

# Síntesis, caracterización e hidroformilación catalítica de 1-hexeno con nuevos sistemas híbridos: $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ y $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$ sobre $\text{SiO}_2$ funcionalizada

## Synthesis, characterization and 1-hexene catalytic hydroformylation with new hybrid systems: $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ and $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$ on functionalized $\text{SiO}_2$

Araque, César Augusto\*; Fontal, Bernardo; Contreras, Ricardo Rafael; Bellandi, Fernando; Parra, María Fernanda; Vielma, Joel; Cardozo, Eduardo José  
Laboratorio de Organometálicos. Departamento de Química.  
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.  
Mérida 5101, Venezuela  
cesararaque@ula.ve\*

### Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de los nuevos sistemas híbridos  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  y  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$  soportados sobre  $\text{SiO}_2$  funcionalizado con [3-2(aminoetilamino)] trimetoxisilano y pasivado con trietoximetilsilano, utilizando el método de post-síntesis. Los sólidos se caracterizaron mediante IR-FT, EDX-MEB, adsorción de  $\text{N}_2$ , ICP-AES, EM y TGA. Se probó su actividad catalítica en la hidroformilación de 1-hexeno.

**Palabras clave:** Cobalto, sistemas híbridos, soporte, funcionalización, hidroformilación

### Abstract

In this paper we present the synthesis of new hybrid systems  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  and  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$  supported on  $\text{SiO}_2$ , functionalized with 3-2(aminoethylamino)trimethoxysilane and passivated with triethoxymethylsilane, using the post-synthesis method. The solids were characterized using FT-IR, EDX-SEM,  $\text{N}_2$  adsorption, ICP-AES, MS and TGA. 1-hexene catalytic hydroformylation with the new hybrid systems was tried.

**Key words:** Cobalt, hybrid systems, support, functionalization, hydroformylation.

### 1 Introducción

Tradicionalmente, los procesos heterogéneos dominan ampliamente el campo de la catálisis a nivel industrial, por ejemplo: el craqueo catalítico, la reformación, la hidrogenación, la hidrodesulfuración o la deshidrogenación, todos ellos procesos estratégicos de la industria petrolera, están basados en el uso de catalizadores heterogéneos (Moya, 1999). Por esta razón se están haciendo esfuerzos por estudiar procesos de la catálisis heterogénea a los cuales se puedan incorporar aspectos que mejoren sus propiedades catalíticas. Históricamente, los catalizadores heterogéneos que hacen uso de metales de transición sobre soportes inorgánicos se reportaron con níquel y paladio usando como soporte sulfato de bario (Hagen, 1999); también se sintetizaron complejos de platino inmovilizados en poliestireno

(Hatley et al., 1977) y, finalmente, se han reportado compuestos de coordinación soportados en zeolitas en medio acuoso (Takahashi et al., 1975). El complejo  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  fue soportado sobre  $\text{SiO}_2$ , con el cual se llevó a cabo la reacción de hidroformilación de 1-hexeno (Farrel et al., 1979). La introducción de alcoxisilanos en el soporte fue reportada mediante una reacción de condensación (proceso de sol-gel) (Panster et al., 1986).

Una propuesta para mejorar la catálisis heterogénea se basa en el uso de catalizadores híbridos. En estos catalizadores el soporte es modificado para que pueda reaccionar con un compuesto de coordinación, de manera que tenemos las propiedades del soporte inorgánico que se suman a las propiedades del compuesto de coordinación (el metal de transición y los ligandos), con un efecto sinérgico que favo-

rece el efecto catalítico. Inicialmente, los catalizadores híbridos más conocidos son los de rodio y rutenio, sin embargo, la fácil preparación de complejos de cobalto, el bajo costo y la facilidad con la cual se puede modificar la esfera de coordinación del cobalto, lo hacen un excelente candidato de estudio. La oxidación de alcanos y sustratos alquil-aromáticos con catalizadores híbridos de cobalto ha sido reportada con una dependencia del solvente, pH y lixiviación del centro metálico (Arends et al., 2001). Como una primera aproximación al estudio de estos sistemas híbridos de cobalto podemos utilizar como modelo la reacción de carbonilación, pues ha sido ampliamente reportada para síntesis de aldehídos insaturados y cetonas, mediante el empleo de catalizadores heterogenizados de cobalto (Mäki-Arvela et al., 2005). El catalizador de cobalto soportado en MCM-41 fue preparado por métodos térmicos y fue caracterizado por DRX, isothermas de adsorción/desorción  $N_2$ , IR, SEM, RD-UV/Vis y XPS. Los catalizadores fueron probados en oxidación de etilbenceno hacia benzaldehído, acetofenona y ácido benzoico (Bhoware et al., 2007). Complejos plano cuadrados de manganeso(II), cobre(II), níquel(II) y cobalto(II) usando el ligando bis(2-mercaptoanil)bencilo fueron soportados en alúmina y caracterizados por análisis elemental, IR, UV/Vis, medidas conductimétricas y magnéticas. Los complejos soportados fueron probados en la oxidación catalítica de ciclohexeno mediante el uso del peróxido terbutílico y el peróxido de hidrógeno (Salavati-Niasari et al., 2007). La oxidación de *Hantzsch* 1,4-dihidropiridinas con oxígeno molecular se realizó, usando gel de sílice funcionalizada con 3-aminopropil(trimetoxi) silano y el anclaje de acetato de cobalto y cloruro de cobalto (Shamin et al., 2009). En este artículo se utilizará como soporte el  $SiO_2$  que será modificado con complejos de carbonilos de cobalto ( $[Co_2CO_8]$  y  $[Co_2(CO)_6(PPh_3)_2]$ ), los cuales ya han sido previamente reportado como activos en hidroformilación de olefinas en medio homogéneo (Gutiérrez et al., 2012).

## 2 . Materiales y Métodos

### Reactivos

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de Aldrich, Merck, Riedel de Haën y usados directamente.

### Equipos

Los espectros de infrarrojo (IR-FT) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Perkin Elmer modelo 1725, en pastillas de KBr en la región de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de masas en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas HP modelo 5988A, con ionización por impacto electrónico. El análisis por espectrometría de emisión atómica usando fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) fue llevado a cabo en un equipo *Varian Liberty AX* (Laboratorio Regional de Servicios Analíticos LaRSA ULA). El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TA Instru-

ments modelo SDT Q600, con una rampa de  $20\text{ °C/min}$ , hasta los  $1000\text{ °C}$ , con un flujo de  $N_2$  de  $100\text{ mL/min}$ . Los estudios por energía dispersiva de rayos-x y por microscopía electrónica de barrido analítica (EDX/MEB) se realizaron en un equipo marca FEI modelo Quanta 200 (Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas). Las áreas superficiales se obtuvieron utilizando un sortómetro marca *Quantachrome*, modelo *Quantasorb Jr. QSJR-2*, provisto de un mezclador de gases con controladores y medidores de flujos máscicos modelo LMFC-7 (Lab. Cinética y Catálisis ULA), con muestras previamente tratadas por 3 h a  $80\text{ °C}$  y flujo de  $N_2$  de  $80\text{ mL/min}$ . Los productos de las pruebas catalíticas fueron analizados por cromatografía de gases utilizando un equipo Perkin Elmer *Autosystem 900*, utilizando una columna capilar *Quadrex* serie 007 de 50 m de longitud y  $0,25\text{ mm}$  de diámetro interno, con una fase estacionaria de metilsilicona de  $0,25\text{ }\mu\text{m}$  de espesor.

### Funcionalización del Soporte

Se usó gel de sílice 200, ( $200\text{ g/m}^2$ ), la cual fue sometida a un proceso de secado a  $100\text{ °C}$  por 4 h y se funcionalizó por el método de post-síntesis.

*Anclaje del ligando [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano y pasivación con trietoximetilsilano de la superficie de  $SiO_2$*

A una mezcla de 5 g de gel de sílice 200 y 50 mL de THF se añadió gota a gota 1,0 mL (3,3 mmol) del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano. Se agitó durante 24 h a temperatura de reflujo bajo atmósfera inerte de argón. Luego se agregó gota a gota 1,0 mL (4,2 mmol) trietoximetilsilano disuelto en THF, reflujo con agitación constante por 24 h en atmósfera inerte de argón.

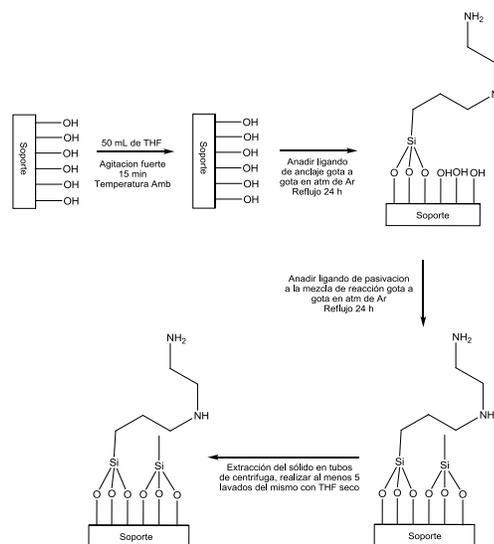


Fig. 1. Esquema de funcionalización del gel de sílice 200: ligando de anclaje, [3-2(aminoetilamino)]trimetoxisilano y ligando de pasivación, trietoximetilsilano.

El sólido obtenido de color amarillo pálido fue centrifugado y lavado cinco veces con THF, secado al vacío y etiquetado como *NH2-SiO2-P*. (Fig. 1)

### Anclaje de compuestos de coordinación

Los complejos carbonilos metálicos  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ , fueron sintetizados por métodos descritos en la literatura (Gutiérrez et al, 2012) y fueron anclados en la superficie del soporte *NH2-SiO2-P* utilizando el siguiente procedimiento: a una mezcla de 0,15 g del complejo apropiado disuelto en THF (15% del complejo con respecto a la cantidad en masa de soporte) se añadieron 1,0 g del *NH2-SiO2-P* disuelto en 50 mL de THF. La mezcla fue reflujiada en atmósfera inerte de argón por 24 h. El sólido obtenido de color marrón claro fue centrifugado y lavado cinco veces con THF, secado al vacío (Fig. 2).

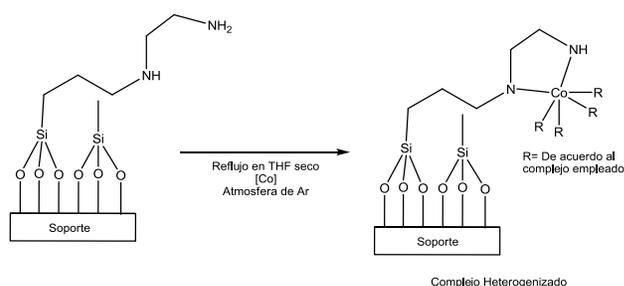


Fig. 2. Esquema de funcionalización del soporte  $\text{SiO}_2$ : Anclaje del compuesto de coordinación.

### Pruebas catalíticas

En las reacciones catalíticas exploratorias se utilizó un reactor Parr de 10 mL. Se agregaron 5 mg del catalizador híbrido, en una relación sustrato:catalizador (en base al contenido de metal según ICP-AES) de 400:1; se presurizó el reactor con 1200 psi de  $\text{CO}/\text{H}_2$  (relación 1:1) y se mantuvo con agitación vigorosa por 24 horas a una temperatura de 150 °C (Gutiérrez et al, 2012).

## 3 Análisis de Resultados

### 3.1 Caracterización

#### Espectroscopía Infrarroja

Se hizo el seguimiento de la funcionalización del soporte, observando la aparición y/o desaparición de bandas. En el espectro del gel de sílice 200, se observaron tres bandas características las cuales corresponde a los modos vibracionales de los grupos silanos:  $3452\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{Si-OH}$ ),  $478\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{Si-OH}$ ) y una banda intensa que corresponde al estiramiento  $\nu(\text{O-Si-O})$  ubicada en  $1104\text{ cm}^{-1}$ . En la tabla 1 y en la tabla 2 se presentan las asignaciones respectivas del

espectro del ligando de anclaje y del ligando de pasivación (Silverstein, 1993).

Tabla 1. Señales observadas en el espectro infrarrojo del ligando de anclaje [3-2(aminoetilamino)]trimetoxisilano).

Banda observada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda reportada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3330	3500-3200	$\nu(\text{NH}_2)$
2940	3000-2700	$\nu(\text{CH})$
1590	1500-1400	$\delta(\text{NH})$
1468	1600-1200	$\delta(\text{C-H})$
1194	1200-1400	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{Si-CH}_2\text{-R})$
1066	1080	$\nu(\text{SiO})$
820	800-700	$\delta(\text{CH}_2)$

Tabla 2. Señales observadas en el espectro infrarrojo del ligando de pasivación trietoximetilsilano.

Banda observada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda tabulada ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
2976-2886	2990-2850	$\nu(\text{CH})$
266	1200-1300	$\nu(\text{SiC})$
1444	1400-1600	$\delta(\text{CH}_2)$
1108	1080	$\nu(\text{SiO})$

En el sólido funcionalizado (Figura 3, espectros 1 y 2) se observó la aparición de nuevas bandas correspondientes a la amina del ligando de anclaje, y a la cadena alquílica de los ligandos de anclaje y de pasivación.

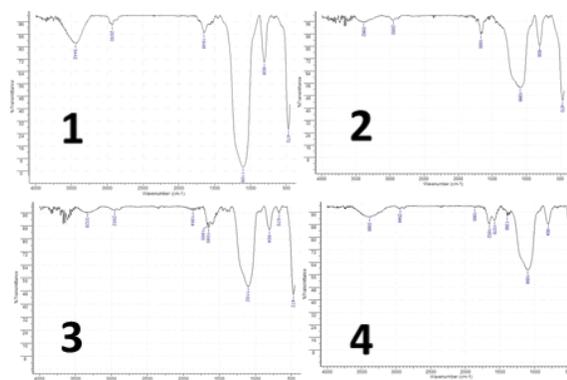


Figura 3. Espectros infrarrojos en pastillas de KBr: 1) Soporte más el ligando de anclaje [3-2(aminoetilamino)]trimetoxisilano) funcionalizado; 2) Ligando de anclaje más el ligando de pasivación trietoximetilsilano; 3)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  soportado; 4)  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  soportado.

En el caso de los complejos soportados (Fig. 3, espectros 3 y 4) se observaron nuevas bandas correspondientes a los grupos trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ). También se observó un desplazamiento de la banda correspondiente a las deformaciones simétricas de los grupos N-H presentes en el soporte funcionalizado (ligando de anclaje más ligando de pasivación) la cual se encuentra en  $1666\text{ cm}^{-1}$ , mientras que para el caso de los complejos soportados estas se encuentran en

1646  $\text{cm}^{-1}$  para el caso del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y 1652  $\text{cm}^{-1}$  para el  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ , lo cual es un indicio de la presencia del carbonilo metálico en la superficie del soporte.

#### Análisis por energía dispersiva de rayos-x (EDX)

Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 3, donde se observan los valores para cada uno de los elementos químicos esperados. Adicionalmente, se pudo apreciar la presencia de cobalto en las muestras de cada uno de los complejos soportados.

Tabla 3. Resultados del análisis químico elemental EDX para los catalizadores sintetizados.

Soportes y Catalizadores	% Experimental				
	C	N	O	Si	Co
ligando de anclaje	19,74	14,15	56,73	9,38	–
ligando de anclaje más ligando de pasivación	18,45	14,86	51,04	15,65	–
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ soportado	19,02	15,23	53,76	11,75	0,24
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ soportado	15,68	15,09	51,00	18,05	0,18

Tabla 4. Relación N/Co para los catalizadores sintetizados

	Nominal	Experimental
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ soportado	2,00	63,45
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ Soportado	3,64	83,83

#### Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de MEB a 2000x de magnificación de los diferentes sistemas se muestran en las Fig. 4 a la Fig. 7. En todas las micrografías se observó la presencia de aglomerados de partículas sin una morfología definida con apariencia esponjosa e irregular. La formación de estos aglomerados es común en sólidos que están constituidos por partículas muy pequeñas del orden de los nanómetros y donde se observa una fuerte atracción entre las interpartícula debido a las fuerzas electrostáticas que existen entre ellas.

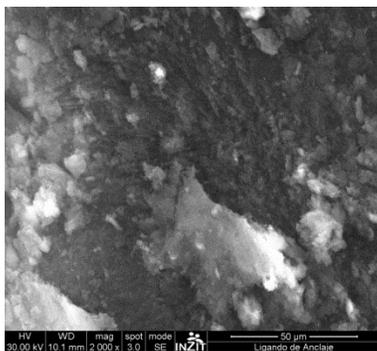


Fig. 4. Micrografía MEB del soporte más el ligando de anclaje

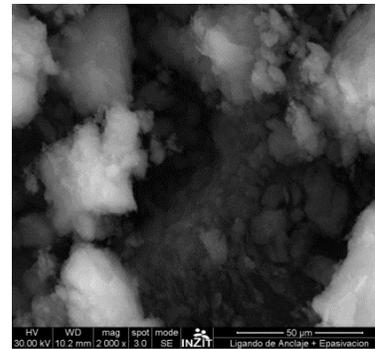


Fig. 5. Micrografía MEB del soporte más el ligando de anclaje y más el ligando de pasivación.

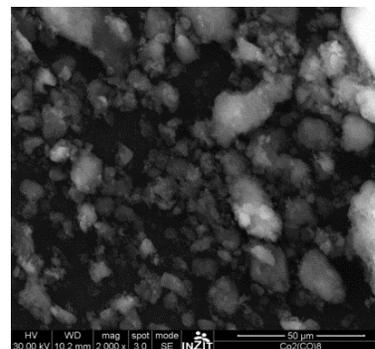


Fig. 6. Micrografía MEB del complejo  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  soportado

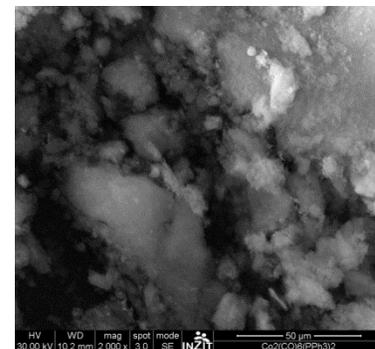


Fig. 7. Micrografía MEB del complejo  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  soportado

Una aplicación alternativa es combinar la imagen de electrones secundarios con las de EDX. Este estudio se realizó para conocer la distribución superficial de cada uno de los elementos presentes en los catalizadores, mediante el empleo de ‘mapeos’, utilizando la misma área de análisis que se empleó para los análisis de EDX, con una magnificación de 2000x para cada muestra. En cada uno de los casos se puede observar la presencia de los elementos que constituyen la muestra, destacando para el caso del cobalto la existencia de una distribución no uniforme en la superficie del soporte.

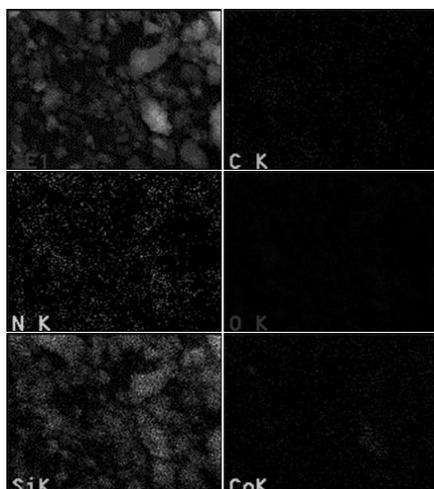


Fig. 8. Distribución de los elementos químicos presentes en el complejo  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  soportado

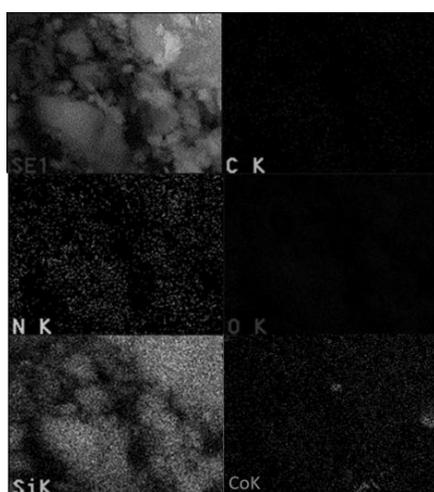


Fig. 9. Distribución de los elementos químicos presentes en el complejo  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  soportado

#### Fisorción de nitrógeno (área superficial por punto único)

Las medidas de área superficial específica se muestran en la tabla 5. Comparado con el área del gel de sílice 200, se observa una disminución del área total a medida que se agregó el ligando de anclaje y el ligando de pasivación. Así mismo, se observó una disminución similar cuando se agregaron los complejos carbonilos de cobalto, indicando una reducción del área expuesta en los catalizadores híbridos preparados mediante esta ruta de síntesis. La significativa disminución del área superficial observada se puede atribuir a la presencia de aglomerados de partículas, tal y como se puede observar en las micrografías (Fig. 6 y Fig. 7) que muestran partículas más grandes especialmente para el caso

del  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  soportado.

Tabla 5. Medidas de área superficial específica por punto único

Soportes y Catalizadores	Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
gel de sílice 200	$167 \pm 9$
Gel de sílice más el ligando de anclaje	$105 \pm 11$
Gel de sílice más el ligando de anclaje más el ligando de pasivación	$119 \pm 10$
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ soportado	$103 \pm 8$
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ soportado	$65 \pm 7$

#### Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

Mediante esta técnica se determinó la concentración del cobalto que se encuentra en el catalizador híbrido sintetizado, mediante la preparación de una muestra digerida en ácido nítrico concentrado. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6. Según estos resultados la concentración del cobalto en los sólidos es baja con respecto al 15 % añadido inicialmente, con lo que se corrobora lo obtenido en el análisis químico elemental obtenido por EDX, especialmente en lo que se refiere a las relaciones N/Co. Debido a este resultado es posible determinar una relación sustrato/catalizador para el estudio catalítico, que nos permita conocer la eficiencia de cada uno de los catalizadores analizados.

Tabla 6. Resultados obtenidos mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

Catalizador	Concentración (ppm)	% de Co en la muestra
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ soportado	27,75	2,67
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ soportado	12,85	1,25

#### Análisis termogravimétrico (TGA)

Según los resultados arrojados por las técnicas espectroscópicas, se observó la presencia de grupos funcionales esperados luego del proceso de funcionalización; en consecuencia, debería ser posible correlacionar estos datos con los obtenidos en un análisis termogravimétrico. A medida que se avanzó en la funcionalización del soporte, se comenzó a observar cambios en la estabilidad térmica del mismo, que se asocian al nuevo compuesto orgánico presente (ligando de anclaje y ligando de pasivación). En todos los casos se observaron pérdidas de masas en un rango comprendido entre  $30 - 160^\circ\text{C}$ , las cuales son asignadas como  $\text{H}_2\text{O}$  presente en el material de partida. En el rango de  $160$  y  $1000^\circ\text{C}$  se pudieron observar pérdidas correspondientes a un 20% de la masa inicial, las cuales son asignadas como

material orgánico (cadenas alquílicas del ligando de anclaje y pasivación) que se descompone a medida que aumenta la temperatura, lo que indica que sobre el soporte hay una nueva especie, dándole distintas propiedades al material de partida.

### Espectrometría de Masas

#### Espectro de masas de los catalizadores híbridos

En todos los casos se utilizó como técnica de ionización el impacto electrónico y una temperatura de la punta del inyector de 300 °C. En los espectros obtenidos se pudo apreciar un ‘ion padre’ que corresponde al ligando de anclaje, el de pasivación y el complejo carbonilo de cobalto (Fig. 10 y 11). A partir de este ion se pudo elaborar un patrón de fragmentación con iones cuya relación masa/carga se correspondió con los picos observados (Contreras, 2000). Tanto para el catalizador híbrido a base de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , como para el sintetizado con  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ , se observaron las pérdidas consecutivas de 28 m/z, que corresponde a los carbonilos. Este comportamiento es consistente con el comportamiento en espectrometría de masas de los carbonilos metálicos. Adicionalmente se aprecian picos que corresponden a las rupturas del enlace carbono-silicio ó carbono-nitrógeno de la cadena alquílica perteneciente al ligando de anclaje, los cuales tienen valor de 385 m/z para el caso del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  soportado y 811 m/z para el caso del  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  soportado, dando un indicio del tipo de complejo anclado a la superficie.

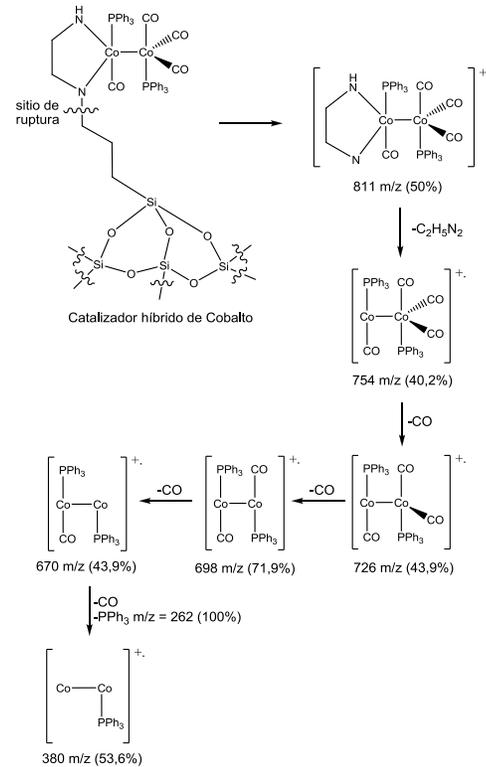


Fig. 11. Patrón de fragmentación propuesto para el catalizador híbrido de  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  soportado. Se observan el ion con su relación m/z y la intensidad relativa.

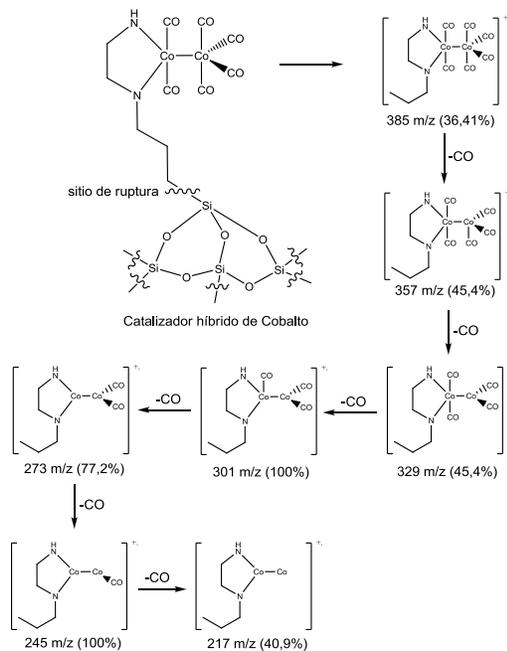


Fig. 10. Patrón de fragmentación propuesto para el catalizador híbrido de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  soportado. Se observan el ion con su relación m/z y la intensidad relativa

## 4 Pruebas catalíticas

Los nuevos sistemas híbridos de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y el  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  fueron utilizados como precursores catalíticos en pruebas de hidroformilación de 1-hexeno en las condiciones de reacción indicadas en la Sección Experimental. Los resultados de las pruebas catalíticas con los distintos catalizadores híbridos de cobalto se presentan en las Tablas 7 y 8. Estos resultados confirman la actividad catalítica de los catalizadores híbridos, mostrando buenos porcentajes de rendimiento y selectividad hacia el aldehído lineal. De manera preliminar, al comparar estos resultados con los complejos carbonilos de cobalto usados en sistemas de catálisis homogénea se aprecia que los valores de TOF (para estos es de 130,5 para el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y de 131,6 para el  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  (Gutiérrez et al, 2012), mientras que para los catalizadores híbridos sintetizados luego de la optimización de parámetros de reacción se alcanzan valores de TOF (del inglés *turn over frequency*) de 49,7 para el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  soportado y de 158,3 para el  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  (soportado), además de mantener su actividad catalítica durante tres reusos (Araque, 2013).

Tabla 7. Productos de hidroformilación del 1-hexeno, usando como catalizador el híbrido de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (soportado).

Producto	% Obtenido
1-hexeno	2,48
<i>cis</i> -hexeno	–
<i>trans</i> -hexeno	–
hexano	6,93
2-etilpentanal	7,98
2-metilhexanal	23,36
heptanal	59,24

Tabla 8. Productos de hidroformilación del 1-hexeno, usando como catalizador el híbrido de  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$  (soportado).

Producto	% Obtenido
1-hexeno	1,77
<i>cis</i> -hexeno	–
<i>trans</i> -hexeno	–
hexano	11,08
2-etilpentanal	7,43
2-metilhexanal	22,45
heptanal	57,27

## 5 Conclusiones

Se funcionalizó el gel de sílice 200, utilizando el método de post síntesis. Se introdujo como ligando de anclaje el [3-(2(aminoetilamino)trimetoxisilano y como ligando de pasivación el trietoximetilsilano, y finalmente se anclaron los complejos carbonilos de cobalto  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y el  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ . Se caracterizaron tanto los complejos sin soportar como los nuevos sistemas híbridos por espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis por energía dispersiva de rayos-x (EDX), fisisorción de nitrógeno (área superficial por punto único), espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), análisis termogravimétrico (TGA) y espectrometría de masas. Las evidencias espectroscópicas demostraron que se produjo la funcionalización del soporte, y el efectivo anclaje de los complejos metálicos. Los dos nuevos sistemas híbridos de cobalto, mostraron actividad catalítica en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con aceptables valores TOF frente al correspondiente sistema homogéneos, pero presentado una ventaja significativa en el reuso de los catalizadores híbridos sintetizados.

## Agradecimientos

Al Dr. Eric Plaza y al MSc. Ricardo Morales del Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). Al Laboratorio de Cinética y Catálisis – ULA. Al Laboratorio Regional de Servicios Analíticos (LaRSA– ULA). Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT), Proyecto N° 200900458.

## Referencias

- Arends I, Sheldon R, 2001. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments. *Applied Catalysis A: General*; Vol. 212, pp. 175–187.
- Bhoware S, Singh A, 2007. Characterization and catalytic activity of cobalt containing MCM-41 prepared by direct hydrothermal, grafting and immobilization methods. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; Vol. 266, pp. 118–130.
- Contreras R, 2000. Espectrometría de Masas Aplicada en Química Orgánica y Organometálica, I Curso de Espectroscopía Molecular, Universidad de Los Andes, Departamento de Química, ULA–ASEQUIM, Mérida.
- Deschler U, Kleinschmit P, Panster P, 1986. 3-Chloropropyltrialkoxysilanes-Key Intermediates for the Commercial Production of Organofunctionalized Silanes and Polysiloxanes. *Angew Chem Int Ed Engl*; Vol. 25, pp. 236–252.
- Farrell M, Van Dyke C, Boucher L, Metlin S, 1979. Rhodium(I) complexes with phosphinoalkyl organosilicon ligands as hydrosilylation catalysts. *Organometallic Chem*; Vol. 172, pp. 367.
- Garratt-Reed AJ, Bell DC, 2003. *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope*, IOS Scientific Publishers Limited, Oxford.
- Gutiérrez A, 2012. Síntesis, Caracterización y pruebas catalíticas de complejos de cobalto sustituidos con tributilfosfina y trifenilfosfina [Trabajo especial de grado de Licenciatura en Química], Universidad de Los Andes, Mérida.
- Hagen J, 1999. *Industrial Catalysis: a Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim.

**Recibido:** 15 de julio de 2012

**Revisado:** 30 de noviembre de 2012

**Araque, César Augusto:** Licenciado en Química, Universidad de Los Andes, Candidato a Doctor en Química en el Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada de la ULA.

**Fontal, Bernardo:** Doctor en Química, Universidad de California, Los Ángeles–EE.UU. Profesor jubilado de Química Inorgánica en ejercicio del Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: bfontal@hotmail.com.

**Contreras, Ricardo Rafael:** Doctor en Química, Universidad de Los Andes. Coordinador del Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, Coordinador de Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Miembro Correspondiente de la Academia de Mérida. Correo electrónico: ricardo@ula.ve.

**Bellandi Rullo Fernando:** *Magister Scientiarum en Química, Universidad de Los Andes. Profesor del Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: bellandi@ula.ve.*

**Parra, María:** *Magister en Química en el Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada de la ULA. Correo electrónico: mariaparra@ula.ve.*

**Vielma, Joel:** *Licenciado en Química, Universidad de Los Andes, Candidato a Doctor en Química en el Postgrado*

*Interdisciplinario en Química Aplicada de la ULA. Correo electrónico: joeleduardo@ula.ve.*

**Cardozo, Eduardo:** *Licenciado en Química, Universidad de Los Andes, Estudiante de la Especialidad en Estudio de Materiales en el Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada – ULA. Correo electrónico: cardozo83@gmail.com.*

