



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

APLICACIONES CATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE Rh
DECORADAS CON LIGANTES DONADORES POR N, P Y S
SOPORTADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JORGE ALEJANDRO SERRANO MALDONADO

TUTOR

DRA. ERIKA MARTIN ARRIETA

FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, DISTRITO FEDERAL, DICIEMBRE 2015.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Dra. María de Jesús Rosales Hoz

Vocal: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

Vocal: Dr. David Morales Morales

Vocal: Dr. Vojtech Jancik

Secretario: Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

Dra. Erika Martin Arrieta
(Asesora)

Q. Jorge Alejandro Serrano Maldonado
(Sustentante)

Agradecimientos

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por permitirme desarrollar este proyecto.
- A la Dra. Erika Martin por su valiosa asesoría durante el desarrollo de este proyecto de maestría.
- A CONACyT por la beca otorgada no. 295876 y por el financiamiento del proyecto CB-167443.
- A los miembros del jurado por sus comentarios sobre este trabajo.

El presente trabajo se realizó en el laboratorio 217 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría de la Dra. Erika Martin Arrieta.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este proyecto fueron presentados en los siguientes eventos académicos:

- A. Serrano-Maldonado, E. Martin, “**Aplicaciones catalíticas de nanopartículas de Rh decoradas por ligantes N-, P- y S- donadores soportadas en líquido iónico**”. *Quimiunam*. **2015**. México D.F., México.
- A. Serrano-Maldonado, E. Martin, “**Exploring the selectivity in hydrogenation of arylketones in ionic liquids catalyzed by ligand-decorated rhodium nanoparticles**”. *17th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. **2015**. Utrecht, Países Bajos.

Abreviaturas

acac	Acetilacetato
AC	acetilciclohexano
AF	acetofenona
BMIM	1-butil-3-metilimidazolio
BDIM	1-butil-2,3-dimetilimidazolio
bipy	bipiridina
C4-PVP	poli-3-butil-1-vinil-2-pirrolidona
CE	ciclohexiletanol
COD	1,5-ciclooctadieno
DDA	dodecilamina
DDT	dodecanotiol
DPP	difenilfosfina
dppb	difenilfosfinobutano
EB	etilbenceno
EC	etilciclohexano
EDX	espectrometría por energía dispersiva de rayos X
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
HEA16BF ₄	tetrafluoroborato de N,N-dimetil-N-hexadecil-N-(2-hidroxietil)amonio
IR	infrarrojo
LI	líquido iónico
mSAM	capas mixtas autoensambladas
NP	nanopartícula
NPsAu	nanopartículas de oro
NPsIr	nanopartículas de iridio
NPsM	nanopartículas metálicas
NPsPt	nanopartículas de platino
NPsPd	nanopartículas de paladio
NPsRh	nanopartículas de rodio
NPsRu	nanopartículas de rutenio
NTf ₂ ⁻	<i>bis</i> (trifluorometilsulfonil)imida
PAMAM-G4-OH	poli(amido-amina)-amidoetanol dendrímero
PE	1-feniletanol
PMPy	1-propil-3-metilpiridonio
poli(NVP-co-VBIM ⁺ Cl ⁻)	cloruro de poli[(N-vinil-2-pirrolidona)-co-(1-vinil-3-butylimidazolio)]
PP	fenilfosfina
PPy	4-(3-fenilpropil)piridina
PVP	poli(N-vinil-2-pirrolidona)
RMN	resonancia magnética nuclear
SAMs	monocapas autoensambladas
TEM	microscopía electrónica de transmisión
THEA16Cl	cloruro de N-hexadecil-N-tris(2-hidroxietil)amonio
THF	tetrahidrofurano

TPP
tppms
tppts

trifenilfosfina
3-(difenilfosfin)bencensulfonato
3,3',3''-trifenilfosfintribencensulfonato

Contenido

1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Nanopartículas metálicas.....	4
2.1.1 Síntesis de nanopartículas metálicas.....	5
2.1.2 Estabilización de nanopartículas metálicas.....	7
2.2. Nanopartículas metálicas como catalizadores.....	8
2.2.1 NPsM estabilizadas por ligantes tiolato.....	9
2.2.2 NPsM estabilizadas por ligantes por N.....	11
2.2.3 NPsM estabilizadas por ligantes fosfina.....	12
2.2.4 NPsM en líquidos iónicos.....	13
2.2.5 NPsM en líquidos iónicos con ligantes adicionales.....	15
2.2.6 Nanopartículas de Rh.....	18
2.3. Hidrogenación de acetofenona con NPsM.....	24
3. Planteamiento y objetivos	30
3.1. Objetivos.....	31
4. Resultados	33
4.1. Síntesis de los sistemas NPsRh/xL/LI	33
4.2. Reacciones de hidrogenación catalítica de acetofenona.....	39
4.3. Análisis de resultados.....	58
5. Conclusiones	62
6. Desarrollo experimental	64
6.1. Procedimientos experimentales.....	65
7. Anexo Experimental	68

Capítulo 1

Introducción

Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad con la que una reacción química alcanza el equilibrio sin consumirse, por lo que el empleo de catalizadores es necesario en la mayoría de las rutas sintéticas llevadas a cabo a nivel industrial, tales como la producción de fármacos, fragancias y combustibles.¹

Las demandas de la sociedad para realizar procesos químicos con bajo impacto ambiental han fomentado el desarrollo de nuevos tipos de catalizadores que se puedan remover fácilmente del medio de reacción y reciclar conservando alta actividad y selectividad. De esta manera, el empleo de nanopartículas metálicas como catalizadores ha surgido como una estrategia para realizar procesos químicos eficientes con bajo impacto ambiental.² Su empleo ha cobrado importancia por el comportamiento dual que presentan ya que combinan las ventajas de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea, realizando transformaciones químicas en condiciones suaves con la posibilidad de separación, lo cual hace posible el reciclaje y reúso de estos sistemas catalíticos.³ Sin embargo, para obtener nanopartículas es necesario el empleo de agentes estabilizantes a fin de evitar su aglomeración. El empleo de ligantes como estabilizantes no solamente evita la aglomeración, también permite modificar las propiedades superficiales conduciendo a un control en la actividad y selectividad cuando se emplean como catalizadores.⁴ Sin embargo, el uso de estos ligantes puede aumentar la solubilidad de las nanopartículas en el medio dificultando su separación del medio de reacción.⁵ Como estrategia para resolver este problema surge el empleo de líquidos iónicos, que además de tener propiedades excepcionales como disolvente verde, inmovilizan a las nanopartículas permitiendo la fácil separación de los productos orgánicos.⁶

Por otra parte, uno de los procesos exitosos de la química verde es la síntesis de ibuprofeno, (uno de los antiinflamatorios no esteroideos más importantes). Hoechst

¹ P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art*, Eds., Kluwer Academic Publishers, **2004**, pp. 1.

² a) D. Astruc, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1884; b) N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1179.

³ D. Astruc, F. L. J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7399.

⁴ M. Zahmakiran, S. Özkar, *Nanoscale*, **2011**, *3*, 3462.

⁵ A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, *191*, 187.

⁶ L. M. Rossi, G. Machado, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Catal. Lett.*, **2004**, *92*, 149.

Celanese Corporation desarrolló un proceso en el que se realiza la hidrogenación arilcetonas para obtener el alcohol y posteriormente con una reacción de carbonilación obtener el ácido arilpropiónico.⁷ Sin embargo, el proceso posee varios pasos de reacción y requiere el empleo de distintos catalizadores, por lo que se necesitan procesos de separación y purificación, lo que disminuye la ecoeficiencia de esta síntesis.

Debido a las propiedades excepcionales del Rh como catalizador de reacciones de hidrogenación⁸ y carbonilación,⁹ así como las propiedades de los líquidos iónicos como disolventes verdes en reacciones catalíticas,¹⁰ se propone el empleo de nanopartículas de rodio (NPsRh) soportadas en líquido iónico para realizar reacciones secuenciales “one pot” hidrogenación/carbonilación de arilcetonas para la obtención de ácidos arilpropiónicos en un proceso más sustentable, sin la necesidad de purificar intermediarios. Sin embargo, es necesario establecer las condiciones idóneas de la reacción de hidrogenación, a fin de obtener selectivamente el 1-feniletanol, para posteriormente realizar la reacción de carbonilación.

Es por esto que en este trabajo se establecieron las rutas sintéticas para la hidrogenación de acetofenona como sustrato modelo, empleando nanopartículas de rodio soportadas en los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][BF₄]), hexafluorofosfato de 1-metil-3-metilimidazolio ([BMIM][PF₆]) y bis(trifluorometilsulfonil)imidato de 3-metil-1-propilpiridinio ([PMPy][NTf₂]), además de modificar la actividad y selectividad mediante el uso de los ligantes 4-(3-fenilpropil)piridina (PPy), trifenilfosfina (TPP) y dodeciltiol (DDT) observando el efecto del cambio del átomo donador N, P ó S.

En el capítulo *Antecedentes* se habla sobre las nanopartículas metálicas, así como sus métodos de síntesis, estabilización y su actividad como catalizadores modulados por ligantes y líquidos iónicos, haciendo especial énfasis en las nanopartículas de rodio y el empleo de nanopartículas en la reacción de hidrogenación de arilcetonas. Posteriormente en el capítulo *Planteamiento* se aborda el problema a resolver y que estrategia se empleó

⁷ V. Elango, M. A. Murphy, B. L. Smith, K. G. Davenport, G. N. Mott, E. G. Zey, G. L. Moss, Hoechst Celanese Corporation, *US Patent 4981995*, **1991**; *Eur. Patent Appl.*, EP 400892, **1990**.

⁸ a) J. Llop Castelbou, A. Gual, E. Mercadé, C. Claver, C. Godard, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 2828; b) S. A. Stratton, K. L. Lusja, A. Moores, *Catalysis Today*, **2012**, *183*, 96. c) D. J. M. Snelders, N. Yan, W. Gan, G. Laurency, P. Dyson, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 201.

⁹ a) Z. Guan, Z. Ren, S. M. Spinella, S. Yu, Y. M. Liang, X. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 729. b) C. M. Thomas, G. Süß-Fink, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *243*, 125.

¹⁰ H. P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Catal. Lett.*, **2015**, *145*, 380.

en este trabajo. A continuación se presenta el capítulo de *Resultados* obtenidos durante el desarrollo de este proyecto, siguiendo *Conclusiones y perspectivas* de este proyecto. En el capítulo *Desarrollo experimental* se describen detalladamente los procedimientos experimentales que se siguieron en el desarrollo de este trabajo. Finalmente, se agrega un anexo experimental donde se encuentran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y los análisis de espectrometría por energía dispersiva de rayos X (EDX) de los sistemas nanoparticulados sintetizados. Además, se encuentra el método empleado para el cálculo de átomos en superficie para las nanopartículas.

Capítulo 2

Antecedentes

En este capítulo se abordarán los temas relacionados a las nanopartículas metálicas, su síntesis y su aplicación como catalizadores. Además se hará énfasis en la estabilización en líquidos iónicos y la modulación de la actividad catalítica por distintos tipos de ligantes donadores.

Los catalizadores son sustancias que aumentan la velocidad con la que una reacción química alcanza el equilibrio sin consumirse, por lo que su empleo es necesario en la mayoría de las rutas sintéticas llevadas a cabo a nivel industrial.¹ Dentro de la “química verde”, se requieren catalizadores amigables con el ambiente que se puedan remover fácilmente del medio de reacción y se puedan reciclar conservando alta actividad y selectividad. De esta manera, el empleo de nanopartículas metálicas como catalizadores ha surgido como una estrategia para realizar procesos químicos eficientes con poco impacto ambiental.² Su empleo como catalizadores ha cobrado importancia debido a que frecuentemente combina las ventajas de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea, realizando transformaciones químicas en condiciones suaves con la posibilidad de separación que permite el reciclaje y reúso de estos sistemas catalíticos.³

2.1 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas (NPsM) son cúmulos formados por metales de transición, los cuales tienen dimensiones de orden nanométrico. El tamaño de estos cúmulos varía dependiendo del número de átomos que posea, cubriendo un intervalo de diámetro entre 1 y 100 nm.⁴ El área superficial de las NPsM aumenta al disminuir su tamaño, encontrando por ejemplo en una NP formada por 13 átomos, el 92.3% de átomos en superficie; en una con 55 átomos el 76.4% son de superficie, y en una con 1415 átomos solamente el 34% de éstos son de superficie. Debido al porcentaje de átomos superficiales de las NPsM, poseen propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas distintas

¹ P.W.N.M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis. Understanding the Art*, Eds., Kluwer Academic Publishers, **2004**, pp. 1.

² a) D. Astruc, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1884; b) N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, *254*, 1179.

³ D. Astruc, F. L. J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 7399.

⁴ C. P. Poole, F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, Ed John Wiley & Sons, New Jersey, **2003**, pp 14.

a las que presenta el bulto metálico, convirtiéndose en objeto de investigación en distintas áreas y en la catálisis.⁵

2.1.1 Síntesis de nanopartículas metálicas

Existen distintos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas. La metodología a seguir depende de qué características de forma, tamaño y dispersión se deseen obtener. En general existen dos grupos de métodos, los físicos que consisten en dividir la masa metálica aplicando energía física y los químicos que se basan en la nucleación de átomos metálicos (figura 2.1).

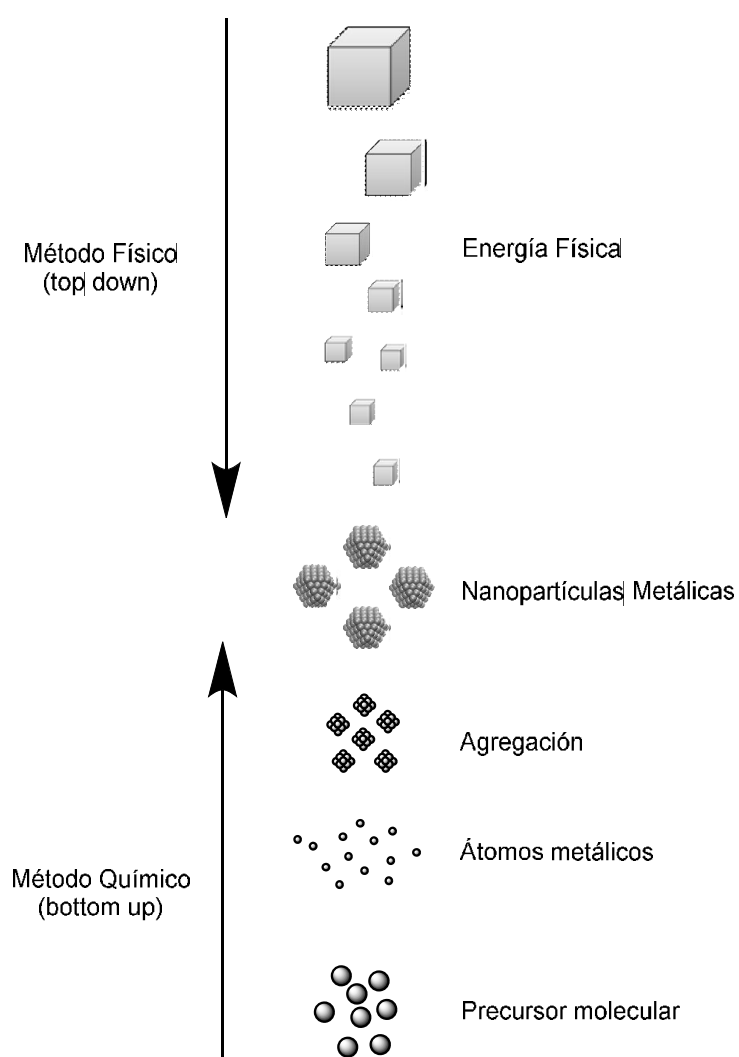


Figura 2.1. Representación de síntesis de NPM por método físico y por método químico.⁶

⁵ a) C. Battocchio, C. Meneghini, I. Fratoddi, I. Venditti, M. Vittoria Russo, G. Aquilanti, G. Polzonetti, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 19571; b) F. Viñes, J. R. B. gomes, F. Illas, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 4922.

Los métodos físicos permiten la obtención de NPsM de alta pureza con gran control sobre el tamaño y la forma. Sin embargo emplean instrumentación compleja y condiciones de trabajo especiales, por lo que resultan ser procesos muy costosos.⁷

Dentro de los métodos químicos de síntesis de NPsM, las estrategias que permiten mejor control de reproducibilidad son la reducción química de una sal y la descomposición de precursores organometálicos.

La reducción química es la ruta química de síntesis que más ha sido investigada, utilizando distintos agentes reductores comunes como alcoholes, hidrazinas y borohidruros.^{8,9} Éste método permite tener control de tamaño de las nanopartículas y lograr reproducibilidad cuando se emplean como catalizadores. Sin embargo, en este proceso, subproductos como sales y agua tienen contacto con la superficie de las NPsM, conduciendo a la formación de óxidos e hidróxidos que modifican su reactividad.¹⁰

La descomposición de precursores organometálicos es una estrategia que resulta más limpia y no contamina la superficie de las NPsM. Consiste en la remoción de ligantes en las condiciones más suaves posibles y con el mínimo de posibles agentes contaminantes. Este método es uno de los más exitosos, logrando resultados específicos y reproducibles en control de tamaño, dispersión y forma de las nanopartículas.⁷ Se emplea como agente reductor hidrógeno molecular, teniendo la ventaja que remueve ligantes orgánicos que, generalmente, no afectan a la superficie de la nanopartícula. Este método se empleó por primera vez en la formación de NPsRu. A continuación se muestra en la figura 2.2 la formación de nanopartículas realizada por Chaudret y colaboradores.¹¹

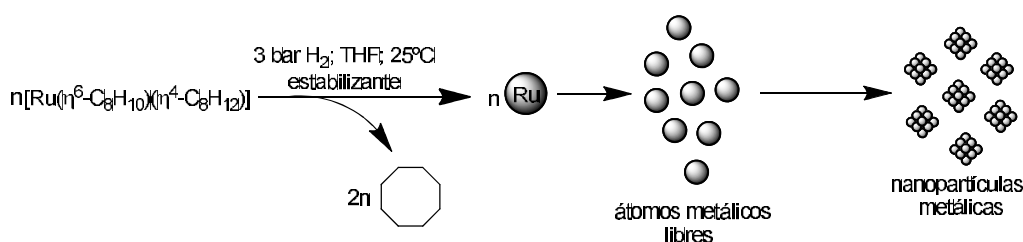


Figura 2.2. Síntesis de NPsRu a partir de un precursor organometálico.

⁶ M. Zahmakiran, S. Özkar, *Nanoscale*, **2011**, 3, 3462.

⁷ A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757.

⁸ A. Roucoux, K. Philippot, *Hydrogenation with noble metal nanoparticles*, in Handbook of Homogenous Hydrogenation, G. de Vries (Ed.), Wiley - VCH, Weinheim, **2007**.

⁹ M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 638.

¹⁰ B. Chaudret, en *Synthesis and Surface Reactivity of Organometallic Nanoparticles In Topics In Organometallic Chemistry*, C. Copéret, B. Chaudret (Eds.), Springer - Verlag, **2006**, 16, 233.

¹¹ K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 28. Y referencias ahí citadas.

Sin embargo, la síntesis y la estabilización están directamente relacionadas, ya que es necesario el empleo de agentes que eviten la aglomeración de las nanopartículas durante su formación. La aglomeración de las NPsM conduce a la pérdida de propiedades y en el caso específico de la catálisis conducen a la pérdida de actividad.¹²

2.1.2 Estabilización de NPsM

Existen cuatro tipos de estabilización divididos en el tipo de interacción que evita la aglomeración:

La **estabilización electrostática** se da a través de iones. Los aniones se adsorben a la superficie electrofílica que poseen las nanopartículas, provocando una repulsión Coulombica entre las mismas. Esta repulsión se opone a las fuerzas de van der Waals que pueden llevar a la aglomeración.¹³

La **estabilización estérica** se presenta cuando se utilizan moléculas orgánicas voluminosas que actúan como capas protectoras en la superficie de la nanopartícula, restringiendo su movimiento e interacción con otras. Se utilizan polímeros y copolímeros.¹⁴

La **estabilización por coordinación de ligantes** ocurre cuando éstos se coordinan a la superficie de la nanopartícula a través de algún heteroátomo de la molécula. Los estabilizantes más utilizados son aquellos ligantes comunes en la química de coordinación como lo son aminas,¹⁵ fosfinas,¹⁶ fosfitos¹⁷ y tioles¹⁸ (figura 2.3). Este tipo de estabilización posee como ventaja la posibilidad de modificar las propiedades de la superficie a través de la influencia química que ejerce el ligante.

¹² L. Ott, R. Finke, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 1075.

¹³ N. Toshima, *Fine Particles Sciences and Technology—From Micro-to New Particle*, E. Pellizzetti, Kluwer: Dordrecht, **1996**, 371.

¹⁴ J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 145, 1.

¹⁵ B. Leger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbogou, A. Rocoux, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9090.

¹⁶ K. Sawai, R. Tatum, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6917.

¹⁷ A. Gual, C. Gogard, K. Philippot, B. Chaudret, A. Denicourt-Nowicki, A. Rocoux, S. Castellón, C. Claver, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 769.

¹⁸ K. Kashar, D. Schwartz, J. W. Medlin, *J. Am Chem Soc.*, **2014**, 136, 520.

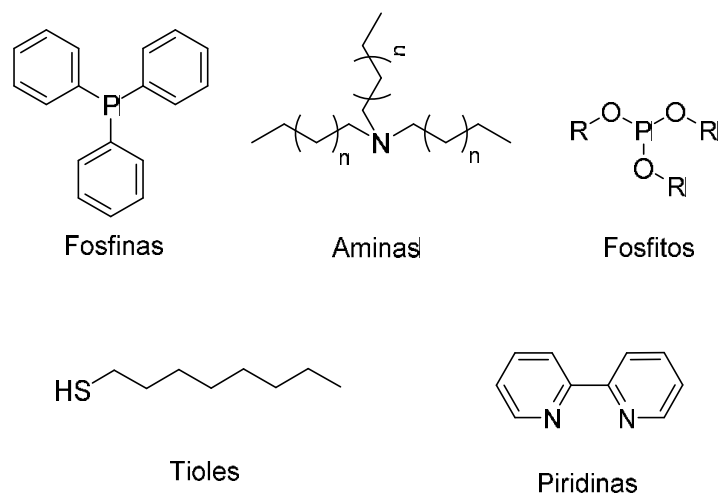


Figura 2.3. Ligantes comúnmente empleados en la estabilización de NPsM

La **estabilización electroestérica** combina tanto estabilización estérica como la electrostática, siendo posible usualmente con el empleo de polioxoaniones de sales de alquilamonio¹⁹ y carboxilatos de cadena larga.²⁰ El grupo polar genera la doble capa eléctrica y la cadena polifílica lateral se encarga de generar la parte estérica. Este tipo de estabilización también se puede lograr empleando líquidos iónicos.

A través de los métodos de estabilización por ligantes y por líquidos iónicos, se han sintetizado nanopartículas metálicas de especial interés como catalizadores, debido a la modulación de actividad, selectividad y la capacidad de reciclaje que les pueden brindar estos agentes estabilizantes.

2.2 Nanopartículas metálicas como catalizadores

El empleo de ligantes como estabilizantes de nanopartículas fue considerado inicialmente un inconveniente, debido a que se consideraban como veneno para los catalizadores.²¹ Sin embargo, estudios más recientes han demostrado que la funcionalización de nanopartículas con ligantes orgánicos puede tener efectos positivos en la estabilidad y selectividad.²²

¹⁹ B. Hornstein, R. Finke, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 899.

²⁰ F. Durap, M. Zahmakiran, S. Özkar, *Appl. Catal.*, **2009**, 369, 53.

²¹ J. Kuhn, G. Somorjai, *J. Catal.*, **2009**, 65, 209.

²² L. Altmann, X. Wang, M. Bäumer, *ChemCatChem*, **2011**, 13, 19270.

2.2.1 NPsM estabilizadas por ligantes tiolato.

Los ligantes tiolato han sido ampliamente ocupados como estabilizantes de nanopartículas metálicas debido a la fuerte interacción que presentan con los metales de transición. Usualmente se emplean tiolatos de cadena larga como dodecanotiolato u octiltiolato, estudiándose principalmente con NPsAu.²³ Se pueden sintetizar NPsM altamente estables, con distribución homogénea y arreglos periódicos en dos y tres dimensiones.²⁴ Sin embargo, debido a esta alta estabilidad usualmente son inactivos como catalizadores y su principal objeto de estudio ha sido la funcionalización de NPsM, empleando los ligantes tiolato como ancla.^{25,26} Sin embargo, a pesar de esto también se han empleado como catalizadores NPsM estabilizadas con ligantes tiolato, proporcionando gran control de la selectividad por la fuerte interacción del azufre con la superficie y el impedimento estérico de las cadenas hidrocarbonadas. Recientemente Kunz²⁷ y colaboradores estudiaron la influencia de ligantes con cadenas hidrocarbonadas de la misma longitud cambiando el grupo donador. Compararon dodecilamina (DDA) contra dodeciltiol (DDT) como estabilizantes de nanopartículas de platino (NPsPt). Mediante estudios de FTIR empleando CO como molécula sonda con el objetivo de observar cambios superficiales mediante la coordinación a la superficie de ésta, observaron que el DDA le brinda principalmente efectos electrónicos a las NPsPt, aumentando la densidad electrónica en la superficie de éstas. El DDA presentó labilidad en presencia de otros agentes coordinantes, incluso colocándolo en exceso de diez equivalentes (NPsPt/10 DDA). En cambio el ligante DDT tiene un mayor efecto estérico, coordinándose fuertemente a la superficie y bloqueando posibles sitios activos de las NPsPt. Esto se observó en la hidrogenación de crotonaldehído, ya que el sistema con tan sólo 0.5 equivalentes de ligante DDT (NPsPt/0.5DDT) tuvo una disminución en la actividad y mayor selectividad hacia el crotilalcohol en comparación con el sistema NPsPt/10DDA. A través de cálculos teóricos y resultados experimentales, se sugirió que para hidrogenar el doble enlace C=C, es necesario que se coordine a la superficie de manera di- σ , por lo que se requieren dos átomos de platino que estén juntos. Al bloquear el DDT la superficie, evita en parte que se lleve a cabo este tipo coordinación,

²³ J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1103.

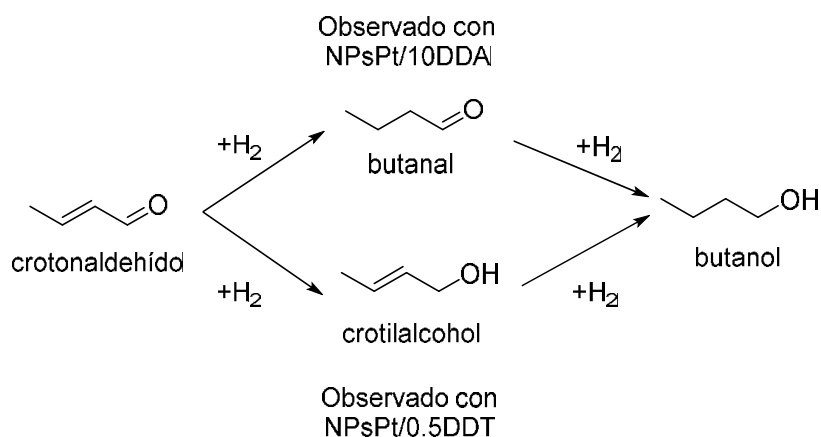
²⁴ N. Chakroune, G. Viau, S. Ammar, L. Poul, D. Veautier, M. M. Chehimi, C. Mangeney, F. Villain, F. Fiévet, *Langmuir*, **2005**, *21*, 6788.

²⁵ M. Friederici, I. Angurell, O. Rossell, M. Seco, N. J. Divins, J. Llorca, *Organometallics*, **2012**, *31*, 722.

²⁶ Y. Yeh, B. Creran, V. M. Rotello, *Nanoscale*, **2012**, *4*, 1871.

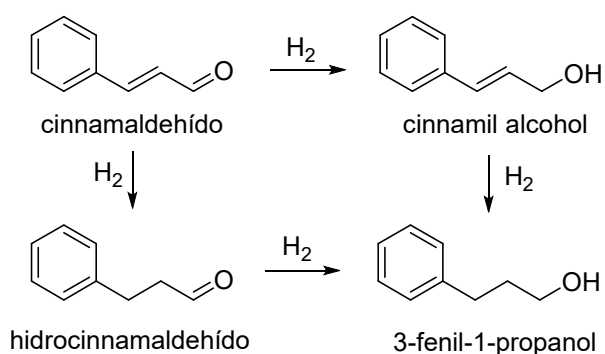
²⁷ L. Altmann, M. Bäumer, S. Kunz, *J. Phys Chem. C.*, **2014**, *118*, 8925.

disminuyendo la selectividad hacia el butanal. Sin embargo, la coordinación del C=O solo requiere un átomo de Pt, por lo que se ve un aumento en la selectividad hacia el crotilalcohol (esquema 2.1).



Esquema 2.1. Hidrogenación de crotonaldehído con NPsPt/DDA ó NPsPt/DDT

Medlin y colaboradores¹⁸ emplearon ligantes tiolato para modificar la selectividad de NPsPt en la hidrogenación de cinnamaldehído. Mediante la formación de capas autoensambladas (SAMs) de 3-fenilpropanotiol, lograron orientar de manera preferencial el cinnamaldehído en una configuración en la que se obtiene el cinnamilalcohol selectivamente. (Esquema 2.2)



Esquema 2.2. Rutas de hidrogenación de cinnamaldehído

Compararon distintos tiolatos con cadenas hidrocarbonadas lineales, así como con anillos aromáticos separadas por cadenas hidrocarbonadas de distinta longitud del átomo de azufre. Con el 3-fenilpropanol lograron el 100% de conversión con una selectividad superior al 80% para el cinnamil alcohol. La presencia del ligante tiolato bloquea la superficie de la nanopartícula evitando la coordinación C=C. Sin embargo, mediante la

interacción π - π de los anillos aromáticos tanto del sustrato como del ligante, se logra la orientación preferencial para que se lleve a cabo la formación de cinnamil alcohol. (figura 2.4)

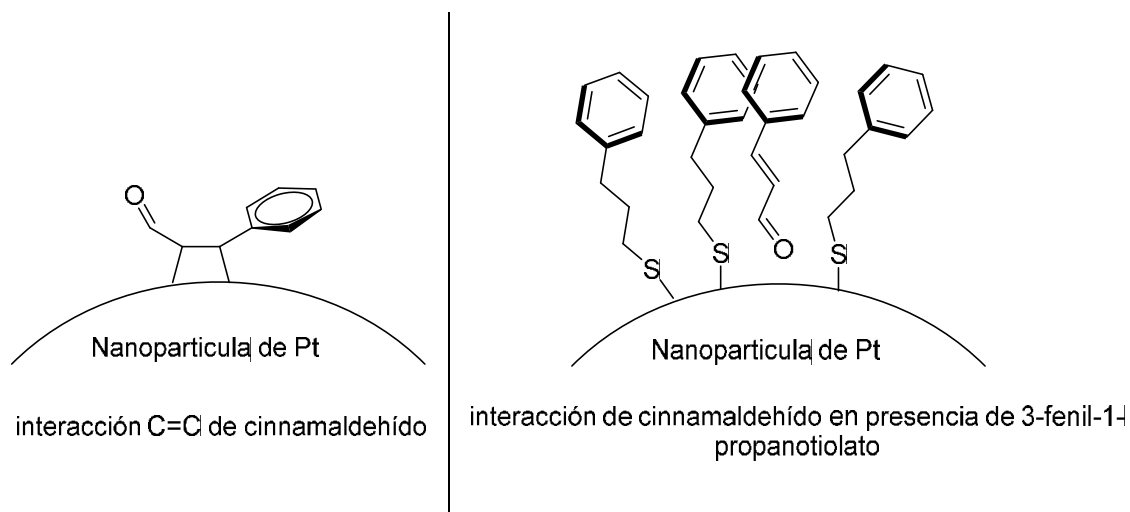


Figura 2.4. Interacción de cinnamaldehído en la superficie de NPsPt.

2.2.2 NPsM estabilizadas por ligantes por nitrógeno.

Este tipo de ligantes han sido ampliamente utilizados como estabilizantes de nanopartículas metálicas. Esto se debe a la labilidad que presentan sin bloquear posibles sitios de reacción y el control de tamaño que le pueden brindar a los sistemas nanoparticulados. Dentro de los ligantes más empleados se encuentran dodecilamina,²⁸ bipyridinas, pirazinas, triazoles,²⁹ PTA³⁰, por mencionar algunos. M. Gómez y colaboradores sintetizaron NPsRu estabilizadas con 4-(3-fenilpropil)piridina (PPy) a partir de la descomposición del precursor organometálico [Ru(COD)(COT)] bajo atmósfera de hidrógeno (3 bar). Obtuvieron NPsRu con una distribución de tamaño estrecha con diámetro promedio de 1.2 nm.³¹ Mediante estudios de RMN, observaron que el ligante PPy tiene una coordinación π mediante ambos anillos arílicos, actuando como un ligante bidentado. (figura 2.5) Además observaron una alta estabilidad del ligante, ya que no se hidrógeno ninguno de los anillos después de 48 horas bajo las condiciones de síntesis de atmósfera de hidrógeno.

²⁸ F. Sen, Y. Karatas, M. Gulcan, M. Zahmakiran, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 1526.

²⁹ B. Leger, A. Roucoux, H. Olivier-Bourbigou, *US Patent 8389783B2*, **2013**.

³⁰ F. Chahdoura, I. Favier, C. Pradel, S. Mallet-Ladeira, M. Gómez, *Catal. Commun.*, **2015**, *63*, 47

³¹ I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.*, **2008**, 3296.

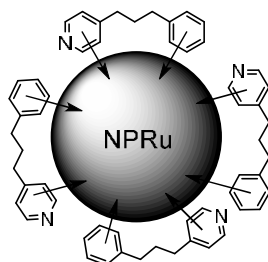


Figura 2.5. Coordinación de ligante PPy a la NPRu.

El mismo método de síntesis genera hidruros en la superficie de la nanopartícula, por lo que se probó la reactividad que éstos poseen. Se llevó a cabo la reacción de transferencia de hidrógeno a sustratos insaturados como estireno y 4-vinilpiridina. Al cabo de 15 minutos observaron la conversión del 30% de estireno a etilbenceno y del 62% de 4-vinilpiridina a 4-etilpiridina. En ningún caso se observó la hidrogenación del anillo, por lo que se tratan de sistemas altamente selectivos.³²

2.2.3 NPsM estabilizadas por ligantes fosfina.

Uno de los ligantes más empleados como estabilizantes de nanopartículas metálicas en catálisis son las fosfinas. Como sabemos este ligante es clásico dentro de los catalizadores moleculares, ya que posee propiedades excepcionales que brindan estabilidad y control de actividad a los compuestos organometálicos. Dentro de los más empleados tenemos trifenilfosfina, fosfinas bidentadas e inclusive fosfinas quirales.³³

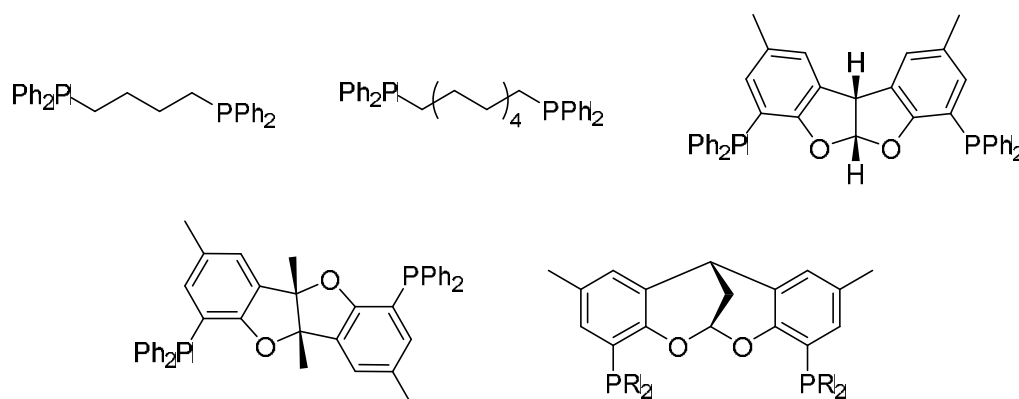


Figura 2.6. Ligantes fosfina empleados.

³²I. Favier, P. Lavedan, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Top Catal.*, **2013**, *56*, 1253.

³³M. J. L. Tschan, O. Diebolt, P. W. N. M. van Leeuwen, *Top Catal.*, **2014**, *57*, 1054.

2.2.4 NPsM en líquidos iónicos.

Existe un tipo de sales cuaternarias de amonio ha tenido gran importancia en los últimos años debido a sus propiedades excepcionales dentro de la catálisis, estas sales son los líquidos iónicos (LIs). Los líquidos iónicos son sales orgánicas que usualmente funden por debajo de los 100°C.³⁴ El interés en el estudio de los LI radica en su aplicación como “disolventes verdes” debido a su presión de vapor despreciable (debajo de temperaturas de hasta los 400°C), a su no flamabilidad y su alta termoestabilidad.³⁵ Dentro de la catálisis constituyen una alternativa interesante a los disolventes comunes,³⁶ por la fácil separación de los productos orgánicos y la recuperación del catalizador que puede quedar inmobilizado en el líquido iónico para su reutilización. Los productos orgánicos tienen una solubilidad variable en los líquidos iónicos, permitiendo la fácil separación a través de extracción con disolventes orgánicos o por la formación de una fase distinta al concluir la reacción.³⁷ (figura 2.6).

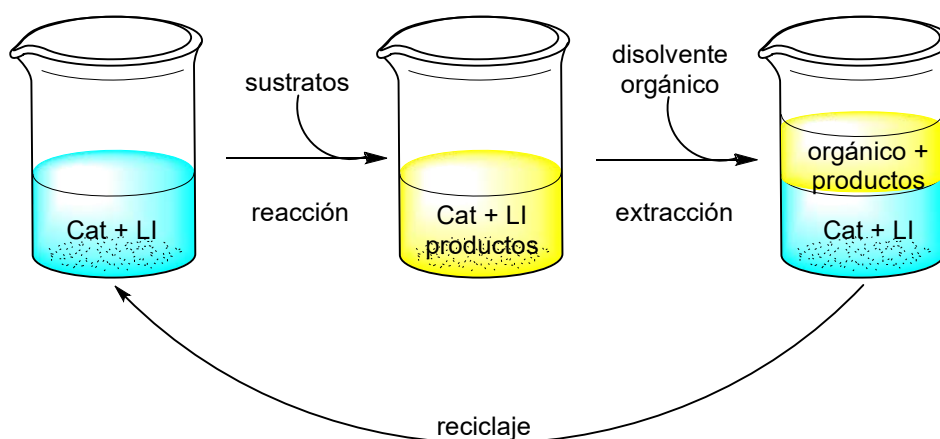


Figura 2.6. Reciclaje catalítico en líquidos iónicos.

Los LIs basados en imidazolio (figura 2.7) han los sido más investigados como estabilizantes de NPsM, cumpliendo con la doble función de estabilizante y medio de reacción en procesos catalíticos.³⁸

³⁴ K. R. Seddon, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 365.

³⁵ J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, **2011**, 3, 156.

³⁶ M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia-Lopes, L. N. M. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature*, **2006**, 439, 831.

³⁷ T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2459.

³⁸ M. R. Axet, S. Castillon, C. Claver, K. Philippot, P. Lecante, B. Chaudret, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3460.

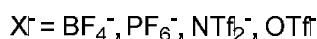
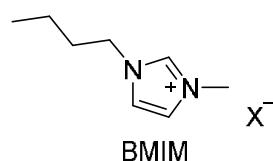


Figura 2.7. Ejemplo de algunos LIs base imidazolio

La alta carga que poseen los LIs base imidazolio le proporcionan a las NPsM una estabilización tipo electroestérica³⁹ similar a la que proporcionan las sales cuaternarias de amonio.⁴⁰ Los LIs poseen estructuras preorganizadas que le dan una direccionalidad, a diferencia de las sales de amonio comunes.⁴¹ Es de resaltar que los líquidos iónicos base imidazolio forman aglomerados del tipo $[(BMIM)_x(X)_{x-n}]^{n+}$ $[(BMIM)_{x-n}(X)_x]^{n-}$, donde BMIM es 1-butil-3-metilimidazolio y X^- es el anión, proporcionando estabilización a las NPsM como se muestra en la figura 2.8.⁴²

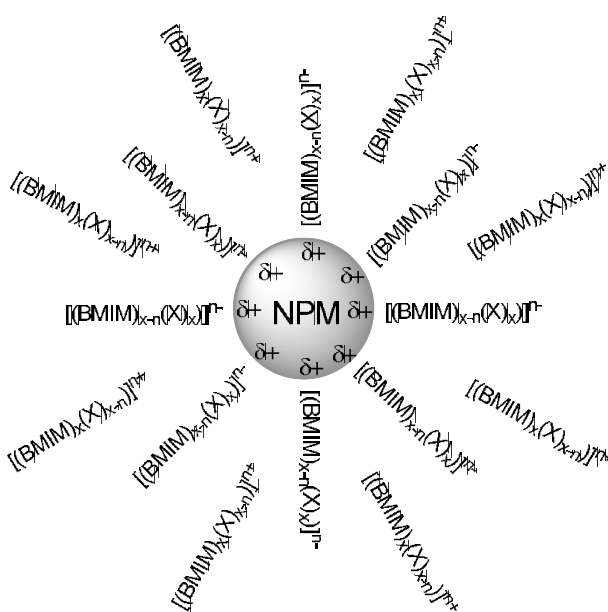


Figura 2.8. Representación esquemática de la estabilización de NPs por LIs.

Es por estas propiedades de estabilización y la posibilidad de recuperar el catalizador que poseen los líquidos iónicos, que se han empleado las NPsM dispersadas en LIs como

³⁹ E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Dover, New York, **1999**.

⁴⁰ H. Modrow, S. Bucher, J. Hormes, R. Brinkmann, H. Bonnemann, *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, *107*, 3684.

⁴¹ J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, **2004**, *15*, 341.

⁴² J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1780.

fase catalítica. Este tipo de sistemas han sido ampliamente usados en reacciones de hidrogenación y de acoplamiento C-C. El primer reporte de catálisis empleando sistemas nanoparticulados en líquidos iónicos fue el acoplamiento C-C catalizado por NPsPd en el líquido iónico base imidazolio [BMIM][BF₄]. Rendimientos superiores al 80% fueron obtenidos en la reacción de acoplamiento Heck entre iodobenceno y distintos sustratos olefínicos como metilacrilato, etilacrilato y estireno en tan solo dos horas de reacción.⁴³

NPsIr con una distribución de tamaños estrecha (2.0±0.4 nm) fueron preparadas in situ a partir de la reducción de [Ir^μ-Cl(COD)]₂ en [BMIM][PF₆], mostrando buena actividad en la hidrogenación de olefinas,⁴⁴ arenos⁴⁵ y cetonas.⁴⁶ En todos los casos se ha observado que la selectividad de la hidrogenación con NPsIr depende del impedimento estérico del doble enlace.

Uno de los aspectos más importantes de emplear NPsM embebidas en LI como catalizadores es la posibilidad de modificar la selectividad de la reacción. Parte de esta selectividad es parte de la naturaleza de los sistemas catalíticos multifásicos donde los productos pueden ser extraídos durante la reacción. Por ejemplo, NPsPd en el líquido iónico [BMIM][BF₄] hidrogenan selectivamente 1,3-butadieno a 1-buteno sin llegar hasta el butano. Esto se debe a que la solubilidad del dieno es cuatro veces mayor a la de los productos en el medio de reacción.⁴⁷ De manera análoga la diferencia de solubilidad entre benceno y ciclohexeno es empleada para la extracción de este último durante la hidrogenación de benceno por NPsRu en [BMIM][PF₆]. Una selectividad de 39% hacia el ciclohexeno se puede obtener con bajas cantidades de benceno.⁴⁸

2.2.5 NPsM en líquidos iónicos con estabilizantes adicionales.

Los sistemas nanoparticulados en líquidos iónicos pueden ser reusados sin pérdida de actividad en la hidrogenación de olefinas. Sin embargo, cuando se trabaja con compuestos con mayor miscibilidad en el líquido iónico como compuestos aromáticos o cetonas, la desactivación del catalizador es observada eventualmente.⁴⁹ Los compuestos

⁴³ R. R. Deshmukh, R. Rajagopal, K. V. Srinivasan, *Chem. Comm.*, **2001**, 1544.

⁴⁴ J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 4228.

⁴⁵ J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *Chem.-Eur. J.*, **2003**, *9*, 3263.

⁴⁶ J. Dupont, G. S. Fonseca, J. D. Scholten, *Synlett*, **2004**, 1525.

⁴⁷ A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, *347*, 1404.

⁴⁸ J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *Chem.-Eur. J.*, **2004**, *10*, 3734.

⁴⁹ P. Migowski, J. Dupont., *Chem.-Eur. J.*, **2007**, *13*, 32.

miscibles remueven la capa protectora de LI de la superficie, conduciendo a la aglomeración de las NPs. Para solucionar este problema se emplean estabilizantes extras como pueden ser polímeros o ligantes. Los sistemas NPsM/estabilizante/LI son sistemas más homogéneos y dispersos que aquellos que contienen solamente nanopartículas metálicas en el líquido iónico, conduciendo a mejoras en la actividad catalítica y selectividad.

Por ejemplo, NPsPt estabilizadas con un polímero iónico y dispersadas en líquido iónico han sido empleadas en la hidrogenación selectiva de cinnamaldehído y compuestos funcionalizados con el grupo nitro, obteniendo hasta un 99% de selectividad sobre el grupo nitro en la hidrogenación de la p-nitroclorobenceno.⁵⁰

NPsPd y NPsPt estabilizadas con poli(vinil-pirrolidona) (PVP) y dispersadas en el líquido iónico [BMIM][PF₆] fueron sintetizadas a través de simple reducción química en presencia de etanol, obteniendo nanopartículas con una distribución estrecha de tamaños. Fueron empleadas en la hidrogenación de diversos sustratos.⁵¹

En nuestro grupo de trabajo se han empleado NPsPd estabilizadas por tres ligantes distintos y dispersadas en el líquido iónico [EMIM][MeHPO₃] en la reacción de acoplamiento C-C de Heck. La adición de base no fue necesaria debido al carácter básico del anión [MeHPO₃]. Sin embargo no se obtuvo solamente el producto de acoplamiento, también se formó el producto hidrogenado mediante la transferencia de hidrógeno del anión, dando lugar a una reacción tándem acoplamiento C-C/transferencia de hidrógeno. La selectividad hacia el producto hidrogenado se vio modificada por la presencia de los ligantes, siendo preferencial la selectividad hacia el producto hidrogenado empleando el ligante L2 (Esquema 2.4).⁵²

⁵⁰ M. Zou, X. D. Mu, N. Yan, Y. Kou, *J. Catal.*, **2007**, 250, 25.

⁵¹ F. R. Abreu, D. G. Lima, E. H. Hamu, C. Wolf, P. A. Z. Suarez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 209, 29.

⁵² E. Raluy, I. Favier, A. M. López-Vinasco, C. Pradel, E. Martin, D. Madec, E. Teuma, M. Gómez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 13579.

2.2.5 Nanopartículas de rodio

El interés en el estudio del rodio, tanto en forma metálica como en complejos, surgió a partir de que se descubrieron sus propiedades catalíticas.⁵⁴ Este metal de transición presenta propiedades que frecuentemente son únicas dentro del campo de la catálisis. Catalizadores basados en rodio han sido principalmente utilizados en reacciones de hidroformilación,⁵⁵ carbonilación⁵⁶ e hidrogenación.⁵⁷ Alrededor del 80% de la producción mundial de rodio es empleado en la fabricación de convertidores catalíticos de tres vías, que catalizan tanto reacciones de oxidación como de reducción.⁵⁸

En ciertas reacciones, aparentemente homogéneas, empleando catalizadores moleculares de rodio, se ha encontrado que la especie activa son nanopartículas de rodio. El RhCl_3 en combinación con sales cuaternarias de amonio (Aliquat 336) es ampliamente utilizado para hidrogenación de varios arenos como benceno⁵⁹ y naftalenos.⁶⁰ Se consideraba que la especie catalíticamente activa era el par iónico $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NMe}]^+[\text{RhCl}_4]^-$,^{61,62} pero un estudio más detallado demostró que se trataba de NPsRh.⁶³ Este descubrimiento impulsó la investigación de las NPsRh en el campo de la catálisis. A diferencia de las NPs ancladas a un soporte, las NPs dispersadas en medios líquidos han sido de especial interés debido a que presentan mayor actividad en reacciones catalíticas, minimizando los problemas de transferencia de masa.

En la mayor parte de las publicaciones se emplean a las nanopartículas de rodio como catalizadores en la reacción de hidrogenación, mostrándose en la siguiente la tabla un listado de los sistemas más importantes.⁶⁴

⁵⁴ Matsumoto, *Catal. Today*, **2004**, *90*, 183.

⁵⁵ a) A. Köpfer, B. Breit, *Angew. Chem.*, **2015**, *127*, 7017; b) M. Ferreira, F. Jérôme, H. Bricouta, S. Menuela, D. Landyc, S. Fourmentinc, S. Tilloya, E. Monflier, *Catal. Commun.*, **2015**, *63*, 62.

⁵⁶ a) Z. Guan, Z. Ren, S. M. Spinella, S. Yu, Y. M. Liang, X. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 729. b) C. M. Thomas, G. Süß-Fink, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *243*, 125.

⁵⁷ a) Y. Wei, B. Rao, X. Cong, X. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 9250; b) D. Dehe, L. Wang, M. Müller, G. Dörr, Z. Zhou, R. Klupp-Taylor, Y. Sun, S. Ernst, M. Hartmann, M. Bauer, W. Thiel, *ChemCatChem*, **2015**, *7*, 127.

⁵⁸ R. Heck, R. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Eds. Van Nostrand Reinhold, New York, **1995**.

⁵⁹ J. Blum, I. Amer, A. Zoran, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, *24*, 4139.

⁶⁰ I. Amer, H. Amer, J. Blum, *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 221.

⁶¹ Y. Sasson, A. Zoran, J. Blum, *J. Mol. Catal.*, **1981**, *11*, 293.

⁶² J. Blum, I. Amer, G. Hohne, *J. Org. Chem.*, **1987**, *52*, 2804.

⁶³ K. S. Weddle, J. D. Aiken, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5653.

⁶⁴ a) Y. Yuan, N. Yan, P. Dyson, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 1057; b) M. Guerrero, N. T. Than Chau, S. Noël, A. Denicourt-Nowicki, F. Hapiot, A. Rocoux, E. Monflier, K. Philippot, *Current Organic Chemistry*, **2013**, *17*, 364.

Tabla 2.1. Reacciones catalizadas por NPsRh.

entrada	Disolvente	Estabilizante	Tamaño (nm)	Precursor	Reacción	Conv. %	Sel.* %	TOF (h ⁻¹)	Ref.
1	agua	THEA16Cl	2.5-3.5	RhCl ₃		100	78	120	65
2	agua	HEA16BF ₄	2-6	RhCl ₃		100	100	3600	66
3	agua	HEA16HCO ₃	2.5-3.5	RhCl ₃		100	100	2571	66
4	agua	P[C ₆ H ₄ -p-(OCH ₂ CH ₂) _n OH] ₃	1.8±0.4	RhCl ₃		100	-	3333	67
5	agua	PVP/DiCyp-MPPMS	3.4±0.5	RhCl ₃		66	92	15	68
6	[BMIM][PF ₆]	[HEA12][NTf ₂]	2.8	RhCl ₃		100	-	100	69
7	[BMIM][BF ₄]	poli(NVPco-VBIM ⁺ Cl ⁻)	2.9±0.6	RhCl ₃		100	100	250	70
8	[BMIM][BF ₄]	[BMIM][BF ₄]	4	RhCl ₃		100	-	1000	71
9	[BMIM][BF ₄]	poli(NVP-co-VBIM ⁺ Cl ⁻)	3.0±0.8	RhCl ₃		37	62	62	72
10	[BMIM][PF ₆]			RhCl ₃		85	-	17	73
11	[EtOHMIM][BF ₄]	PVP	2.7	RhCl ₃		100	99.8	2000	74
12	[BMIM][BF ₄]		1.7±0.3	Rh ₆ (CO) ₁₆		90	-	695	75
13	[BMIM][NTf ₂]		2-3	RhCl ₃		98	84	74	76
14	[BMIM][NTf ₂]	[BIHB][NTf ₂] ₂	1-2	RhCl ₃		96	100	16	77
15	Metanol	PAMAM G4-OH	1.8±0.4	RhCl ₃		100	-	22	78
16	Etanol	C4-PVP	3.2±0.5	RhCl ₃		100	-	566	79
17	1-pentanol/agua	PH ₂ P(CH ₂ CH ₂ O) ₂₂ CH ₃	2.2±0.2	RhCl ₃		99	100	1000	80

⁶⁵ C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, F. Launay, A. Rocoux, *Dalton Trans.*, **2009**, 7356

⁶⁶ B. E. Guyonnet, R. Sassine, A. Denicourt-Nowicki, F. Launay, A. Rocoux, *Dalton trans.*, **2011**, *40*, 6524.

⁶⁷ D. Y. Lu, Y. H. Wang, Z. L. Jin, *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, *21*, 1067

⁶⁸ D. J. M. Snelders, N. Yan, W. Gan, G. Laurency, P. J. Dyson, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 201.

⁶⁹ V. Mevellec, B. Leger, M. Mauduit, A. Rocoux, *A. Chem. Commun.* **2005**, *127*, 9694.

⁷⁰ X. D. Mu, J. Q. Meng, Z. C. Li, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9694.

⁷¹ M. A. Gelesky, S. S. X. Chiaro, F. A. Pavan, J. H. Z. Pavan dos Santos, J. Dupont, *Dalton. Trans.*, **2007**, *250*, 33.

⁷² C. Zhao, H. Z. Wang, N. Yan, C. X. Xiao, X. D. Mu, P. J. Dyson, Y. Kon. *J. Catal.*, **2007**, *250*, 33.

⁷³ B. Leger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbougou, A. Rocoux, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 6531

⁷⁴ . Yang, N. Yan, Z. Fei, R. M. Crespo-Quesada, G. Laurency, L. Kiwi-Minsker, Y. Kou, Y. Li, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 7444.

⁷⁵ N. Yan, Y. Ynan, R. Dykerman, Y. Kou, P. J. Dyson, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5549.

⁷⁶ R. R. Dykerman, N. Yan, R. Scopelleti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 717.

⁷⁷ N. Yan, Y. Yuan, P. J. Dyson, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2529.

⁷⁸ I. Nakamura, Y. Yamanoi, T. Yonezawa, T. Imaoka, K. Yamamoto, H. Nishihara, *Chem. Commun.*, **2008**, 5716.

⁷⁹ N. Yan, J. zang, Y. Tong, S. Yao, C. Xiao, Z. Li, Y. Kou, *Chem Commun*, **2009**, 4423.

⁸⁰ Z. J. Chen, Y. H. Wang, J. Y. jiang, Z. I. Jin, *Chin. J. Catal.*, **2011**, *32*, 1133.

Conv.= conversión, Sel.* = selectividad para el primer producto, Ref.= referencia.

Como observamos en la tabla, NPsRh han sido principalmente empleadas en la hidrogenación de arenos. En las entradas del 1 al 5 se han empleado NPsRh estabilizadas por sales cuaternarias de amonio y por polímeros en la hidrogenación de arenos. Los ligantes les proporcionan solubilidad y estabilidad en medios acuosos, reflejándose en buenas actividades.

También se han empleado alcoholes como medio de reacción en la combinación de polímeros como agentes estabilizantes (entradas 15 a 17) en las reacciones de hidrogenación de arenos, observándose de igual manera conversiones completas. NPsRh soportadas en medio líquido iónico han sido sistemas catalíticos de especial interés por la modulación de actividad que puede presentar el líquido iónico y la capacidad de reciclaje de los sistemas. En las entradas de la 6 a la 14 observamos algunos ejemplos de hidrogenación de arenos con sistemas NPsRh/LI altamente activos. Los sistemas además de proporcionar estabilidad a las NPsRh, en algunos casos mejoran la selectividad. En la entrada 6 observamos NPsRh/[BMIM][PF₆] empleadas en la reacción de hidrogenación de estireno, siendo completamente selectivas hacia la obtención de etilbenceno. En contraste, en la entrada 11 observamos solamente hidrogenación sobre el anillo aromático.

Sin embargo, como observamos en la entrada 5, la selectividad que puedan presentar los sistemas de NPsRh ha sido modulada a través del empleo de ligantes. Dyson y colaboradores estudiaron el efecto de distintos ligantes fosfina (figura 2.10) como inhibidores selectivos de NPsRh estabilizadas con PVP en medio acuoso para reacciones de hidrogenación.⁶⁸

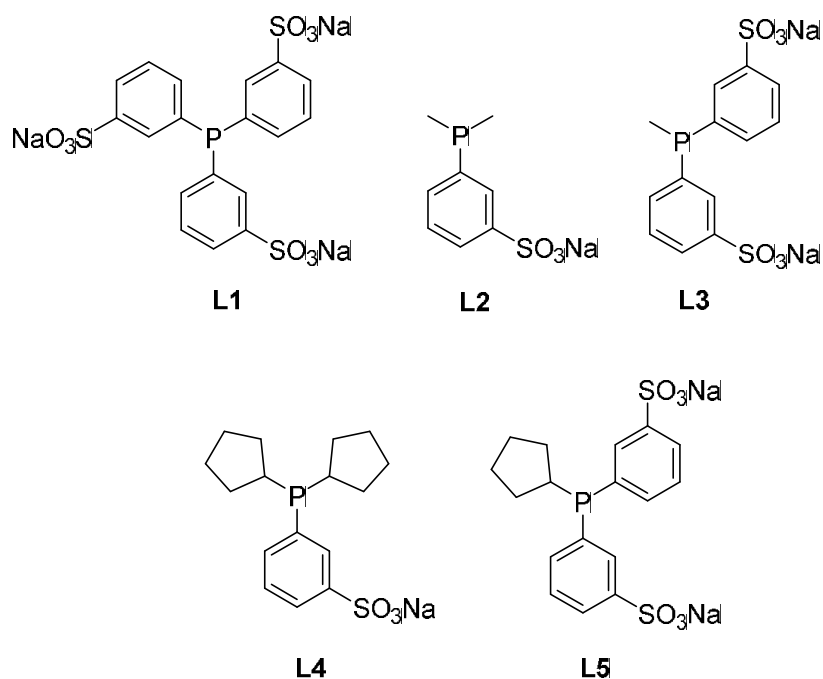
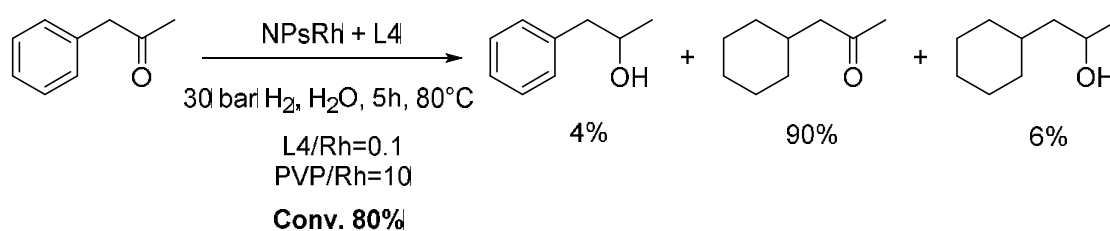


Figura 2.10. Ligantes empleados como inhibidores selectivos.

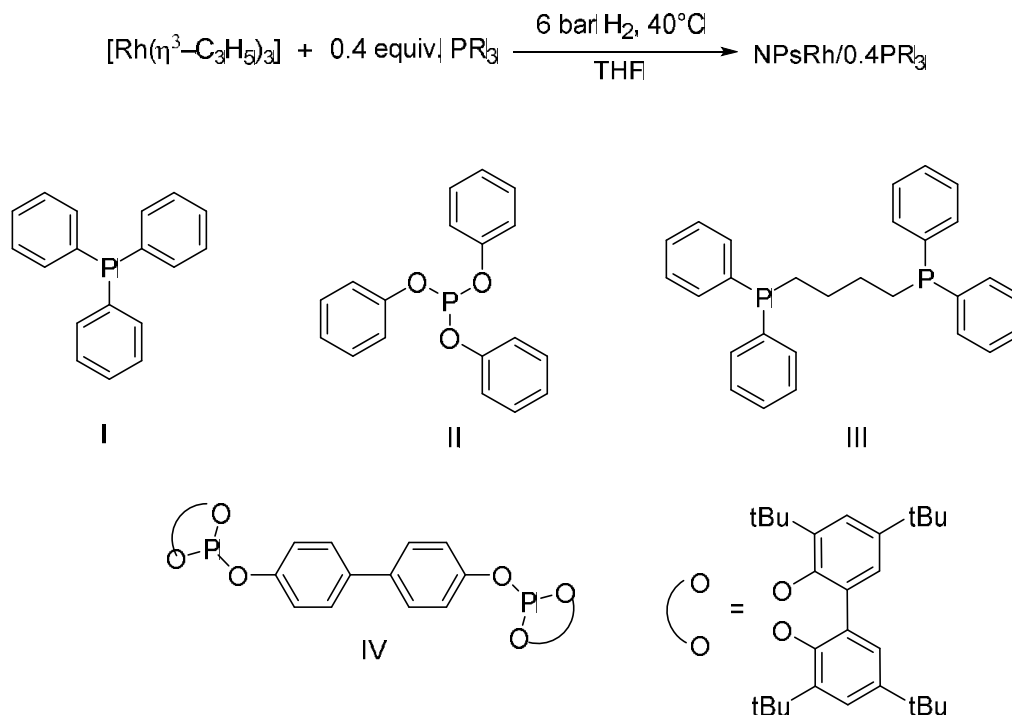
Se añadieron 0.5 equivalentes de cada fosfina respecto al metal. Los sistemas se evaluaron en la reacción de hidrogenación de ciclohexanona, tolueno y fenol. El ligante 4 mostró el menor porcentaje de conversión en la reacción de hidrogenación de ciclohexanona y fenol (10% aprox.), sin embargo mostró la mayor conversión para el tolueno (>80%). Considerando esto, se cambió el sustrato a fenilacetona, realizando la reacción que se muestra en el esquema 2.5.



Esquema 2.5. Hidrogenación selectiva de fenilacetona.

De esta manera, se logró obtener mayoritariamente la ciclohexilacetona, con una selectividad del 90%. Los efectos estéricos y electrónicos de L2, inhiben de manera selectiva la hidrogenación del grupo carbonilo, pero no así la hidrogenación del anillo aromático.

C. Godard y su grupo de trabajo sintetizaron NPsRh estabilizadas con distintos ligantes fosforados (esquema 2.6).⁸¹

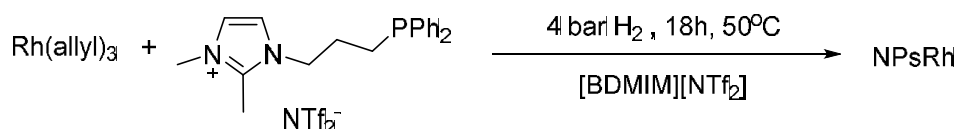


Esquema 2.6. Síntesis de NPsRh estabilizadas con ligantes P-donadores

Es todos los casos observaron nanopartículas con un diámetro promedio de 1.6 ± 0.25 nm. Evaluaron los sistemas en la reacción de hidrogenación de orto-, meta- y para-metilanisol. El sistema con el ligante **I** obtuvo en todos los casos el mayor porcentaje de conversión. Sin embargo, el sistema con **IV** a pesar de presentar la menor conversión, pudo observarse selectividad hacia el producto parcialmente hidrogenado. Este mismo sistema se evaluó en la hidrogenación de orto-, meta- y para-xileno, alcanzando una selectividad para los productos parcialmente hidrogenados de hasta el 22%. Los mismos sistemas se evaluaron en la reacción de hidrogenación de estireno, a fin de encontrar la influencia del ligante en la selectividad hacia la hidrogenación del grupo vinilo o del anillo aromático. Se observó que con el sistema con el ligante **II** se obtuvo una selectividad del 97% hacia la hidrogenación del grupo vinilo, en cambio con el ligante **III** se obtuvo únicamente el producto completamente hidrogenado al cabo de 16 horas. El ligante **IV** de igual manera mostró la hidrogenación parcial del anillo aromático con hidrogenación del grupo vinilo.

⁸¹ J. L. Castelbou, A. Gual, E. Mercadé, C. Claver, C. Godard, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 2828.

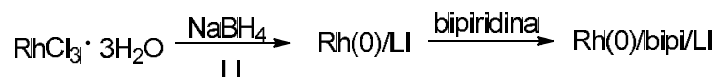
En NPsRh también se ha combinado el efecto estabilizador de líquido iónico con ligantes adicionales. Siguiendo el método de síntesis que se muestra en el esquema 2.7, el líquido iónico [BDMIM][NTf₂] fue funcionalizado con un ligante fosfina para dar un mayor efecto estabilizante a las nanopartículas.⁸²



Esquema 2.7. Síntesis de NPsRh en líquido iónico funcionalizado.

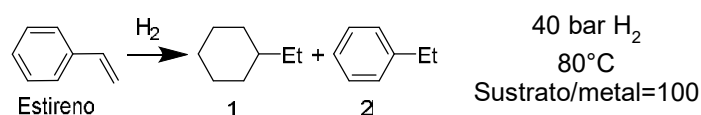
Obtuvieron NPsRh con un diámetro promedio de 2.4±0.6 nm que fueron probadas en la hidrogenación de tolueno. El sistema catalítico se probó hasta por diez ciclos con conversión completa y sin mostrar pérdida de actividad. Además se probó en otros sustratos como estireno, *m*-xileno, *o*-xileno y *p*-xileno; mostrando en todos los casos que la actividad del sistema conserva e incluso aumenta en el caso del estireno después de seis ciclos. Este líquido iónico funcionalizado incrementa la vida del catalizador.

En otro ejemplo, se sintetizaron NPsRh a partir de la reducción química de RhCl₃ con NaBH₄ en medio líquido iónico empleando como estabilizante 2,2'-bipiridina. (Esquema 2.8).



Esquema 2.8. Síntesis de NPsRh en líquido iónico con estabilizante 2,2-bipiridina.

Se obtuvieron NPsRh dispersas con diámetros entre 2 y 2.5 nm. Los sistemas nanoparticulados fueron evaluados como catalizadores de la reacción de hidrogenación de estireno, evaluando el efecto que tenía el cambio de anión del líquido iónico en la selectividad de los sistemas.⁸³



Esquema 2.9. Reacción de hidrogenación de estireno con NPsRh/LI/bipi.

⁸² S. Stratton, A. Moores, *Catalysis Today*, **2012**, 183, 96.

⁸³ B. Leger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbogou, A. Rocoux, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 9090.

Para el anión $(\text{CN})_2\text{N}^-$ se obtuvo una selectividad del 100% hacia la hidrogenación del anillo aromático (producto 1), mientras que con los aniones BF_4^- y PF_6^- se obtuvo una selectividad preferencial hacia la hidrogenación del grupo vinilo. (Figura 2.10)

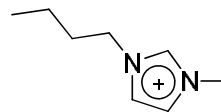
cation	anión	% selectividad 1
 BMIM	PF_6^-	40
	BF_4^-	8
	$(\text{CN})_2\text{N}^-$	100

Figura 2.10. Influencia del anión en la selectividad del sistema.

Posteriormente, trabajando en el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ se evaluó el efecto del tipo de ligante bipyridina empleado en la selectividad de los sistemas. Se observó una selectividad del 100% hacia la hidrogenación del anillo al emplear la 3,3'-bipyridina, contra un 40% con la 2,2'-bipyridina. El tipo de coordinación del ligante 2,2'-bipyridina bloquea más sitios superficiales en la NP, evitando la hidrogenación del anillo aromático.⁸⁴

Estos son unos ejemplos en donde se modifican las propiedades de las NPsRh a través de la coordinación de ligantes y la estabilización proporcionada por los líquidos iónicos.

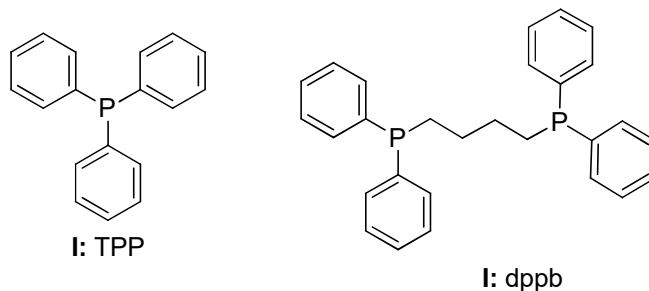
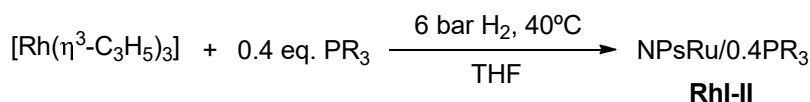
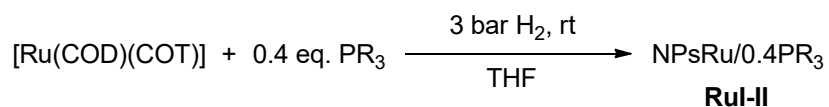
2.3 Hidrogenación de acetofenona con NPsM

Uno de los sustratos de mayor interés en las reacciones de hidrogenación son las arilcetonas, debido a la gran variedad de productos que se pueden obtener. Se han realizado diversos estudios modulando la selectividad con ligantes, cambiando el medio de reacción o las condiciones de reacción. C. Godard y colaboradores⁸⁵ sintetizaron nanopartículas de Ru y Rh estabilizadas por trifenilfosfina (TPP) y difenilfosfinobutano (dppb) que fueron aplicadas como catalizadores de reacciones de hidrogenación de cetonas aromáticas; estudiando el efecto del metal y del agente estabilizante en la selectividad de los sistemas.

El método de síntesis que emplearon fue la descomposición de precursores organometálicos, en medio THF bajo presión de H_2 . (Esquema 2.11)

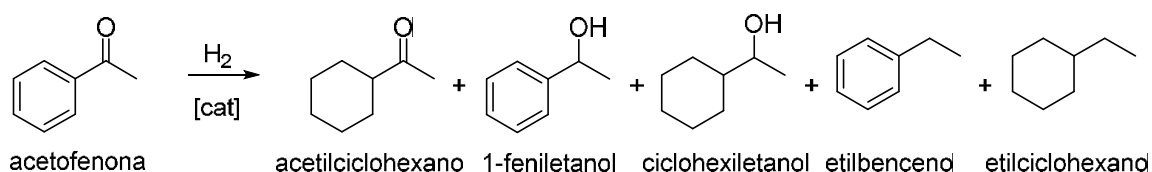
⁸⁴ A. Denicourt-Nowicki, B. Leger, A. Roucoux, *Phys.Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13510.

⁸⁵ J. L. Castelbou, E. Bresó-Femenia, P. Blondeau, B. Chaudret, S. Castillón, C. Claver, C. Godard, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 3160.



Esquema 2.11. Síntesis de NPsRu y NPsRh empleando ligantes P-donadores.

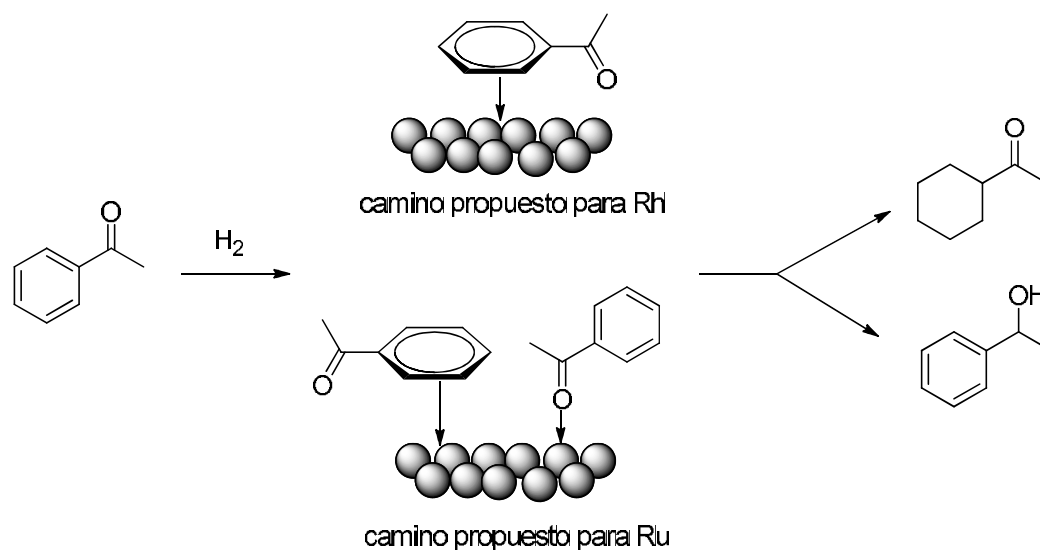
Se obtuvieron NPsM con diámetros promedio de 1.5 nm con una estrecha distribución. Los sistemas se evaluaron primero en la hidrogenación de acetofenona, ya que se pueden obtener cinco diferentes productos a partir de esta reacción (esquema 2.12). Se trabajó en todos los casos a 30°C, 20 bar de H₂ y con una carga de catalizador de 2% mol. Con el sistema **RuI** en THF se logró una conversión completa al cabo de 5 horas de reacción, con una selectividad del 87% hacia el ciclohexiletanol y 13% hacia el acetilciclohexano. Trabajando en las mismas condiciones de reacción con el sistema **RuII**, se obtiene una selectividad del 41% hacia el 1-feniletanol y del 43% hacia el acetilciclohexano.



Esquema 2.12. Productos de la hidrogenación de acetofenona

Al cambiar de metal a Rh se observó de igual manera una conversión completa, pero ahora el producto mayoritario en ambos sistemas fue el 1-feniletanol, con una selectividad del 23% con **RhI** y 46% con **RhII**. Cambiando el medio de reacción de THF a pentano o CH₃CN, las conversiones disminuyeron a menos del 5%.

Al observar que el Ru es selectivo hacia la hidrogenación del anillo y el Rh hacia la hidrogenación, se decidió emplear el acetilciclohexano como sustrato. Con el sistema **RuI** hubo conversión completa hacia el ciclohexiletanol y sorpresivamente no hubo conversión con los sistemas con Rh. Con este resultado se propuso que es necesario que se coordine el sustrato de manera plana a la superficie de las NPsRh a través del anillo aromático para que se lleve a cabo la hidrogenación, a diferencia de los sistemas con NPsRu, en donde se puede coordinar el sustrato a través de la cetona o por anillo aromático (esquema 2.13).



Esquema 2.13. Representación de las tendencias de selectividad para cada sistema.

Al agregar sustituyentes al anillo aromático, se observó una disminución drástica de la selectividad hacia los productos en donde el mismo anillo se hidrogena. Para el caso del sustrato *p*-(trifluorometil)acetofenona con el sistema **RhI** se obtuvo solo un 8% del producto con anillo hidrogenado, pero con el sistema **RhII**, se obtuvo un 87% del 1-(4-(trifluorometil)fenil)etanol y solamente un 13% del producto con el anillo hidrogenado.

En otros sistemas, Kunz y colaboradores sintetizaron NPsPt soportadas sobre Al₂O₃ y funcionalizadas con L-Prolina,⁸⁶ coordinándose a la superficie como se muestra en la figura 2.11.

⁸⁶ I. Schrader, J. Warneke, J. Backenköhler, S. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 905.

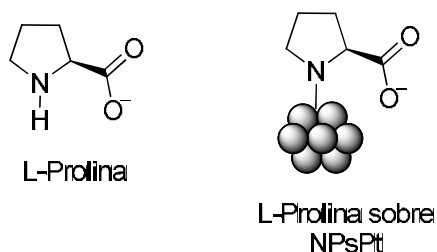
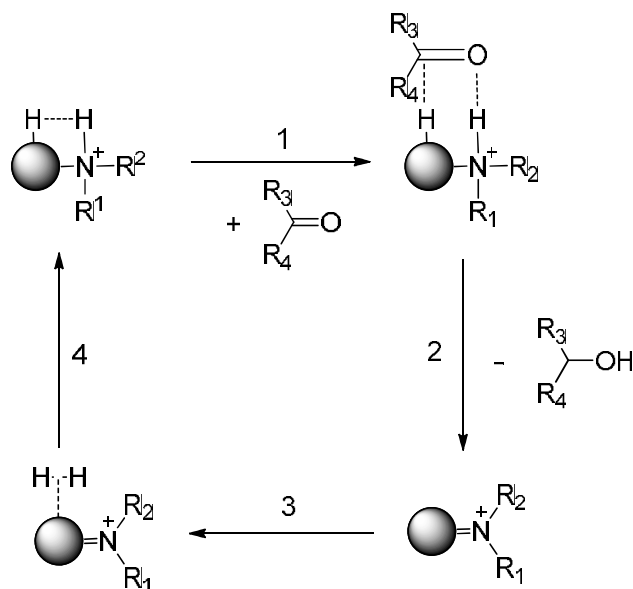


Figura 2.11. Estructuras de la L-Prolina libre y enlazada a NPsPt.

Estudiando de igual manera la reacción de hidrogenación de acetofenona empleando estas NPsPt como catalizadores, encontraron un gran efecto de modulación de selectividad que proporciona el ligante L-prolina. Trabajando a 20 bar de H₂, 20°C, en ciclohexano y durante 24 horas, compararon los sistemas con ligante y sin ligante. Encontraron que ambos sistemas logran conversión completa, sin embargo, el que posee la L-prolina tiene una selectividad del $\geq 99\%$ hacia el 1-feniletanol contrastado contra el 65% de selectividad que tiene el sistema sin ligante hacia el mismo producto. Cambiando el ligante ahora por la *N*-(metil)prolina, hubo inhibición de la actividad, por lo que se propuso que la L-prolina acelera la hidrogenación de manera selectiva hacia 1-feniletanol por el siguiente mecanismo (esquema 2.14).

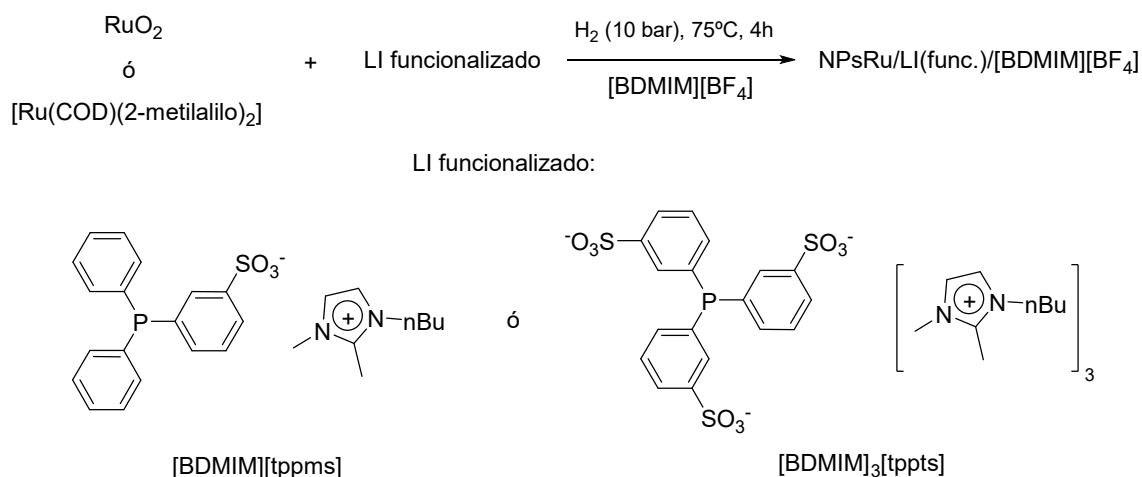


Esquema 2.14. Hidrogenación de carbonilos vía efecto N-H

En este mecanismo los protones interactúan con el carbonilo llevando a cabo la hidrogenación de éste. Después de la hidrogenación el catalizador adsorbe y posteriormente disocia al H₂ para reformar el catalizador inicial.

La hidrogenación de acetofenona también se ha estudiado en sistemas nanoparticulados estabilizados en medio líquido iónico. Jutz y colaboradores reportan el empleo de nanoparticulas de Pd y de Rh en [BMIM][PF₆], sintetizadas a partir de los precursores organometálicos Pd(acac)₂ y Rh(OAc)₃ respectivamente.⁸⁷ Mediante la modulación de las condiciones de reacción, buscaron obtener el sistema con la mayor selectividad hacia el 1-feniletanol. Encontraron que para el sistema con NPsPd trabajando con una relación sustrato/metal=84, a 40°C y 50 bar de H₂, se obtiene una selectividad del 97% hacia el 1-feniletanol con una conversión del 89% después de 2 horas. Para los sistemas con NPsRh no fue posible obtener selectividades y actividades altas. El mejor sistema obtuvo una conversión del 97%, con una selectividad hacia el 1-feniletanol del 44%; trabajando a las condiciones de relación sustrato/metal=155, a 25°C y 50 bar de H₂ durante 12 horas. Sin embargo, los sistemas se pudieron reciclar hasta por seis ciclos, sin pérdidas de actividad y selectividad, empleando CO₂ supercrítico para extraer.

NPsRu fueron sintetizadas en el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio [BDMIM][BF₄], a partir de los precursores RuO₂ y [Ru(COD)(2-metilalilo)₂]. Como estabilizante se emplearon los líquidos iónicos funcionalizados [BDMIM][tppms] y [BDMIM][tppts] (esquema 2.15).⁸⁸



Esquema 2.15. NPsRu estabilizadas con LI funcionalizado

⁸⁷ F. Jutz, J. M. Andanson, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **2009**, 368, 356.

⁸⁸ H. Jiang, X. Zheng, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 3728.

Los sistemas nanoparticulados fueron evaluados de igual manera como catalizadores de la reacción de hidrogenación de acetofenona, trabajando a las condiciones de 50 bar de H₂, 30°C, relación sustrato/metal=100, 0.2mol de [BDMIM][OH] y durante 15 horas. Los sistemas que presentaron mejor conversión y selectividad hacia el 1-feniletanol fueron los sintetizados a partir del precursor RuO₂ con ambos estabilizantes; presentando un 77% de conversión y un 99% de 1-feniletanol el estabilizado con [BDMIM][tppms], y un 92% de conversión con 84% de 1-feniletanol el estabilizado con [BDMIM][tppts]. El sistema sin estabilizante adicional presentó una conversión del 94% y selectividad del 76% hacia el 1-feniletanol, por lo que se observó el efecto que poseen los estabilizantes en la modulación de la selectividad de los sistemas. Además se probó como sustrato el sistema estabilizado con [BDIM][tppms] en la hidrogenación de *p*-(trifluorometil)acetofenona, obteniendo 100% de selectividad hacia el 1-(4-(trifluorometil)fenil)etanol, debido al impedimento estérico que proporciona el grupo -CF₃ sobre la hidrogenación del anillo aromático.

Continuando con la hidrogenación de acetofenona, A. Rocoux y colaboradores estudiaron la hidrogenación de este sustrato con NPsRh soportadas en el líquido iónico [BMIM][PF₆].⁸⁴ Emplearon además como agente estabilizante la 2,2'-bipiridina en una relación de 0.5 equivalentes respecto al metal. Llevando a cabo la reacción a 40 bar de H₂, 80°C durante 15 horas se logra solamente un 70% de conversión con una selectividad hacia el 1-feniletanol del 38%.

En sistemas soportados también se ha estudiado la hidrogenación de acetofenona. Los sistemas Ni/SiO₂, Co/SiO₂ y Cu/SiO₂ fueron estudiados empleando las condiciones de 100°C y 10 bar de H₂ durante 3.5 horas empleando como disolvente ciclohexano.⁸⁹ Los tres sistemas presentan una conversión completa, sin embargo tienen distintas selectividades, presentando 85, 45 y 99% de selectividad hacia el 1-feniletanol respectivamente.

Otro sistema soportado en el que se ha estudiado la hidrogenación de acetofenona es el de Rh/Al₂O₃. A temperatura ambiente y a 10 bar de H₂ durante dos horas en medio acuoso, se alcanza la máxima selectividad hacia el 1-feniletanol con un 80%.⁹⁰

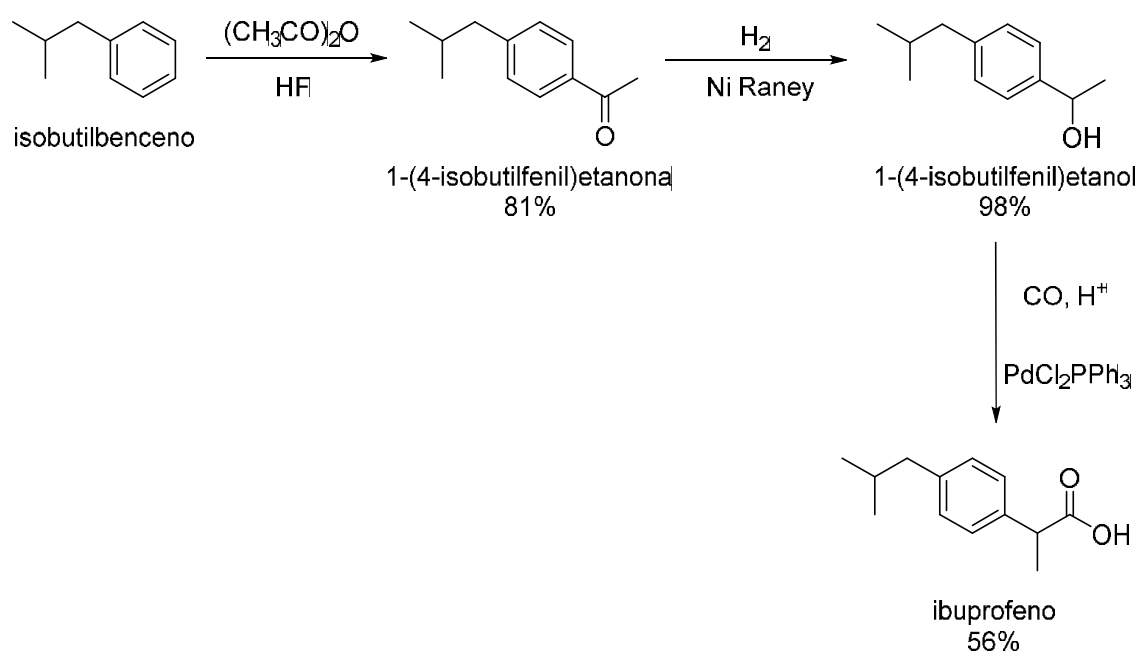
⁸⁹ A. F. Trasarti, N. M. Bertero, C. R. Apesteguía, A.J. Marchi, *Applied Catalysis A: General*, **2014**, 475, 282.

⁹⁰ H. Yoshida, Y. Onodera, S. Fujita, H. Kawamori, M. Arai, *Green Chem.*, **2015**, 17, 1877.

Capítulo 3

Planteamiento y objetivos

Los ácidos 2-arilpropiónicos constituyen una clase muy importante de antiinflamatorios no esteroideos (AINES) y analgésicos.¹ El ibuprofeno, es el prototipo de los ácidos arilpropiónicos y su síntesis ha sido de gran interés dentro del campo de la química verde, debido a la gran cantidad de pasos de reacción que envuelve la metodología clásica desarrollada por la compañía Boots.² Hoechst Celanese Corporation desarrolló un método con menor impacto ambiental para la síntesis de ibuprofeno que solamente requiere tres pasos: una acilación de Friedel-Crafts sobre el isobutilbenceno en presencia de HF, seguida por una hidrogenación empleando un catalizador Ni Raney para obtener el 1-(4-isobutilfenil)etanol y por último una carbonilación empleando un catalizador de paladio para obtener el ibuprofeno (esquema 3.1).³ Sin embargo, el empleo de distintos catalizadores requiere pasos de separación y purificación para cada producto, disminuyendo su ecoeficiencia.



Esquema 3.1. Proceso Hoechst

Como se mencionó en el capítulo anterior, las nanopartículas metálicas como catalizadores son una alternativa sustentable ya que puede envolver las ventajas de la

¹ A. Gringauz, *Introduction to Medicinal Chemistry: How drugs act and why*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.

² J. S. Nicholson, S. Sanders-Adams, Boots Company, *US Patent 3385886*, **1963**.

³ V. Elango, M. A. Murphy, B. L. Smith, K. G. Davenport, G. N. Mott, E. G. Zey, G. L. Moss, Hoechst Celanese Corporation, *US Patent 4981995*, **1991**; *Eur. Patent Appl.*, EP 400892, **1990**.

catálisis homogénea al trabajar a condiciones suaves, y de la catálisis heterogénea con una posibilidad de separación factible. Además, es posible modular su selectividad mediante el empleo de ligantes que modifiquen sus propiedades superficiales.⁴

Es por esto, que considerando que los sistemas basados en rodio han resultado ser excelentes catalizadores en reacciones de hidrogenación⁵ y de carbonilación,⁶ así como las propiedades excepcionales de las nanopartículas como catalizadores, proponemos el empleo de NPsRh como catalizadores de la reacción secuencial “one-pot” de hidrogenación/carbonilación de arilcetonas, modulando la selectividad con distintos ligantes donadores y soportando las nanopartículas en medio líquido iónico.

Sin embargo para poder realizar el proceso secuencial “one pot”, es necesario establecer las condiciones en el paso de hidrogenación, a fin de obtener la mejor selectividad y eficiencia.

Es por esto que en este trabajo se propone el uso de NPsRh decoradas con ligantes donadores por S, P y N, y soportadas en líquido iónico, como catalizadores de la reacción de hidrogenación de acetofenona como sustrato modelo. Los ligantes a emplear en este trabajo son la trifenilfosfina (TPP), la 4-(3-fenilpropil)piridina (PPy) y el dodeciltiol (DDT) (figura 3.1). Estos ligantes no han sido estudiados solamente por estabilización que le proporcionan a las nanopartículas, sino también por la modulación en la selectividad que les proporcionan a las NPsM al emplearlas como catalizadores.⁷ El bloqueo de sitios específicos de reacción sobre la superficie que puede brindar la TPP y el DDT, así como el control de tamaño de nanopartícula que puede presentar el ligante PPy, permitirá modular la selectividad hacia los productos en los que no se hidrogena el anillo aromático.

Los líquidos iónicos a emplear son [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆] y [PMPy][NTf₂]. Los dos primeros son dos LI base imidazolio, los cuales han sido estudiados como medios de reacción y soporte de nanopartículas metálicas con resultados exitosos.⁸ El tercero es un líquido iónico base piridonio, que al presentar una viscosidad menor respecto a los anteriores, favorecerá la difusión del hidrógeno en el medio. Además, al soportar las

⁴ M. Zahmakiran, S. Özkar, *Nanoscale*, **2011**, 3, 3462.

⁵ a) J. Llop Castelbou, A. Gual, E. Mercadé, C. Claver, C. Godard, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 2828; b) S. A. Stratton, K. L. Lusja, A. Moores, *Catalysis Today*, **2012**, 183, 96. c) D. J. M. Snelders, N. Yan, W. Gan, G. Laurency, P. Dyson, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 201.

⁶ a) Z. Guan, Z. Ren, S. M. Spinella, S. Yu, Y. M. Liang, X. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 729. b) C. M. Thomas, G. Süß-Fink, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 243, 125.

⁷ a) I. Favier, P. Lavedan, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Top Catal.*, **2013**, 56, 1253. b) K. Sawai, R. Tatum, T. Nakahodo, H. Fujihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 6917; c) K. Kashar, D. Schwartz, J. W. Medlin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 520.

⁸ J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1780.

NPsRh en los LIs se podrán realizar estudios de reciclaje de los mejores sistemas, facilitando la separación de los productos con una extracción simple.

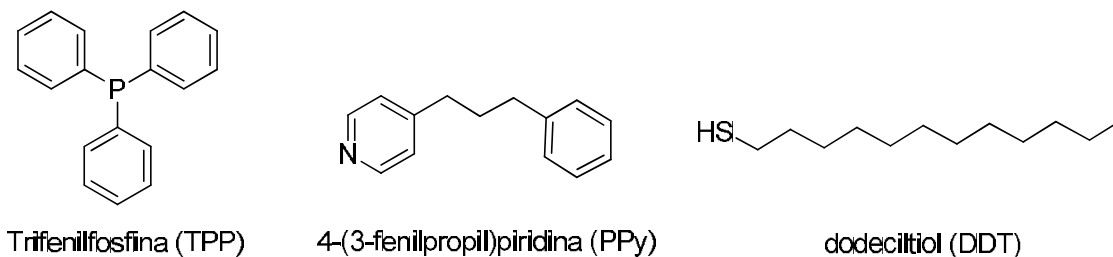


Figura 3.1. Ligantes a emplear para decorar NPsRh

El método para sintetizar las NPsRh será la descomposición de precursores organometálicos, por el gran control que se puede tener en el tamaño y la fácil remoción de ligantes que no contaminan la superficie de la nanopartícula, siguiendo las rutas de síntesis establecidas previamente por el grupo de trabajo.⁹

3.1 Objetivos

Los objetivos propuestos para este trabajo son:

- **Objetivo general:**

Evaluar el desempeño catalítico de nanopartículas de rodio decoradas por ligantes donadores por P, S, N y soportadas en líquido iónico en la reacción de hidrogenación de acetofenona.

- **Objetivos particulares:**

a) Sintetizar y caracterizar NPsRh estabilizadas por los ligantes TPP, PPy y DDT en los líquidos iónicos [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆] y [PMPy][NTf₂].

b) Establecer las condiciones óptimas de la reacción de hidrogenación de acetofenona empleando los sistemas sintetizados modulando la presión, temperatura y relación metal/ligante, a fin de obtener selectivamente el 1-feniletanol.

c) Investigar la factibilidad del reciclaje de los mejores sistemas NPsRh/xL/LI.

⁹ A. Serrano, *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM, 2013.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de la síntesis de los sistemas NPsRh/xL/LI, así como su evaluación como catalizadores en la reacción de hidrogenación de acetofenona. Dentro de las reacciones catalíticas se evaluaron los efectos de líquido iónico empleado, presión y temperatura, el tipo de ligante empleado, la relación metal-ligante, así como el reciclaje de los mejores sistemas.

4.1. Síntesis de los sistemas NPsRh/xL/LI

Se sintetizaron los sistemas de NPsRh en LI siguiendo los procedimientos previamente establecidos por el grupo de trabajo.¹ Se realizaron las síntesis sin ligante adicional en los líquidos iónicos [BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆] y [PMPy][NTf₂] (figura 4.1) a partir del precursor de rodio [Rh(μ-OMe)(COD)]₂. Además, se realizaron las síntesis en el LI [BMIM][BF₄] adicionando los ligantes estabilizantes trifenilfosfina (TPP), 4-(3fenilpropil)piridina (PPy) y dodecanotiolato (DDT), en relaciones de 0.1 y 0.2 equivalentes respecto al metal (Esquema 4.1).

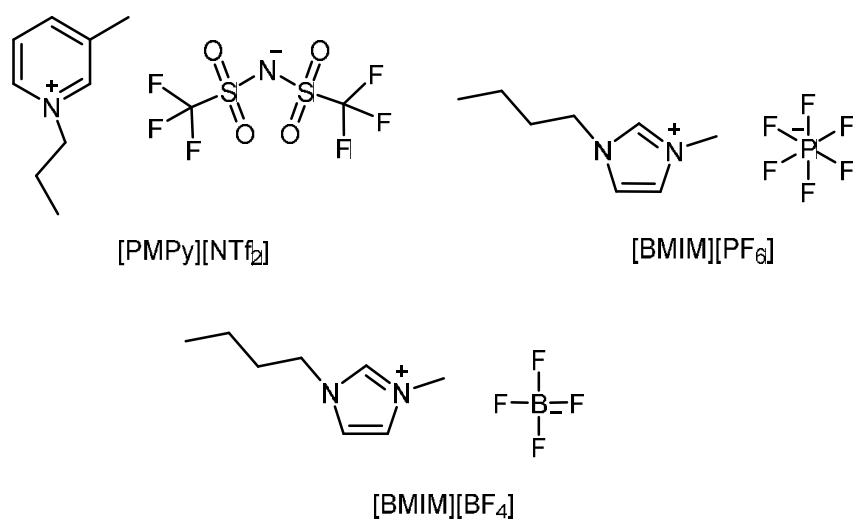
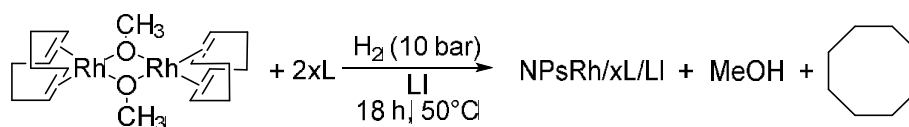


Figura 4.1. Líquidos iónicos empleados

¹ A. Serrano, *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM, 2013.



- I: $x=0$, LI=[BMIM][BF₄]
- II: $x=0$, LI=[BMIM][PF₆]
- III: $x=0$, LI=[PMPy][NTF₂]
- IV: $x=0.1$, L=PPy, LI=[BMIM][BF₄]
- V: $x=0.1$, L=TPP, LI=[BMIM][BF₄]
- VI: $x=0.1$, L=DDT, LI=[BMIM][BF₄]
- VII: $x=0.2$, L=PPy, LI=[BMIM][BF₄]
- VIII: $x=0.2$, L=TPP, LI=[BMIM][BF₄]
- IX: $x=0.2$, L=DDT, LI=[BMIM][BF₄]

Esquema 4.1. Síntesis de NPsRh en LI

Los sistemas NPsRh/LI sin ligante adicional (I-III) se sintetizaron exitosamente, obteniendo en los tres casos una suspensión de color negra y homogénea, indicando la reducción del metal. Presentaron buena dispersión, lo que demuestra la capacidad estabilizante del LI por sí solo. En el líquido iónico [BMIM][BF₄] (I) presentaron un diámetro promedio de 5.23 ± 0.76 nm (figura 4.2), mientras que en el líquido iónico [BMIM][PF₆] (II) su diámetro promedio es de 3.00 ± 0.41 nm (figura 4.3). Sin embargo, las NPsRh/[BMIM][BF₄] mostraron una mejor dispersión en el medio y una forma esférica bien definida. En ambos casos se corroboró la presencia de Rh por análisis EDX (Anexo a y b). El sistema NPsRh/[PMPy][NTf₂] no fue caracterizado por microscopía electrónica de transmisión por la actividad nula que tuvo como catalizador como se explicará más adelante (véase el punto 4.2)

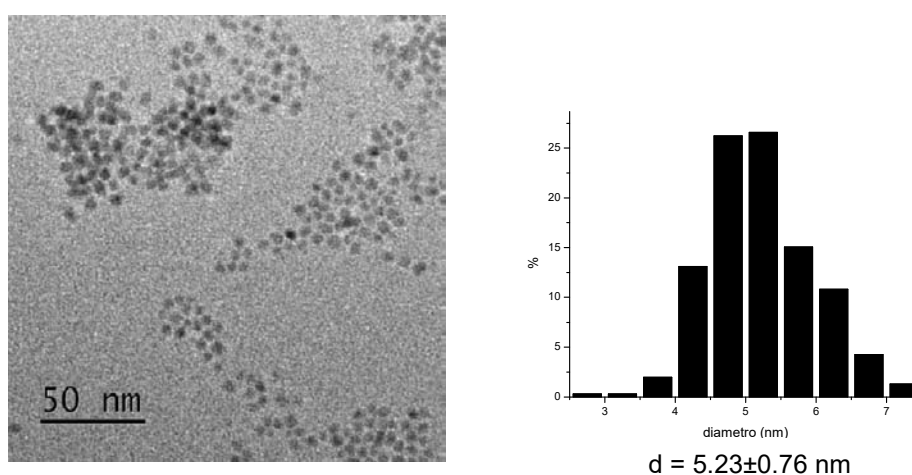


Figura 4.2. Micrografía TEM (izquierda) y distribución de diámetro promedio de nanopartículas (derecha) de (I) NPsRh/[BMIM][BF₄].

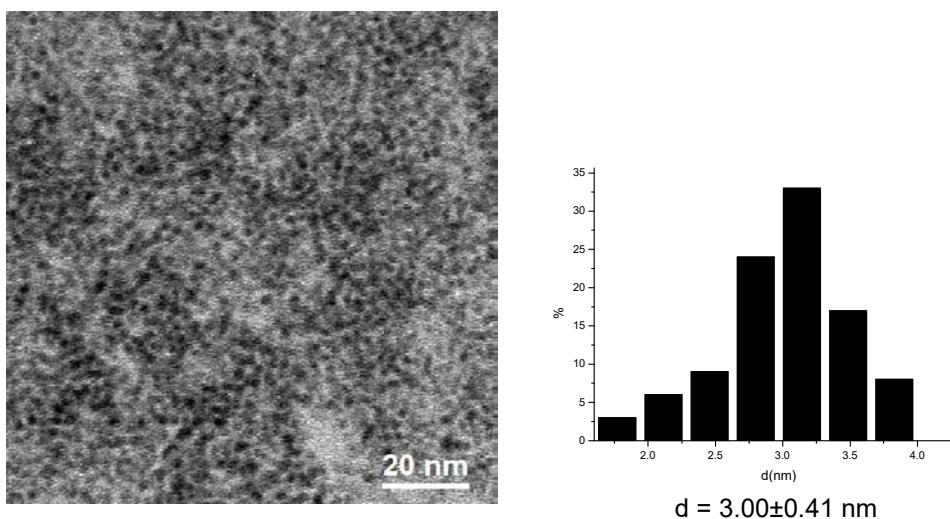


Figura 4.3. Micrografía TEM (izquierda) y distribución de diámetro promedio de nanopartículas (derecha) de (II) NPsRh/[BMIM][PF₆].

Los sistemas **IV** y **V**, que fueron sintetizados con 0.1 equivalentes de PPy y TPP respectivamente, presentaron NPsRh dispersas, con forma esférica y un mejor control de tamaño respecto a los anteriores. El sistema **IV** presentó un diámetro promedio de 3.88 ± 0.87 (figura 4.4) y el sistema **V** de 3.46 ± 0.54 nm (figura 4.5), teniendo mejor control de forma y tamaño el correspondiente al ligante TPP. Al compararlos con el sistema **I** (sin ligante adicional), se observa el efecto del ligante al disminuir el diámetro promedio de las NPsRh (figura 4.2). Por EDX se pudo corroborar la presencia de Rh y F para ambos, y P en el caso de **V** (anexo **c** y **d**).

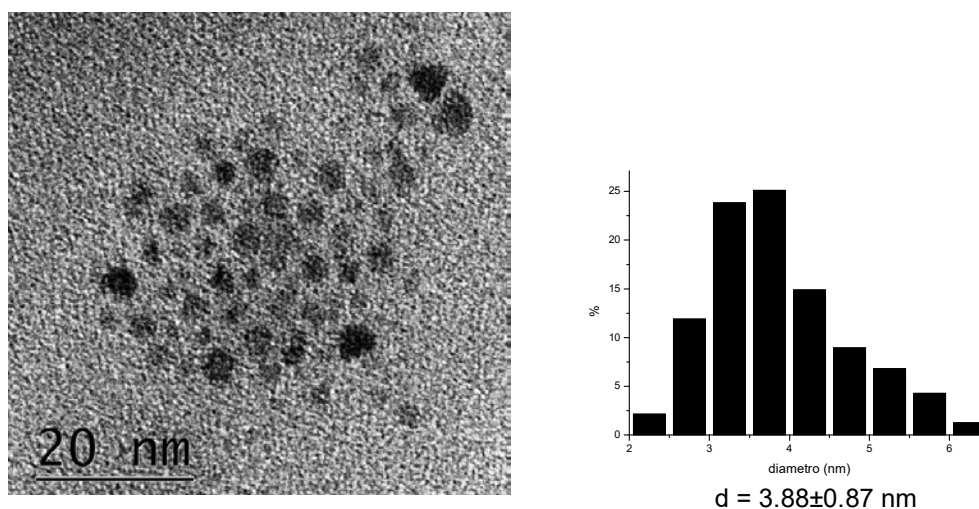


Figura 4.4. Micrografía TEM (izquierda) y distribución de diámetro promedio de nanopartículas (derecha) de (IV) NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄].

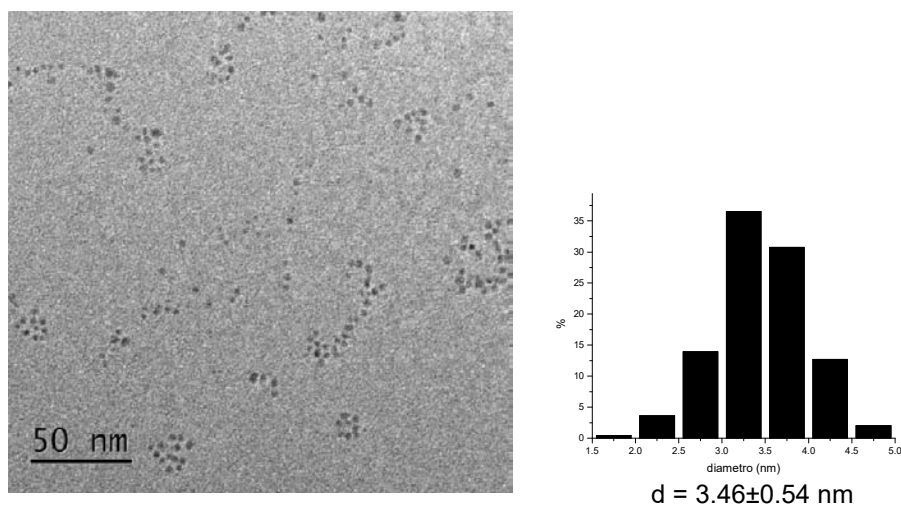


Figura 4.5. Micrografía TEM (izquierda) y distribución de diámetro promedio de nanopartículas (derecha) de (V) NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄].

El sistema VI, que posee 0.1 equivalentes de DDT se sintetizó primero en THF para posteriormente transvasarse al líquido iónico [BMIM][BF₄] y eliminar el disolvente orgánico por presión reducida. Se siguió esta ruta de síntesis porque al realizarse directamente en el líquido iónico se formó un sistema que estaba bien en apariencia (suspensión color negro) pero que no presentó actividad en catalítica (punto 4.2). De esta manera, se obtuvieron NPsRh con un diámetro promedio de $3.41 \pm 0.52 \text{ nm}$. Este método de síntesis permitió obtener las nanopartículas con el menor diámetro promedio y con una estrecha distribución de tamaños, sin embargo presentaron una forma elipsoidal. Además fue posible observar HRTEM, con una red de 0.221 nm característico para los planos 111 de Rh (figura 4.6). Por EDX se comprobó la presencia de Rh y de azufre (anexo e). Es necesario realizar análisis más detallados de la superficie de las NPsRh para saber que especies se tienen realmente en superficie al cambiar el método de síntesis con el ligante DDT.

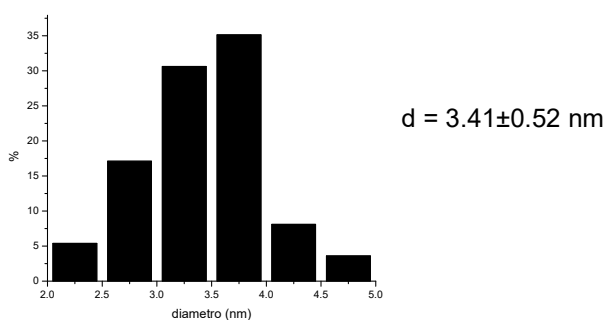
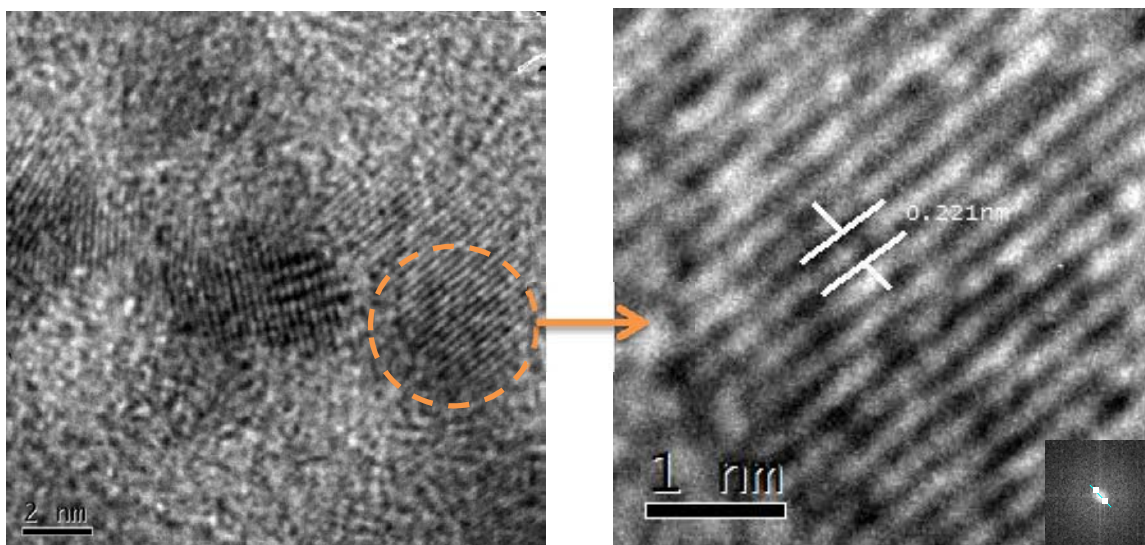


Figura 4.6. Micrografía HRTEM (izquierda) y ampliación tratada por FTT donde se observa distancia interplanar de 0.221 nm de los planos 111 de Rh (derecha). Distribución de diámetro promedio de nanopartículas (abajo) de **(VI)** NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄].

Los sistemas **VII** y **VIII**, que se les agregó 0.2 equivalentes de ligante adicional, presentaron un ligero aumento de tamaño respecto a los que tienen 0.1 equivalente. Esto puede deberse que al aumentar la cantidad de ligante, existe una competencia con el [BMIM][BF₄] por la estabilización, en lugar de actuar de manera cooperativa como en los sistemas **IV** y **V**. El sistema NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (**VII**) presentó un diámetro promedio de $4.24 \pm 0.60 \text{ nm}$ (figura 4.7), mientras que el sistema NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF₄] (**VIII**) presentó un diámetro promedio de $4.20 \pm 0.59 \text{ nm}$ (figura 4.8). De igual manera que en los sistemas anteriores, se corroboró la presencia de Rh, F, y P por EDX (anexo **f** y **g**).

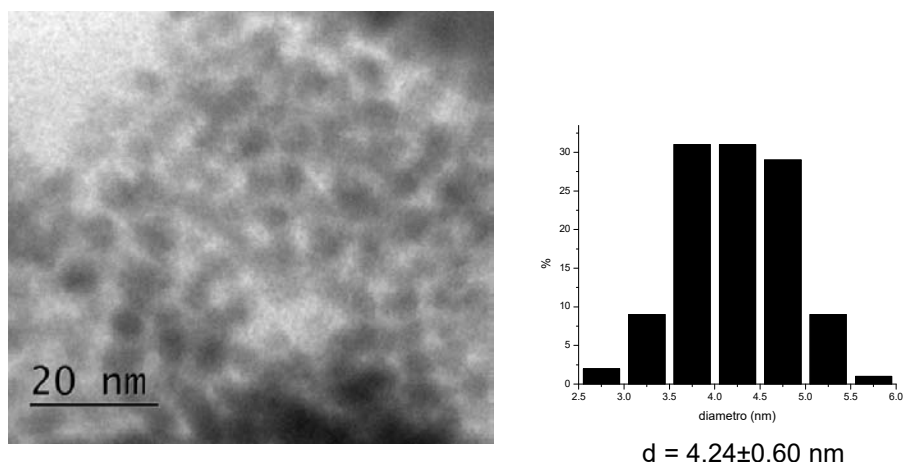


Figura 4.7. Micrografía TEM (izquierda) y distribución de diámetro promedio de nanopartículas (derecha) de **(VII)** NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄].

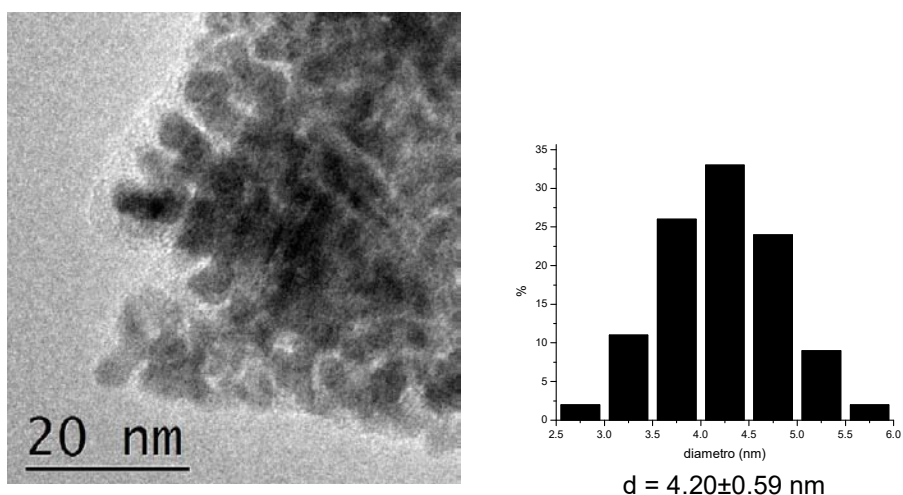


Figura 4.8. Micrografía TEM (izquierda) y distribución de diámetro promedio de nanopartículas (derecha) de **(VIII)** NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF₄].

Con el sistema **IX** se siguió el mismo método de síntesis que para **VI**, sin embargo no fue caracterizado por TEM por no presentar actividad catalítica (punto **4.2**), pero fue posible observar una disolución homogénea de color negro, que indica la reducción del precursor a Rh⁰ en forma de nanopartículas.

Una vez obtenidos los diámetros promedio de NPsRh para cada sistema, se obtuvo el porcentaje de átomos en superficie por nanopartícula y la concentración de catalizador considerando solo átomos superficiales, que son los que reaccionan. Ahora, considerando el análisis realizado como se muestra en el anexo **h**, podemos determinar para nuestros sistemas el número de capas n , el número de átomos en superficie, el porcentaje de

átomos en superficie y la concentración considerando únicamente átomos superficiales. Los resultados se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Cálculos para sistemas sintetizados

No.	Sistema	<i>D</i> (nm)	número de capas (<i>n</i>)	átomos totales (<i>N</i>)	átomos superficiales (<i>N_{sup}</i>)	% átomos superficie	Concentración considerando átomos en superficie (mM)
I	NPsRh/[BMIM][BF ₄]	5.23±0.76	10	3039.62	845.68	27.82	0.28
II	NPsRh/[BMIM][PF ₆]	3.00±0.41	6	578.04	257.59	44.56	0.45
III	NPsRh/[PMPy][NTf ₂]	nd	Nd	nd	nd	nd	nd
IV	NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF ₄]	3.88±0.87	8	1244.88	448.92	36.06	0.36
V	NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF ₄]	3.46±0.54	7	884.33	350.97	39.69	0.40
VI	NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF ₄]	3.41±0.52	7	846.75	340.12	40.17	0.40
VII	NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF ₄]	4.24±0.60	8	1622.76	542.50	33.43	0.33
VIII	NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF ₄]	4.20±0.59	8	1577.43	531.66	33.70	0.34
IX	NPsRh/0.2DDT/[BMIM][BF ₄]	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Podemos apreciar que los sistemas con mayor diámetro promedio de nanopartículas presentan la menor cantidad de átomos en superficie, por lo que se espera que estos sistemas tengan menor actividad catalítica. El mejor control de tamaño se obtiene con sistemas con 0.1 equivalentes, ya que son los que presentan el menor diámetro promedio. Se espera que estos últimos sean los que presenten mayor actividad catalítica.

4.2 Reacciones de hidrogenación catalítica de acetofenona

Como se reporta en la literatura,² la hidrogenación catalítica de acetofenona empleando NPsRh como catalizadores, se realiza a través dos posibles rutas que se encuentran en competencia y pueden dar lugar a cinco productos diferentes (figura 4.9).

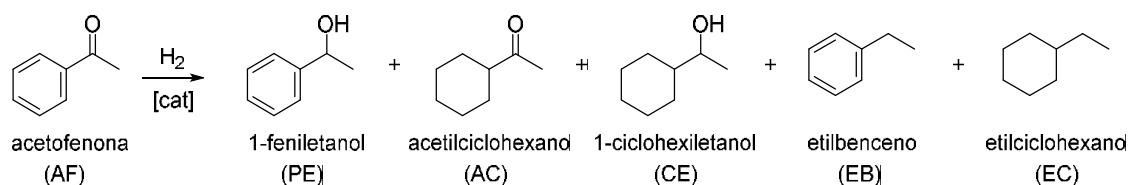
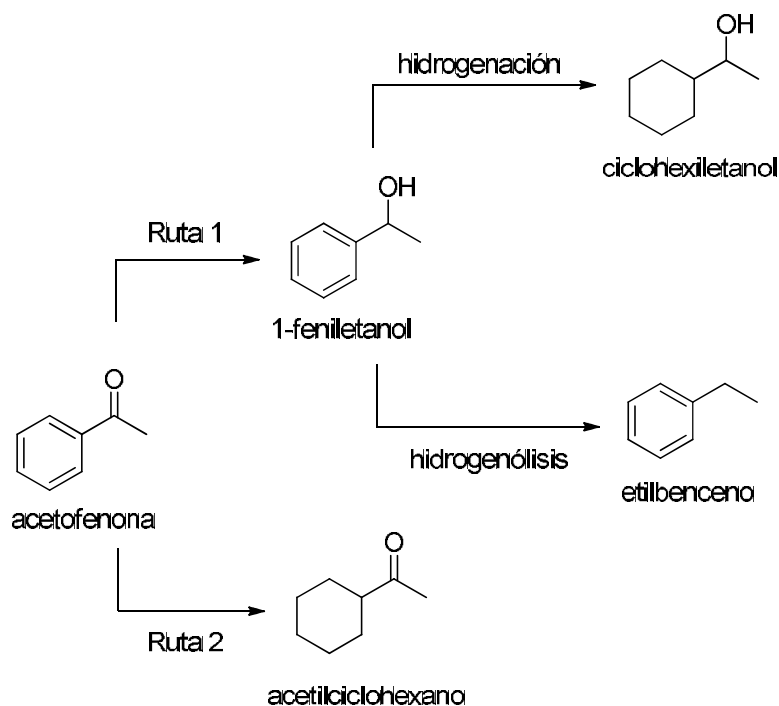


Figura 4.9. Productos posibles de la reacción de hidrogenación catalítica de acetofenona.

² J. L. Castelbou, E. Bresó-Femenia, P. Blondeau, B. Chaudret, S. Castellón, C. Claver, C. Godard, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, 3160.

Es por esto que fue necesario establecer las condiciones ideales de reacción, a fin de tener máxima conversión y alta selectividad hacia la ruta y producto deseado. Como ya se mencionó anteriormente, el producto de interés en este trabajo es el 1-feniletanol, por lo que la ruta 1 es la deseada (esquema 4.3).

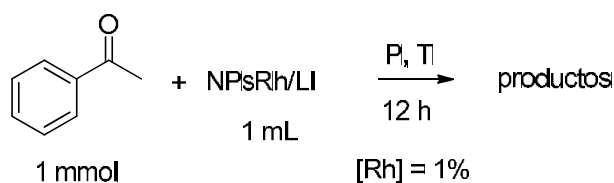


Esquema 4.3. Rutas de la reacción de hidrogenación de acetofenona con NPsRh.

Para establecer las condiciones de reacción, se trabajó con los tres sistemas en líquidos iónicos sin la adición de ligante adicional (I, II, III). Los dos primeros son líquidos iónicos base imidazolio donde se cambia solamente el anión y el tercero es un líquido iónico base piridonio. Esto dio lugar al estudio del primer efecto.

4.2.1 Efecto líquido iónico

Para establecer las condiciones ideales de presión y temperatura se trabajó con los sistemas NPsRh/LI, a los cuales no se les añadieron ligantes adicionales (esquema 4.4). Se trabajó colocando 1 mL del sistema NPsRh/LI dentro del reactor y un 1 mmol de acetofenona, con una concentración de [Rh] del 1% respecto al sustrato.



Esquema 4.4. Reacción de hidrogenación de acetofenona

Inicialmente se realizó una comparación entre los tres líquidos iónicos seleccionados trabajando a 50 bar de presión de H₂ y temperatura ambiente durante 12 horas (tabla 4.3).

Tabla 4.3. Efecto de líquido iónico en % de conversión y selectividad de los sistemas.

Entrada	Catalizador	% Conversión	% Selectividad				% ruta 1
			PE	AC	CE	EB	
1	(I) NPsRh/[BMIM][BF ₄]	>99	22	32	43	3	68
2	(II) NPsRh/[BMIM][PF ₆]	92	20	47	33	0	53
3	(III) NPsRh/[PMPy][NTf ₂]	<5	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
4	(III) NPsRh/[PMPy][NTf ₂] ^a	<5	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd

Condiciones: 1 mmol de AF, 1 mL de LI, 1% de [Rh], P_{H₂}= 50 bar, 12 h, 25°C, nd = no determinado. ^a 120°C.

El sistema con el que se obtuvieron los mejores resultados de selectividad y actividad fue el del líquido iónico [BMIM][BF₄] (I), con una conversión >99% y una selectividad hacia el PE del 22% (tabla 4.3). Sin embargo, a pesar de ser bajo el porcentaje de PE obtenido, el porcentaje hacia la ruta 1 es del 68% en contraste con el 53% que se obtiene con el sistema en [BMIM][PF₆] (II). El sistema NPsRh/[PMPy][NTf₂] (III) no fue activo en esta reacción de hidrogenación, incluso aumentando hasta 120°C la temperatura. Posiblemente se deba a una fuerte interacción del líquido iónico con la superficie de las NPsRh, saturándola e impidiendo que se lleven a cabo reacciones sobre la misma. Es por esto que este último sistema se decidió descartarlo para su empleo en estas reacciones catalíticas.

Al ser el sistema NPsRh/[BMIM][BF₄] con el que se tuvo mejor conversión y selectividad, se decidió emplearlo para el establecimiento de las condiciones óptimas de reacción variando la presión y temperatura.

4.2.2 Efecto de presión y temperatura

Se variaron las condiciones de presión y temperatura con el sistema NPsRh/[BMIM][BF₄] trabajando con la misma reacción mencionada anteriormente, observando cual era el efecto que presentaban en la conversión y selectividad del sistema (tabla 4.4).

Tabla 4.4. Efecto de presión y temperatura en % de conversión y selectividad de los sistemas.

Exp.	Presión H ₂ (bar)	Temp. °C	% Conversión	% Selectividad				% ruta 1
				PE	AC	CE	EB	
1	50	25	99	22	32	43	3	68
2	30	25	79	41	33	23	3	67
3	30	50	91	60	24	15	1	76
4	10	25	<5	nd	nd	nd	nd	nd
5	10	50	95	54	26	19	1	74
6	5	50	94	67	12	21	1	88

Condiciones: 1 mmol de AF, 1 mL de LI, 1% de [Rh], 12h, nd = no determinado. AF=acetofenona, PE=1-feniletanol, AC=acetilciclohexano, CE=ciclohexiletanol, EB=etilbenceno.

En el primer experimento se trabajó a una presión de 50 bar de H₂ y a una temperatura de 25°C durante 12 horas. En estas condiciones de reacción se obtiene una conversión total pero una selectividad baja (22% de 1-feniletanol y 68% ruta 1) (tabla 4.4, exp. 1), debido a que las condiciones de presión resultan ser severas favoreciendo la hidrogenación del PE a ciclohexiletanol y favoreciendo también la hidrogenólisis del mismo para formar etilbenceno (esquema 4.3). Cabe mencionar que los productos obtenidos a través de la ruta 1 son siempre los mayoritarios, por lo que nuestro sistema es selectivo hacia esta ruta.

Para disminuir la cantidad de ciclohexiletanol y etilbenceno que se obtienen como productos, se disminuyó la presión del sistema trabajando ahora a 30 bar de H₂. En estas condiciones disminuyó la conversión a 77%, mejoró la selectividad hacia el 1-feniletanol obteniéndose un 41% de éste y se conservó el porcentaje de selectividad hacia la ruta 1 (tabla 4.4, exp. 2).

Tratando de mejorar la selectividad, se disminuyó de nuevo la presión hasta 10 bar de H₂. A estas condiciones no procedió la hidrogenación de la acetofenona (tabla 4.4, exp. 4), por lo que se aumentó la temperatura a 50°C. Fue en este punto donde se observó el efecto positivo que tiene la temperatura en la selectividad de la ruta por la que se lleva a cabo a la reacción, ya que a 50°C la selectividad hacia la ruta 1 aumentó al 74% (tabla 4.4, exp. 5). Una vez conocido que a presiones bajas y elevándose la temperatura se tiene una selectividad favorable hacia el PE, se probaron las condiciones de 5 bar de H₂ y 50°C. Éstas fueron las condiciones ideales ya que se logró una conversión del 94%, con una selectividad del 88% hacia la ruta 1 y 67% hacia el PE (tabla 4.4, exp. 6).

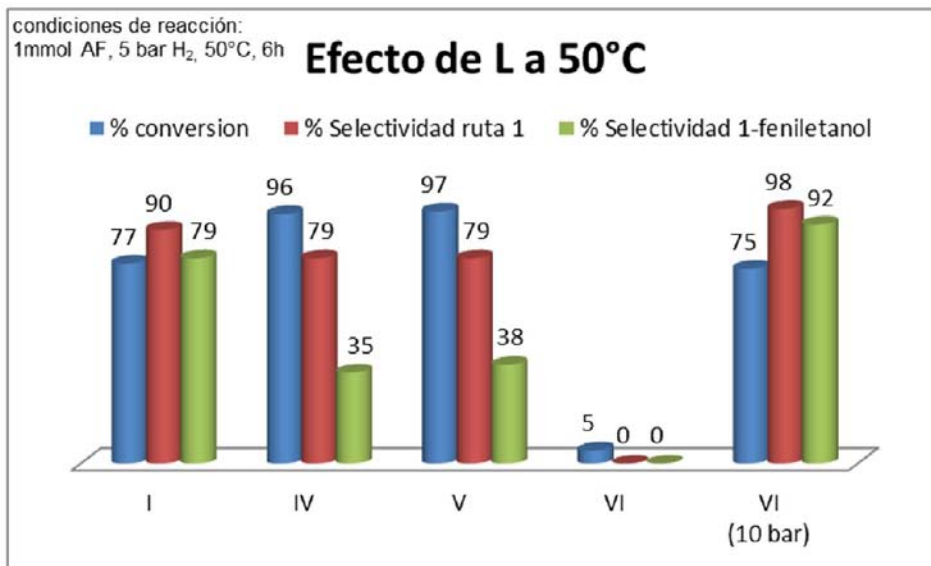
Podemos concluir en esta sección que la temperatura tiene un efecto positivo en la selectividad de las rutas, ya que la ruta 1 debe llevarse a cabo con mayor velocidad por lo que ve favorecida con el incremento de la temperatura; y la presión tiene un efecto negativo, siendo necesario trabajar a presiones bajas para tener buena selectividad hacia la ruta 1 y evitar posteriores reacciones de hidrogenación sobre el 1-feniletanol.

Se realizó la reacción de hidrogenación con el sistema NPsRh/[BMIM][PF₆] empleando las condiciones de 5 bar y 50°C, sin embargo la reacción no se llevó a cabo y hubo descomposición del sistema. Se ha reportado que durante la síntesis del líquido iónico [BMIM][PF₆] se puede formar la especie [BMIM]F·H₂O por descomposición del anión PF₆⁻ al estar en contacto con la humedad, esta especie se descompone con el aumento de la temperatura formando HF.³ Esta degradación es catalizada por la presencia de metales. Por ésta razón se descartó este LI de futuras evaluaciones trabajando solamente con [BMIM][BF₄].

4.2.3 Efecto del ligante

Una vez establecidas las condiciones de presión de 5 bar de H₂ y 50°C de temperatura como las óptimas para llevar a cabo la reacción de hidrogenación, se procedió a evaluar los distintos sistemas nanoparticulados sintetizados como catalizadores de esta reacción en las mismas condiciones. Se realizó un comparativo de porcentaje de conversión, porcentaje de selectividad hacia la ruta 1 y porcentaje de selectividad hacia el 1-feniletanol a las 6 horas de reacción, ya que en este tiempo los sistemas NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] (**IV**) y NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄] (**V**) mostraron una conversión superior al 90%. Cabe resaltar que el sistema catalítico NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] (**VI**) no presentó actividad inclusive a 50 bar de H₂ al prepararse igual que los otros sistemas. Es por esto que se preparó primero en THF para posteriormente redispersar en el líquido iónico, siendo el sistema que se reporta en este trabajo. Los resultados se encuentran en la siguiente gráfica:

³ a) R. Swatloski, R. Rogers, *Green Chemistry*, **2003**, 5, 361. b) M. Freire, A. Fernandes, *J. Phys. Chem. A*, **2010**, 114, 3744.



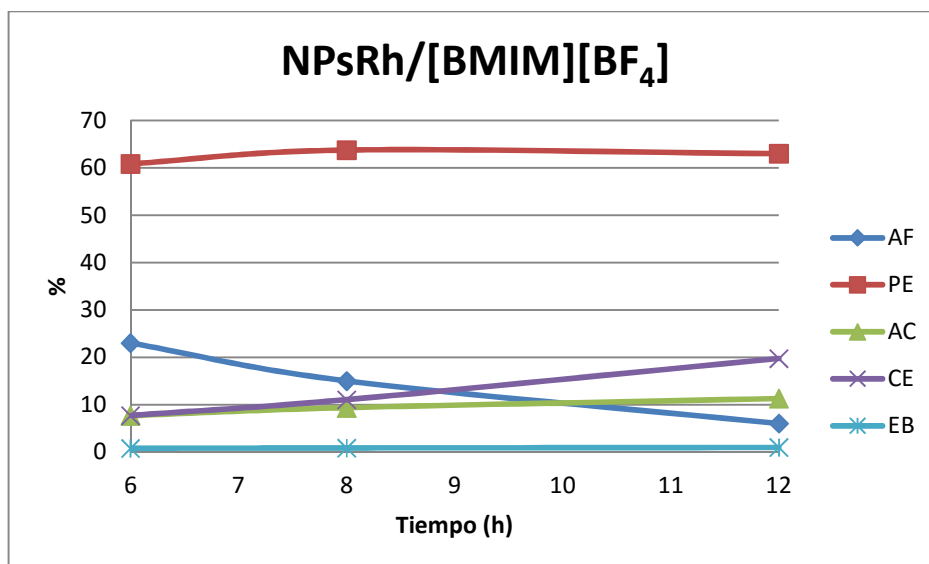
Gráfica 4.1. Efecto del ligante estabilizante a 50°C. **I:** NPsRh/[BMIM][BF₄], **IV:** NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄], **V:** NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄], **VI:** NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄]

El sistema sin ligante adicional (**I**) mostró una alta selectividad hacia la ruta 1 y el producto deseado, siendo del 90% y 79% respectivamente. La conversión con este sistema es solo del 77%, sin embargo, podemos observar que con 0.1 equivalentes de PPy y TPP (**IV** y **V**) existe una activación importante de los sistemas, ya que el porcentaje de conversión alcanzado fue del 96% y 97% respectivamente. Esta activación puede explicarse en función de que son sistemas con un diámetro promedio de NPsRh menor, por lo que tienen mayor cantidad de átomos en superficie disponibles para reacciones. En contraste, en los mismos sistemas **IV** y **V**, tenemos un porcentaje de selectividad menor hacia la ruta deseada (79%) y una baja selectividad hacia el PE (35% y 38%).

Al trabajar con el sistema NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] (**VI**), la conversión que se obtiene en las mismas condiciones de reacción es tan solo del 5%. Es por esto que con este sistema se trabajó a 10 bar de H₂. La conversión fue solamente del 75% bajo estas condiciones de reacción, sin embargo, el que la reacción se llevara a cabo de manera más lenta permitió obtener los mejores resultados de selectividad con un 98% hacia la ruta 1 y un 92% hacia el 1-feniletanol.

De todos estos sistemas se realizó un seguimiento en las condiciones mencionadas anteriormente hasta obtener un porcentaje de conversión superior al 90%. El primer sistema que se analizó fue NPsRh/[BMIM][BF₄] (**I**), para el cual fue necesario realizar un

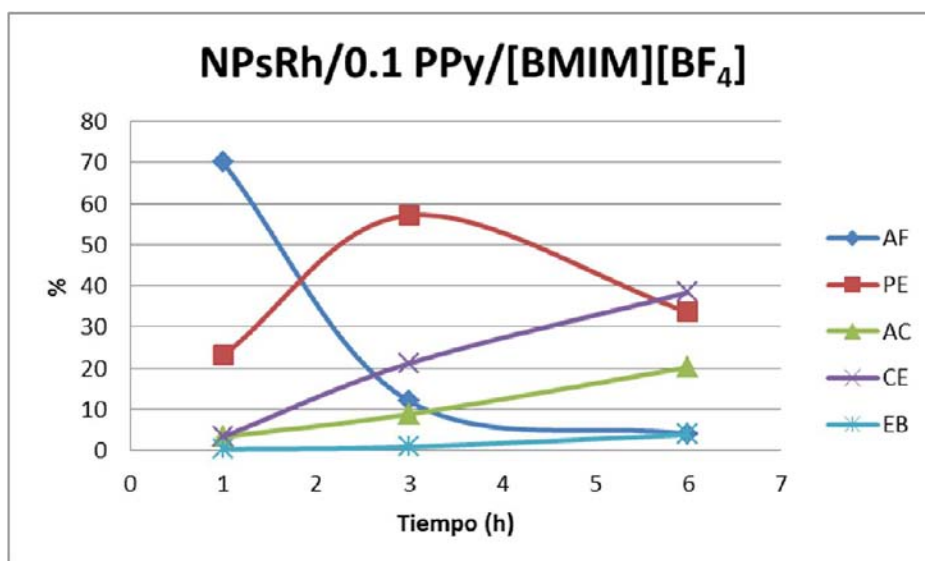
seguimiento por 12 horas para alcanzar el 94% de conversión. Se comparó la abundancia de cada uno de los compuestos presentes en porcentaje. Se muestra a continuación en la gráfica 4.2.



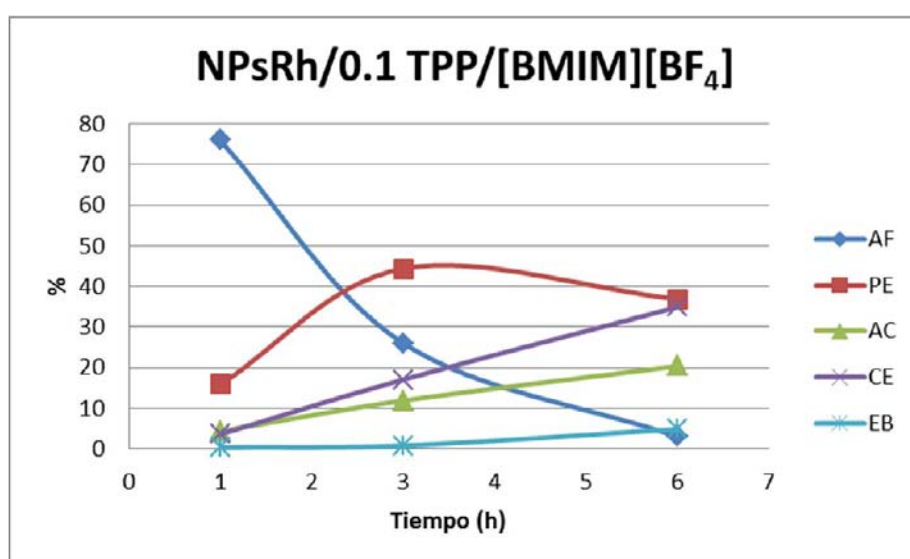
Gráfica 4.2. Seguimiento de reacción de hidrogenación con sistema NPsRh/[BMIM][BF₄] a 50°C y 5 bar de H₂. (AF=acetofenona, PE=1-feniletanol, AC=acetilciclohexano, CE=ciclohexiletanol, EB=etilbenceno)

A las 6 horas de iniciada la reacción 60% de los productos presentes corresponden a 1-feniletanol. A las 8 horas de reacción podemos apreciar un aumento en el porcentaje de 1-feniletanol, sin embargo existe un aumento de acetilciclohexano y ciclohexiletanol, por lo que disminuye la selectividad hacia el producto deseado. Hacia las 12 horas de reacción observamos un incremento importante en el ciclohexiletanol, lo que indica la hidrogenación del anillo del 1-feniletanol. A las 6 horas es donde se tiene la mejor selectividad hacia el 1-feniletanol, ya que el AC y CE no rebasan el 10%.

Los siguientes sistemas analizados fueron los que se les adicionó 0.1 equivalentes de PPy y TPP (**IV** y **V**). Ambos mostraron un comportamiento similar entre ellos en cuanto a selectividad y actividad, se muestran a continuación en las gráficas 4.3 y 4.4.



Gráficas 4.3. Seguimiento de la reacción de hidrogenación con el sistemas NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] a 50°C y 5 bar de H₂. (AF=acetofenona, PE=1-feniletanol, AC=acetilciclohexano, CE=ciclohexiletanol, EB=etilbenceno)

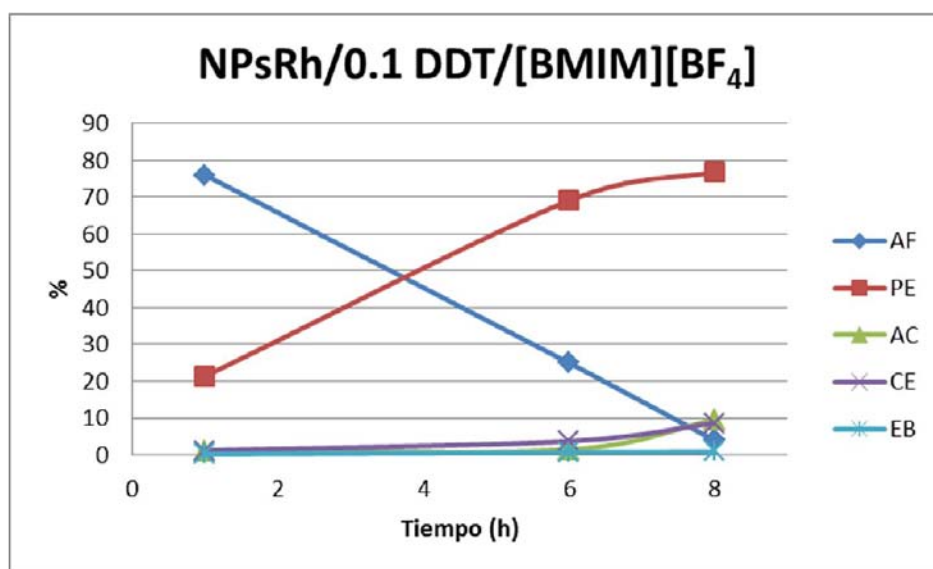


Gráficas 4.4. Seguimiento de la reacción de hidrogenación con el sistema NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄] a 50°C y 5 bar de H₂. (AF=acetofenona, PE=1-feniletanol, AC=acetilciclohexano, CE=ciclohexiletanol, EB=etilbenceno)

Podemos apreciar la alta actividad que poseen los sistemas NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] y NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄] respecto al sistema que no posee ligante adicional, alcanzando 88% y 74% de conversión respectivamente en tan solo 3 horas de iniciada la reacción. A este mismo tiempo de iniciada la reacción se observó un máximo para el 1-

feniletanol (57% con PPy y 44% con TPP), sin embargo, la alta actividad de los sistemas favorece la hidrogenación del PE hacia ciclohexiletanol; incluso a las 6 horas de iniciada la reacción la cantidad de ciclohexiletanol presente rebasa al 1-feniletanol para el sistema con PPy y lo iguala para el sistema con TPP.

Para el sistema NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] se realizó un seguimiento hasta las 8 horas de iniciada la reacción (gráfica 4.5). Como ya se mencionó anteriormente, con este sistema se trabajó a 10 bar de presión de H₂.



Gráfica 4.5. Seguimiento de la reacción de hidrogenación con el sistema NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] a 50°C y 10 bar de H₂. (AF=acetofenona, PE=1-feniletanol, AC=acetilciclohexano, CE=ciclohexiletanol, EB=etilbenceno)

Con este sistema se observa una gran selectividad hacia la ruta 1 y sobre todo hacia el PE. Sigue un comportamiento lineal la desaparición de sustrato respecto a la aparición de PE, siendo evidente la presencia de CE y EB sin rebasar el 10% cada uno hasta las 8 horas de reacción. Los ligandos tiolatos, tienen una interacción fuerte con los metales de transición, ya que los tiolatos al ser bases blandas se enlazan fuertemente a la superficie de las NPsRh, que son ácidos blandos. Además, es un ligante cargado, por lo que la interacción debe ser aún mayor. Como reportan Altmann y Kunz,⁴ los tiolatos de cadena larga tienen un gran impedimento estérico, bloqueando los sitios superficiales donde se puede llevar a cabo la reacción de hidrogenación. Este bloqueo evita la hidrogenación de dobles enlaces C-C, pero no así la de C=O.

⁴ L. Altmann, M. Baümer, S. Kunz, *J. Phys Chem. C.*, **2014**, *118*, 8925.

En la siguiente tabla se muestra un comparativo de los sistemas catalizadores I, IV-VI a las 6 horas de iniciada la reacción. En los resultados mostrados se considera el porcentaje de selectividad sin considerar al sustrato. Además se muestra el TOF de todos los sistemas catalíticos a las 6 horas de reacción (número de ciclos del catalizador por hora).

Tabla 4.5. Conversión y selectividad para los distintos sistemas catalíticos a 50°C

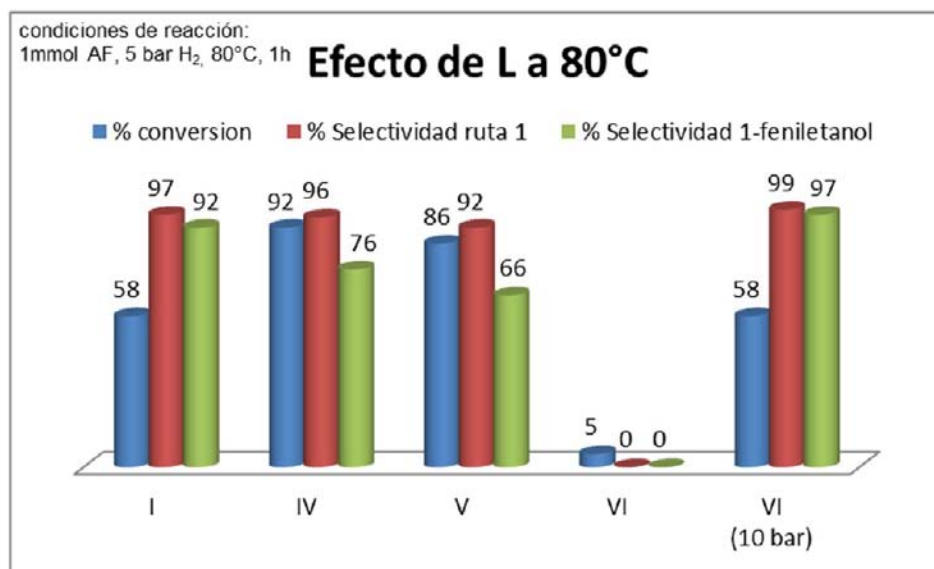
catalizador	% conversión	% selectividad ruta 1	% selectividad PE	TOF
I	77	90	79	13
IV	96	79	35	16
V	97	79	38	16
VI	<5	nd	nd	nd
VI ^a	75	98	92	12

Condiciones: 1 mmol de AF, 1 mL de [BMIM][BF₄], 1% de [Rh], 6h, 5 bar H₂. ^a10 bar H₂. Nd=no determinado

Al realizar los seguimientos de las reacciones de hidrogenación de acetofenona, se observó que presentan la mayor selectividad hacia el PE en etapas tempranas de iniciada la reacción. Sin embargo debido a la baja conversión que presentan los sistemas cuando el porcentaje de selectividad hacia el PE es máximo, es necesario seguir la reacción hasta las seis horas, favoreciendo así la hidrogenación del mismo.

Es por esto que se decidió aumentar la temperatura con la que se lleva a cabo la reacción, con el fin de aumentar la conversión en un tiempo corto conservando una alta selectividad.

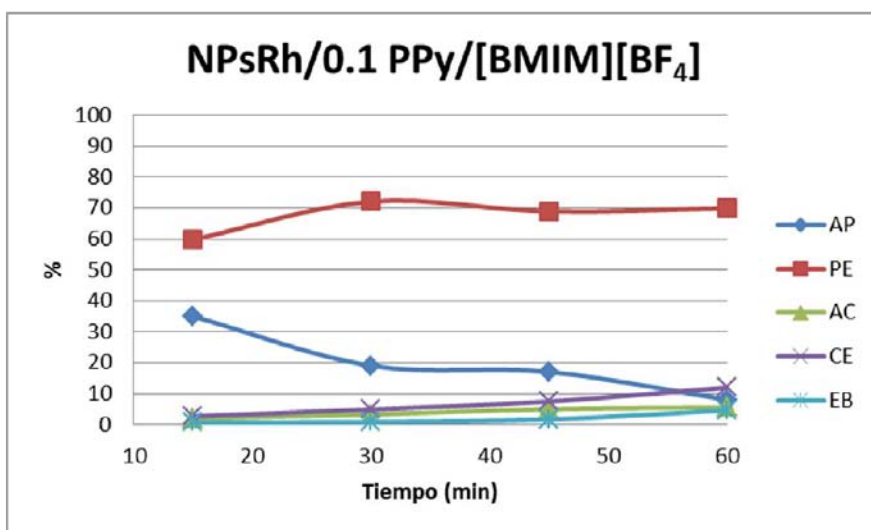
Se realizó un comparativo entre los cuatro sistemas catalíticos a una hora de reacción, trabajando a 80°C y manteniendo las condiciones de presión empleadas anteriormente para cada uno (gráfica 4.6).



Gráfica 4.6. Efecto del ligante estabilizante a 80°C. **I:** NPsRh/[BMIM][BF₄], **IV:** NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄], **V:** NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄], **VI:** NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄]

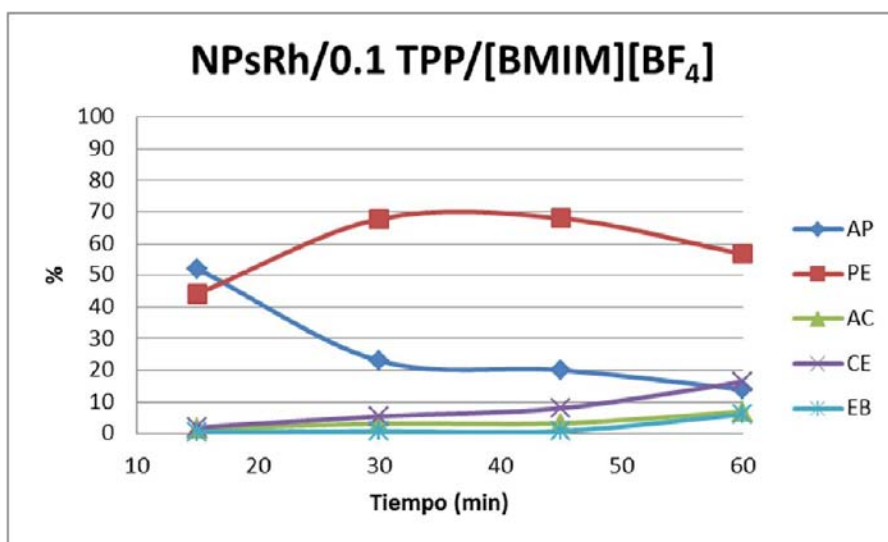
Trabajando a estas condiciones de reacción se logró el objetivo de aumentar la conversión del sistema conservando una alta selectividad. Con el sistema catalítico **I** se alcanza una selectividad hacia la ruta 1 del 97% con un 92% de PE, sin embargo la conversión del sistema es baja con solo el 58%. De nueva cuenta observamos una mejora en la conversión para los sistemas con PPy y TPP (**IV** y **V**), siendo NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] el mejor sistema con una selectividad de 96% hacia la ruta 1 con un 92% de conversión, pero las condiciones de reacción favorecen la hidrogenación del PE teniéndolo solamente en un 76%. El sistema catalítico NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] de nueva cuenta necesitó un aumento en la presión hasta 10 bar, alcanzando la mejor selectividad hacia la ruta 1 con un 99% pero con tan solo un 58% de conversión.

Debido a que después de la hora de reacción el PE comienza a hidrogenarse al trabajar con los sistemas NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] y NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄] en estas condiciones, se realizó un seguimiento durante una hora de reacción analizando cada 15 minutos la selectividad del sistema, con el fin de observar en qué punto el porcentaje de PE es máximo (gráficas 4.7 y 4.8).



Gráfica 4.7. Seguimiento de la reacción de hidrogenación con el sistema NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] (IV) a 80°C y 5 bar de H₂. (AF=acetofenona, PE=1-feniletanol, AC=acetilciclohexano, CE=ciclohexiletanol, EB=etilbenceno).

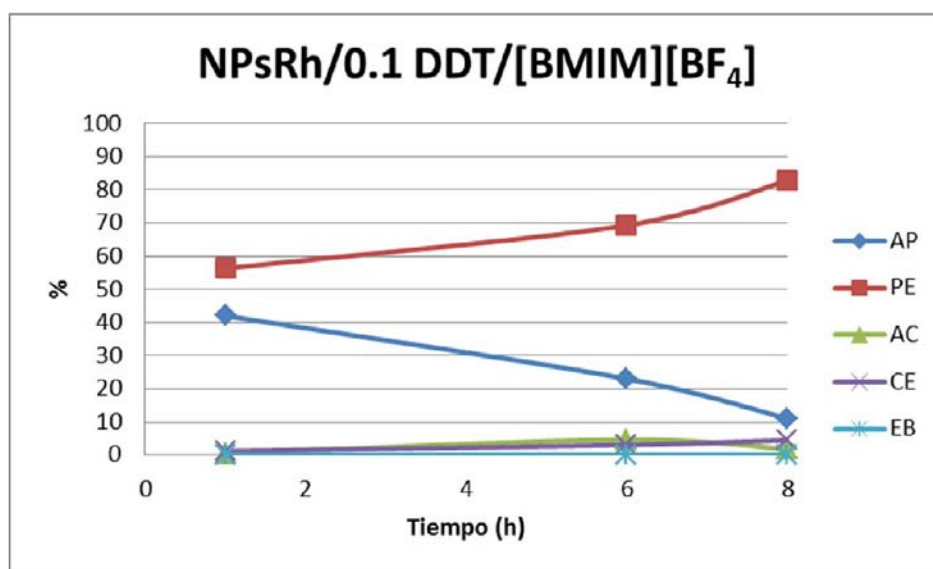
Con el sistema NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] se obtiene el mayor porcentaje de PE a los 30 minutos de reacción, a partir de este punto comienza a hidrogenarse hacia el ciclohexiletanol disminuyendo su porcentaje. A este tiempo, este sistema catalítico nos proporcionan una conversión del 81% y un porcentaje de PE de 72%.



Gráfica 4.8. Seguimiento de la reacción de hidrogenación con el sistema NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄] (3) a 80°C y 5 bar de H₂. (AF=acetofenona, PE=1-feniletanol, AC=acetilciclohexano, CE=ciclohexiletanol, EB=etilbenceno).

El sistema catalítico **V** posee una menor actividad y selectividad respecto al **IV**, obteniendo de igual manera a los 30 minutos el mayor porcentaje de PE. A este tiempo se tiene una conversión del 77% y un porcentaje de PE del 68%. Con este sistema, trabajando tanto a 50 como 80°C es con el que se tiene menor control de la selectividad.

Debido a su baja actividad, el seguimiento que se realizó con el sistema NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] a 80°C se realizó a durante 8 horas, analizando en 1, 6 y 8 horas de reacción. Se muestra a continuación en la gráfica 4.9.



Gráfica 4.9. Seguimiento de la reacción de hidrogenación con el sistema NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] (**4**) a 80°C y 10 bar de H₂. (AF=acetofenona, PE=1-feniletanol, AC=acetilciclohexano, CE=ciclohexiletanol, EB=etilbenceno)

Al igual que a 50°C, este sistema muestra el mejor control de selectividad. El PE es el producto mayoritario, ya que como se observa en la gráfica 4.9, los otros productos no rebasan el 5% de abundancia. Sin embargo al comparar las reacciones a 50 y 80°C, no se obtiene un cambio aparente en actividad y selectividad a las 6 horas de iniciada la reacción, incluso a las 8 horas se mantiene un comportamiento similar. Es por esto que se decidió que para este sistema catalítico las condiciones idóneas son a 50°C, 10 bar de H₂ y 6 horas de reacción. En la tabla 4.6, se muestra un resumen de los resultados trabajando a 80°C, incluyendo el cálculo de TOF con la cantidad de átomos en superficie.

Tabla 4.6. Conversión y selectividad para los distintos sistemas catalíticos a 80°C.

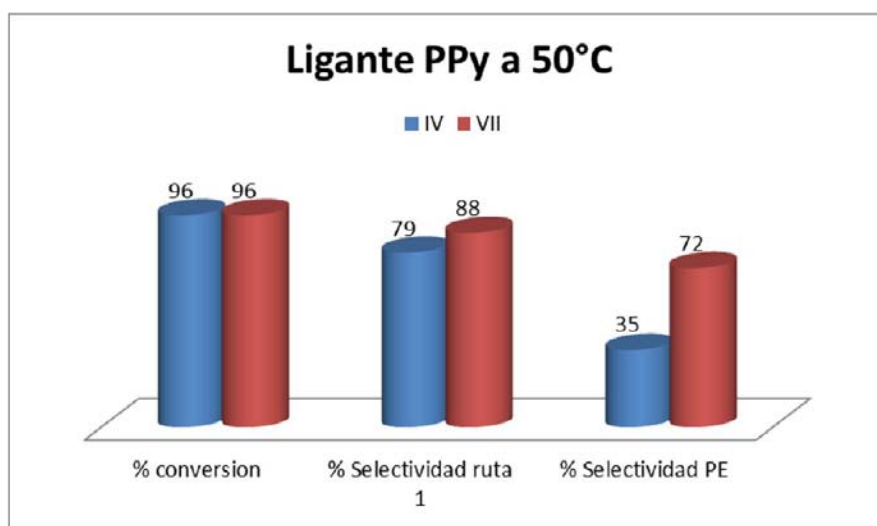
catalizador	% conversión	% selectividad ruta 1	% selectividad PE	TOF
I	58	97	92	207
IV	92	96	76	255
V	86	92	66	215
VI	<5	nd	nd	nd
VI ^a	58	99	97	145

Condiciones: 1 mmol de AF, 1 mL de LI, 1% de [Rh], 1h, 5 bar H₂. ^a10 bar H₂. Nd=no determinado.

Con estos resultados de TOF, podemos saber que el sistema catalítico más activo es el **IV**, ya que además de poseer las NPsRh con menor diámetro promedio, tienen un ligante que es lábil y que puede liberar posibles sitios catalíticos fácilmente.

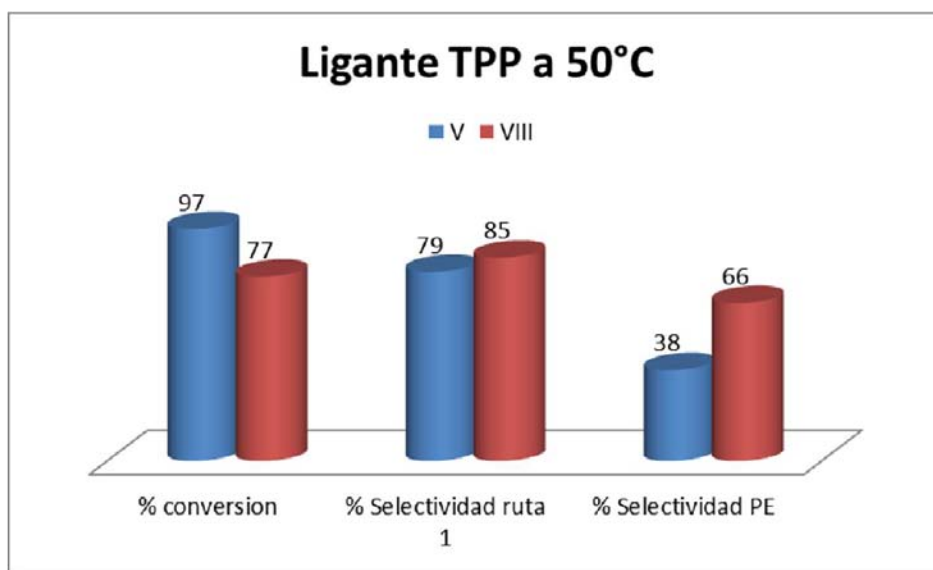
4.2.4 Efecto relación L-M

Como se mostró en el capítulo de antecedentes, el bloqueo de ciertos sitios activos en la superficie de las NPs a través del empleo de ligantes puede mejorar su selectividad como catalizadores. Con el fin de observar una posible mejora en la selectividad de los sistemas catalíticos, se evaluaron los sistemas catalíticos con 0.2 equivalentes de ligante. Se compararon los sistemas catalíticos con 0.1 y 0.2 equivalentes de PPy (**IV** y **VII**) en la gráfica 4.10 y TPP (**V** y **VIII**) en la gráfica 4.11, trabajando bajo las condiciones de 50°C, 5 bar H₂ y 6 horas. Estos fueron los resultados obtenidos:



Gráfica 4.10. Comparación de la reacción de hidrogenación entre los sistemas NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] (**IV**) y NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (**VII**) a 50°C, 5 bar de H₂ y 6h de reacción.

Con los sistemas con el ligante PPy, se mantiene la actividad del sistema en ambos casos con un porcentaje de conversión del 96%, sin embargo existe un cambio en la selectividad. Al duplicar la cantidad de ligante, la selectividad hacia la ruta 1 se ve favorecida llegando hasta el 88%, pero es en la selectividad hacia el PE donde existe un cambio drástico al obtenerse un 72%, en contraste a un 35% obtenido con 0.1PPy. La presencia de 0.2 equivalentes de PPy inhibe la hidrogenación del anillo aromático de los posibles sustratos sin afectar la actividad del sistema.



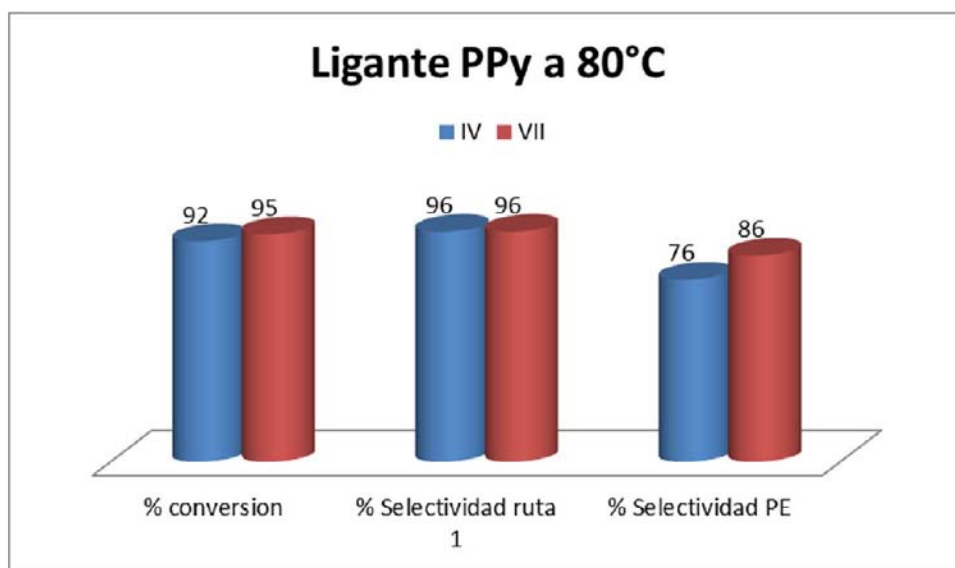
Gráfica 4.11. Comparación de la reacción de hidrogenación entre los sistemas NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄] (**3**) y NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF₄] (**6**) a 50°C, 5 bar de H₂ y 6h de reacción

Con los sistemas con TPP al duplicar la relación de ligante, hubo una disminución importante de la actividad al caer del 97% al 77% de conversión. En lo referente a la selectividad no hubo una mejora notable en las rutas al aumentar del 79% al 85%, pero en lo referente al PE se mejoró de un 38% a un 66%.

Tanto con PPy como con TPP observamos un cambio similar en la selectividad al aumentar relación respecto al metal a 0.2 equivalentes. Una posible explicación para esto es el diámetro promedio que presentan las NPsRh de ambos sistemas. Tanto con 0.1 equivalente como con 0.2 equivalentes presentan comportamientos catalíticos similares ya que poseen diámetros similares. Al duplicar la cantidad de ligante, aumentó el diámetro promedio de las NPsRh de 3.4 a 4.2 nm, viéndose reflejado en un mejor control de la

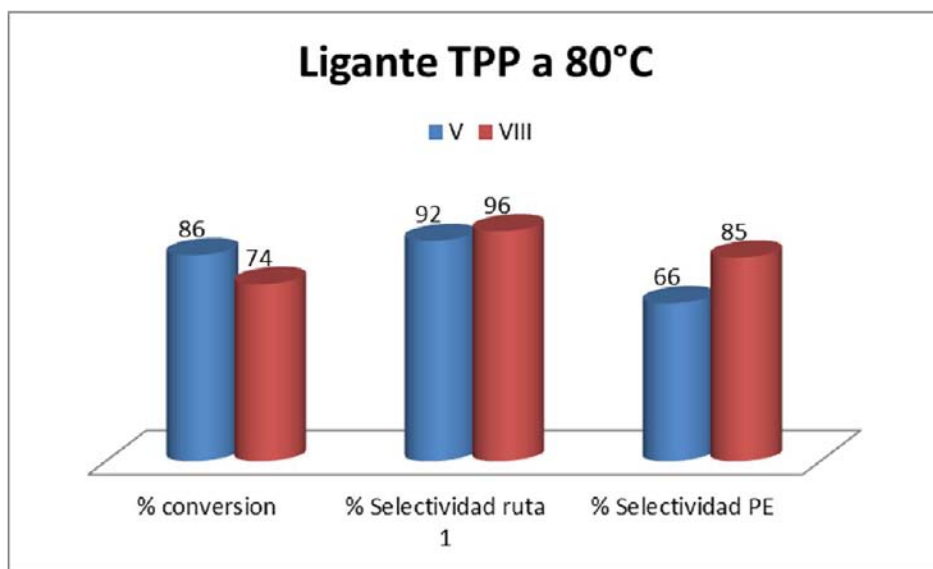
selectividad. Si observamos el sistema I, que es el que posee el mayor diámetro promedio de NPsRh con 5.2 nm, apreciamos que tiene una selectividad alta del 90% hacia la ruta 1 y 79% hacia el 1-feniletanol. Sin embargo, al tener un diámetro mayor a 5 nm, el porcentaje de átomos en superficie es tan solo del 27%, provocando que el sistema tenga poca actividad. Con NPsRh con 4.2 nm de diámetro, se tiene cerca del 34% de átomos en superficie y como consecuencia se logran sistemas con mejor actividad y un buen control de selectividad. Con el ligante PPy se tiene una mayor actividad posiblemente debido a que este es un ligante lábil, que se puede descoordinar para dar paso al sustrato, a diferencia de las fosfinas que no presentan labilidad.

Observando el incremento que existió en la selectividad al incrementar la relación de los ligantes PPy y TPP a 0.2 equivalentes respecto al metal y con el antecedente de que se puede incrementar la selectividad de los sistemas catalíticos con una conversión buena al aumentar la temperatura durante la primera hora de reacción, se decidió evaluar los sistemas NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (VII) y NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF₄] (VIII) a 80°C durante una hora de reacción, comparándolos con los sistemas con 0.1 equivalentes (IV y V).



Gráfica 4.12. Comparación de la reacción de hidrogenación entre los sistemas NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] (IV) y NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (VII) a 80°C, 5 bar de H₂ y 1h de reacción.

En la gráfica 4.12 podemos apreciar que NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (VII) se convierte en el mejor sistema a estas condiciones, ya que tiene una conversión superior al 95% con un TOF de 287 y una selectividad al PE del 86%. De nueva cuenta observamos que la presencia del ligante PPy controla el tamaño sin bloquear los posibles sitios de reacción.



Gráfica 4.13. Comparación de la reacción de hidrogenación entre los sistemas NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄] y NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF₄] a 80°C, 5 bar de H₂ y 1h de reacción.

En la gráfica 4.13, el incremento en la relación metal-ligante a 0.2 equivalentes también tiene un control importante en la selectividad, ya que aumenta el porcentaje a la ruta 1 al 96% y al PE al 85%, sin embargo, por el aumento del diámetro promedio de las NPsRh la conversión disminuye al 74%.

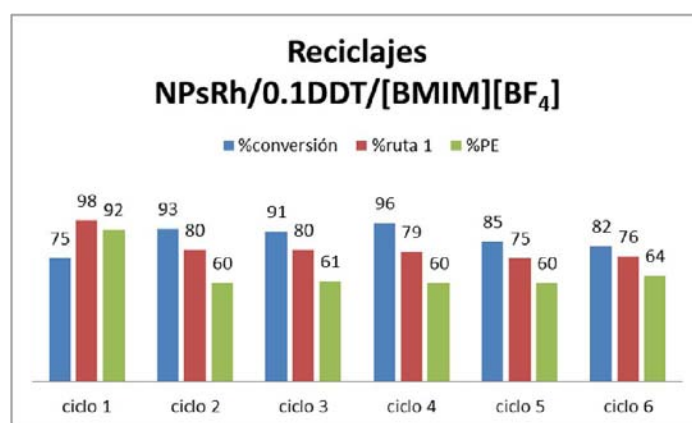
Al duplicar la relación de ligante en el sistema con el ligante DDT a 0.2 equivalentes, se inhibió la reacción de hidrogenación trabajando tanto a 50 como a 80°C. Al ser un ligante que interactúa fuertemente con el metal por el átomo de azufre y poseer cadenas hidrocarbonadas largas que causan impedimento estérico, al duplicar la relación se inhibe la reacción de hidrogenación (se obtuvo solamente un 9% de conversión después de 6 horas de reacción).

4.2.5 Estudio de reciclaje

Una vez obtenidos los resultados de los estudios de hidrogenación, se decidió realizar estudios de reciclaje con los sistemas catalíticos NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] (VI)

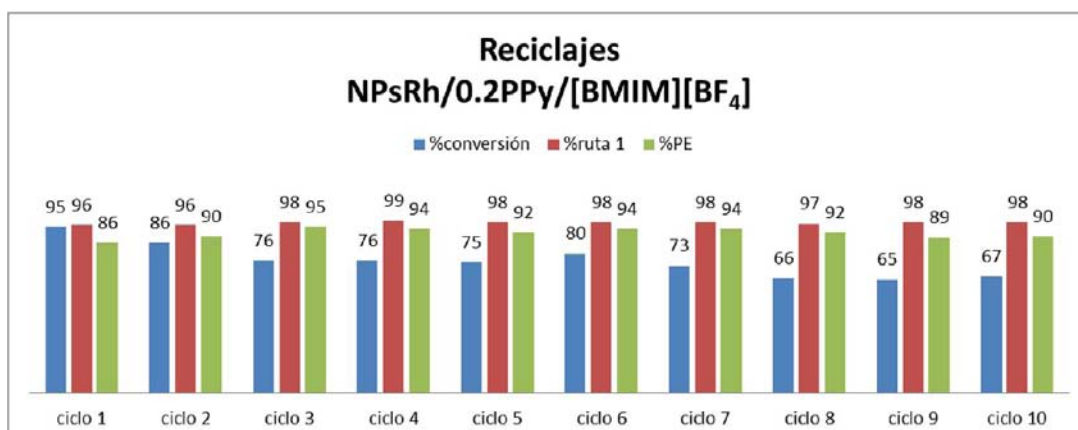
trabajando a 10 bar de H₂, 50°C y 6 horas de reacción, y NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (VII) trabajando a 5 bar de H₂, 80°C durante 1 hora. Se realizó la comparación de los estudios de reciclaje de estos sistemas con el sistema I (sin ligante).

Para el sistema NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] se decidió reciclar el sistema solamente seis veces. Este sistema presentó un cambio en la estructura del mismo a partir del primer ciclo, ya que en el segundo ciclo hubo un cambio drástico en la selectividad y actividad. Se observó una disminución en la selectividad y un aumento en la actividad, alcanzando alrededor del 90% de conversión en las seis horas (gráfica 4.14). A partir del segundo ciclo se conserva la selectividad.



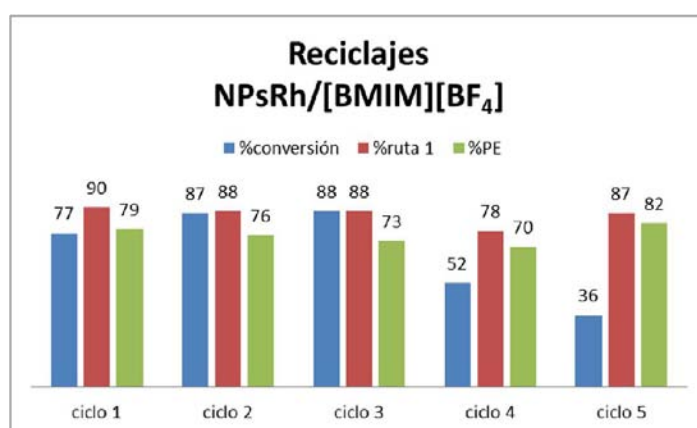
Gráfica 4.14. Estudios de reciclaje para el sistema NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] (VI) a 10 bar de H₂, 50°C y 6 horas.

El sistema NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (VII) se recicló hasta por diez ciclos. En el segundo ciclo hubo una disminución de la actividad debida a posible pérdida de metal durante la extracción, sin embargo, la selectividad hacia la ruta 1 se mantuvo por encima del 95% y la selectividad hacia el PE se mantuvo alrededor del 90%. En el tercer ciclo nuevamente hubo pérdida de actividad llegando al 76% de conversión con una ligera mejor en la actividad. Nuevamente en el ciclo 8 se registra una pérdida de actividad, manteniéndose la selectividad (gráfica 4.15). Es necesario realizar experimentos detallados en la fase extraída, ya que el cambio de actividad sin cambios significativos en la selectividad sugiere pérdida de metal en las extracciones. Análisis por ICP/masas nos podrían dar detalle si existe pérdida de metal.



Gráfica 4.15. Estudios de reciclaje para el sistema NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (VII) a 5 bar de H₂, 80°C durante 1 hora.

Para observar si estos ligantes tienen efecto estabilizante frente al reciclado de los sistemas, se realizó el estudio de reciclaje con el sistema sin ligante adicional (I), observando una drástica caída de actividad a partir del cuarto ciclo, pasando del 87% de conversión a solamente el 52% y en el ciclo posterior al 36% (gráfica 4.16). En el ciclo 5 se observa una disminución importante en la actividad y un aumento en la selectividad, lo que indicaría una posible aglomeración de las NPsRh. De nueva cuenta es necesario realizar más experimentos en este punto, ya que un análisis por TEM del sistema nanopartícula nos diría si aumento el diámetro promedio de las NPsRh. Esto significa que nuestros ligantes no solo modulan el tamaño y la selectividad de nuestras NPsRh, además proporcionan estabilidad a los sistemas permitiendo su reciclaje.



Gráfica 4.16. Estudios de reciclaje para el sistema NPsRh/[BMIM][BF₄] (I) a 5 bar de H₂, 50°C y 6 horas.

4.3 Análisis de resultados

En el sistema sin ligante (I), se establecieron como condiciones óptimas de reacción para obtener la máxima conversión y selectividad hacia el 1-feniletanol el trabajar a 5 bar de H₂ y 50°C. La disminución de presión tiene un efecto positivo en la selectividad de los sistemas, ya que una vez obtenido el 1-feniletanol, se evitan posteriores reacciones de hidrogenación del anillo aromático o la hidrogenólisis. En lo referente a la temperatura, esta tiene un efecto directo sobre las rutas de reacción por la que se llevará a cabo la reacción, ya sea la de hidrogenación del anillo para obtener el acetilciclohexano, o la de la hidrogenación de la cetona para obtener el 1-feniletanol. En todas las condiciones probadas, se encuentra que siempre se obtienen mayoritariamente los productos de la ruta 1 sobre el producto de la 2. Sin embargo observamos que la ruta 1 se ve favorecida sobre la 2 con el incremento de la temperatura de reacción, por lo que es posible modular la selectividad de los sistemas con la variación de presión y temperatura. Encontramos un efecto positivo, a diferencia de lo reportado por F. Jutz,⁵ donde reportan una disminución de la selectividad hacia el PE del 69.5 al 47.7% al aumentar la temperatura de 25 a 40°C trabajando con NPsRh en [BMIM][PF₆].

La adición de ligantes en una relación de 0.1 equivalentes respecto al metal, permitió obtener NPsRh con un diámetro menor y con mejor control en la dispersión. Al obtener NPsRh de menor tamaño, se tienen mayor cantidad de átomos en superficie y por lo tanto mayor cantidad de sitios de reacción. Esto lo vimos reflejado con los sistemas con los ligantes PPy y TPP (IV y V), que presentaron la actividad más alta por tener la mayor cantidad de átomos en superficie. Además, al presentar tamaños semejantes, tuvieron actividades y selectividades similares. El sistema con 0.1 equivalentes de DDT (VI), presenta una disminución de la actividad. Al tratarse de un ligante que interactúa fuertemente con el metal a través del átomo de azufre y tener una larga cadena hidrocarbonada, le proporciona un fuerte efecto estérico, ya que como lo reporta Altmann y Kunz,⁴ se pudo apreciar una disminución de actividad por el bloqueo de sitios activos. En contraste, hubo un aumento en la selectividad hacia el 1-feniletanol, ya que como reportan los mismos autores, para que se hidrogene el C=O se requiere que se coordine el sustrato solamente a un átomo de Rh por el oxígeno mientras que para que se hidrogene el anillo se requiere que este se coordine paralelo a una cara. El DDT disminuye la coordinación del anillo de manera plana a la superficie, lo que se refleja en el

⁵ F. Jutz, J.M. Andanson, A. Baiker, *Journal of Catalysis*, **2009**, 368, 356.

aumento de la selectividad hacia el 1-feniletanol. En la relación de 0.1 equivalentes, los ligantes PPy y TPP tienen solamente un control sobre el tamaño, en contraste, el ligante DDT le proporciona efecto estérico a las NPsRh que se refleja en la selectividad.

Al añadir los ligantes PPy y TPP en la relación de 0.2 equivalentes respecto al metal (**VII** y **VIII**), observamos un aumento del diámetro respecto a los que poseen 0.1 equivalentes. Como se observa en la tabla 4.7, con ambos ligantes tenemos un control de tamaño similar, lo que explicaría el comportamiento parecido en la selectividad de estos sistemas catalíticos. Si comparamos ahora con el sistema **I**, se puede correlacionar el tamaño promedio de las nanopartículas con la actividad y selectividad. A mayor tamaño, se tiene mayor selectividad y menor actividad. Sin embargo, la labilidad del ligante nitrogenado permite que no se vea afectada la actividad, solamente la selectividad por el cambio de tamaño.

Tabla 4.7. Correlación de diámetro promedio con actividad y selectividad

No.	Sistema	<i>D</i> (nm)	% átomos superficie	% conversión	% selectividad ruta 1	% selectividad PE
I	NPsRh/[BMIM][BF ₄]	5.23±0.76	27.82	58	97	92
IV	NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF ₄]	3.88±0.87	36.06	92	96	76
V	NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF ₄]	3.46±0.54	39.69	86	92	66
VII	NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF ₄]	4.24±0.60	33.43	95	96	86
VIII	NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF ₄]	4.20±0.59	33.70	74	96	85

Condiciones: 1 mmol de AF, 1 mL de LI, 1% de [Rh], 1h, 5 bar H₂.

Los dos mejores sistemas considerando la conversión y la selectividad, fueron el **VI** y el **VII**, como se muestra en la tabla 4.6. Si comparamos nuestros dos mejores sistemas contra lo reportado en la literatura, tenemos resultados excepcionales.

Tabla 4.6. Comparación de sistemas de hidrogenación de acetofenona

entrada	sistema catalítico	% mol metal (respecto al sustrato)	Temperatura (°C)	tiempo (horas)	Presión de H ₂ (bar)	% conversión	% Selectividad 1-feniletanol	Medio de reacción	referencia
1	NPsRh/0.2dppb	2	30	5	20	100	46	pentano	2
2	NPsRu/0.4TPP	2	30	2,5	20	100	53	THF	2
3	NPsRh	0.65	25	2	50	98	44	[BMIM][PF ₆]	5
4	NPsPd	1.2	25	3	50	95	94	[BMIM][PF ₆]	5
5	NPsRu/tppts	1	30	15	50	92	84	[BDMIM][BF ₄]	6
6	NPsPt/L-prolina	1	20	24	20	100	99	ciclohexano	7
7	NPsRh/0.5bipi	1	80	15	40	70	38	[BMIM][PF ₆]	8
8	Ni/SiO ₂	~5	100	2.5	10	100	85	ciclohexano	9
9	Co/SiO ₂	~5	100	3.5	10	100	40	ciclohexano	10
10	Cu/SiO ₂	~5	100	3.5	10	100	99	ciclohexano	10
11	Rh/Al ₂ O ₃	~5	25	2	10	100	80	agua	11
12	NPsRh/0.1DDT	1	50	6	10	75	92	[BMIM][BF ₄]	-
13	NPsRh/0.2PPy	1	80	1	5	95	86	[BMIM][BF ₄]	-

En las entradas 1-7 se mencionan sistemas nanoparticulados, mientras que en las 8-11 son sistemas soportados. Las entradas 12 y 13 se refieren a los mejores sistemas catalíticos de este trabajo. Para los reportes con sistemas nanoparticulados, la presión mínima de hidrógeno empleada es de 20 bar en las entradas 1 y 2, sin embargo son sistemas catalíticos con pobre selectividad. En la entrada 6, empleando NPsPt estabilizadas por L-prolina, se tiene una selectividad del 99% hacia el PE, sin embargo necesita de 20 bar de presión de hidrógeno y trabajar en medio orgánico. En las entradas 3-5 y 7 se trabaja en líquido iónico, pero es necesario el empleo de presiones de 40 y 50 bar, encontrando la máxima selectividad de 94% de PE en la entrada 4. Para los sistemas soportados 8-10 se emplean porcentajes de metal de alrededor del 5% y se trabaja en medio orgánico, lo que los convierte en procesos poco sustentables. Sin embargo es posible obtener con en la entrada 10 trabajando con Cu una selectividad máxima hacia PE. En la entrada 10 se trabaja en medio acuoso, sin embargo solo se logra un máximo de 80% de PE.

⁶ H. Jiang, X. Zheng, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 3728.

⁷ I. Schrader, J. Warneke, J. Backenköhler, S. Kunz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 905.

⁸ A. Denicourt-Nowicki, B. Léger, A. Rocoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 13510.

⁹ N. M. Bertero, A. F. Trasarti, C. R. Apesteguía, A. J. Marchi, *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 394, 228.

¹⁰ A. F. Trasarti, N. M. Bertero, C. R. Apesteguía, A. J. Marchi, *Applied Catalysis A: General*, **2014**, 475, 282.

¹¹ H. Yoshida, Y. Onodera, S. Fujita, H. Kawamori, M. Arai, *Green Chem.*, **2015**, 17, 1877.

Es por esto que si consideramos la carga de metal, las suaves condiciones y el tiempo de reacción, así como la selectividad, tenemos que el sistema catalítico reportado en este trabajo en la entrada 13 es el mejor para realizar la hidrogenación de acetofenona selectivamente.

En lo referente al reciclaje del sistema, pudimos reciclar hasta por 10 ciclos en el caso de **VII**, sin embargo hubo cambios en la actividad. Comparado con los sistemas de F. Jutz que usan CO₂ supercrítico para extraer,⁵ nuestro método puede conducir a pérdidas de catalizador durante la extracción.

Como vemos, los sistemas sintetizados en este trabajo presentan gran actividad y la capacidad de modular su selectividad vía ligante estabilizado empleado o modificando sus condiciones de reacción.

Capítulo 5

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, podemos concluir lo siguiente:

- La síntesis de NPsRh en líquido iónico se puede llevar a cabo empleando la estrategia de descomposición de precursores organometálicos. El LI por si solo brinda estabilización, pero en combinación con los ligantes PPy, TPP y DDT es posible controlar el diámetro promedio de las nanopartículas.
- El tipo de líquido iónico empleado para formar los sistemas catalíticos influye en la selectividad y actividad de los sistemas en la reacción de hidrogenación de acetofenona, siendo el [BMIM][BF₄] el que presentó mejor desempeño.
- La selectividad de los sistemas se puede modular variando las condiciones de presión y temperatura. Presiones altas de hidrógeno conducen a la obtención de los productos de hidrogenación del PE, por lo que es necesario trabajar a presiones bajas (5 y 10 bar) para obtener selectivamente el mismo. La temperatura tiene un efecto positivo en la selectividad de la ruta de reacción, ya que el incremento de la misma conduce a un aumento en la selectividad de la ruta 1. Trabajando a 80°C y 5 bar de presión de H₂ con el sistema 4, se obtuvo hasta el 99% de selectividad hacia la ruta 1 y 97% de selectividad hacia el PE en una hora de reacción.
- El empleo de ligantes permite modular la selectividad de los sistemas catalíticos. Con 0.1 equivalentes de PPy y TPP, se obtuvieron los sistemas catalíticos con el menor diámetro promedio de nanopartículas, por lo que al tener mayor cantidad de átomos en superficie presentaron más actividad. El ligante DDT tiene principalmente efecto estérico, ya que al poseer largas cadenas hidrocarbonadas no permite que se acerque el anillo aromático de manera paralela a la superficie, inhibiendo la hidrogenación del mismo. Con 0.2 equivalentes aumenta diámetro promedio de las nanopartículas de los sistemas con PPy y TPP. Menor porcentaje de átomos en superficie de las NPsRh conduce a la disminución de actividad de los sistemas y se refleja en un aumento en la selectividad. Por lo que se puede decir que a mayor tamaño, menor actividad y mayor selectividad. PPy no presenta disminución en la actividad debido a que es un ligante lábil. DDT no presentó actividad trabajando a nuestras condiciones de reacción establecidas.

- Se sintetizaron sistemas selectivos que además se pueden reciclar. El sistema NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] se pudo reciclar hasta por diez ciclos sin cambios en la selectividad, sin embargo existe una pérdida de actividad en los ciclos 3 y 7 ocasionada por la manipulación. NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] presentó cambios de actividad y selectividad después del primer ciclo, por lo que el sistema se modifica después del primer ciclo. El empleo de ligantes permite obtener sistemas más robustos que permiten el reciclaje, ya que sin ligante adicional solo se pudo reciclar 5 veces con considerables pérdidas de actividad en cada ciclo.

Este trabajo tiene como perspectivas

- Realizar caracterizaciones superficiales de las NPsRh mediante XPS, a fin de saber que especies se encuentran presentes y son responsables de la alta actividad catalítica.
- Optimizar estudios de reciclaje, caracterizando el sistema catalítico en cada ciclo, a fin de explicar cambios en actividad y selectividad. Además se debe mejorar el método de extracción que minimice los errores de la manipulación.
- Emplear distintos sustratos arilcetonas modificando los sustituyentes que tenga el anillo aromático a fin de evaluar la eficiencia de nuestros sistemas.
- Establecer las condiciones con los mejores sistemas para llevar a cabo la reacción de carbonilación del 1-feniletanol, a fin de obtener el ácido arilpropiónico.
- Realizar la reacción secuencial tándem hidrogenación/carbonilación de arilcetonas, para obtener AINES en un proceso con menor generación de residuos.

Capítulo 6

Desarrollo experimental

A continuación se describen detalladamente los métodos experimentales empleados para la síntesis de nanopartículas de rodio en líquidos iónicos, así como los procedimientos realizados para evaluar estos sistemas como catalizadores de la reacción de hidrogenación de arilcetonas.

Para la síntesis de los compuestos $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]$,¹ 4-metilacetofenona,² así como para los líquidos iónicos $[\text{PMPy}][\text{NTf}_2]$ y $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$,³ se siguieron los procedimientos previamente reportados en la literatura. Los disolventes orgánicos (grado R.A.) se secaron previo a su uso mediante un sistema de purificación por columna SPBT-1 marca LC Technology Solutions Inc. En el caso de la síntesis de $\text{NPsRh/xDDT}/[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, los disolventes secos fueron además degasados. Los reactivos 1-dodecanotiol (DDT) (98%), 4-(3-fenilpropil)piridina (PPy) (97%), trifenilfosfina (TPP) (99%), acetofenona (99%), 4-(trifluorometil)acetofenona (98%), 3-(trifluorometil)acetofenona y el líquido iónico $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ grado BASF (98%), así como los disolventes empleados se adquirieron comercialmente. Los líquidos iónicos se secaron a vacío (0.05 mmHg) a 60°C por 18 horas previo a su uso. El hidrógeno empleado en las reacciones de hidrogenación catalítica es grado cromatográfico con pureza del 99.998%.

La conversión y selectividad de las reacciones de hidrogenación catalítica, se determinaron empleando un cromatógrafo de gases Varian 3800 acoplado a un detector FID, con una columna capilar DB-Wax (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm). En la tabla 1 se muestran los tiempos de retención de los productos y el programa empleado:

Tabla 1. Tiempos de retención de los productos de la reacción de hidrogenación de acetofenona.

Producto	Tiempo de retención (min)
Etilbenceno	2.02
Acetilciclohexano	3.13
Ciclohexiletanol	4.35
Acetofenona	6.48
1-feniletanol	9.09

Programa: 125°C (7'), 30°C/min hasta 150°C, 150°C (7')

¹ R. Uson, L. A. Oro, J. A. Cabeza, *Inorg. Synth.*, **1985**, 23,126.

² J. West, S. Stafford, M. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7816.

³ C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 243.

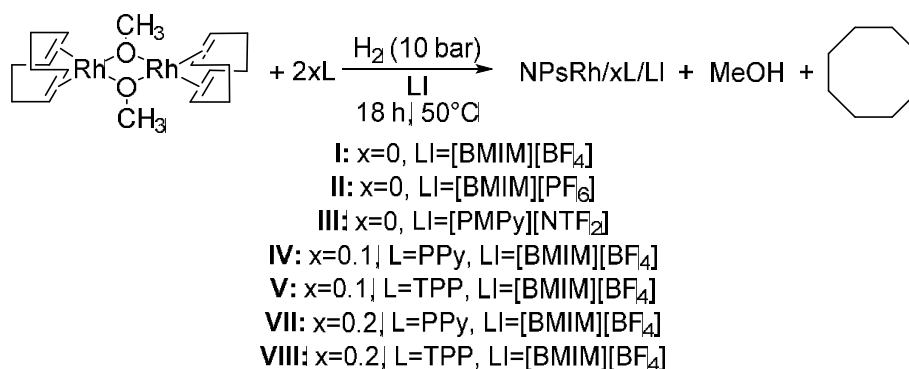
Tanto el programa como su optimización y calibración se llevó a cabo en el grupo Catol, laboratorio 217 del Posgrado B de la facultad de Química de la UNAM.

Las micrográficas de las NPsRh se obtuvieron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. Se empleó un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca JEOL modelo JEM-2010, con una resolución punto a punto de 0.14 a 0.23 nm, con un cañon termoiónico de LaB₆. El tratamiento de las micrográficas se realizó con el software Gatan Digital Micrograph. La obtención de diámetro promedio se realizó con el software Digimizer 4.3.5, contando al menos 400 partículas.

Las reacciones de síntesis de NPsRh e hidrogenación catalítica se realizaron en un sistema de multirreactores de acero inoxidable marca Parr modelo 5000, equipados con vasos de vidrio de 45 mL acoplados a una estación de trabajo de suministro de gases que permite trabajar desde 1 a 100 bar de presión. La síntesis de las NPsRh/xDDT/THF se realizó en un reactor de vidrio Fisher-Porter que permite trabajar con presiones de hasta 5 bar.

6.1. Procedimientos experimentales

6.1.1. Síntesis de NPsRh/xL/LI. I-V, VII, VIII.



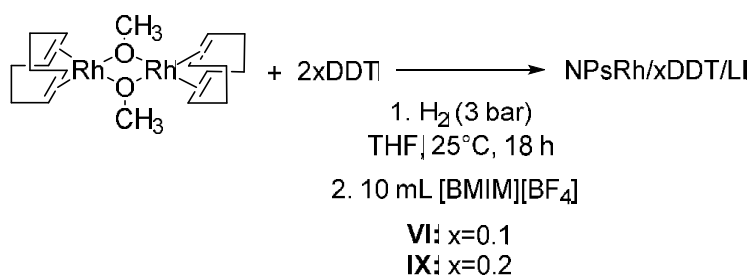
Esquema 6.1. Síntesis de NPsRh en LI

Se coloca en un reactor 24.2 mg (0.05 mmol) del precursor [Rh(μ-OMe)(COD)]₂, 10 mL de LI y la cantidad deseada de estabilizante: **(I,II,III)** sin estabilizante; **(IV)** 2 μL (0.01 mmol) de PPy; **(V)** 2.65 mg (0.01 mmol) de PPh₃; **(VII)** 4 μL (0.02 mmol de PPy); **(VIII)** 5.3 mg (0.02 mmol) de PPh₃. El reactor se presuriza con H₂ a 10 bar y se mantiene bajo agitación

constante de 200 rpm a 50°C durante 24 horas. Concluido este tiempo se despresuriza y se deja enfriar a temperatura ambiente. Los subproductos orgánicos se eliminan evaporando a presión reducida (0.05 mmHg) y seca a esta presión durante 8 horas. Se obtiene una suspensión de color negro que se transvasa a un vial de vidrio para su almacenaje.

6.1.2. Síntesis de NPsRh/xDDT/[BMIM][BF₄]. **VI,IX.**

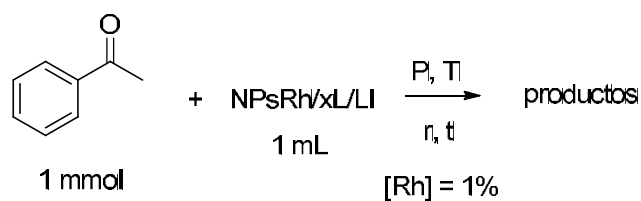
Para La obtención de estos sistemas inicialmente se realizó el procedimiento anterior empleando las siguientes cantidades: 24.2 mg (0.05 mmol) del precursor [Rh(μ-OMe)(COD)]₂, 10 mL de [BMIM][BF₄] y 2.5 μL (0.01 mmol) para (**VI**) o 5 μL (0.02 mmol) para (**IX**). Sin embargo, mediante esta síntesis se obtuvieron nanopartículas inactivas en catálisis por lo que se procedió a modificar el procedimiento, como se describe a continuación.



Esquema 6.2. Síntesis de NPsRh/xDDT/LI

Este procedimiento se realiza empleando técnicas Schlenck bajo atmósfera inerte. En un reactor de vidrio Fischer-Porter se colocan 24.2 mg (0.05 mmol) del precursor [Rh(μ-OMe)(COD)]₂, la cantidad requerida del ligante DDT: 2.5 μL (0.01 mmol) para (**VI**) y 5 μL (0.02 mmol) para (**IX**); y se añaden 25 mL de THF anhidro y degasado. Se presuriza con H₂ a 3 bar y se mantiene en agitación durante 18 horas a 25°C. La disolución cambia de color amarillo a color negro. Concluido el tiempo de reacción se despresuriza el reactor y se transfiere la suspensión a un matraz Schlenck que contiene 10 mL de [BMIM][BF₄]. Se evapora el disolvente THF a presión reducida (0.05 mmHg) manteniendo una agitación constante. Para eliminar todos los componentes orgánicos el sistema se deja secando a a presión reducida (0.05 mmHg) por 8 horas. Se obtiene una suspensión de color negro que se transvasa a un vial para su almacenaje.

6.1.3. Evaluación en hidrogenación catalítica de acetofenona



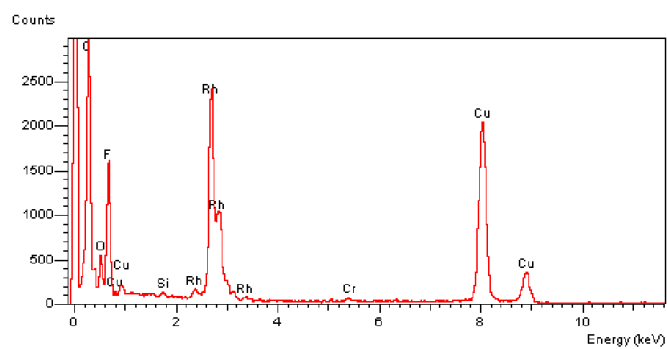
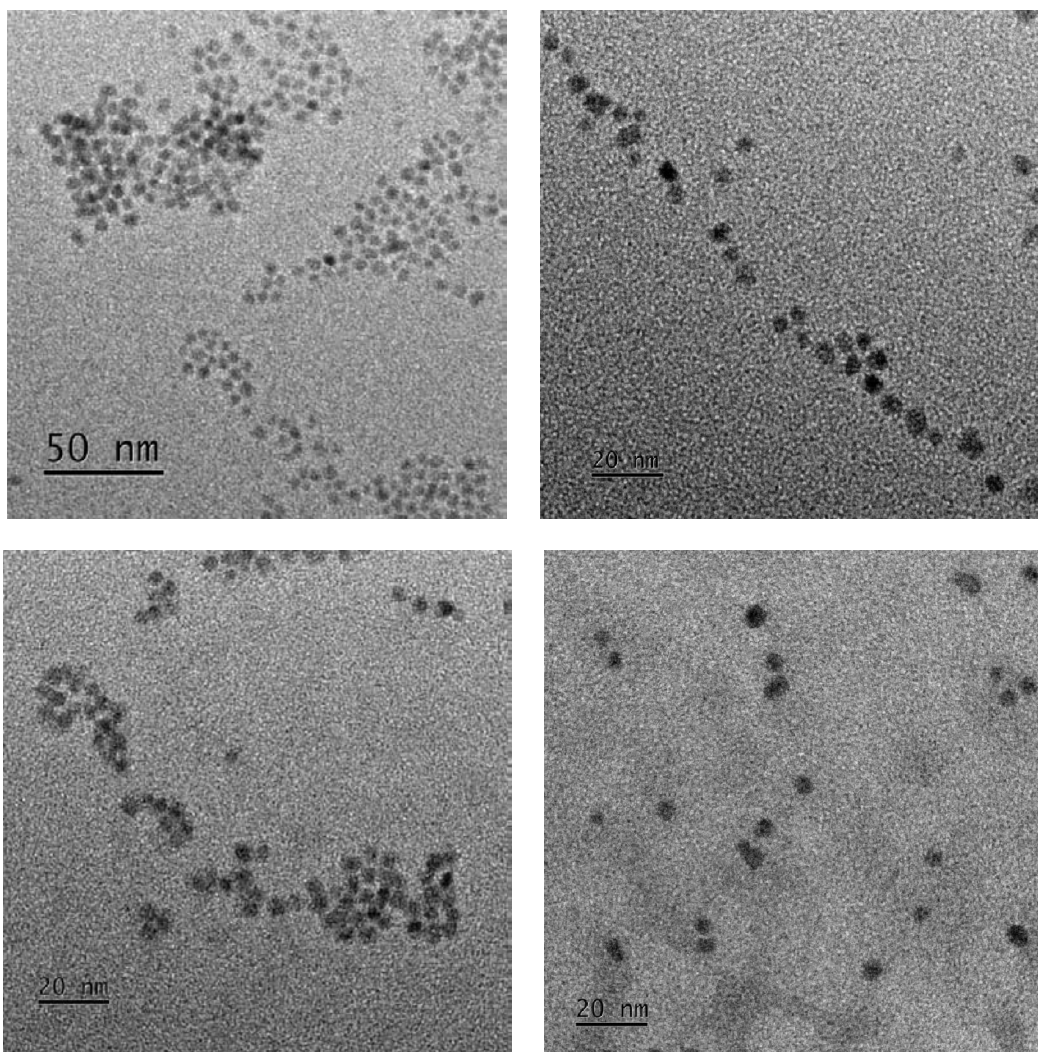
Esquema 6.3. Hidrogenación catalítica de arilcetonas

En un reactor se adicionan 1 mL de NPsRh/xL/LI (0.01 mmol de Rh, sistemas I-IX) y 118 μ L de acetofenona (1 mmol) (relación [sustrato]/[Rh] = 100). Se cierra el sistema y se calienta a la temperatura deseada (25°C, 50°C o 80°C) con agitación constante de 200 rpm. Se presuriza con H₂ (5, 10, 30 o 50 bar) y se deja reaccionar durante el tiempo deseado. Concluido el tiempo de reacción se despresuriza y se deja enfriar el reactor hasta temperatura ambiente. Los productos de la reacción se extraen de la fase del LI con Et₂O (4 x 2 mL) y se filtran sobre celita. La extracción de Et₂O es analizada por cromatografía de gases para determinar la conversión y selectividad del sistema. Para estudios de reciclaje se seca bajo vacío el sistema durante 4 horas antes de ser reutilizado.

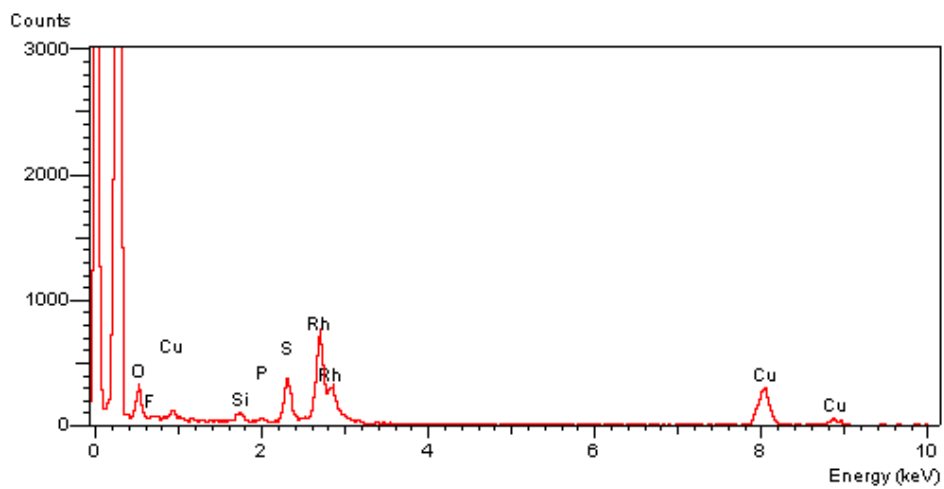
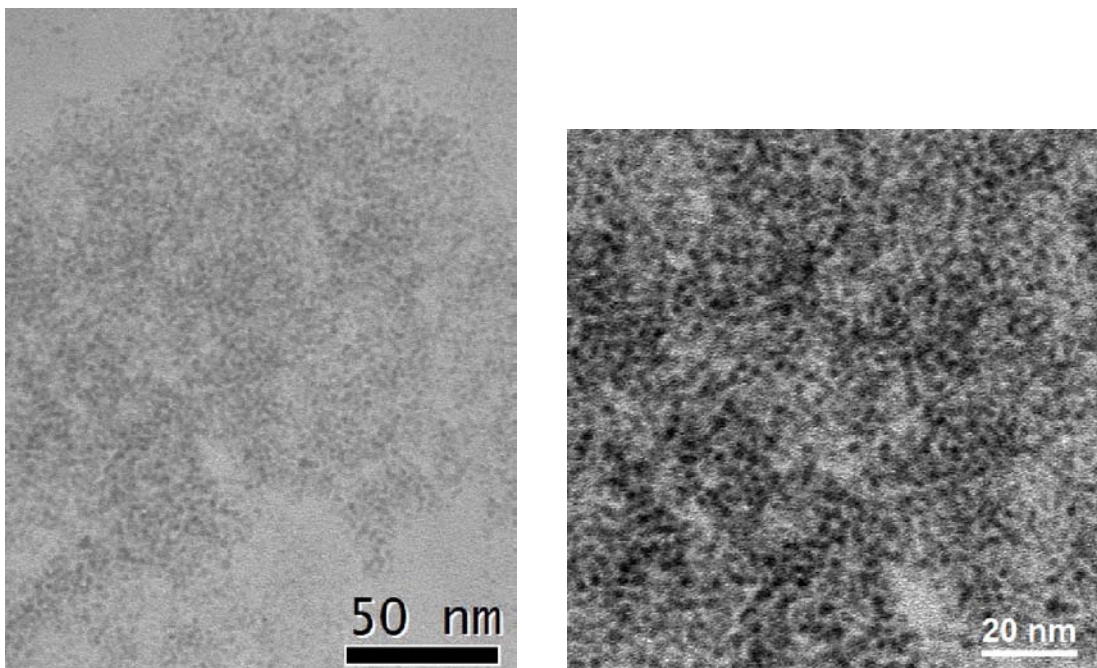
Anexo Experimental

a. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/[BMIM][BF ₄] (I).....	69
b. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/[BMIM][PF ₆] (II).....	70
c. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF ₄] (IV).....	71
d. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF ₄] (V).....	72
e. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF ₄] (VI).....	73
f. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF ₄] (VII).....	74
g. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF ₄] (VIII).....	75
h. Método de obtención de átomos superficiales para NPsRh (números mágicos superficiales).....	76

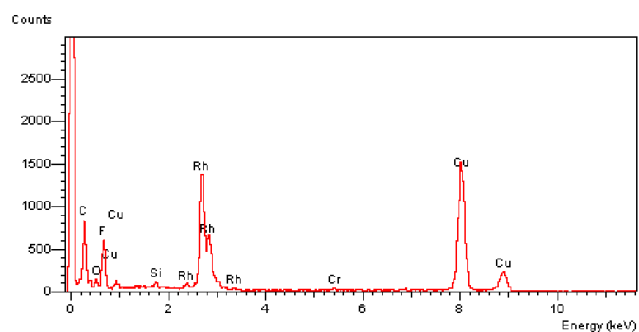
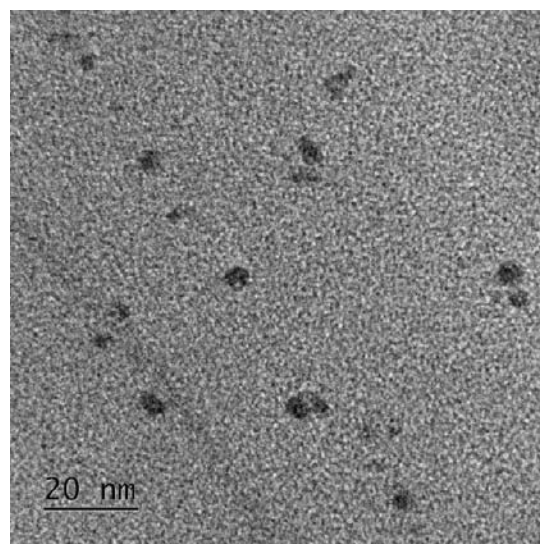
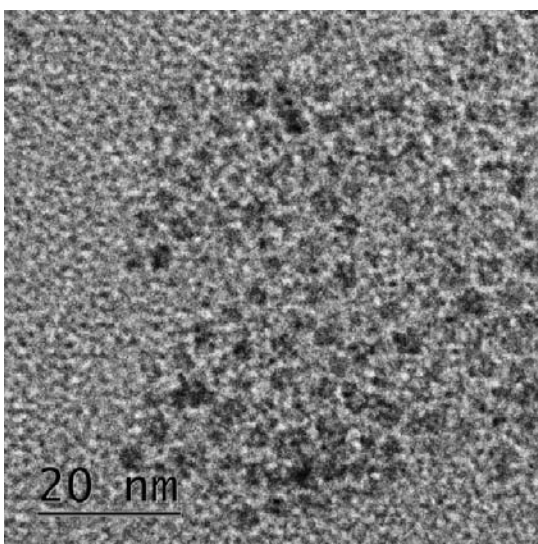
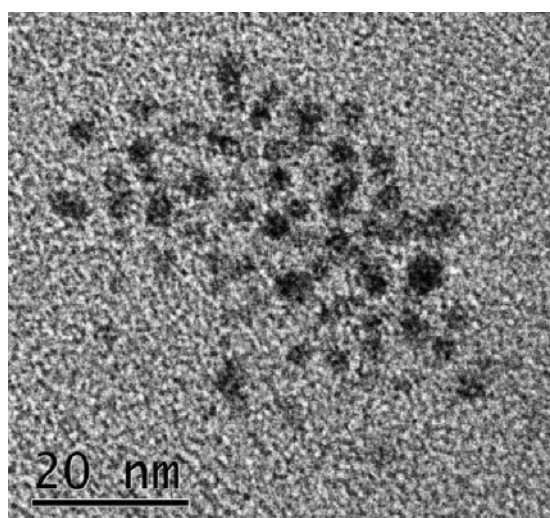
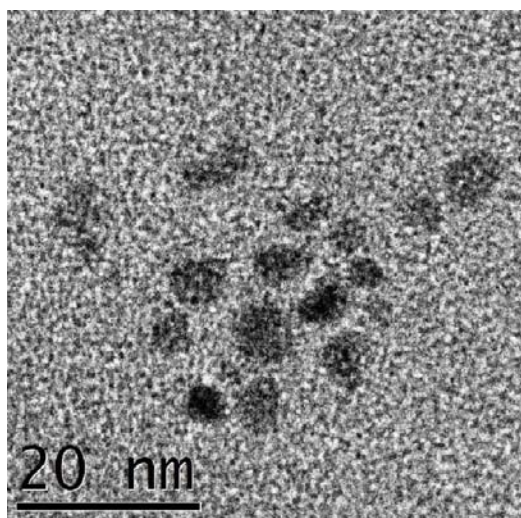
a. Micrografías TEM y EDX NPsRh/[BMIM][BF₄] (I)



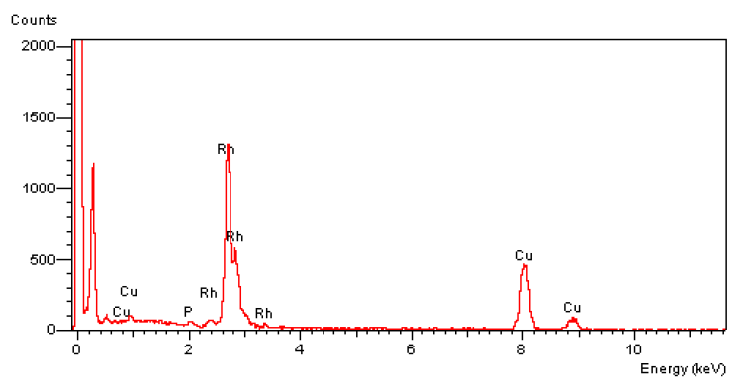
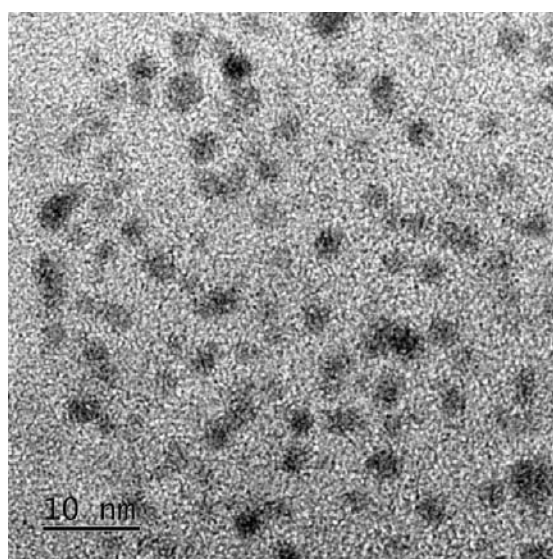
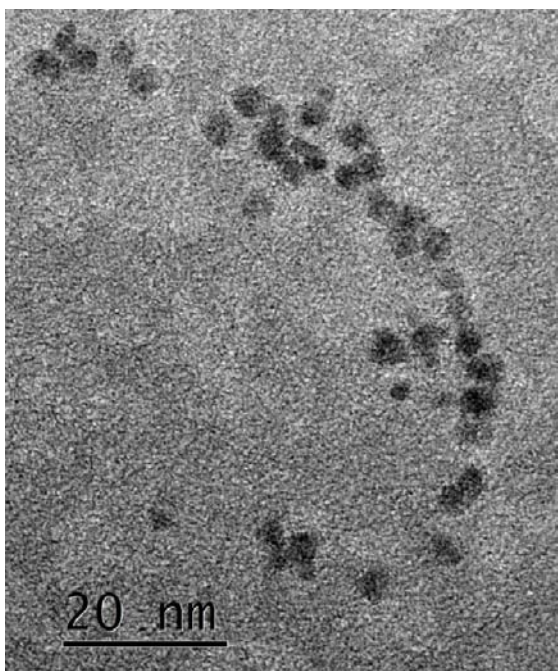
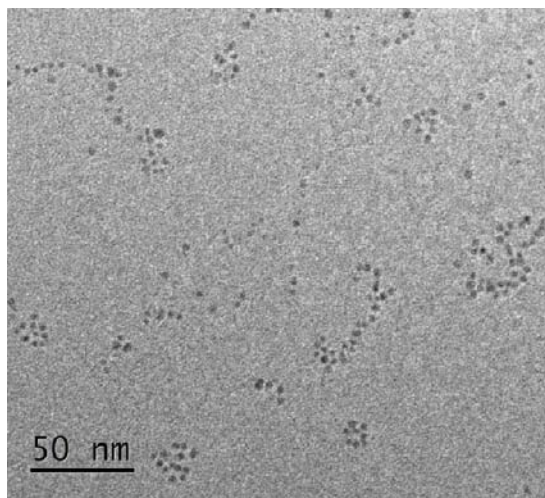
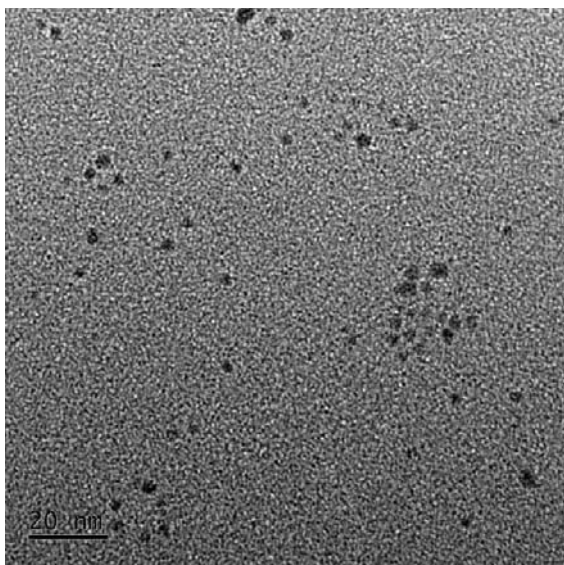
b. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/[BMIM][PF₆] (II)



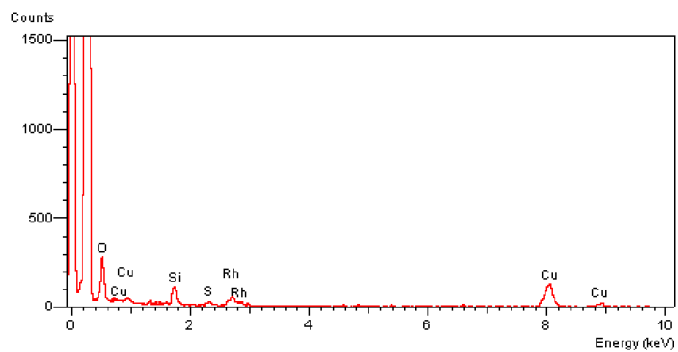
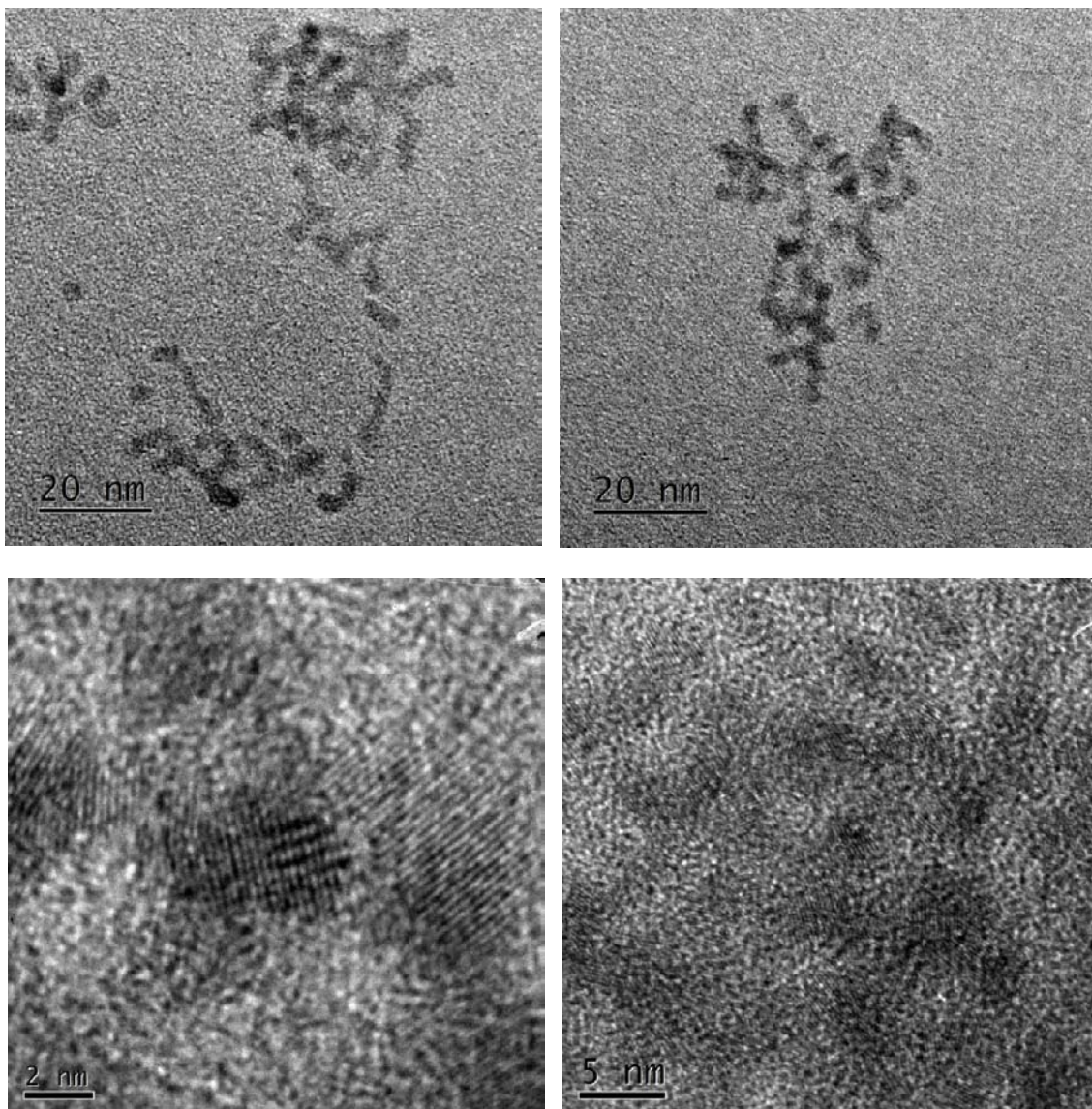
c. Micrografías TEM y EDX NPsRh/0.1PPy/[BMIM][BF₄] (IV)



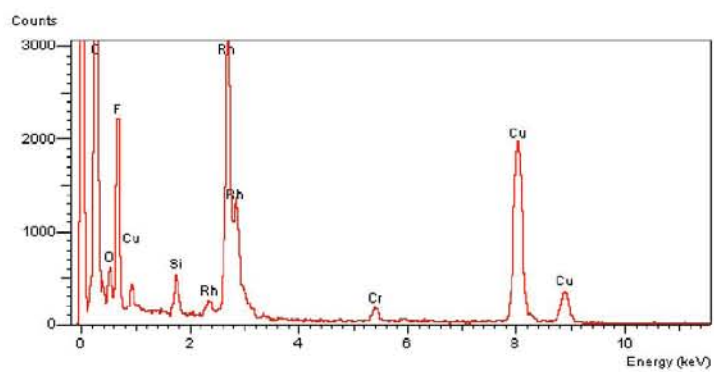
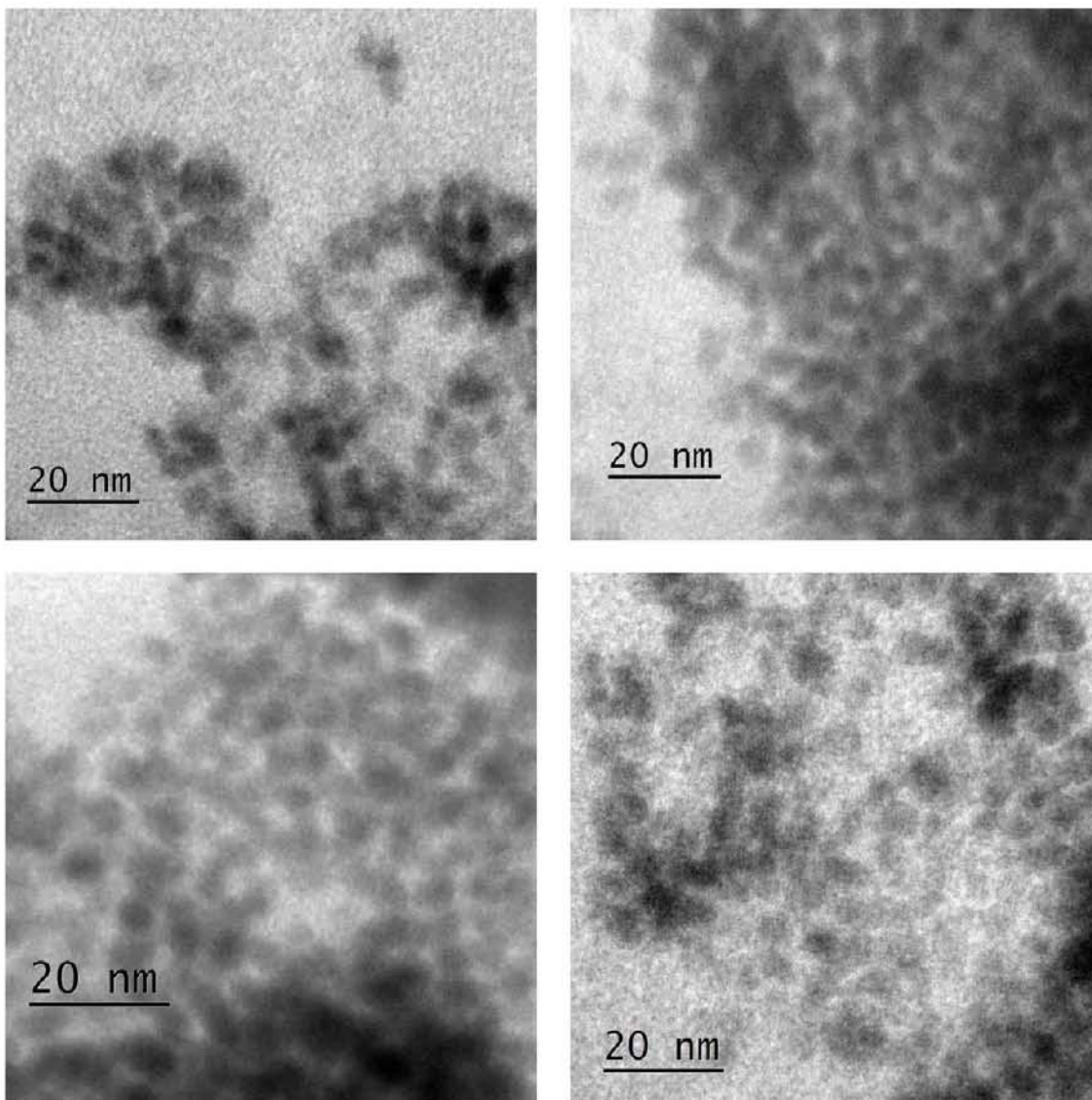
d. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema
NPsRh/0.1TPP/[BMIM][BF₄] (V)



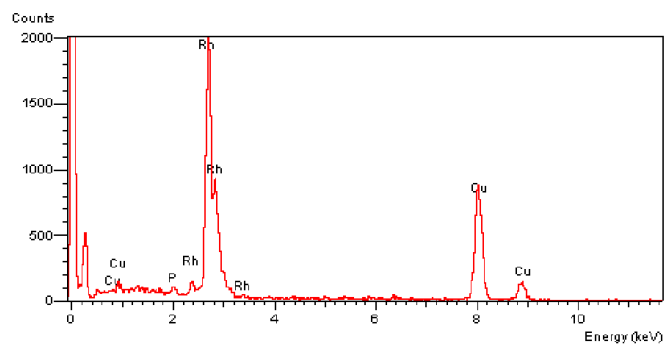
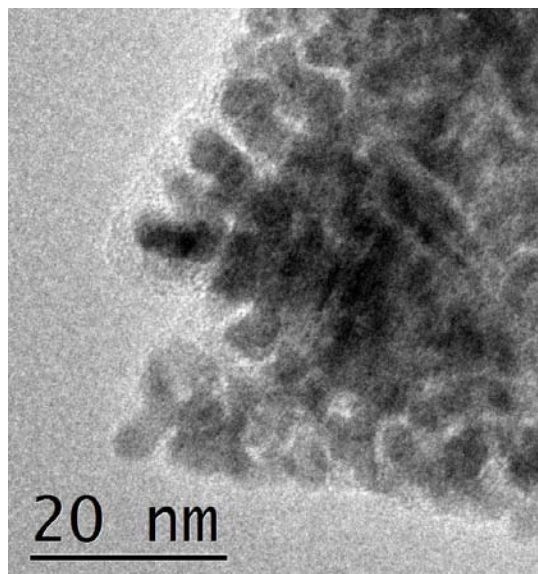
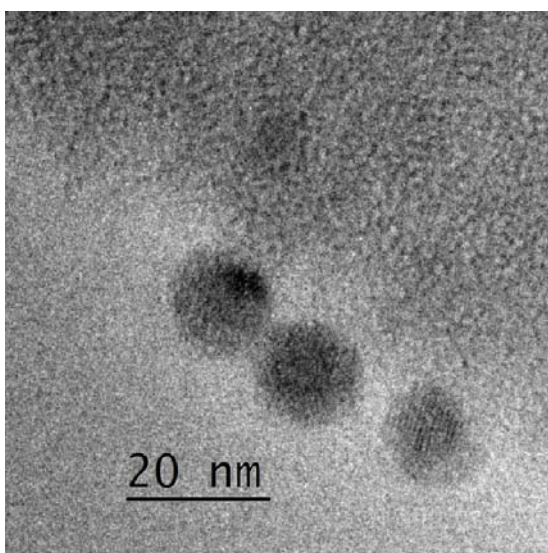
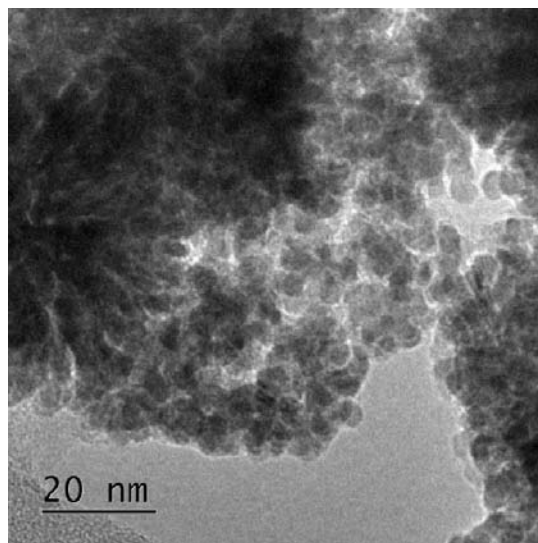
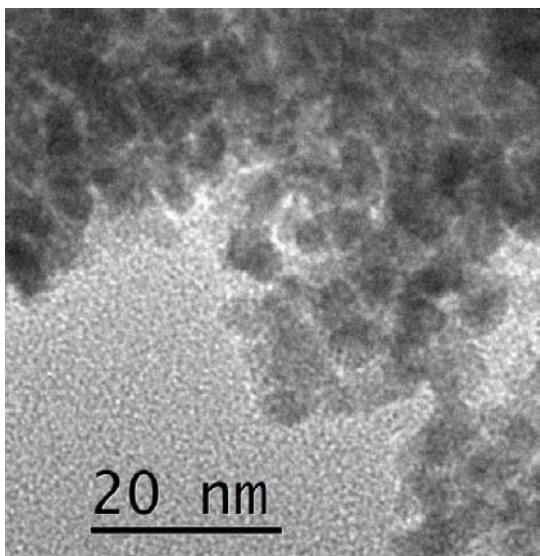
e. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema
NPsRh/0.1DDT/[BMIM][BF₄] (VI)



f. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema NPsRh/0.2PPy/[BMIM][BF₄] (VII)



**g. Micrografías TEM, EDX y distribución de diámetros de sistema
NPsRh/0.2TPP/[BMIM][BF₄] (VIII)**



h. Método de obtención de átomos superficiales para NPsRh (números mágicos)

El rodio en forma cristalina presenta un empaquetamiento del tipo cúbico centrado en las caras (FCC). Un átomo tiene doce vecinos; en la siguiente figura a.1 se muestra los doce átomos que rodean a un átomo (círculo negro) ubicado en el centro de la celda FCC. Este tipo de estructura es llamada cubooctaedro.

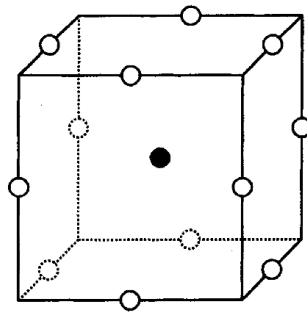


Figura a.1. Celda unitaria cubica centrada en las caras FCC mostrando los 12 átomos rodeando al átomo en el centro (círculo negro). Tomado de referencia [2].

Si colocamos otra capa de 42 átomos alrededor de estos 13 átomos, obtendríamos una nanopartícula de 55 átomos estando ahora en color negro los 13 átomos iniciales. Nanopartículas más grandes se pueden obtener agregando más capas, y la secuencia de números resultantes en las siguientes nanopartículas sería $N=1,13,55,147,309,561,\dots$, éstos son los llamados números mágicos. Para n capas, el número de átomos N en este tipo de empaquetamiento FCC, es dado por la siguiente fórmula:

$$i. \quad N = \frac{1}{3} [10n^3 - 15n^2 + 11n - 3]$$

El número de átomos en la superficie N_{sup} es:

$$N_{sup} = 10n^2 - 20n + 12$$

Y el diámetro (D) para cada nanopartícula está dado por la siguiente expresión:

$$D = (2n - 1)d$$

Donde d corresponde a 2 veces el radio metálico reportado para átomo.¹ Considerando éstos datos, se determinó la cantidad de átomos totales, de átomos en superficie y el porcentaje de átomos en superficie para sistemas con Rh (tabla a.1).

¹ C. P. Poole, F. J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, Ed John Wiley & Sons, New Jersey, 2003, pp 14.

Tabla a.1. Número de átomos para NPsRh. (números mágicos estructurales)

número de capas (n)	expresión diámetro	átomos totales	átomos en superficie	% en superficie	Diámetro para Rh (nm)
1	1d	1	1	100	0.27
2	3d	13	12	92.3	0.81
3	5d	55	42	76.4	1.35
4	7d	147	92	62.6	1.89
5	9d	309	162	52.4	2.43
6	11d	561	252	44.9	2.97
7	13d	923	362	39.2	3.51
8	15d	1415	492	34.8	4.05
9	17d	2057	642	31.2	4.59
10	19d	2869	812	28.3	5.13
11	21d	3871	1002	25.9	5.67
12	23d	5083	1212	23.8	6.21

Radió metálico para Rh=0.135nm