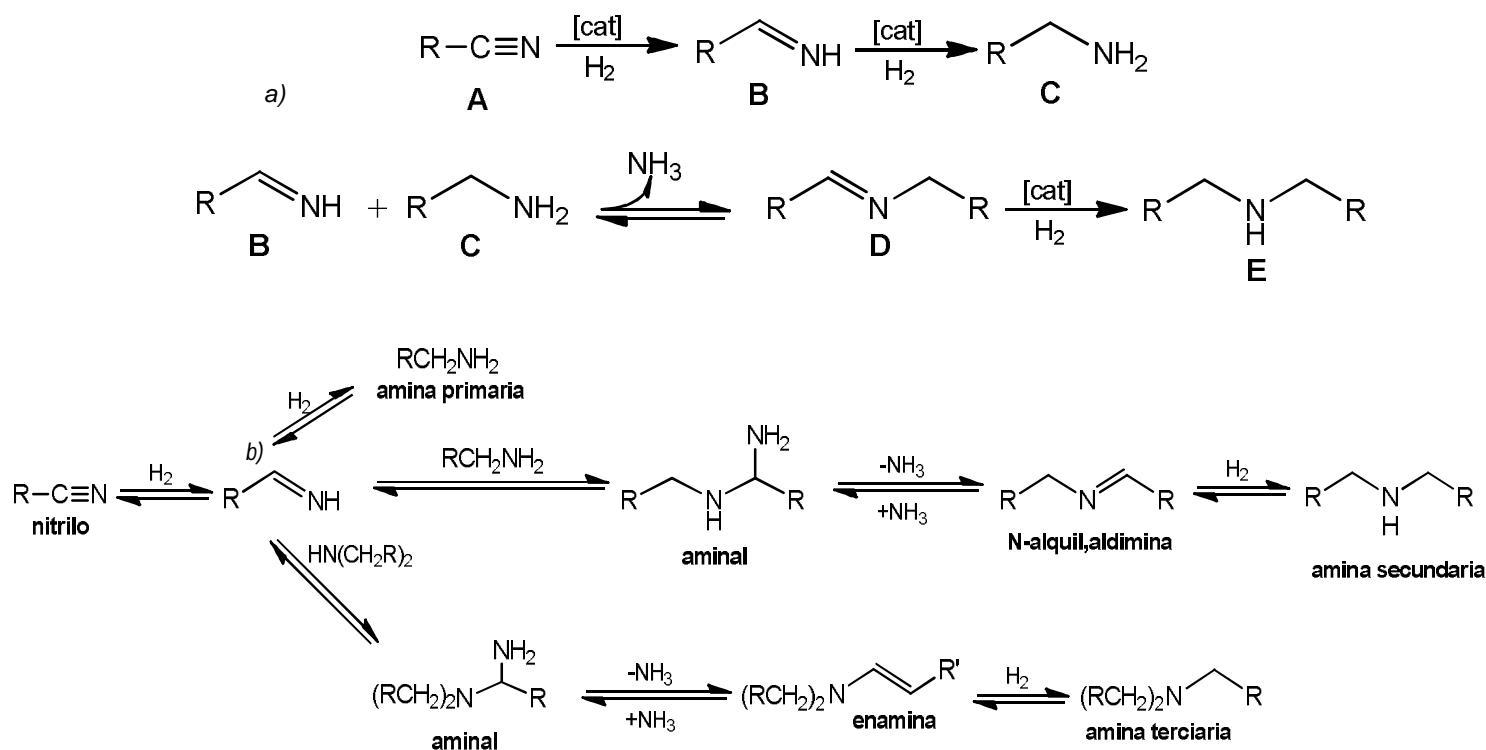
Activar este tipo de enlaces tiene gran relevancia, ya que permite la preparación de productos químicos en grandes cantidades así como intermediarios orgánicos y organometálicos de gran importancia. Dado que los nitrilos son bloques de construcción útiles para un amplio número de derivados orgánicos, su hidrogenación es uno de los métodos industriales más utilizados para preparar aminas primarias, secundarias y terciarias, dependiendo del metal que se utilice.

Cuando se considera la importancia de algunos nitrilos en sus diversas aplicaciones; por ejemplo, el adiponitrilo como precursor de la hexametilendiamina (componente del nylon 6,6) es sorprendente que la hidrogenación de nitrilos a aminas primarias haya recibido poco interés en síntesis orgánica. Una causa de este desinterés es el hecho de que la selectividad a iminas o aminas secundarias se ha observado muy a menudo.

En la hidrogenación de nitrilos generalmente se forman mezclas de productos debido a la formación de intermediarios tipo imina, los cuales pueden hidrogenarse para formar aminas o condensarse para formar aminas o iminas sustituidas (esquema 1)³.

En el esquema 1 se presenta que al hidrogenarse un nitrilo ocurre la formación del intermediario imina (B), que en presencia de hidrógeno molecular forma la amina primaria (C). Este intermediario reacciona con la amina primaria para formar un aminal que a su vez produce la imina secundaria [N-alquil, aldimina] (D) en presencia de amoníaco, a partir de esta nueva imina formada se produce la amina secundaria (E) por hidrogenación. La imina secundaria reacciona de manera

análoga al primer intermediario imina formado, produciendo un segundo aminal a partir del cual se forma la enamina en presencia de amoníaco, a partir de esta enamina e hidrógeno se forma la amina terciaria.



ESQUEMA 1. a) Reacción general de la hidrogenación de nitrilos. b) Reacción de la hidrogenación de nitrilos.

La composición de esta mezcla de aminas e iminas depende de diversos factores tales como: el catalizador (metal) empleado, las propiedades del nitrilo de partida, las condiciones de reacción tales como temperatura, presión, disolvente, entre otros; siendo el catalizador el factor determinante de la selectividad de la hidrogenación del nitrilo.

En la actualidad las nanopartículas de metales de transición son muy importantes en algunas aplicaciones tecnológicas y en diversas áreas de la ciencia e industria incluyendo la catálisis⁴.

Las nanopartículas usadas como catalizadores tienen un gran potencial de reactividad. Suelen ser muy eficientes por la proporción de átomos que permanecen en la superficie aumentando su disponibilidad para la transformación de sustratos en comparación con otros catalizadores heterogéneos (figura 1). Esto se debe a que las nanopartículas se empaquetan en diversas formas cristalinas y es en la superficie de estos empaquetamientos donde se lleva a cabo la transformación, específicamente en la superficie de las caras⁵.

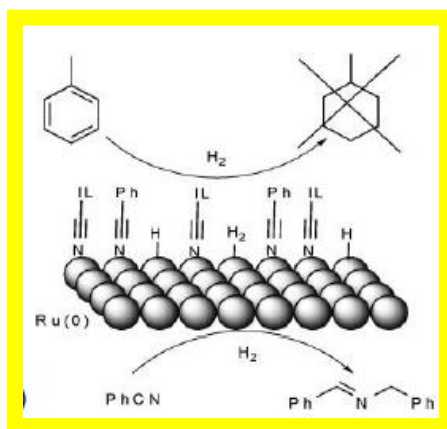


FIG 1. La monocapa de nanopartículas representa una de las caras del empaquetamiento y es sobre las caras de los mismos donde se lleva a cabo la transformación.

Las nanopartículas de rutenio pueden ser empleadas en reacciones de hidrogenación⁶, en particular en la hidrogenación de olefinas y arenos⁴.

Contrariamente a su gran potencial de aplicación, actualmente existen pocos trabajos acerca de la hidrogenación de nitrilos con nanopartículas, uno de ellos

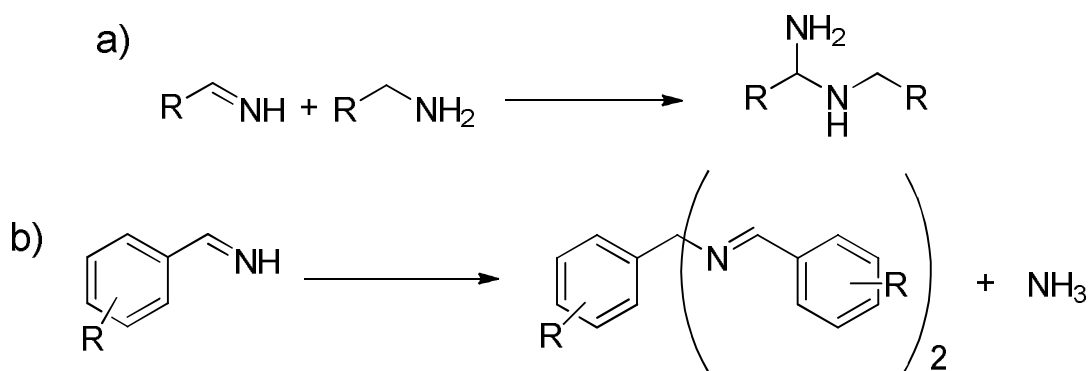
describe el empleo de nanopartículas de rutenio en líquidos iónicos para la hidrogenación de benzonitrilo a la bencilamina como producto principal⁴.

A pesar de que las nanopartículas pueden obtenerse a gran escala, el control del tamaño de las mismas es muy difícil. Uno de los métodos para la síntesis de nanopartículas es el método coloidal el cual ofrece un gran control en el tamaño de las nanopartículas y su forma; sin embargo, únicamente se obtienen cantidades menores a 1g, además de que la formación de nanopartículas monodispersas no es factible por este método.

2. ANTECEDENTES

2.1 HIDROGENACIÓN DE NITRILOS

La formación de productos secundarios durante la hidrogenación de nitrilos alifáticos y aromáticos con níquel Raney ha sido observada y estudiada desde las primeras investigaciones en este campo, en las cuales se propusieron dos mecanismos importantes para explicar la formación de los productos secundarios: 1) von Braun (1923) describió la interacción entre una aldimina y una amina primaria⁷. 2) Mignonac (1920) utilizando nitrilos aromáticos, postuló la formación de un intermediario (hidrobencilamida) seguida de la hidrogenólisis de la base de Schiff (esquema 2) según refiere Mignonac⁸.



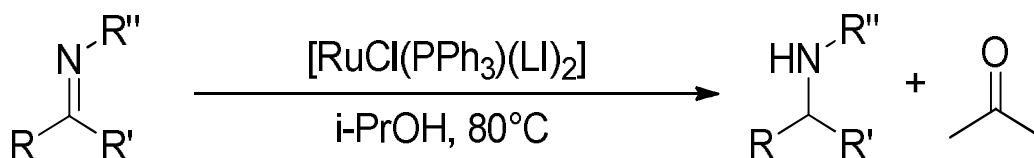
ESQUEMA 2. Reacciones descritas por a) von Braun y b) Mignonac para explicar la formación de productos secundarios en la hidrogenación de nitrilos a) alifáticos y b) aromáticos.

Juday y Adkins (1954) trabajaron con diversos nitrilos y aminas para comprobar los planteamientos de von Braun y Mignonac, encontrando que los productos secundarios formados a partir de nitrilos alifáticos eran compatibles con el mecanismo propuesto por von Braun. También encontraron que los nitrilos

aromáticos son más sensibles a los cambios en las condiciones de reacción, en general, las condiciones que favorecieron la hidrogenación, disminuyeron la proporción de las bases de Schiff; pero aumentaron la proporción de aminas secundarias⁹.

Los complejos de metales de transición son efectivos catalizadores de transformaciones orgánicas. La elección correcta del precursor metálico, los ligantes auxiliares y las condiciones de reacción son cruciales para las propiedades catalíticas.

Venkatachalam y Ramesh (2006), trabajaron con sistemas catalíticos de Ru (III) para la reducción de cetoiminas e iminas secundarias a sus correspondientes aminas (esquema 3), encontrando que las bases de Schiff de rutenio, proveen mejor actividad catalítica para las reacciones de hidrogenación por transferencia. En su investigación encontraron que las iminas secundarias se forman preferencialmente¹⁰.



ESQUEMA 3. Reacción general de hidrogenación de iminas.

Para la producción de aminas primarias se han utilizado comúnmente los catalizadores heterogéneos de níquel. En el caso de los catalizadores de níquel soportado, se ha demostrado que la naturaleza del soporte tiene gran influencia en la selectividad.

En particular la selectividad hacia una u otra amina está determinada por la propensión de los metales a formar enlaces múltiples con el nitrógeno (metal=N). Basado en ello, el grupo de trabajo de Braos-García (2010)¹¹, propuso que entre los metales de transición el Ru favorece las aminas primarias; Pd y Pt favorecen aminas secundarias y terciarias; mientras que Ni y Rh están entre estos extremos. Para lo cual, prepararon una serie de catalizadores metálicos soportados usando el método de impregnación a humedad incipiente de soporte granulado. Con los resultados obtenidos, el equipo concluyó que los catalizadores bimetálicos de tipo NiRu_x mostraron un efecto sinérgico para la hidrogenación en fase gaseosa de acetonitrilo en comparación con catalizadores monometálicos de Ni y Ru, resultado de la interacción cooperativa entre ambos metales¹¹.

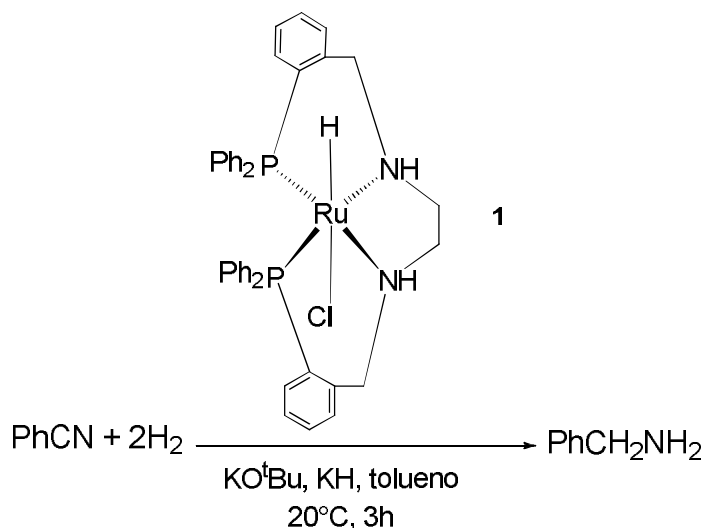
2.1.1 HIDROGENACIÓN DE CATALÍTICA BENZONITRILO

Las aminas aromáticas son productos químicos importantes que han tenido muchas aplicaciones como químicos, fármacos, disolventes, pinturas, herbicidas y textiles. La ruta principal para producir aminas primarias aromáticas es la hidrogenación con catálisis heterogénea de nitrilos aromáticos¹².

2.1.1.1 CATALIZADORES HOMOGÉNEOS

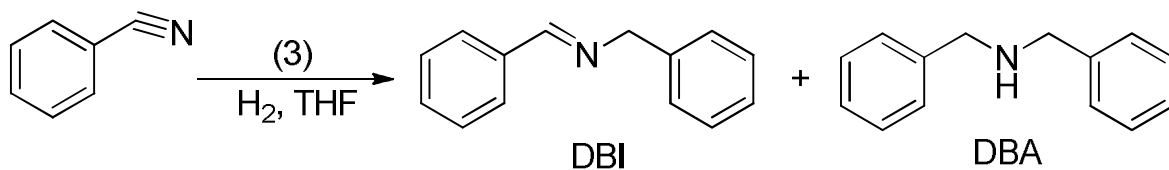
T. Li *et al* (2007), utilizaron los complejos de rutenio RuHCl{ethP₂(NH)₂} (**1**) y Ru(H₂)₂H₂(PCy₃)₂ (**2**) para realizar la hidrogenación catalítica de benzonitrilo. Encontraron que al utilizar **1** bajo 14 atm y 20°C, este no es un buen catalizador para la hidrogenación buscada; sin embargo, si el complejo es activado con KO^tBu, bajo las mismas condiciones la catálisis es efectiva (esquema 4). Cuando

se utilizó una mezcla de los complejos **1** y **2** (1:1), se favorece la hidrogenación del benzonitrilo bajo condiciones de presión más suaves (7 atm)¹³.



ESQUEMA 4. Hidrogenación de benzonitrilo utilizando **1** como catalizador activado con KO^tBu.

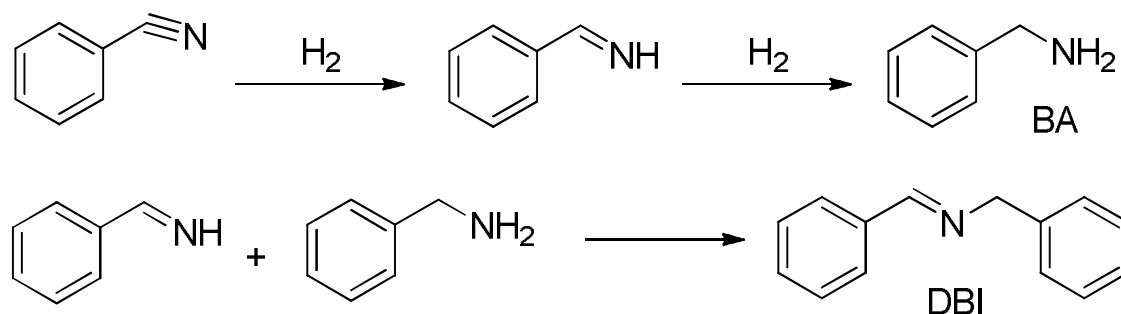
La reacción de benzonitrilo con [(dippe)Ni(μ-H₂)₂] (**3**) forma inmediatamente un complejo de Ni(0) con fórmula [(dippe)Ni(η²-NC-Ph)]¹². La hidrogenación del benzonitrilo se llevó a cabo usando este precursor catalítico bajo diversas condiciones de reacción (esquema 5)¹².



ESQUEMA 5. Reacción de hidrogenación de benzonitrilo utilizando [(dippe)Ni(μ-H₂)₂] como precursor catalítico¹².

A 140°C el benzonitrilo es convertido a dibencilimina en altos rendimientos (97%). Al disminuir el tiempo de reacción el rendimiento disminuye; mientras que, al aumentar la temperatura se incrementa la producción de DBI.

El mecanismo para generar la imina involucra la producción de bencilimina, seguido de la formación de la correspondiente bencilamina, las cuales reaccionan *in situ* para dar una reacción de condensación (esquema 6)¹².



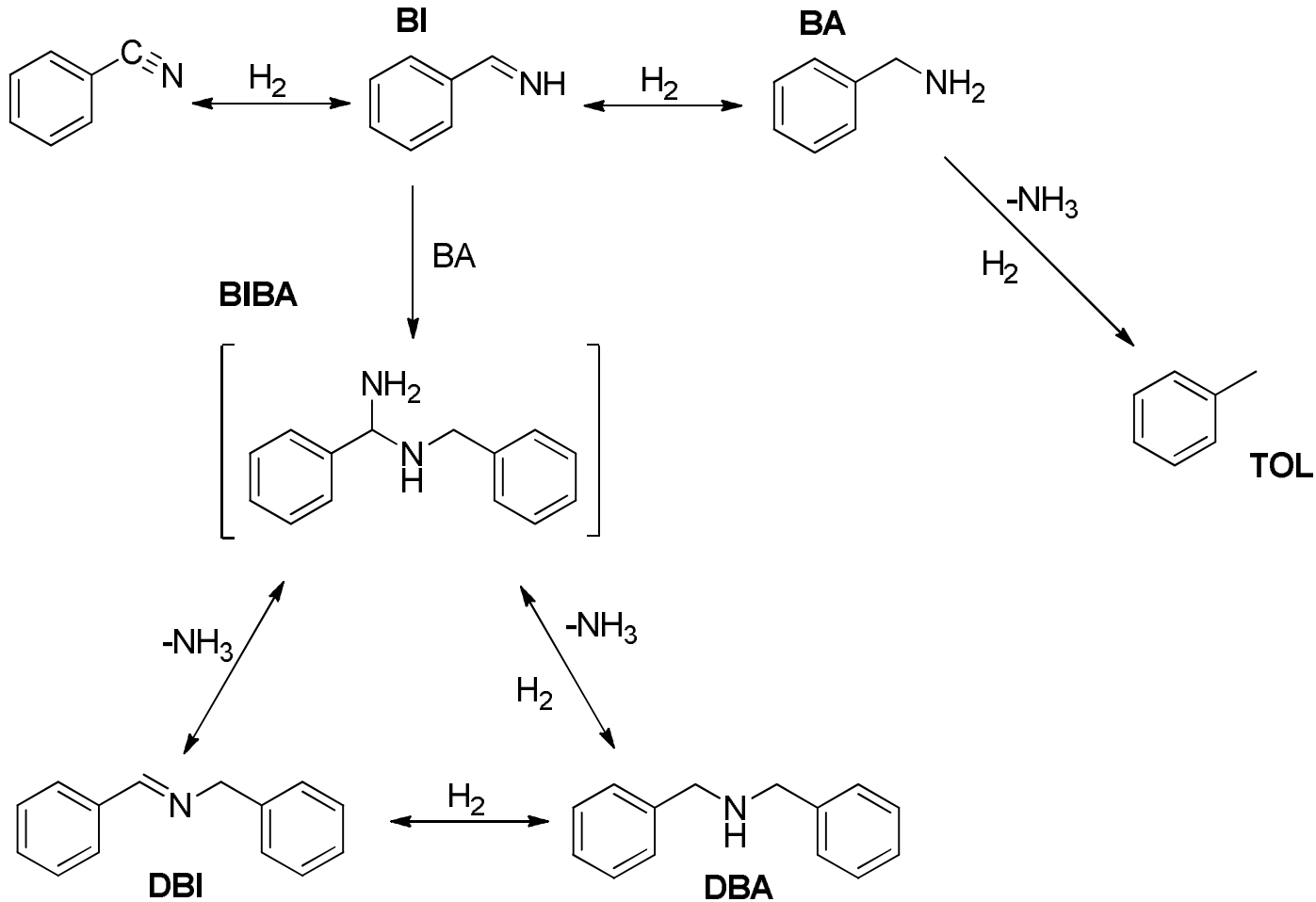
ESQUEMA 6. Reacción de condensación entre bencilimina y bencilamina.

En el trabajo de Bakker *et al*, (2010), describen que la actividad y la selectividad en la hidrogenación de benzonitrilo están determinadas por la cantidad, tipo y movilidad de la superficie de los intermediarios y estados de transición¹⁴. En el esquema 7, se muestran las vías de la reacción durante la hidrogenación de benzonitrilo a bencilamina, dibencilimina, dibencilamina y tolueno¹⁴.

A partir de diversos estudios, dicho grupo de trabajo concluyó que el uso del catalizador de paladio soportado tiene una alta actividad y alta selectividad hacia la producción de BA. Durante este estudio, se encontró una anomalía: un máximo en la actividad del catalizador con el incremento de la presión de hidrógeno, produciendo un aumento en el rendimiento de la BA sobre la DBA.

Diversos autores explican este fenómeno según describe Bakker: Bernas *et al*¹⁵ lo describen como una adsorción competitiva entre el hidrógeno y el reactivo, Dubois *et al*¹⁶ dan dos explicaciones, una adsorción más favorable de hidrógeno por los

mismos sitios activos o la formación de una nueva fase de paladio menos activa, Skakunova *et al*¹⁷ plantean una adsorción competitiva de hidrógeno.



ESQUEMA 7. Vías de reacción durante la hidrogenación de benzonitrilo. El amoniaco es formado durante las reacciones de condensación¹⁴.

El grupo de trabajo de Bakker demostró que la adsorción competitiva no es la explicación para el fenómeno, desmostraron que la fase β -PdH formada con el aumento de la presión es la responsable de los efectos de selectividad y actividad¹⁴.

2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Se ha descrito que los líquidos iónicos basados en ligantes con grupos amonio (particularmente en imidazolio) estabilizan nanopartículas metálicas con base en su gran carga iónica, alta polaridad, alta constante dieléctrica y su red supramolecular⁴, actuando como una capa protectora o como una “superficie ligante”. En consecuencia, los líquidos iónicos presentan dos efectos interesantes para la síntesis de nanopartículas: 1) pueden actuar como estabilizante y 2) son capaces de aislar nanopartículas metálicas debido a su estructura¹⁸.

Pelzer *et al*, (2003), informan la preparación de nanopartículas con un enfoque organometálico, con el propósito de controlar su tamaño y propiedades superficiales, para lo cual utilizaron diferentes agentes estabilizantes como CO, PPh₃, TOPO, tioles y aminas para la síntesis de nanopartículas de Pt, In, Ni y Ru¹⁹.

En el estudio describen la síntesis de nanopartículas de Ru a partir del complejo [Ru(COD)(COT)] en alcohol y en una mezcla de THF/alcohol. Los resultados obtenidos muestran que conforme aumenta la longitud de la cadena del alcohol, el diámetro de las nanopartículas disminuye (Tabla 2, Figura 2).

TABLA 2. Diámetro de las nanopartículas obtenidas utilizando diferentes alcoholes.

ALCOHOL UTILIZADO	DIAMETRO PROMEDIO DE LAS PARTÍCULAS
Metanol	76 nm
n-propanol	4 nm
Isopropanol	5 nm
Pentanol	2-3 nm

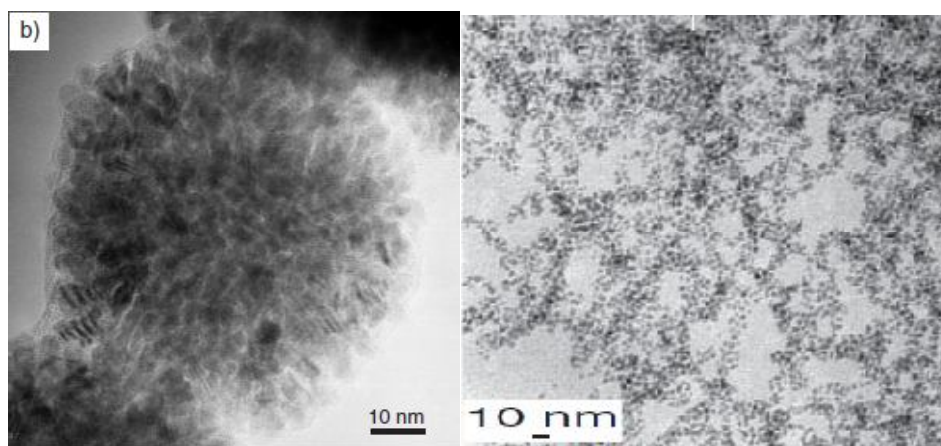


FIG 2. TEM comparativa de las nanopartículas obtenidas utilizando metanol (izquierda) y n-propanol (derecha).

Por otro lado se informa que conforme se aumenta la proporción de metanol con respecto al THF, el diámetro de las nanopartículas aumenta linealmente (Tabla 3, Figura 3).

TABLA 3. Diámetro de las nanopartículas según la proporción MeOH/THF.

PROPORCIÓN MeOH/THF	DIAMETRO PROMEDIO DE LAS NANOPARTICULAS
3:97	3-6 nm
5:95	16-17 nm
10:90	20 nm
15:85	24 nm
25:75	34 nm
90:10	86 nm

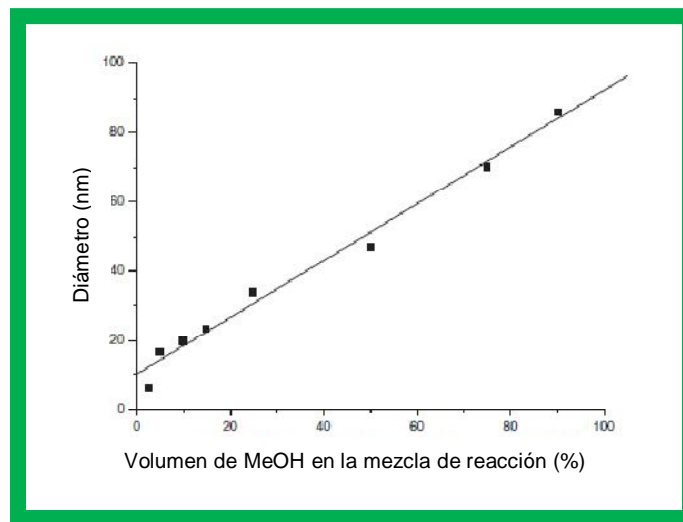


FIG 3. Gráfica de crecimiento de las nanopartículas según la proporción de MeOH:THF en las que se prepararon.

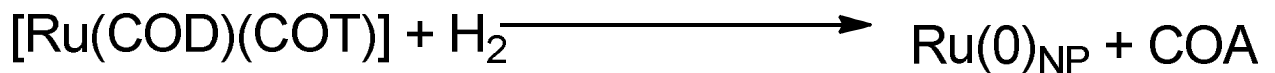
Motoyama *et al*, (2006) reportan la preparación de nanopartículas de rutenio soportadas en nanofibras de carbono utilizando $[Ru_3(CO)_{12}]$ como precursor catalítico. En dicho artículo se describen tres tipos de nanofibras 1) nanofibras perpendiculares (plaquetas), 2) nanofibras paralelas (tubulares) y 3) nanofibras oblicuas (espigas). Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de

transmisión, mostraron que el tamaño de las nanopartículas depende de las estructuras de las NFC y por lo tanto de las propiedades electrónicas de NFC (Tabla 4)²⁰.

TABLA 4. Tamaño de las nanopartículas según la estructura del soporte de las nanofibras empleadas.

TIPO DE NANOESTRUCTURA	TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS
NFC-P*	2.5 nm
NFC-T	$10 < d < 50$ nm
NFC-H	$50 < d < 150$ nm

Gutel *et al*, (2007) describen que en disolventes orgánicos la descomposición de [Ru(COD)(COT)] bajo condiciones suaves y presión de hidrógeno, genera nanopartículas de rutenio liberando ciclooctano (Esquema 8). Las nanopartículas obtenidas tenían diámetro de 2-2.5 nm¹⁸.



ESQUEMA 8. Reacción de descomposición de Ru(COD)(COT) a nanopartículas de rutenio (0)

Krämer *et al* (2008), sintetizaron nanopartículas de Fe, Os y Ru a partir de la descomposición de sus carbonilos metálicos en BMim+BF₄, la descomposición se llevó a cabo calentando la mezcla bajo atmósfera de argón a 250°C o por descomposición fotolítica, irradiando con una longitud de onda de 200-450 nm,

obteniéndose nanopartículas de diámetro 1.5-2.5 nm (Figura 4). En este estudio se observó que las nanopartículas formadas por descomposición fotolítica son más grandes dado que la descomposición es más rápida⁴.

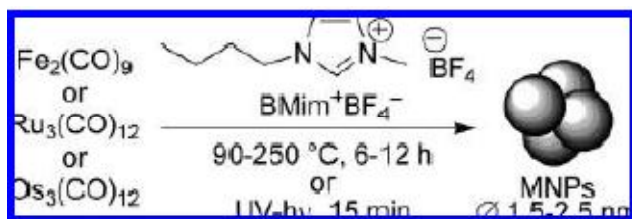


FIG 4. Descomposición de los carbonilos de hierro, rutenio y osmio para formar las nanopartículas correspondientes.

En estudios realizados para la hidrogenación de nitrilos alifáticos con el cúmulo de rutenio a partir del cúmulo de rutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e hidrógeno molecular, se observó una reactividad inesperada, lo que sugería la presencia de nanopartículas de rutenio lo cual se comprobó con la prueba de la gota de mercurio²¹.

La probable descomposición del cúmulo se muestra en la figura 5.²²

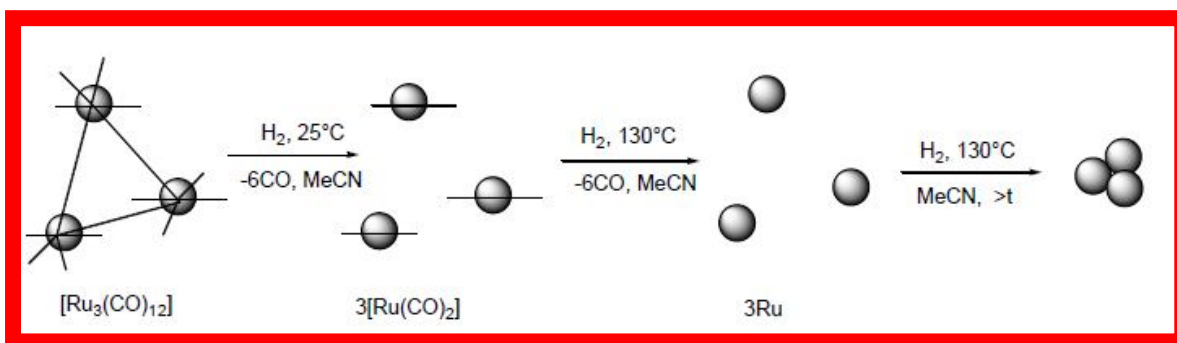
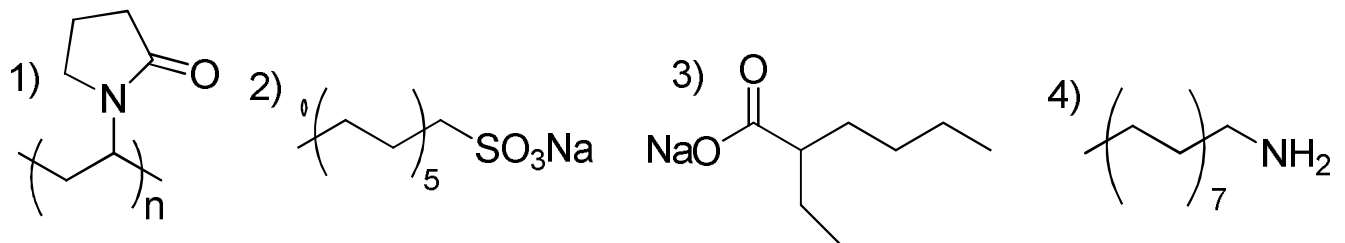


FIG 5. Probable descomposición del cúmulo de rutenio para formar las nanopartículas correspondientes²².

ANTECEDENTES

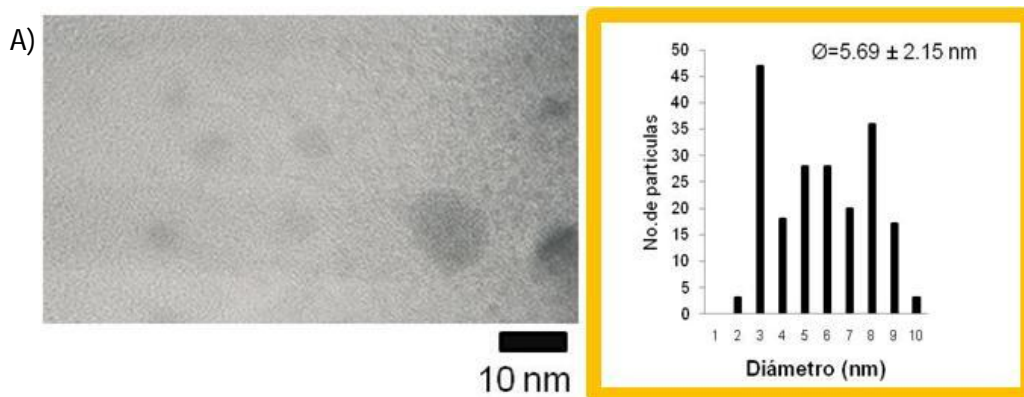
En este estudio se estabilizaron las nanopartículas utilizando diferentes agentes como 1) polivinilpirrolidona (PVP), 2) dodecilsulfato de sodio (DDS), 3) 2-etil hexanoato de sodio (2-EHS) y 4) hexadecilamina. (Esquema 9).



ESQUEMA 9. Estructuras de los estabilizantes utilizados 1) PVP, 2) DDS, 3) 2-EHS y 4)

hexadecilamina

El resultado del estudio probando diferentes estabilizantes mostró que el DDS es el mejor estabilizante. Las nanopartículas formadas durante las reacciones se caracterizaron mediante estudios de TEM (figura 6), en los cuales se observó que en ausencia de estabilizante no se tiene control sobre el tamaño de las nanopartículas⁵.



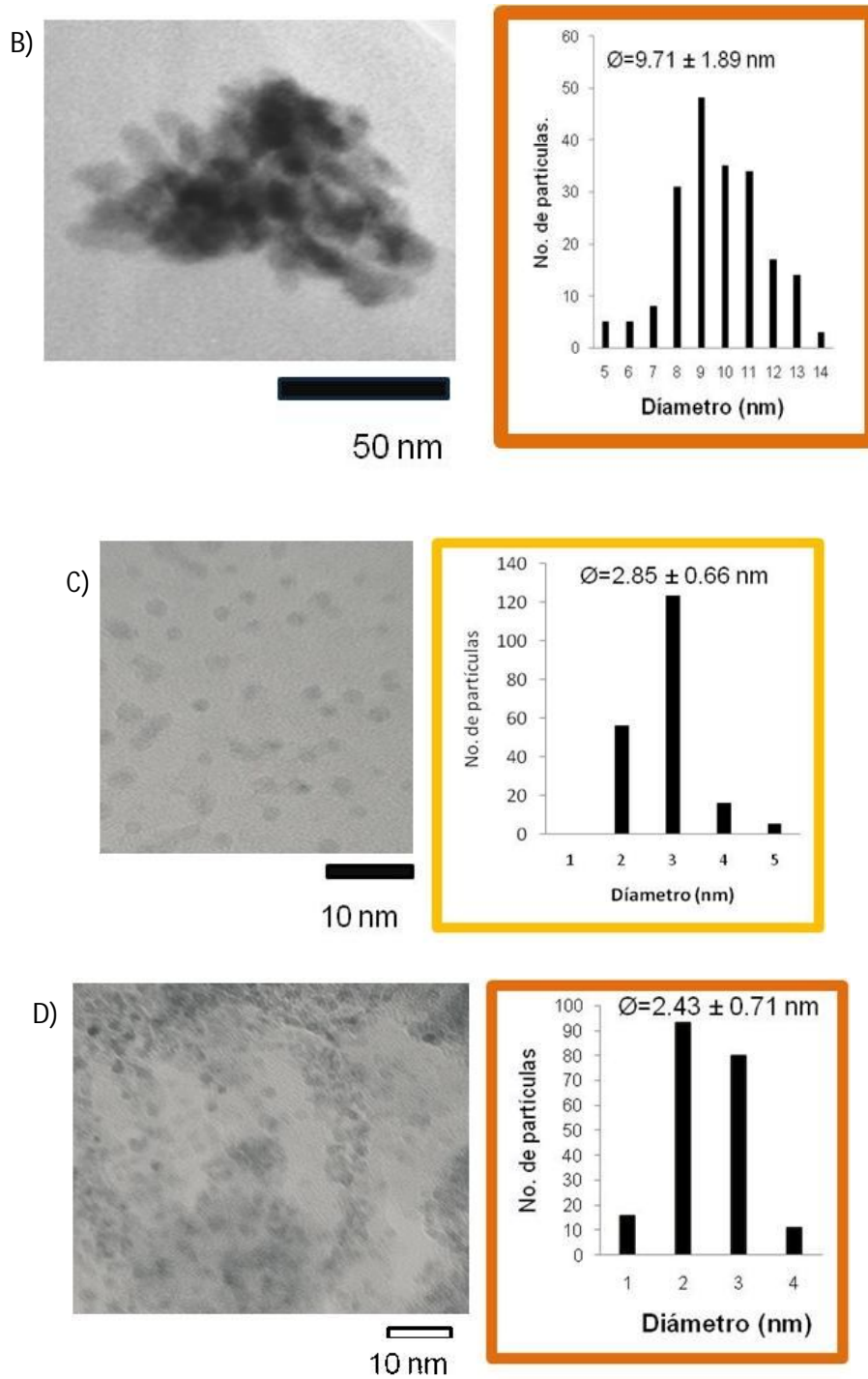


FIG 6. TEM de las nanopartículas A) en ausencia de estabilizante y utilizando como estabilizantes B) PVP, C) DDS y D) 2-EHS, en las que se observa el control sobre el tamaño de las nanopartículas según el estabilizante utilizado.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

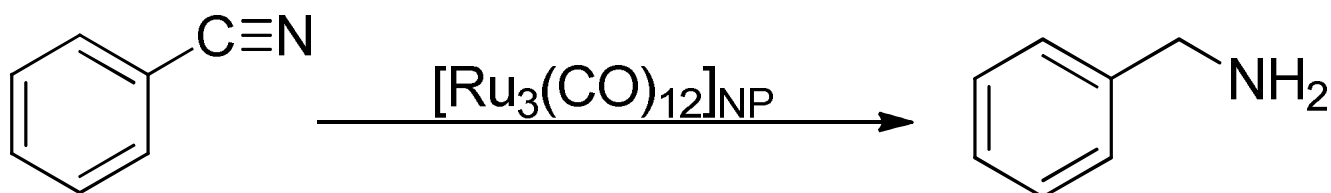
- ✓ Hidrogenar los enlaces $C\equiv N$ presentes en benzonitrilo mediante el uso de nanopartículas de rutenio.

3.2 OBJETIVOS PARTICULARES

- ✓ Favorecer la reducción del benzonitrilo a través de la hidrogenación catalítica.
- ✓ Establecer las condiciones óptimas de reacción, considerando el uso de nanopartículas de rutenio.
- ✓ Identificar intermediarios o subproductos orgánicos involucrados en la reacción de hidrogenación del benzonitrilo.

4. HIPÓTESIS

El uso de nanopartículas de rutenio en la hidrogenación de benzonitrilo favorecerá la formación de la amina primaria correspondiente (bencilamina)



5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 CONDICIONES GENERALES

Todos los experimentos se llevaron a cabo con la técnica de caja de guantes (VAC, modelo DRI-LAB 28/85 HE/DL SERIES) bajo atmósfera de argón (PRAXAIR 99.998). Se utilizaron como reactivos: $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (ALDRICH®); THF (J.T. Baker ®); dodecilsulfato de sodio, DSS (ALDRICH®); benzonitrilo (ALDRICH®); 2-etilhexanoato de sodio, 2-EHS (ALDRICH®); mesitileno (ALDRICH®); sulfato de cobre (Mallinckvodr Chemical Works ®); hidrógeno molecular (grado 5.0 de ultra alta pureza marca PRAXAIR); trifenilfosfina, TFF y el dímero de níquel $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ sintetizado según la referencia²³.

Para eliminar la humedad de los disolventes (benzonitrilo, THF y mesitileno) se utilizó sodio y benzofenona como indicador. Posteriormente fueron almacenados en la caja de guantes, en el caso del mesitileno se agregó al frasco malla molecular para su almacenamiento.

En el análisis de las muestras de catálisis se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas el cual utiliza una columna capilar de 30 m DB-5MS con un diámetro interno $d_0 = 0.32$ mm y flujo de helio de 50 mL/min. Se utilizó un método en el cual se parte de una temperatura de 70°C hasta una de 300°C durante media hora.

Se obtuvieron espectros de infrarojo con un equipo FT-IR Perkin Elmer 1600, para comprobar o descartar la presencia de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en las aguas madres.

5.2 EXPERIMENTOS DE HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILLO CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO.

A continuación se describe el procedimiento general para los experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas con dodecilsulfato de sodio (DSS) o 2-etilhexanoato de sodio (2-EHS).

En un reactor Parr de 300 mL (Ni-monel) se disolvieron, en experimentos independientes, 0.0052 g (8.17×10^{-6} mol) y 0.0104 g (1.63×10^{-5} mol) del precursor catalítico (dodecacarbonil trirutenio [$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$]) y 5 equivalentes de estabilizante (DSS y 2-EHS) de acuerdo a lo descrito en la tabla 5, en 25 mL de benzonitrilo (0.2248 mol) o bien en 25 mL de benzonitrilo + 25 mL de THF, todo lo anterior en una caja de guantes.

TABLA 5. Masas de los reactivos utilizados

CARGA DE CATALIZADOR	MASA DE CATALIZADOR	ESTABILIZANTE UTILIZADO	MASA DE ESTABILIZANTE
0.01% mol	0.0052g 8.17×10^{-6} mol	DSS	0.0117g*
		2-EHS	0.0067g*
0.02% mol	0.0104g 1.63×10^{-5} mol	DSS	0.0235g**
		2-EHS	0.0135g**

* 4.08×10^{-5} mol; ** 8.15×10^{-5} mol

Afuera de la caja se conectó el reactor a un tanque de hidrógeno molecular, se realizaron tres purgas y se presurizó con el mismo a 250, 360, 610 y 960 psi en experimentos independientes, se colocó el reactor en un baño de arena y se cubrió con aluminio y lana de vidrio para mantener la temperatura homogénea.

El reactor se conectó a un controlador de presión y temperatura el cual se ajustó a una temperatura de 140°C o de 170°C y se dejó reaccionar por 72 o 24 hrs. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se enfria el reactor hasta alcanzar temperatura ambiente, se despresurizó burbujeando el gas en una disolución sobresaturada de sulfato de cobre para constatar la presencia de amoniaco.

En una campana de extracción se abrió el reactor y se vertió el líquido en un matraz Erlenmeyer (250 mL), se tomó una alícuota de 1 mL aproximadamente con una pipeta Pasteur y se diluyó en el mismo volumen THF. Se tomó 1 μ L de esta dilución para inyectarse inmediatamente en el cromatógrafo para su análisis.

Se realizó un experimento con TFF (0.0106 g = 4.08×10^{-5} mol) como estabilizante y $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}] = 0.0052$ g (8.17×10^{-6} mol) en 25 mL de THF y 25 mL de benzonitrilo a 140°C, bajo 800 psi de presión de hidrógeno por 72 horas.

Se realizaron dos experimentos utilizando un reactor Parr de 300 mL (acero inoxidable): $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}] = 0.0052$ g (8.17×10^{-6} mol); DSS = 0.0117 g (4.08×10^{-5} mol) en 25 mL de benzonitrilo + 25 mL de THF. El procedimiento realizado fue idéntico al que se llevó a cabo con el reactor de Ni-monel excepto que en este caso no se utilizó un baño de arena sino la mantilla propia del equipo del reactor

empleado. Las condiciones de reacción fueron: 170°C, 800 psi, 24 o 72 hrs en experimentos independientes.

5.3 EXPERIMENTOS DE HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILLO CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO Y DÍMERO DE NÍQUEL $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$.

A continuación se describe el procedimiento general para los experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas con dodecilsulfato de sodio (DSS) y usando el dímero de níquel $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})]_2$ como co-catalizador.

En un reactor Parr de 300 mL (Ni-monel) se disolvieron 0.0052 g (8.17×10^{-6} mol) del precursor catalítico (dodecacarbonil trirutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$); 5 equivalentes (0.0117 g, 4.08×10^{-5} mol) de estabilizante y 0.0157 g (2.44×10^{-5} mol, 0.01% mol) co-catalizador en 25 mL de benzonitrilo (0.2248 mol) o bien en 25 mL de benzonitrilo + 25 mL de mesitileno, lo anterior, en una caja de guantes.

Afuera de la caja se conectó el reactor a un tanque de hidrógeno gas, se realizaron tres purgas y se presurizó con el mismo a 920 y 60 psi en experimentos independientes, se colocó el reactor en un baño de arena y se cubrió con aluminio y lana de vidrio para mantener la temperatura homogénea.

El reactor se conectó a un controlador de presión y temperatura el cual se ajustó a una temperatura de 140°C y se dejó reaccionar por 24 hrs. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se despresurizó el reactor burbujeando el gas en una disolución sobresaturada de sulfato de cobre para corroborar la presencia de amoníaco, todo lo anterior dentro de una campana de extracción de gases.

Posteriormente se abrió el reactor y se vertió el líquido en un matraz Erlenmeyer de 250 mL, se tomó una alícuota de 1 mL aproximadamente con una pipeta Pasteur y se diluyó en el mismo volumen de THF para inyectarse inmediatamente en el cromatógrafo para su análisis. Esta etapa se llevó a cabo en la campana de extracción.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En los anexos 1 y 2 se presentan tablas con el resumen de los datos obtenidos a partir de los cromatogramas de todos los experimentos realizados, a continuación se presentan y discuten los más relevantes.

6.1 EXPERIMENTOS DE HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILO CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO.

Se realizaron inicialmente cuatro experimentos en los que la variable de estudio fue la presión de hidrógeno, la cual se fue incrementando.

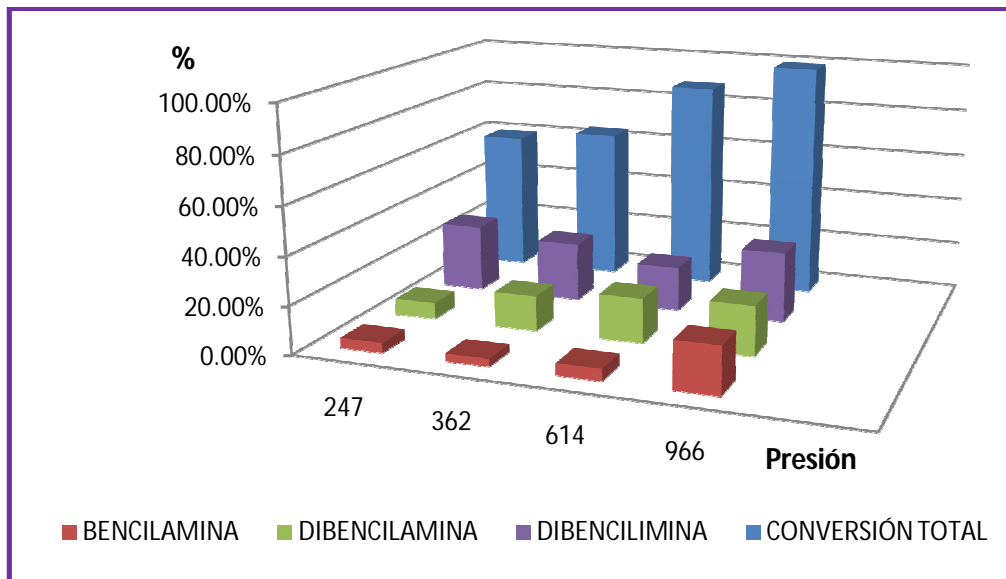
En la tabla 6 se muestran los resultados de los experimentos 1 a 4 y las condiciones a las que fueron realizados estos primeros experimentos.

TABLA 6. Condiciones y resultados de los experimentos 1 a 4

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
1	140	NEAT	72	247	59.61%	4.18%	6.81%	28.29%
2	140	NEAT	72	362	63.94%	3.21%	14.67%	24.73%
3	140	NEAT	72	614	88.01%	4.90%	18.62%	18.72%
4	140	NEAT	72	966	99.08%	19.51%	20.62%	29.52%

La gráfica 1 muestra los resultados obtenidos en los primeros cuatro experimentos comparando el porcentaje de conversión y porcentaje de producción de los productos mayoritarios (BA, DBA y DBI).

GRAFICA 1. Efecto de la presión en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



- Porcentaje de conversión: en el gráfico 1 se observa claramente que al incrementar la presión el porcentaje de conversión aumenta hasta llegar prácticamente a la conversión total de los reactivos, por desplazamiento del equilibrio químico.
- Productos de condensación: la producción de imina se mantiene prácticamente constante en los cuatro experimentos, teniendo un ligero decremento en el experimento realizado a 650 psi. Por otra parte, se observa que la amina secundaria aumenta muy ligeramente al aumentar la presión.

El incremento de la amina secundaria coincide con el hecho de que ésta es producto de hidrogenación de la DBI, al haber mayor presión de hidrógeno, se tiene más reactivo con el cual pueda hidrogenarse.

- Producto de hidrogenación total: la amina primaria se mantiene constante durante los primeros tres experimentos, sin embargo, al utilizar alta presión (950 psi) se observa un incremento considerable en su producción. Esta amina es consumida para la producción de la imina, al incrementar la fuente de hidrógeno aumenta la formación de bencilamina, sin embargo esta no es consumida totalmente para formar la dibencilimina.

Durante el tiempo de reacción de estos experimentos, se realizó el monitoreo de la presión del sistema a lo largo del tiempo de reacción. Se observó que la disminución más significativa de la presión, se llevó a cabo durante la primeras 24 horas, por lo que se repitió el experimento número cuatro deteniendo la reacción después de las primeras 24 horas.

En la tabla 7 y gráfica 2, se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 4 y 5.

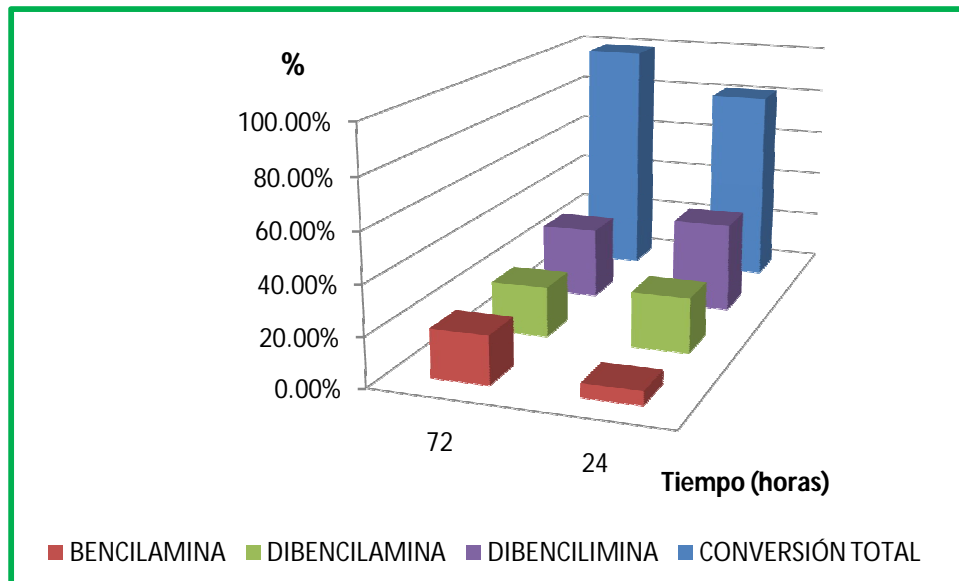
TABLA 7. Condiciones y resultados de los experimentos 4 y 5

Experimento	T (°C)	DSL	V (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
4	140	NEAT	72	966	99.08%	19.51%	20.62%	29.52%
5	140	NEAT	24	962	81.56%	5.56%	22.57%	37.11%

En el gráfico 2 se observa que al disminuir el tiempo de reacción la conversión total disminuye. La producción de los productos de condensación se mantiene muy similar en ambos experimentos. En el caso de la imina, su producción es ligeramente mayor al disminuir el tiempo, mientras que la amina secundaria es

prácticamente la misma. En cuanto a la amina primaria, ocurre una disminución significativa al reducir el tiempo de reacción.

GRAFICA 2. Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



Este último resultado se debe a que a pesar de que la fuente de hidrógeno es constante en ambos experimentos, durante las primeras 24 horas de reacción la bencilamina formada es consumida para producir la imina secundaria.

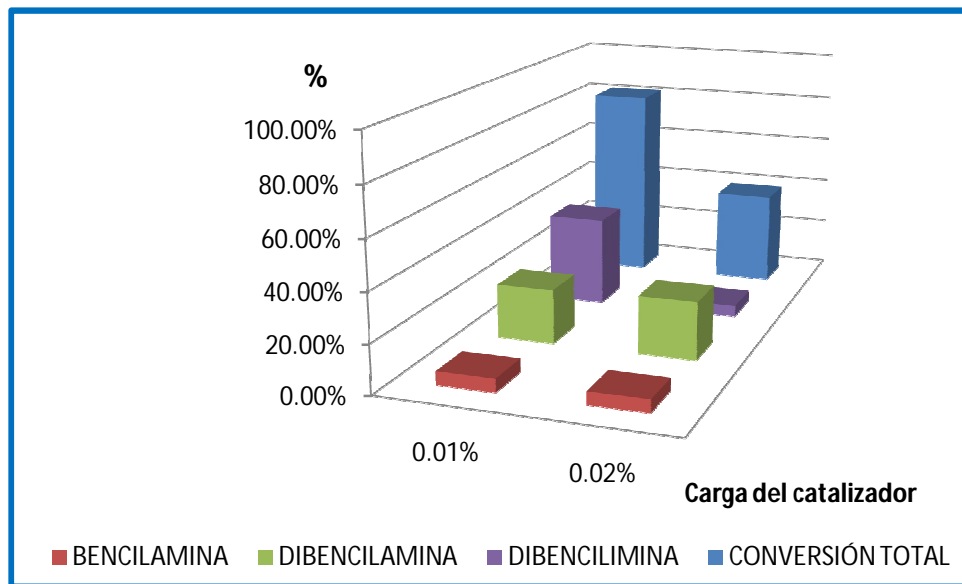
A pesar de la disminución en el porcentaje de conversión, este sigue siendo bueno (mayor al 80%), por lo que se propuso aumentar en otro experimento la carga del catalizador para mejorar el rendimiento de la reacción manteniendo a 24 horas. En la tabla 8 y gráfica 3, se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 5 y 6.

TABLA 8. Condiciones y resultados de los experimentos 5 y 6

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI	BN
5	140	NEAT	24	962	81.56%	5.56%	22.57%	37.11%	18.44%
6	140	NEAT	24	962	38.93%	5.26%	23.96%	4.70%	61.07%

Experimento 6, se utilizó una carga de catalizador 0.02% mol

GRAFICA 3. Efecto de la carga de catalizador en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



Los resultados obtenidos son interesantes, ya que se podría esperar que al aumentar la carga del catalizador la conversión mejorara; sin embargo, hay una drástica disminución de la misma. Por otro lado la cantidad de imina también sufrió una disminución significativa, no obstante, la cantidad de aminas tanto primaria como secundaria, se mantuvieron prácticamente constantes.

La disminución en la conversión puede deberse a que al incrementar la carga del catalizador las nanopartículas formadas se aglomeran con mayor facilidad

disminuyendo la actividad catalítica. De igual forma es probable que una mayor aglomeración de las nanopartículas inhiba la reacción de condensación, de manera que la amina primaria producida no es consumida y la poca imina es hidrogenada.

Otra variante de la reacción estudiada, fue trabajar a bajas presiones (60 psi) y a un tiempo de reacción corto (24 hrs), retomando la experiencia al utilizar el dímero de níquel como catalizador¹².

En la tabla 9 y gráfica 4, se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 5 y 8.

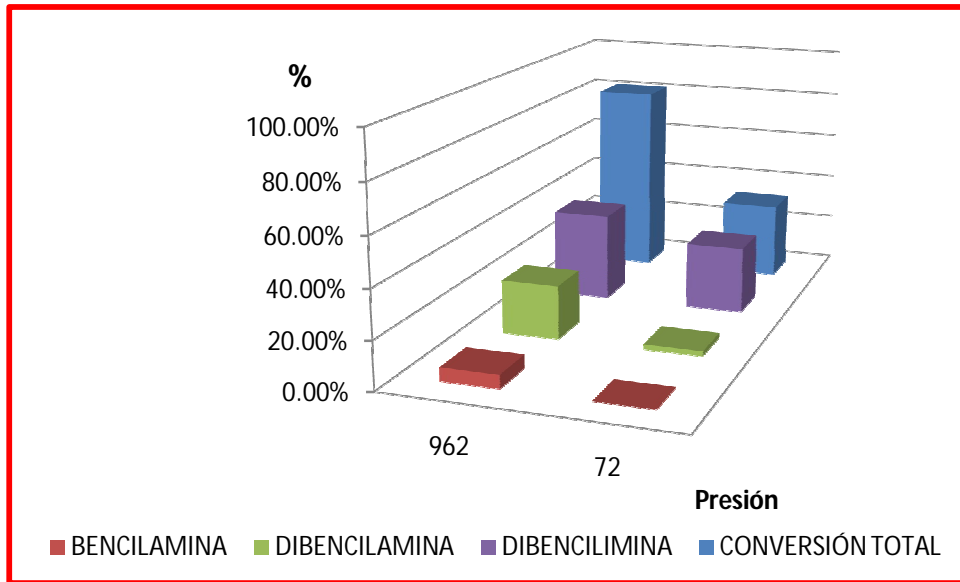
TABLA 9. Condiciones y resultados de los experimentos 5 y 8

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
5	140	NEAT	24	962	81.56%	5.56%	22.57%	37.11%
8	140	NEAT	27	72	32.37%	0.00%	2.08%	28.09%

Al analizar la gráfica 4, se observa que el porcentaje de conversión en este último experimento fue mucho más bajo que en el experimento realizado a altas presiones; sin embargo, se observa una selectividad hacia la imina secundaria, lo cual es indicio de la formación de la amina primaria.

La totalidad de esta es consumida por la reacción de condensación para producir la imina, la cual a su vez no puede ser hidrogenada a la dibencilamina ya que la presión de hidrógeno es muy baja.

GRAFICA 4. Efecto de la presión en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



De todos los experimentos reportados hasta el momento, en el experimento número 4 (gráfica 1) se tuvieron los mejores resultados, ya que la conversión fue casi total y se obtuvieron menos subproductos; sin embargo, la selectividad fue deficiente.

Con el objetivo de mejorar la selectividad hacia alguno de los productos mayoritarios, la propuesta siguiente fue utilizar un disolvente (experimento 11) con el fin de mejorar la transferencia de masa ya que se consideró que al consumirse el benzonitrilo, el volumen de líquido disminuía y la agitación se veía afectada. Se eligió THF por sus propiedades tales como polaridad y la solubilidad del benzonitrilo y el estabilizante en este disolvente.

El procedimiento realizado en este caso fue muy similar, la única variante fue que los reactivos sólidos (estabilizante y precursor catalítico) se disolvieron en 25 mL

RESULTADOS

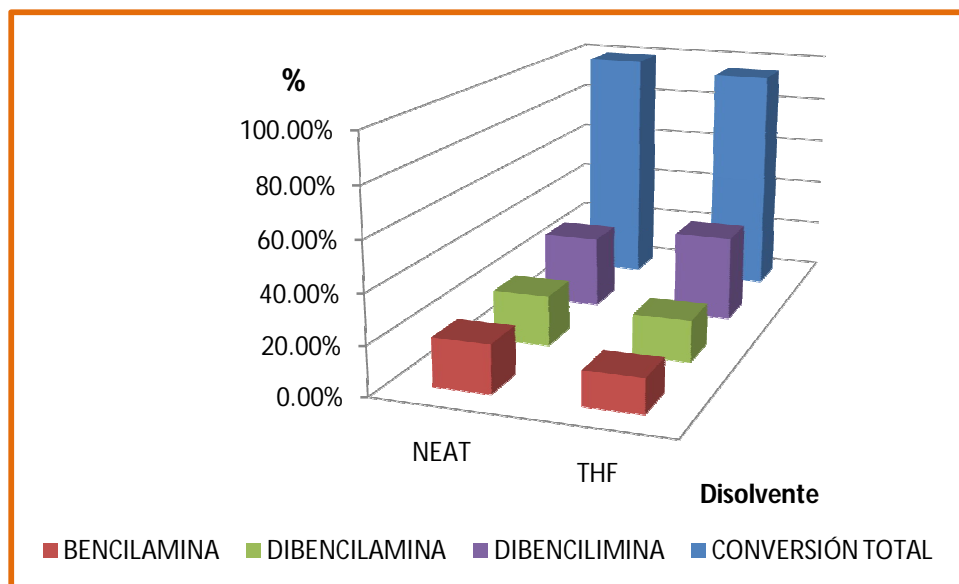
de benzonitrilo y 25 mL de THF (volumen total de líquido: 50 mL). En la tabla 10 y gráfica 5, se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 4 y 11.

TABLA 10. Condiciones y resultados de los experimentos 4 y 11

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
4	140	NEAT	72	966	99.08%	19.51%	20.62%	29.52%
11	140	THF	72	872	94.74%	13.88%	17.05%	35.19%

GRAFICA 5. Efecto del disolvente en el rendimiento y la selectividad de los productos principales

(BA, DBA y DBI).



En el gráfico 5, se puede observar que al modificar el disolvente, no se observa un gran cambio, ni en la conversión ni en la selectividad. Se observa un muy ligero abatimiento en la conversión total, un aumento en la cantidad de la imina presente y una disminución en la cantidad de aminas, tanto primaria como secundaria.

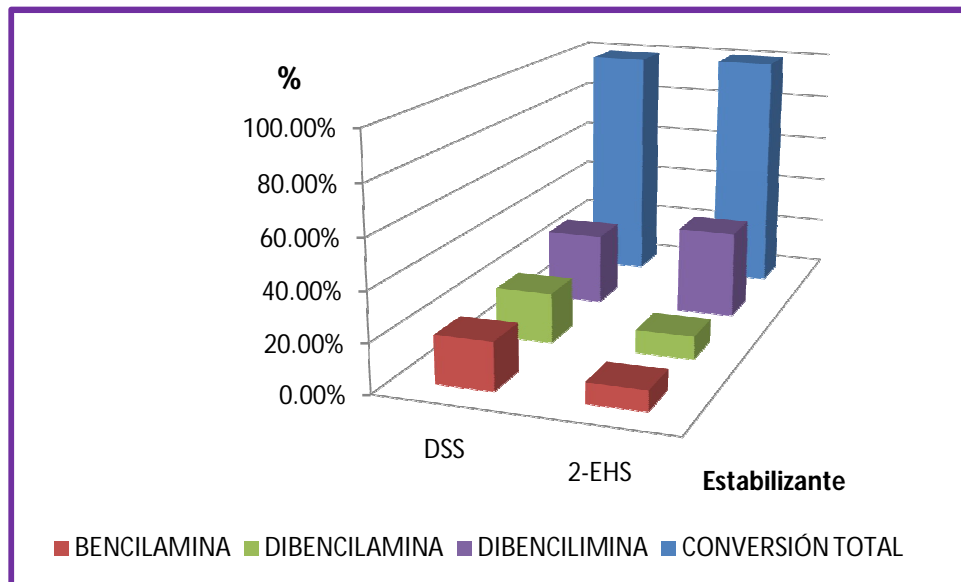
Otro cambio propuesto para el estudio de la hidrogenación del benzonitrilo fue modificar el estabilizante usado. En la tabla 11 y gráfica 6, se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 4 y 12.

TABLA 11. Condiciones y resultados de los experimentos 4 y 12

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
4	140	NEAT	72	966	99.08%	19.51%	20.62%	29.52%
12	140	NEAT	72	838	100.00%	8.18%	9.42%	36.05%

Experimento 12, se utilizó 2-EHS como estabilizante.

GRAFICA 6. Efecto del estabilizante en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



Se observa que la conversión sigue siendo excelente, se tiene un ligero aumento en la producción de la imina, con la disminución de la cantidad de aminas presentes es bastante significativa. No obstante, la selectividad hacia la imina es muestra de una mala hidrogenación.

A continuación lo que se hizo fue repetir el experimento 11, utilizando trifenilfosfina (TFF) como estabilizante (experimento 13).

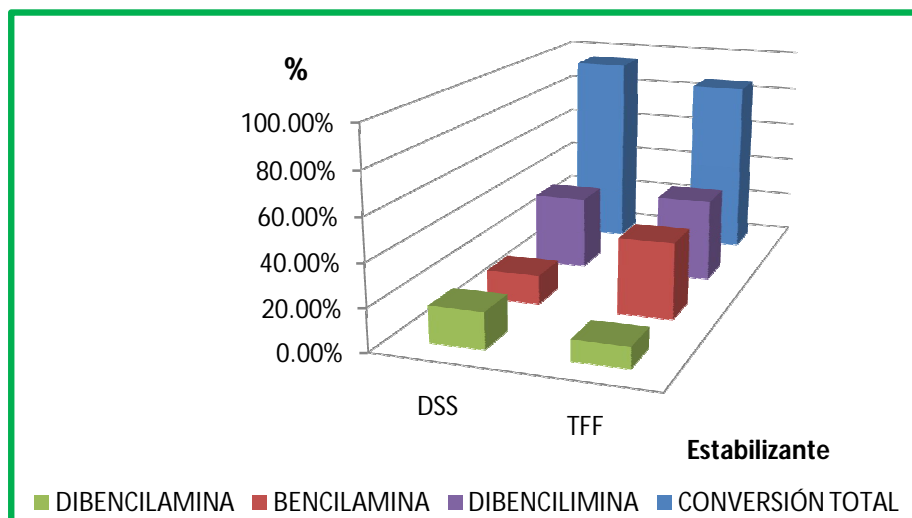
En la tabla 12 se resumen los resultados de ambos experimentos, en la gráfica 7 se observa una leve disminución en el porcentaje de conversión, así como un ligero aumento en la cantidad de la imina. Se nota un aumento importante en la cantidad de amina primaria acompañado de una disminución de la amina secundaria. Al trabajar con TFF no se observa una selectividad clara, ya que el porcentaje de amina primaria e imina son prácticamente iguales, mientras que utilizando DSS se observa una mayor selectividad hacia la imina.

TABLA 12. Condiciones y resultados de los experimentos 11 y 13

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
11	140	THF	72	872	94.74%	13.88%	17.05%	35.19%
13	140	THF	72	738	85.59%	36.21%	9.70%	39.68%

Experimento 12, se utilizó TFF como estabilizante.

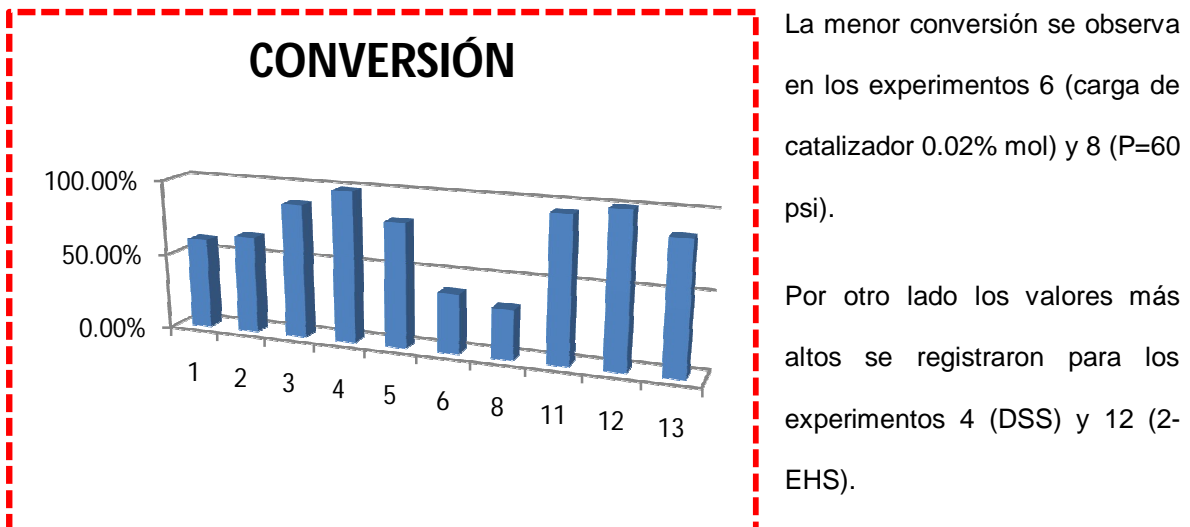
GRAFICA 7. Efecto del estabilizante en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



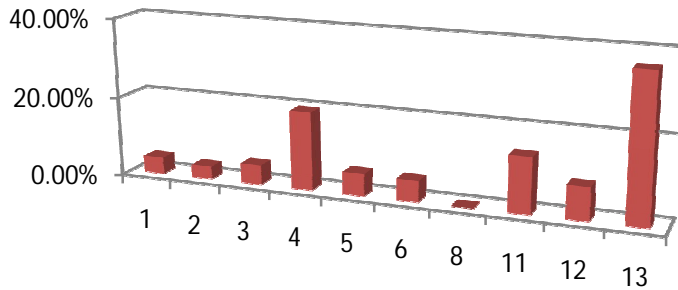
Los resultados anteriores dieron pie a seguir utilizando el DSS como estabilizante en los experimentos siguientes. Todos los experimentos anteriores se realizaron a 140°C, dado que al incrementar la temperatura se podría tener una menor selectividad, se prefirió cambiar otros parámetros antes de intentar modificar ésta última.

En la siguiente serie de gráficas (gráfica 8: a) Conversión total, b) producción de bencilamina, c) producción de dibencilamina y d) producción de dibencilimina) se muestran de manera independiente la comparación de los productos mayoritarios y el porcentaje de conversión total de los experimentos 1-6, 8 y 11-13.

GRÁFICA 8. Comparaciones independientes de la conversión y productos principales en los experimentos descritos hasta el momento.



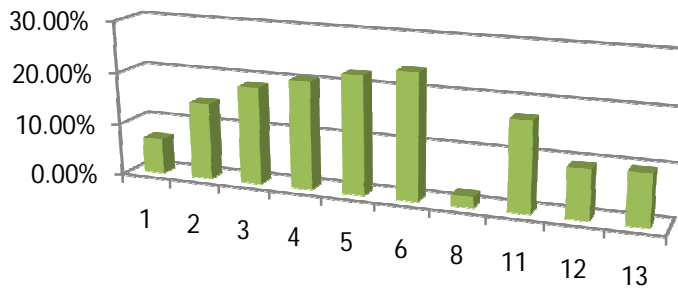
BENCILAMINA



En general el porcentaje de la amina primaria (bencilamina) fue bastante bajo.

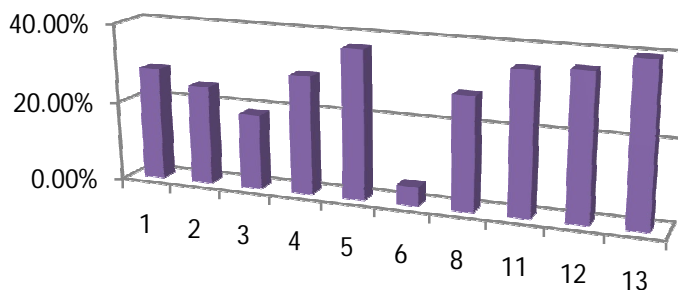
Fue en el experimento 13 (TFF) en el que se obtuvo la mayor cantidad de amina primaria. A pesar de esto la reacción no tiene una buena selectividad

DIBENCILAMINA



La cantidad de amina secundaria formada (dibencilamina) es mucho menor en los experimentos 1 y 8, es decir en los que se utilizó la menor presión especialmente en el 8, donde la producción es prácticamente nula (250 psi y 72 psi respectivamente).

DIBENCILIMINA



La producción de la imina (dibencilimina), únicamente tiene una variación significativa en el sexto experimento, en el cual se utilizó una carga de catalizador de 0.02% mol, es decir el doble que en el resto de los experimentos.

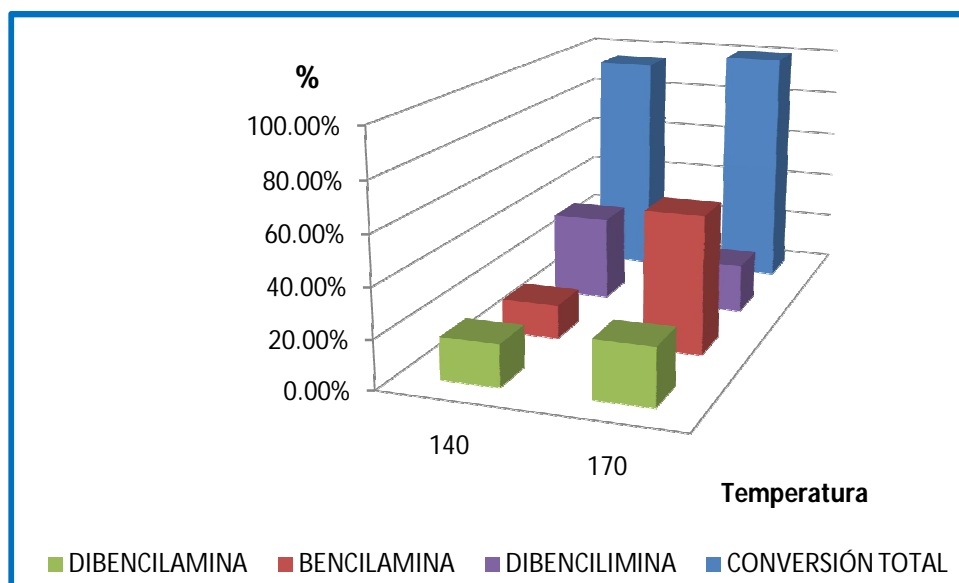
Habiendo cambiado todas las diversas variables de interés, se decidió aumentar 30°C la temperatura de reacción, de manera que la temperatura de trabajo se ajustó en los siguientes experimentos en 170°C.

Para el experimento 14, se utilizaron las mismas cantidades del precursor catalítico, de DSS, de benzonitrilo y de disolvente que en el experimento 11. Los datos obtenidos en el cromatograma y su comparación con el experimento 11 se muestran en la tabla 13 y en la gráfica 9.

TABLA 13. Condiciones y resultados de los experimentos 11 y 14

Experimento	T (°C)	DSLVS	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
11	140	THF	72	872	94.74%	13.88%	17.05%	35.19%
14	170	THF	72	72	100.00%	56.68%	23.30%	20.12%

GRAFICA 9. Efecto de la temperatura en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



Se puede observar en la gráfica 9, que el porcentaje de conversión fue el ideal, la selectividad también mejora significativamente desplazándose en su mayoría a la amina primaria, lo cual es un buen resultado ya que la hidrogenación total es cuantitativa.

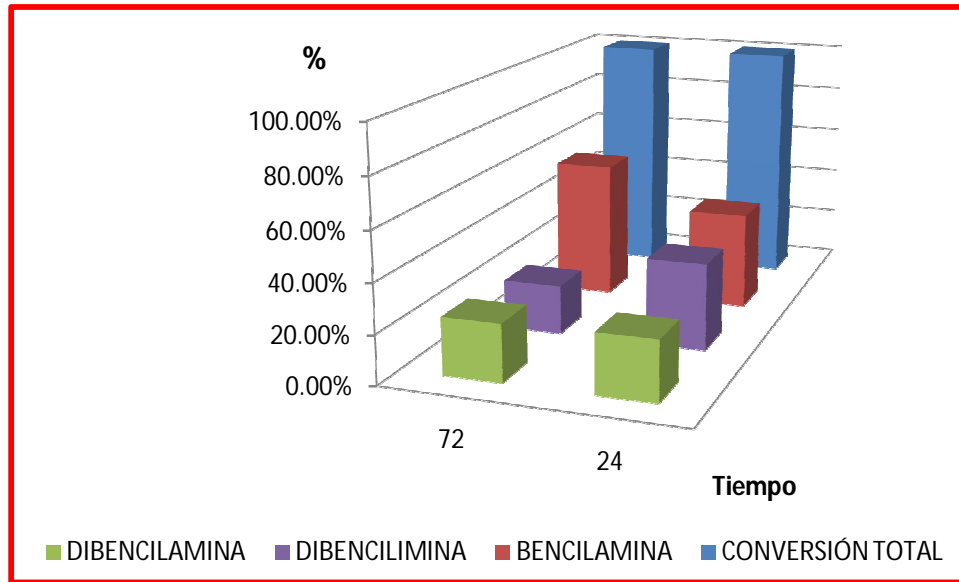
El efecto de hidrogenación también se observa en el aumento de amina secundaria y en la disminución significativa de imina secundaria formada en este nuevo experimento. Tomando en cuenta los resultados obtenidos en este último experimento se planteo repetir el experimento dejado la reacción por 24 hrs únicamente, los resultados del mismo fueron los siguientes (Tabla 14).

TABLA 14. Condiciones y resultados de los experimentos 14 y 15

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
14	170	THF	72	890	100.00%	56.68%	23.30%	20.12%
15	170	THF	24	820	99.93%	40.15%	24.39%	35.39%

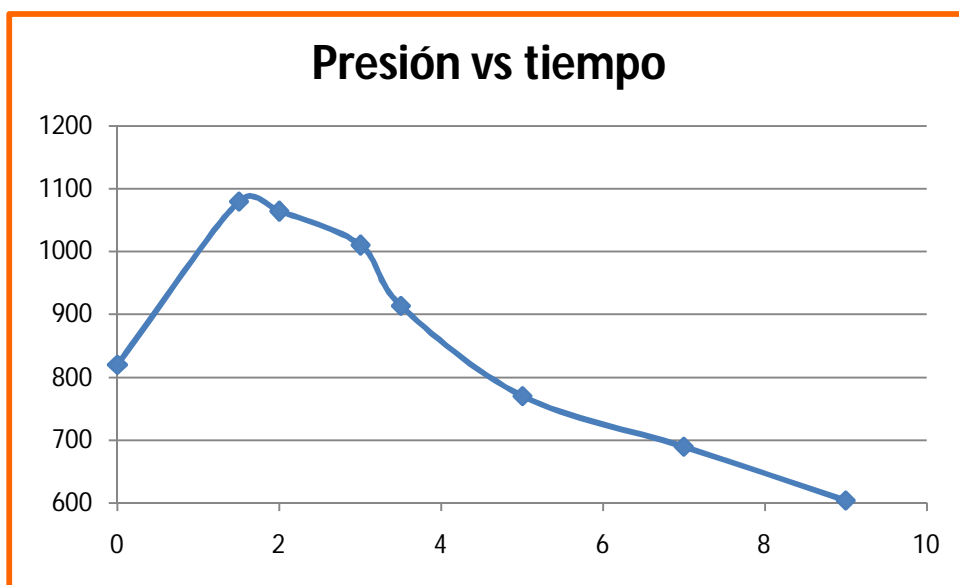
En el gráfico 10, se muestra la comparación de los experimentos 14 y 15, donde la variable fue el tiempo de reacción: 72 y 24 hrs respectivamente. Se observa que el efecto del tiempo de reacción influye en la selectividad, ya que la cantidad de amina primaria se disminuye, mientras que la producción de imina secundaria aumenta seguramente por el uso de la amina primaria en la producción de imina secundaria.

GRAFICA 10. Efecto del tiempo de reacción en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



A continuación se muestra la gráfica del perfil de presiones típico de los experimentos realizados, utilizando el experimento número 15 como ejemplo

Gráfica 11. Perfil de presiones del experimento 15



6.2 EXPERIMENTOS DE HIDROGENACION DE BENZONITRILLO CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO Y DÍMERO DE NÍQUEL $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$

Resultó de interés estudiar la hidrogenación de benzonitrilo utilizando el dímero de níquel $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ ²³ como co-catalizador.

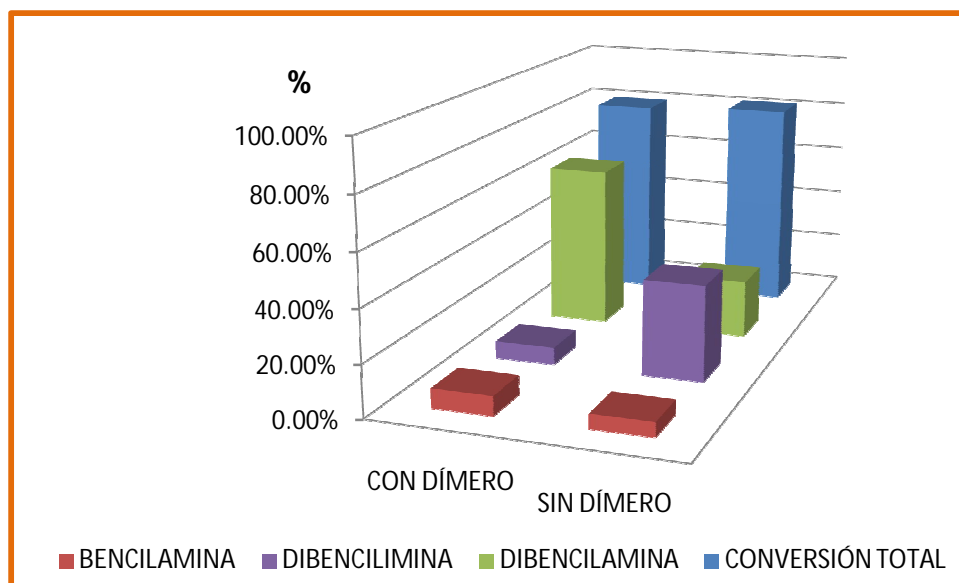
En la tabla 15 y gráfica 12, se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 5 y 7.

TABLA 15. Condiciones y resultados de los experimentos 5 y 7

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
7	140	NEAT	24	924	79.70%	7.47%	62.96%	6.73%
5	140	NEAT	24	962	81.56%	5.56%	22.57%	37.11%

Experimento 7, se utiliza el dímero de níquel $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ como co-catalizador.

GRAFICA 12. Efecto del uso de co-catalizador en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



Como se puede observar en la gráfica, no se obtiene un gran cambio en la conversión del sustrato. La producción de la amina primaria tampoco tuvo un cambio significativo.

Se propuso realizar el experimento de hidrogenación de benzonitrilo a bajas presiones utilizando el co-catalizador. El procedimiento del experimento 9, se realizó con la variante de que la presión de hidrógeno molecular fue de 60 psi en este caso. El tiempo de reacción fue de 24 horas, terminado el tiempo de reacción se despresurizó el reactor burbujeando el gas en una disolución saturada de sulfato de cobre (prueba positiva).

En la tabla 16, se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 7 y 9, mientras que en la tabla 17 se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 8 y 9.

TABLA 16. Condiciones y resultados de los experimentos 7 y 9

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
9	140	NEAT	24	60	49.02%	0.00%	6.05%	17.30%
7	140	NEAT	24	924	79.70%	7.47%	62.96%	6.73%

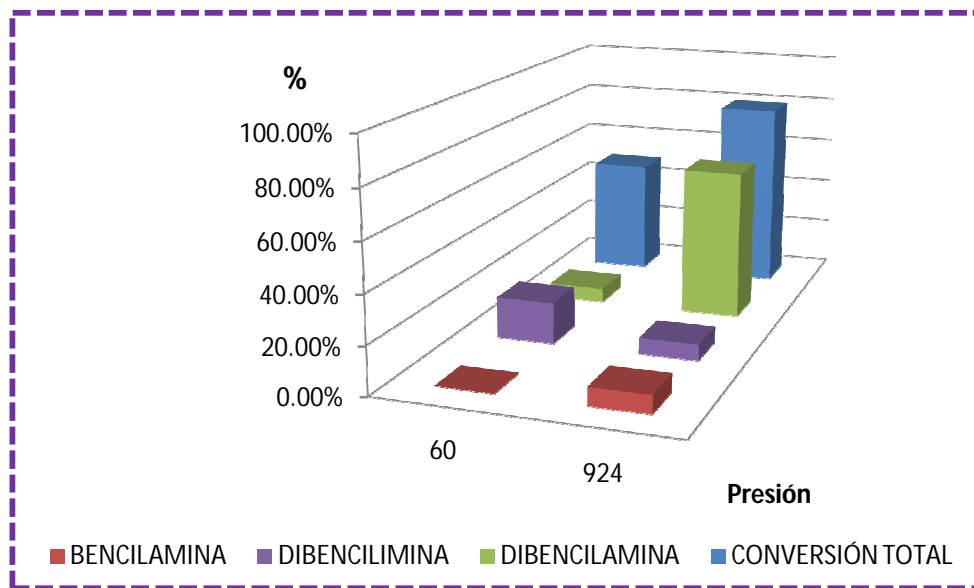
TABLA 17. Condiciones y resultados de los experimentos 8 y 9

Experimento	T (°C)	DSL	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
9	140	NEAT	24	60	49.02%	0.00%	6.05%	17.30%
8	140	NEAT	27	72	32.37%	0.00%	2.08%	28.09%

Experimento 8, se utilizó dímero de níquel $[\text{Ni}(\text{dippe})(\mu\text{-H})_2]$ como co-catalizador.

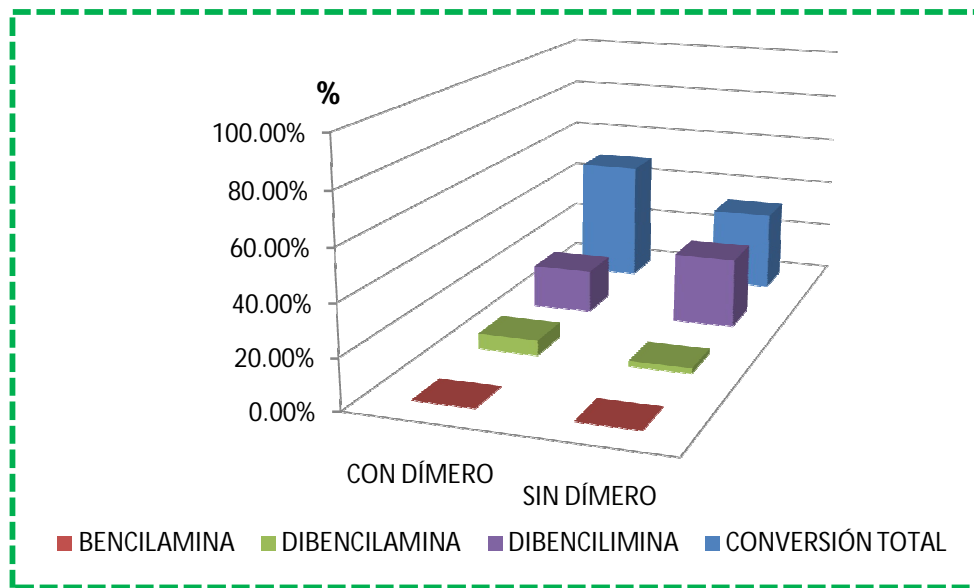
En el gráfico 13 se muestra la comparación de los experimentos 7 y 9, mientras que en la gráfica 14 se comparan los experimentos 8 y 9.

GRAFICA 13. Efecto de la presión en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



Al comparar los experimentos en los que se utilizó co-catalizador se puede observar que el efecto al disminuir drásticamente la presión repercute en la hidrogenación, el producto mayoritario es la imina secundaria. Además que la conversión se ve disminuida ligeramente.

GRAFICA 14. Efecto del uso de co-catalizador en el rendimiento y la selectividad de los productos principales (BA, DBA y DBI).



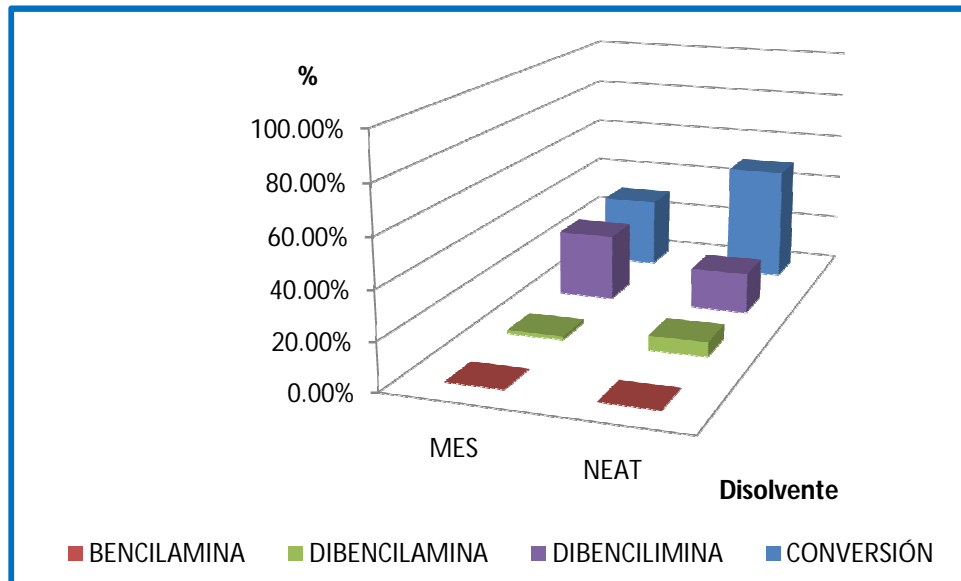
Al comparar el uso de co-catalizador con presiones muy bajas, se puede observar que el uso del mismo, aumenta el porcentaje de conversión. Sin embargo, la hidrogenación es muy pobre. En ambos casos se favorece el uso de la imina; sin embargo, al no usar el co-catalizador, la selectividad aumenta hacia este producto. Se probó realizar el mismo experimento utilizando mesitileno como disolvente con el fin de mejorar la transferencia de masa. Se eligió mesitileno dado su alto punto de ebullición.

En la tabla 18 y gráfica 15, se muestra la comparación de los resultados y condiciones de los experimentos 9 y 10.

TABLA 18. Condiciones y resultados de los experimentos 9 y 10

Experimento	T (°C)	DSLVS	t (hrs)	P (psi)	% CONV	BA	DBA	DBI
10	140	MES	24	60	30.00%	0.00%	1.42%	28.30%
9	140	NEAT	24	60	49.02%	0.00%	6.05%	17.30%

GRAFICA 15. Efecto del uso de disolvente en el rendimiento y la selectividad de los productos



En la gráfica se observa que al utilizar el mesitileno como disolvente, el porcentaje de conversión disminuye y la selectividad favorece prácticamente el 100% la formación de la imina secundaria.

7. CONCLUSIONES

Se logró la activación y la reducción el enlace $C\equiv N$ del benzonitrilo en condiciones catalíticas mediante el uso de las nanopartículas generadas a partir de $[Ru_3(CO)_{12}]$ como precursor catalítico. Fue posible establecer las condiciones que favorecen la conversión y la formación preferencial hacia alguno de los productos principales (bencilamina, dibencilamina y dibencilimina) de la mezcla de reacción resultante del proceso.

Los resultados obtenidos permitieron llegar a 5 conclusiones principales:

- La mejor conversión del sustrato, sin considerar la selectividad, se obtuvo al trabajar con alta presión de hidrógeno (reductor), menor carga de catalizador o alta temperatura.
- La producción de amina primaria en general fue baja, en las condiciones de reacción empleadas.
- El uso de disolvente dirige la reacción hacia la imina secundaria.
- El mejor estabilizante para la hidrogenación de benzonitrilo es el dodecilsulfato de sodio.

El efecto de la temperatura demostró tener una gran influencia sobre el resultado de la hidrogenación catalítica. La producción de la bencilamina, se vio favorecida a mayor presión (900 psi), tiempo de reacción prolongado (72 hrs) y altas temperaturas (170°C). Además se observó que el control de la temperatura, es decir la homogeneidad en el calentamiento, tiene gran influencia en la hidrogenación catalítica del benzonitrilo.

CONCLUSIONES

Consistentemente con lo informado en la bibliografía consultada, se identificaron como intermediarios productos de condensación y transaminación tipo imina.

El uso de nanopartículas de rutenio en la hidrogenación catalítica de benzonitrilo, muestra ser un procedimiento viable para la síntesis de productos derivados del benzonitrilo tales como la bencilamina y aminas e iminas sustituidas.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Whitten, K.W.; Davis, R.E.; Peck, M.L.; Stanley, G.G. *Química*, 8a edición, Cengage Learning editors, **2008**, México. Página 564.
2. Arévalo, A.; García, J.J. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2010**, 26, 4063-4074.
3. Reguillo, R.; Grellier M.; Vautravers N.; Vendier y L.; Sabo-Etienne S. *J Am Chem Soc, Communications*. **2010**, 133, 7854-7855.
4. Krämer, J.; Redel, E.; Thomas R.; Janiak, C. *Organometallics*. **2008**, 27 (9), 1976-1978.
5. María del Carmen Ortiz Cervantes, *Reactividad de nanopartículas de rutenio con la sulfona de dibenzotiofeno y nitrilos alifáticos*. Tesis de maestría, México, 2011. UNAM, Facultad de Química.
6. Pechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Dupont, J. J. *Mol Catal. A: Chem*. **2009**, 313 (1,2), 74-78.
7. Mignonac, G., *ibid*, **1920**, 171 (114).
8. Von Braun, J.; Blessing G.; Zobel, F. *Ber*, **1923**, 55 (1988).
9. Juday R.; Adkins H.; *J Am Chem Soc*. **1995**, 77 (17), 4559-4564.
10. Venkatachalam, G.; Ramesh, R. *Inorg Chem Communication*. **2006**, 9, 703-707.
11. Braos-García, P.; García-Sáncho, C.; Infantes-Molina, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Jimenez-López, A. *App Cat A: General*, **2010**, 381(1-2), 132-144.

12. Zerecero-Silva P.; Jimenez-Solar, I.; Crestani, M. C.; Arévalo, A.; Rigoberto-Barrios, F. *App Cat A: General*. **2009**, 363 (1-2), 230-234.
13. Li, T.; Bergner, I.; Hanque, F.N.; Zimmer-De Iuliis, M.; Song, D.; Morris, H.R. *Organometallics*, **2007**, 26 (24), 5940-5949.
14. Jasper J.W. Bakker, Anne Geert van der Neut, Michiel T. Kreutzer, Jacob A. Moulijn, Freek Kateijn. *Journal of Catalysis*. **2010**, 274 (2), 176-191.
15. Bernas, H.; Taskien, A.; Wärna J.; Murzinm D.Y. *J. Mol Catal. A: Chem*. **2009**, 306, 33-39.
16. Dubois, V.; Jannes, G.; Dallons, J.L.; Van Gysel, A.; Kosak, J.R.; Johnson, T.A. *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker Inv. **1994**, p. 1.
17. Skakunova, E.V.; Ermilova, M.M.; Grvaznov, V..; Akad, Izy; Gruz Nauk; *SSR, Ser. Khim* **1988**, 986-991.
18. Gutel T.; García-Antón, J.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Santini, C.C.; Chauvin, Y.; Chaudret. B.; Besset, J.M. *J Matter Chem*, **2007**, 17, 3290-3292.
19. Pelzer, K.; Vidani, O.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Colliere, V. *Advance functional materials*. **2003**, 13 (2) 118-126.
20. Motoyama, Y.; Takasaki, M.; Higashi, K.; Yoon, S.; Mochida, I.; Nagashima, H. *Chemistry Letters*. **2006**, 35 (8), 876-877.
21. Widegren, J.A.; Bennet, M.A.; Finke, R.G. *J. Am. Soc.* **2003**, 125 (34), 10301-10310.
22. Venter, J.J.; Vannice M.A. *J. Mol Catal.* **1989**, 56, 117-132.

23. Estela Paulina Zerecero Silva, Evaluación del precursor catalítico de Ni (I) $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})_2]$ en reacciones de hidrogenación de benzonitrilo. Tesis de Licenciatura, 2008. UNAM, Facultad de Química.

10. ANEXOS

ANEXO 1

Tabla comparativa de resultados. Experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas.

EXPERIMENTOS DE HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILLO CON NA0.00%PARTÍCULAS DE RUTENIO ESTABILIZADAS CON DODECILSULFATO DE SODIO, 2-ETIL HEXA0.00%A TO DE SODIO Y TRIFENILFOSFINA													
Experimento	Ru3(CO)12 (g)	ESTABILIZANTE (g)	BN (mL)	T (°C)	P (psi)	t (hrs)	DSL	BN	% CONV	BA	DBA	DBI	
1	0.0051	0.0116	DSS	25	140	247	72	NEAT	40.39%	59.61%	4.18%	6.81%	28.29%
2	0.0052	0.0118	DSS	25	140	362	72	NEAT	36.06%	63.94%	3.21%	14.67%	24.73%
3	0.0051	0.0117	DSS	25	140	614	72	NEAT	11.99%	88.01%	4.90%	18.62%	18.72%
4	0.0053	0.0119	DSS	25	140	966	72	NEAT	0.92%	99.08%	19.51%	20.62%	29.52%
4	0.0053	0.0119	DSS	25	140	966	72	NEAT	0.92%	99.08%	19.51%	20.62%	29.52%
5	0.0052	0.0116	DSS	25	140	962	27	NEAT	18.44%	81.56%	5.56%	22.57%	37.11%
5	0.0052	0.0116	DSS	25	140	962	27	NEAT	18.44%	81.56%	5.56%	22.57%	37.11%
6	0.0104	0.0236	DSS	25	140	962	24	NEAT	61.07%	38.93%	5.26%	23.96%	4.70%
5	0.0052	0.0116	DSS	25	140	962	27	NEAT	18.44%	81.56%	5.56%	22.57%	37.11%
8	0.0052	0.0118	DSS	25	140	72	27	NEAT	67.63%	32.37%	0.00%	2.08%	28.09%
4	0.0053	0.0119	DSS	25	140	966	72	NEAT	0.92%	99.08%	19.51%	20.62%	29.52%
11	0.0053	0.0118	DSS	25	140	872	72	THF	5.26%	94.74%	13.88%	17.05%	35.19%
11	0.0053	0.0118	DSS	25	140	872	72	THF	5.26%	94.74%	13.88%	17.05%	35.19%
14	0.0053	0.0117	DSS	25	170	890	72	THF	0.00%	100.00%	56.58%	23.30%	20.12%
14	0.0053	0.0117	DSS	25	170	890	72	THF	0.00%	100.00%	56.58%	23.30%	20.12%
15	0.0051	0.0117	DSS	25	170	820	23	THF	0.08%	99.93%	40.15%	24.39%	35.39%
15	0.0051	0.0117	DSS	25	170	820	23	THF	0.08%	99.93%	40.15%	24.39%	35.39%
16	0.0051	0.0116	DSS	25	170	809	5	THF	100.00%	0.00%	0.00%	0.00%	0.00%
17	0.0051	0.0116	DSS	25	170	806	24	THF	98.21%	1.79%	0.00%	1.78%	**
18	0.0053	0.0117	DSS	25	170	809	72	THF	77.88%	22.12%	0.00%	19.49%	**
4	0.0053	0.0119	DSS	25	140	966	72	NEAT	0.92%	99.08%	19.51%	20.62%	29.52%
12	0.0051	0.0066	2-EHS	25	140	838	72	NEAT	0.00%	100.00%	8.18%	9.40%	36.05%
11	0.0053	0.0118	DSS	25	140	872	72	THF	5.26%	94.74%	13.88%	17.05%	35.19%
13	0.0053	0.0105	TFF	25	140	738	72	THF	14.41%	85.59%	36.21%	9.70%	39.68%

*Experimentos realizados en un reactor Parr de 300 mL de acero inoxidable.

** Se sospecha presencia de de dibencilimina, sin embargo la banda de la dibencilamina la enmascara.

ANEXO 2

Tabla comparativa de resultados. Experimentos de hidrogenación de benzonitrilo con nanopartículas de rutenio estabilizadas y dímero de níquel como co-catalizador

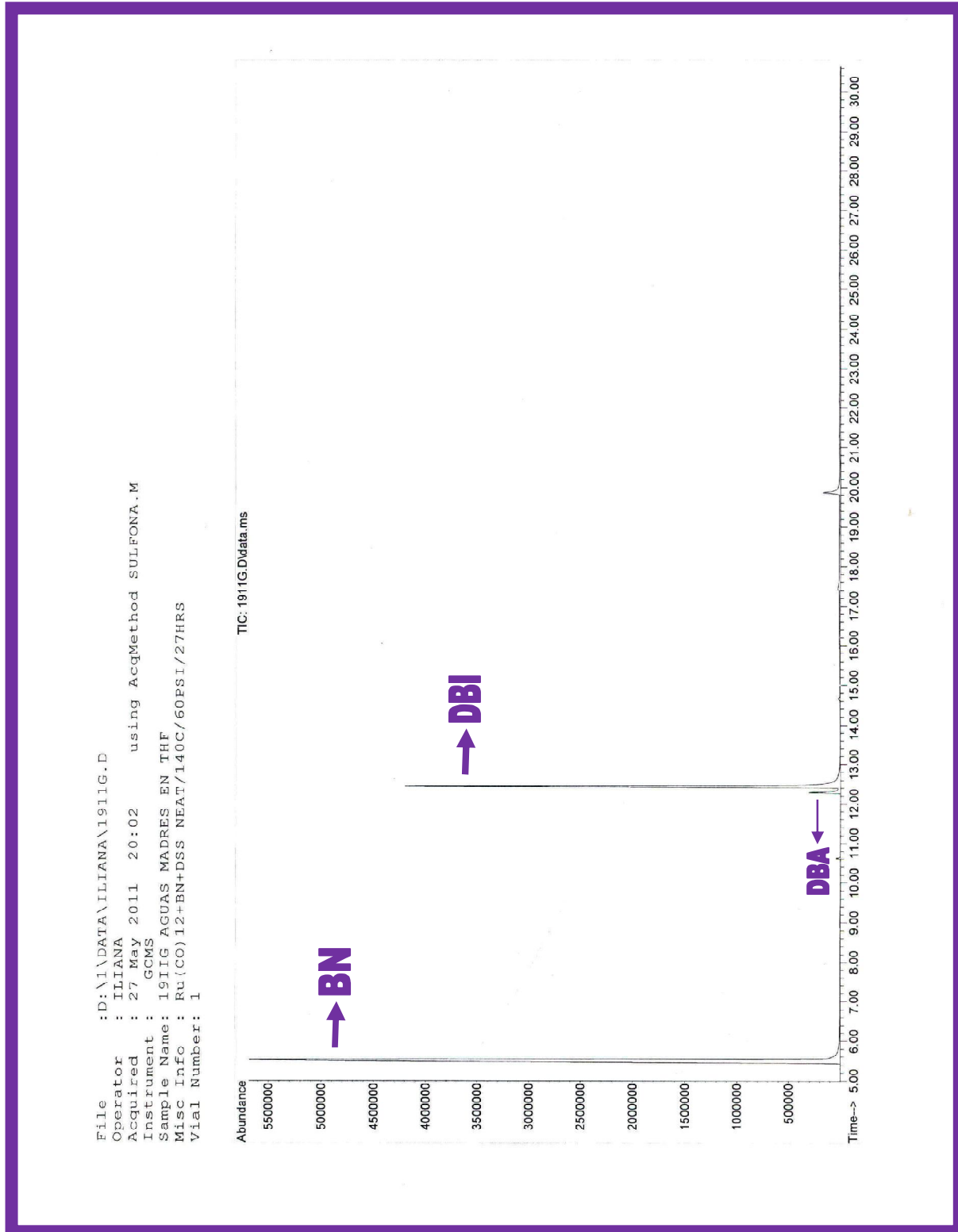
EXPERIMENTOS DE HIDROGENACIÓN DE BENZONITRILLO CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO ESTABILIZADAS CON DODECILSULFATO DE SODIO, 2-ETIL HEXANOATO DE SODIO Y TRIFENILFOSFINA

Experimento	Ru/Dímero	DSS (g)	BN (mL)	T (°C)	P (psi)	t (hrs)	DSL	BN	% CONV	BA	DBA	DBI
7	0.0053	0.0117	25	140	924	27	NEAT	20.30%	79.70%	7.47%	62.96%	6.73%
	0.0156											
9	0.0051	0.0118	25	140	60	24	NEAT	50.98%	49.02%	0.00%	6.05%	17.39%
	0.0159											
9	0.0051	0.0118	25	140	60	24	NEAT	50.98%	49.02%	0.00%	6.05%	17.39%
	0.0159											
10	0.0053	0.0117	25	140	61	24	MES	70.00%	30.00%	0.00%	1.42%	28.30%
	0.0140											
7	0.0053	0.0117	25	140	924	27	NEAT	20.30%	79.70%	7.47%	62.96%	6.73%
	0.0156											
5	0.0052	0.0116	25	140	962	27	NEAT	18.44%	81.56%	5.56%	22.57%	37.11%
9	0.0051	0.0118	25	140	60	24	NEAT	50.98%	49.02%	0.00%	6.05%	17.39%
	0.0159											
8	0.0052	0.0118	25	140	72	27	NEAT	67.63%	32.37%	0.00%	2.08%	28.09%

Comparación entre dos experimentos con las mismas condiciones de reacción utilizando en uno de ellos el dímero de níquel como co-catalizador.

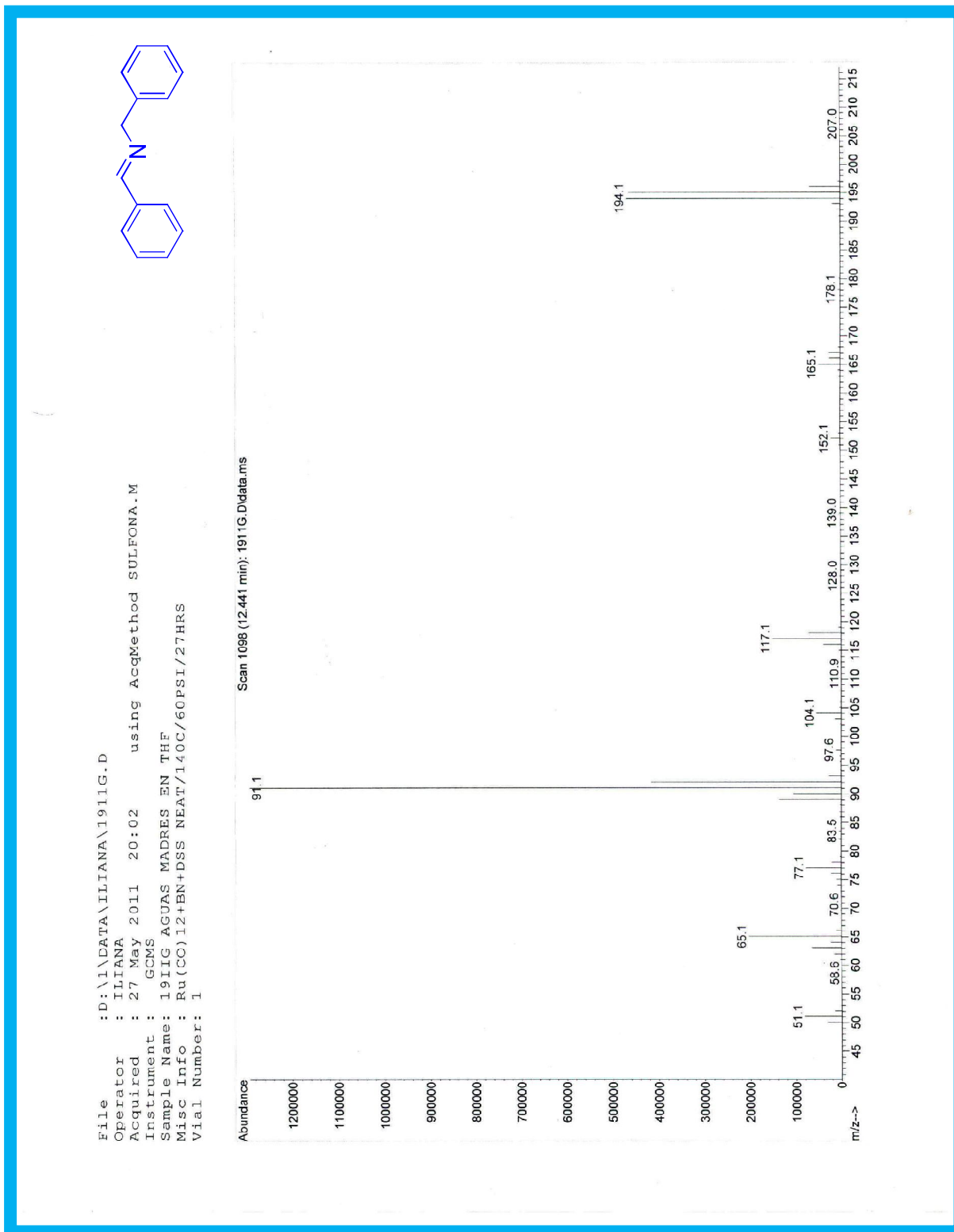
ANEXO 3

Cromatograma del experimento 8



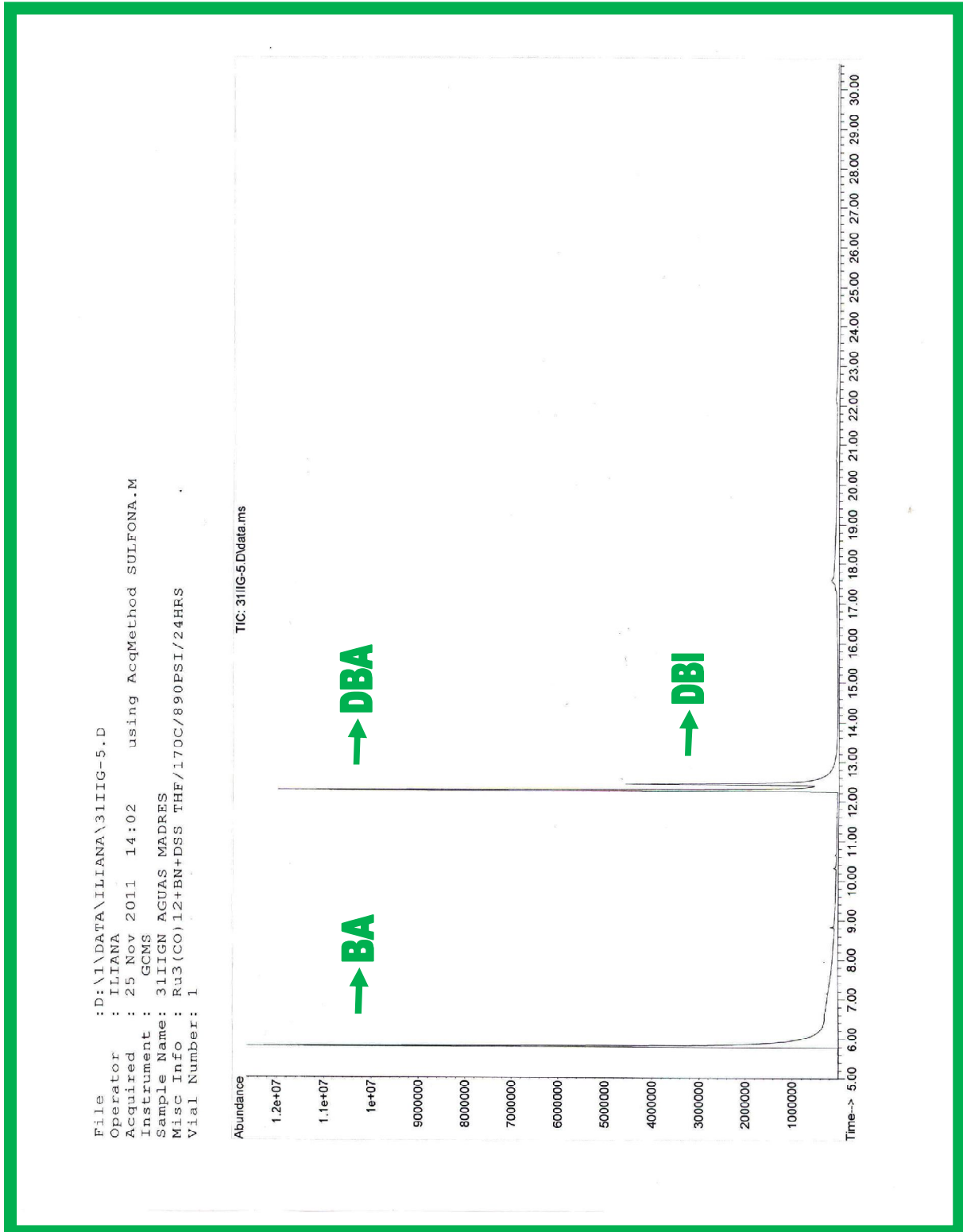
ANEXO 4

Espectrómetro de masas de la dibencilimina (cromatograma 8)



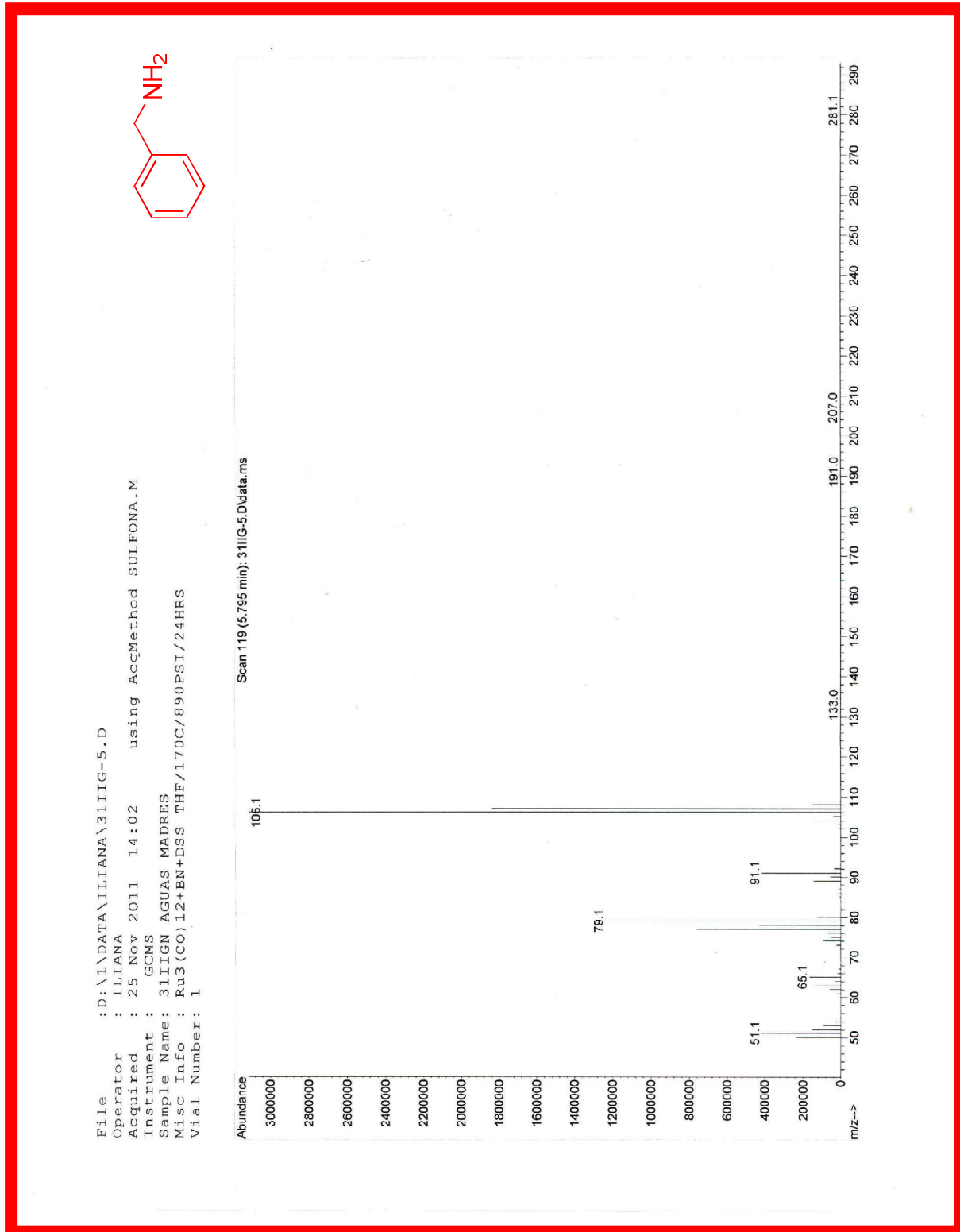
ANEXO 5

Cromatograma del experimento 14



ANEXO 6

Espectrómetro de masas de la bencilamina (cromatograma 14)



ANEXO 7

Espectrómetro de masas de la dibencilamina (cromatograma 14)

