

# Complejos metálicos soportados sobre MCM-48 funcionalizado en reacciones catalíticas (Parte II). Hidroformilación de 1-hexeno con el complejo $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$ .

## Metallic complexes supported on functionalized MCM-48 in catalytic reactions (Part II). 1-hexene hydroformylation with $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$ complex

Vielma, Joel E.\*; Contreras, Ricardo R.; Fontal, Bernardo; Reyes, Marisela; Bellandi, Fernando; Fonseca, Yuraima; Araque, Cesar; Parra, María y Cardozo, Eduardo.

Laboratorio de Organometálicos, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-5101-Venezuela,  
\*joeleduardo@ula.ve

### Resumen

El complejo  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$  ( $\text{NC}_5\text{H}_{10}$  = piperidina) fue soportado sobre MCM-48 funcionalizado mediante el método post-síntesis con ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano y el ligando de pasivación trietoximetilsilano. El catalizador obtenido fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja (IR-TF), espectrometría de masas (EM), análisis termogravimétricos (TGA), medidas de adsorción y desorción de nitrógeno y análisis químico por microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos-X (MEB/EDX) y utilizado en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno, demostrando altos porcentajes de conversión y fue reutilizado hasta cinco veces sin pérdida aparente de la actividad catalítica.

**Palabras clave:** Complejos de molibdeno, catalizadores híbridos, hidroformilación

### Abstract

$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$  ( $\text{NC}_5\text{H}_{10}$ =piperidine) was supported on functionalized MCM-48 using post-synthesis method with [3-(2-aminoethylamino)propyl] and trimethoxysilane as anchoring and passivation ligands respectively. The catalyst obtained was characterized with infrared spectroscopy (IR-FT), mass spectrometry (MS), thermogravimetric analysis (TGA), nitrogen adsorption-desorption and scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX). Catalysts were used on 1-hexene hydroformylation reactions of and show high conversion rates and were reused up to five times without great loss of catalytic activity.

**Key words:** Molybdenum complexes, hybrid catalysts, hydroformylation.

### 1 Introducción

Los catalizadores híbridos (complejos soportados sobre sólidos orgánicos o inorgánicos) han generado un considerable interés en el campo de la catálisis (Araque y col., 2013), a causa de que se alcanza a desarrollar un nuevo sistema que combina las ventajas de la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea (Leadbeater y col., 2002, Wight y col., 2002), incluyendo los sistemas de nanoestructurados (Lugo 2009). Una de las aplicaciones más importantes de

estos nuevos sistemas, se encuentra en los procesos que conducen al mejoramiento de combustibles, donde el uso de catalizadores híbridos genera procesos que tienen un bajo impacto ambiental, lo que enmarca a la catálisis híbrida dentro de las tecnologías de la Química verde (Contreras 2014). En este sentido, uno de los procesos más utilizados para mejorar la calidad de los combustibles se encuentran las reacciones de hidroformilación (Centi y col., 2003), que transforman las olefinas en compuestos oxigenados. La importancia industrial de estas reacciones es tan grande que, anualmente, se producen por esta vía alrededor de 8 millones de toneladas de productos oxigenados (Beller y col.,

1995). Los complejos de metales de transición y especialmente los de molibdeno han demostrado alta actividad en este tipo de reacciones en fase homogénea (Ungváry 2007), por esta razón en el presente trabajo se utilizó el complejo  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$  (Fontal 2010) anclado sobre MCM-48, funcionalizado mediante el método post-síntesis con el ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano y el ligando de pasivación trietoximetilsilano, a fin de sintetizar un nuevo catalizador híbrido utilizado en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno.

## 2 Parte Experimental

### 2.1 Reactivos y Equipos

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de las casas comerciales: Aldrich, Merck, Riedel de Haën, Fisher Chemicals y los gases fueron obtenidos de la casa comercial AGA de Venezuela. Los reactivos fueron usados directamente, y los solventes fueron purificados mediante los métodos descritos en la literatura (Armarego y col., 2013). Los espectros IR-TF se realizaron en un equipo Perkin Elmer 1725-X FTIR, en pastillas de KBr en la región de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $450\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de masas fueron realizados en un espectrómetro de masas Hewlett Packard System MS-GC-5988A, empleando la técnica de ionización por impacto electrónico. En el análisis termogravimétricos se utilizó un equipo SDT Q600; las medidas fueron llevadas a cabo desde temperatura ambiente hasta  $800\text{ }^\circ\text{C}$  con una tasa de calentamiento de  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  y un flujo de aire de  $100\text{ mL}/\text{min}$ . Las medidas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  fueron realizadas en un sortómetro Micrometrics ASAP 2010; en cada experimento se utilizó  $\text{N}_2$  como adsorbato a la temperatura de nitrógeno líquido ( $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ ), en un rango de presiones relativas entre 0,03–0,95 P/P0. La morfología y la composición química del catalizador sintetizado fue determinada mediante un microscopio FEI Quanta 200 FEG, equipado con un detector EDX SDD EDAX Apollo X. En el estudio de la composición química las condiciones del análisis fueron: voltaje acelerador  $30\text{ kV}$ , tamaño de punto del haz  $4\text{ nm}$ , alto vacío. Se seleccionaron tres áreas de  $14.600\text{ }\mu\text{m}^2$  en distintas zonas de la muestra para posteriormente promediar la composición química detectada. Los resultados de las pruebas catalíticas fueron analizados en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Autosystem 900, con software acoplado PE Nelson, en una columna capilar marca Quadrex de metil silicona de  $50\text{ m}$  de longitud por  $0,52\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro. En todos los casos la temperatura del inyector y la temperatura del detector fue  $170\text{ }^\circ\text{C}$ , y se usó un gradiente de temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $140\text{ }^\circ\text{C}$  durante 20 minutos a  $4,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.2 Síntesis del complejo $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$

$0,5\text{ g}$  ( $1,89\text{ mmoles}$ ) de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  disueltos en la mínima cantidad de piperidina, se adicionaron gota a gota a un

balón de reacción que contenía  $10\text{ mL}$  de piperidina. La mezcla resultante, bajo atmósfera inerte de argón, se reflujo con agitación continua por  $3\text{ h}$ . Finalizado el tiempo de reacción la solución resultante se dejó enfriar y el sólido amarillo obtenido fue filtrado por succión, lavado tres veces con porciones de  $10\text{ mL}$  de etanol y secado al vacío.

### 2.3 Síntesis del soporte MCM-48

El material mesoporoso MCM-48 fue sintetizado por el método descrito en la literatura (Galarneau y col., 2005).

### 2.4 Funcionalización del soporte MCM-48

El soporte MCM-48, antes de ser utilizado, fue sometido, por espacio de  $4\text{ h}$ , a un proceso de secado a una temperatura de  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Una vez seco este sólido fue sometido a las reacciones de funcionalización mediante el método post-síntesis (Soundiresane y col., 2007), el cual consiste en adicionar, en pasos sucesivos, las especies de interés tales como los ligandos de anclaje y pasivación junto al complejo de coordinación.

### 2.5 Adición del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano.

$1,0\text{ g}$  de MCM-48 suspendido en  $50\text{ mL}$  de tolueno seco, fue agitado vigorosamente a temperatura ambiente por espacio de  $15\text{ minutos}$ . Posteriormente se agregó lentamente  $0,1\text{ g}$  ( $0,45\text{ mmol}$ ) del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxisilano y la mezcla se reflujo, bajo atmósfera inerte de argón y con agitación constante, por espacio de tiempo de  $24\text{ h}$ . El sólido color castaño resultante de la reacción de anclaje, fue filtrado por succión y posteriormente se realizó una extracción Soxhlet usando como solvente diclorometano durante  $6\text{ h}$ . El sólido obtenido finalmente fue secado al vacío y rotulado como **NH<sub>2</sub>-MCM-48**.

### 2.6 Adición del ligando de pasivación trietoximetilsilano.

$1,0\text{ g}$  del sólido **NH<sub>2</sub>-MCM-48** fue sometido al mismo procedimiento anterior, pero utilizando el ligando de pasivación trietoximetilsilano. El producto obtenido fue rotulado como **NH<sub>2</sub>-P-MCM-48**.

### 2.7 Anclaje del complejo $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$

$1,0\text{ g}$  del sólido **NH<sub>2</sub>-P-MCM-48** y  $0,1\text{ g}$  ( $0,2\text{ mmol}$ ) de  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4$ , disueltos en tolueno seco, se agitaron a temperatura ambiente por  $24\text{ h}$ . El sólido obtenido de color castaño pálido fue etiquetado como **Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48**.

### 2.8 Pruebas Catalíticas

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en reacto-

res tipo *Batch* (Parr), de 10 mL de capacidad. La temperatura fue suministrada por hornos verticales de calentamiento y monitoreada por controladores de temperatura tipo *PID* y termocuplas tipo *K*; la agitación fue proporcionada por planchas magnéticas. Las reacciones se llevaron a cabo de la siguiente manera: se adicionaron 5 mL de tetrahidrofurano seco en la camisa del reactor, posteriormente se añadieron 0,005 g del catalizador híbrido y el sustrato 1-hexeno según la relación sustrato/catalizador requerida; el reactor fue cerrado y se presurizó y despresurizó en tres oportunidades con hidrógeno ( $H_2$ ), a efectos de purgar el sistema; posteriormente fue presurizado con la presión adecuada de hidrógeno ( $H_2$ ) y monóxido de carbono (CO). El reactor se llevó al horno de calentamiento y el tiempo inicial de la reacción fue establecido en momento en que el controlador alcanzó la temperatura apropiada.

### 3 Discusión y Resultados

#### Caracterización del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48.

##### 3.1 Espectroscopia Infrarroja

Se realizaron los espectros de infrarrojo de los sólidos mesoporosos: **MCM-48**, **NH<sub>2</sub>-MCM-48** y **NH<sub>2</sub>-P-MCM-48** (Fig. 1); en todos los casos se observaron las bandas características correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos del tipo  $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ , entorno a los  $3450\text{ cm}^{-1}$  y  $810\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Adicionalmente, se observó alrededor de  $1106\text{ cm}^{-1}$  una banda ancha e intensa que corresponde al estiramiento  $\nu_s(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ . En el caso de los espectros del soporte MCM-48 modificado con los ligandos de anclaje y pasivación: **NH<sub>2</sub>-MCM-48** y **NH<sub>2</sub>-P-MCM-48**, se pudo observar la aparición de una nueva señal alrededor de  $2940\text{ cm}^{-1}$  que se asignó como el estiramiento simétrico  $\nu(-\text{C}-\text{H})$  de la cadena alquílica, solapado con el estiramiento  $\nu(-\text{N}-\text{H})$ , lo cual es consistente con los grupos funcionales presentes en la estructura del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano. En el caso del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48 se observaron dos bandas características del complejo de molibdeno anclado: una en  $1473\text{ cm}^{-1}$  y otra  $1457\text{ cm}^{-1}$ , ambas de baja intensidad, que corresponden a las vibraciones de tensión simétrica de los grupos (C-N) y (C-C) respectivamente, que forman parte de la estructura del ligando piperidina. Esto último sugiere que se produjo el anclaje del complejo de molibdeno al soporte modificado.

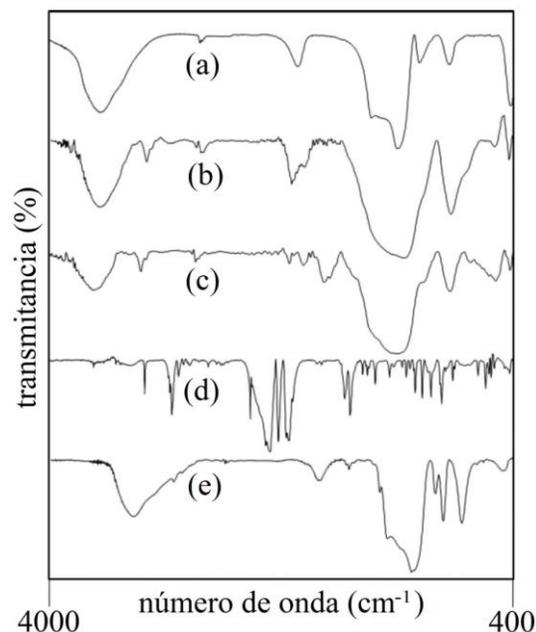


Fig. 1. Espectro de IRTF ( $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) de: (a) MCM-48; (b) NH<sub>2</sub>-MCM-48; (c) NH<sub>2</sub>-P-MCM-48; (d) complejo Mo(CO)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>4</sub> (e) catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48.

##### 3.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Energía Dispersiva de rayos-x (SEM/EDX)

En la tabla 1 se puede observar el análisis químico de todos los compuestos sintetizados utilizando *SEM/EDX*. En el soporte MCM-48 solo se aprecia la presencia de silicio y oxígeno, mientras que para los sólidos **NH<sub>2</sub>-MCM-48** y **NH<sub>2</sub>-P-MCM-48** se observó adicionalmente la presencia de carbono y nitrógeno, lo cual indica que el soportado el MCM-48 fue modificado con el ligandos de anclaje y el de pasivación. En el caso del catalizador híbrido **Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48**, además de la presencia de silicio, carbono, nitrógeno y oxígeno, se pudo observar la aparición de molibdeno, lo cual indica que fue posible anclar el complejo al soporte MCM-48 funcionalizado.

En las micrografías obtenidas por medio de la microscopía electrónica de barrido (MEB) mostradas en la Fig. 2, correspondientes al catalizador híbrido **Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48**, fue posible observar la morfología de los compuestos, la cual corresponde a aglomerados de partículas con apariencia esponjosa e irregular. Esta morfología es característica y ha sido reportada para catalizadores híbridos de diferentes metales de transición sobre sólidos mesoporosos del tipo MCM-48 y SBA-15 (Sahoo y col., 2008). Posterior a la incorporación de las diferentes especies sobre el material de partida MCM-48, no se aprecian cambios en la morfología del mismo, lo cual concuerda con el comportamiento reportado (Sakthivel y col., 2005) y nos indica que la estructura del sólido mesoporoso se mantiene después de los diferentes pasos de síntesis.

Tabla 1. Resultados del análisis químico elemental de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Si	O	C	N	Mo
MCM-48	55,22	44,78	–	–	–
NH <sub>2</sub> -MCM-48	50,47	44,98	3,58	0,97	–
NH <sub>2</sub> -P-MCM-48	50,17	44,11	4,17	1,05	–
Mo-NH <sub>2</sub> -P-MCM-48	45,67	46,01	4,87	0,72	2,74

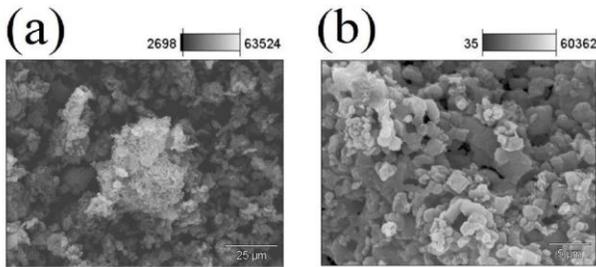


Fig. 2. Micrografías por SEM del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48. 25µm (a) y 5µm (b).

### 3.3 Medidas de adsorción y desorción de nitrógeno

Todos los sólidos sintetizados presentaron una isoterma tipo IV según a la nomenclatura IUPAC, que corresponde a un material mesoporoso. En la tabla 2 se pueden observar los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro para las muestras **MCM-48**, **NH<sub>2</sub>-MCM-48**, **NH<sub>2</sub>-P-MCM-48** y el catalizador híbrido **Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48**. El área superficial fue obtenida aplicando la ecuación de *BET* a la isoterma de adsorción de nitrógeno y los parámetros volumen de poro y diámetro de poro fueron calculados a partir del modelo BJH (Webb 1997). Cuando se procede a comparar los valores obtenidos se puede apreciar que, a medida que se adicionan nuevas especies sobre el sólido MCM-48, se produce una disminución gradual de cada uno de los parámetros estudiados, lo cual es indicio de que el ligando de anclaje, el ligando de pasivación y el complejo anclado, por pérdida de dos moléculas de piperidina: Mo(CO)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, se han anclado tanto en la superficie como en el interior de los poros del soporte MCM-48.

Tabla 2. Medidas de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro

Compuesto	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro (nm)
MCM-48	1080	0,8303	3,0235
NH <sub>2</sub> -MCM-48	745	0,6296	2,8432
NH <sub>2</sub> -P-MCM-48	695	0,4761	2,7404
Mo-NH <sub>2</sub> -P-MCM-48	569	0,4439	2,2641

### 3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se realizaron termogramas (TGA/DSC) de todos los productos de reacción; en el caso del soporte MCM-48 se apreciaron únicamente pérdidas entre 60 °C y 150 °C, correspondientes a H<sub>2</sub>O de red (Brown 2001). En el caso de los materiales **NH<sub>2</sub>-MCM-48**, **NH<sub>2</sub>-P-MCM-48**, además de la pérdida de H<sub>2</sub>O de red, se observó una pérdida adicional entre 150 °C y 800 °C que se puede atribuir a fragmentos orgánicos del ligando de anclaje y ligando de pasivación. En el caso del catalizador híbrido (Fig. 3) **Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48**, se observó una pérdida entre 50 °C y 170 °C que corresponde a la salida de H<sub>2</sub>O de red y, adicionalmente, se pudo apreciar entre 200 °C y 800 °C picos correspondientes a cuatro pérdidas consecutivas que se pueden atribuir a los fragmentos orgánicos presentes en los ligandos de anclaje y pasivación, y los ligandos coordinados al molibdeno.

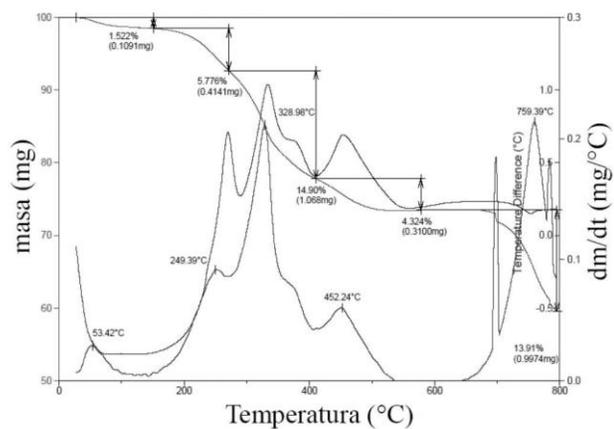


Fig. 3. Termograma (TGA/DSC) del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48

### 3.6 Espectrometría de Masas

El método de espectrometría de masas por impacto electrónico se ha utilizado extensivamente para el estudio de compuestos inorgánicos (Henderson y col., 2005) y especies soportadas (Akashi y col., 2013), debido a que en las condiciones de trabajo (bajas presión > 10<sup>-6</sup> Torr, alta energía del orden de 70 eV y temperaturas superiores a los 200 °C) solo la estructura orgánica, es decir, el ligando anclaje, de pasivación, y los ligandos de la esfera de coordinación del complejo de molibdeno soportado, alcanzaran la cámara de ionización, para producir una fragmentación característica del compuesto en estudio.

En el caso del catalizador híbrido **Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48** se pudo apreciar un patrón de fragmentación que se describe en la Fig. 4. La primera fragmentación genera un ion con número impar de electrones en 380,55 m/z, el cual sugiere la ruptura del enlace C–N en el ligando de anclaje; adicionalmente se aprecia la pérdida de dos moléculas de monó-

xido de carbono, lo que es indicio de que el ligando de anclaje coordinó de manera bidentada al complejo de molibdeno. Como consecuencia de la pérdida de una molécula de piperidina se observó un ion en 267,25 m/z, a continuación se pudo apreciar la salida de una de las moléculas de monóxido de carbono (28 m/z) coordinadas al complejo anclado. Finalmente, se puede verificar la pérdida de dos fragmentos en 154,90 m/z y 126,60 m/z, que corresponden a la pérdida de una molécula de piperidina y la salida de monóxido de carbono respectivamente.

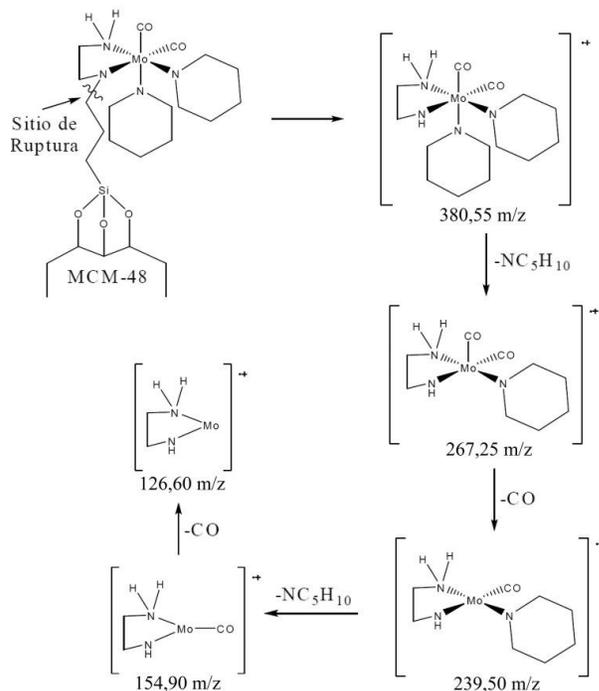


Fig. 4. Patrón de fragmentación propuesto para del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48.

## 4 Pruebas catalíticas

### 4.1 Optimización del tiempo de reacción

En la optimización del tiempo de reacción se realizaron las reacciones bajo las siguientes condiciones: temperatura = 100 °C, presión de gas de síntesis H<sub>2</sub>/CO = 1000 psi, relación sustrato/catalizador = 400:1 y se fue cambiando el tiempo de reacción desde 24 h 72 h. Se alcanzó un máximo de conversión de 96,15 % a las 72 h de reacción. A medida que se aumentó el tiempo de reacción entre 24 h y 72 h, podemos observar la formación de los productos de la isomerización del sustrato (*cis*-2-hexeno y *trans*-2-hexeno) en bajas proporciones, junto a hexano como producto de hidrogenación (Fig. 5-a). Sin embargo, también podemos observar que a mayor tiempo de reacción es posible hidrogenar los isómeros formados y aumentar el porcentaje de aldehídos, por lo cual podemos decir que el catalizador, ba-

jo las condiciones de reacción, es quimioselectivo hacia la formación de aldehídos. Adicionalmente, se apreció un aumento en el porcentaje de conversión de 1-hexeno, con la formación mayoritaria del aldehído lineal (heptanal) frente a la formación de aldehídos ramificados (2-etilpentanal y 2-metilhexanal), esto indica que el catalizador sería regioselectivo hacia la formación del aldehído lineal (Fig. 5-b).

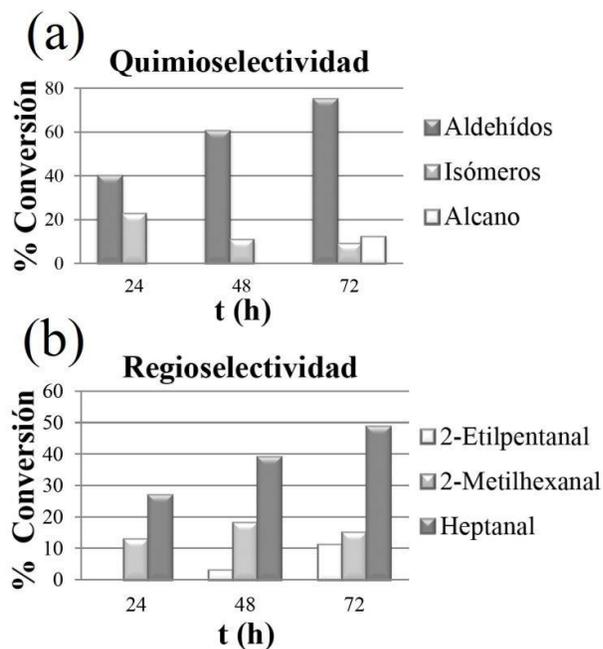


Fig. 5. (a) Estudio de la quimioselectividad; (b) Estudio de la regioselectividad del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48 en función del tiempo.

### 4.2 Optimización de la temperatura

En el estudio del comportamiento del catalizador híbrido en función de la temperatura, las reacciones se realizaron bajo las siguientes condiciones: tiempo = 72 h, presión de gas de síntesis CO/H<sub>2</sub> = 1000 psi 1:1, relación sustrato/catalizador = 400:1 y se fue cambiando la temperatura desde los 60 °C hasta los 120 °C. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Fig. 6, donde se puede concluir que a medida que aumentó la temperatura se incrementó el porcentaje de conversión, con un aumento de la producción de aldehído lineal (heptanal) y del producto de la hidrogenación del sustrato (hexano). La temperatura óptima de reacción se ubicó en 100 °C, ya que entre los 100 °C y los 120 °C, el porcentaje de conversión no aumenta significativamente (solo un 3 %). La formación de aldehídos es mayoritaria frente a la formación de los isómeros y del alcano correspondiente (Fig. 6-b) lo que indica que la reacción es quimioselectiva a la formación de aldehídos, y el catalizador es regioselectivo hacia la formación del heptanal, frente a los aldehídos ramificados 2-etilpentanal y 2-metilhexanal (Fig. 6-c).

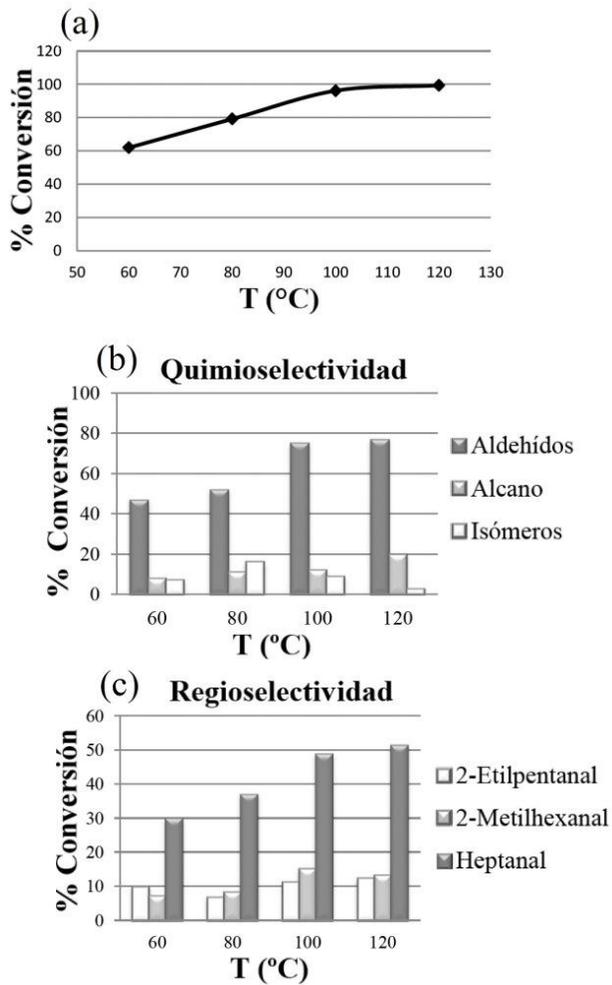


Fig. 6. (a) Estudio de la actividad; (b) Estudio de la regioselectividad; (c) Estudio de la quimioselectividad del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48 en función de la temperatura

#### 4.3 Optimización de la presión de gas de síntesis CO/H<sub>2</sub>.

Las reacciones para el estudio del efecto de la presión se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: tiempo = 72 h, temperatura = 100 °C, relación S/C = 400:1 y se modificó la presión del sistema desde los 200 psi hasta los 1000 psi. En la Fig. 7-a se puede observar que a medida que aumenta la presión, aumenta el porcentaje de conversión, y a 800 psi de presión de gas de síntesis obtiene una de conversión superior al 90 %, por lo cual se puede afirmar que presión es la óptima. A bajas presiones, entre 200 psi y 400 psi, el porcentaje de isómeros generados es menor que a presiones superiores a los 600 psi (Fig. 7-c); sin embargo, la formación de aldehídos es mayoritaria frente a los otros productos de reacción, lo cual indica que el catalizador es quimioselectivo hacia la formación de aldehídos, en lugar de las reacciones competitivas: la hidrogenación y la isometización. En la Fig. 7-b se puede apreciar la distribución de los aldehídos formados (heptanal, 2-etilpentanal y 2-

metilhexanal), el aldehído formado mayoritariamente es el heptanal lo que sugiere que el catalizador es regioselectivo hacia la formación de este producto.

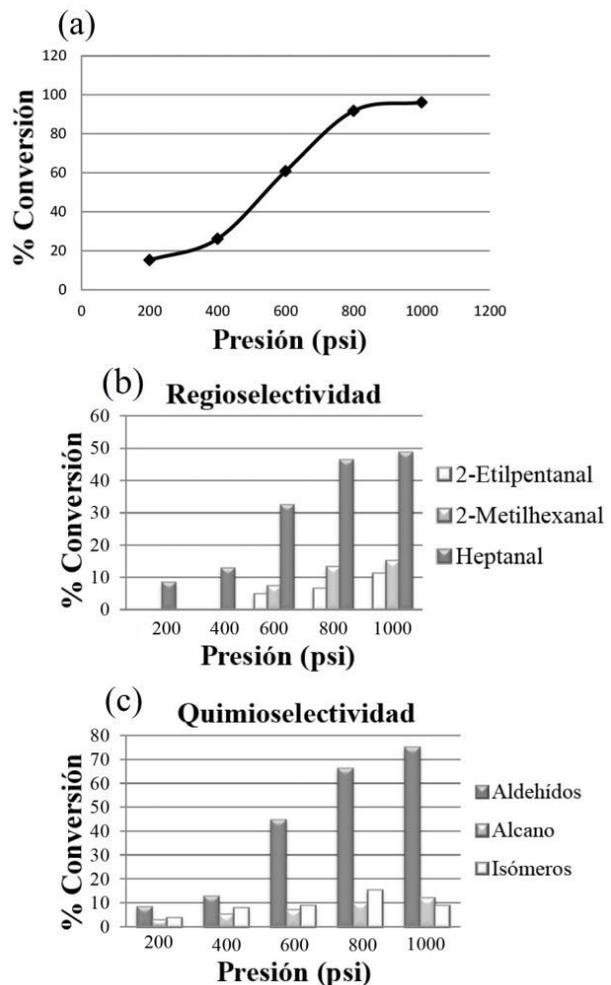


Fig. 7. (a) Estudio de la actividad; (b) Estudio de la regioselectividad; (c) Estudio de la quimioselectividad del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48 en función de la presión.

#### 4.4 Optimización de la relación sustrato/catalizador (S/C)

El estudio de la relación sustrato/catalizador se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: tiempo = 72 h, temperatura = 100 °C, presión de gas de síntesis = 800 psi y se la relación S/C fue cambiando desde 400:1 hasta 1000:1. La Fig. 8-a muestra que a menor concentración del catalizador menor es el porcentaje de conversión, con una formación predominante del aldehído lineal y una quimioselectividad dirigida hacia la formación de productos oxigenados (Fig. 8-b y 8-c).

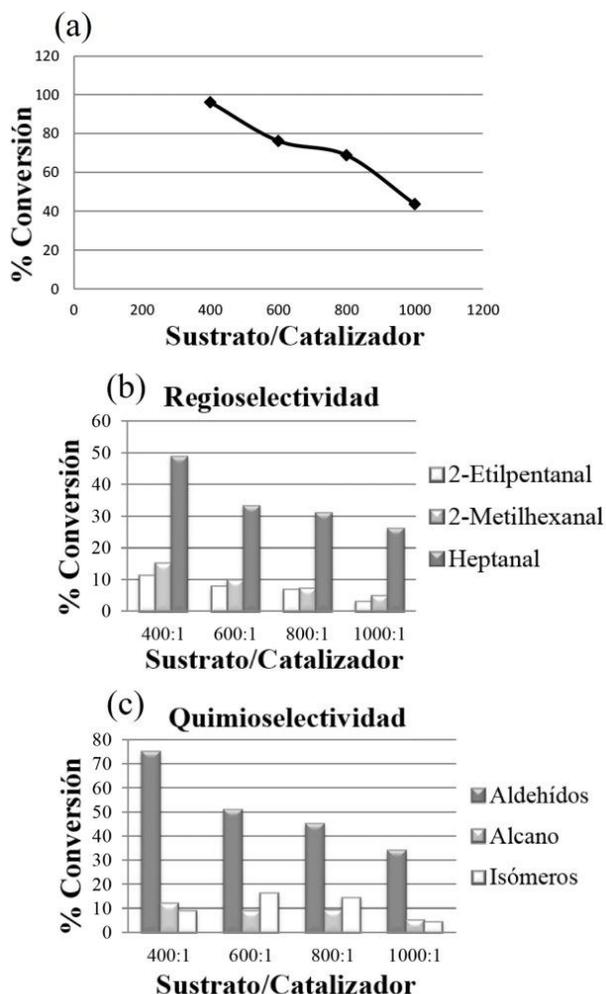


Fig. 8. (a) Estudio de la actividad; (b) Estudio de la regioselectividad; (c) Estudio de la quimioselectividad del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48 en función de la relación sustrato/catalizador.

#### 4.5 Reutilización del catalizador y prueba de la gota de mercurio

La reutilización del catalizador se realizó bajo las condiciones óptimas de reacción: tiempo = 72 h, temperatura = 100 °C, presión de gas de síntesis = 800 psi y relación S/C = 400:1. Como se puede observar en la Fig. 9, en el primer uso del catalizador bajo las condiciones óptimas de reacción, se obtiene una conversión de 96,15 % del sustrato y, a medida que se reutiliza el catalizador, se puede apreciar un pequeño descenso en el porcentaje de conversión, lo cual es un comportamiento típico para este tipo de catalizadores híbridos, posiblemente debido a la lixiviación del complejo metálico (Xu y col., 2007) y a la descomposición progresiva del mismo (Basset y col., 1998). En el caso del último reuso, se adicionó una gota de mercurio, y se obtuvo un porcentaje de conversión aceptable del 80 %, lo que indica que efectivamente el catalizador híbrido es responsable de la actividad catalítica y no posibles partículas metálicas resul-

tantes de la descomposición del complejo soportado.

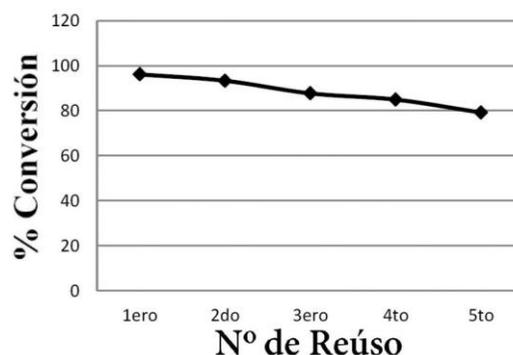


Fig. 9. Gráfico del estudio del reuso del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48.

#### 4.6 Comparación del catalizador híbrido Mo-NH<sub>2</sub>-P-MCM-48 con su similar en fase homogénea.

Bajo las condiciones óptimas de reacción el catalizador híbrido muestra un TON = 384,6 y un TOF = 5,34 h<sup>-1</sup>, al comparar estos resultados con los reportados para complejos similares de molibdeno en medio homogéneo (TON = 400 y TOF = 133 h<sup>-1</sup>) (Fontal y col., 2010), podemos observar que ambos generan una cantidad similar de moles del sustrato 1-hexeno por mol del catalizador; no obstante, los valores del TOF muestran una gran diferencia, lo cual indica que la velocidad de reacción es mucho mayor para el catalizador homogéneo que el catalizador híbrido. Este último resultado se puede atribuir a los problemas de difusión del sustrato en el medio de reacción, fenómeno típico en la catálisis heterogénea.

## 5 Conclusiones

Fue posible funcionalizar, mediante el método post-síntesis, el sólido mesoporoso MCM-48 y se alcanzó a anclar el complejo Mo(CO)<sub>2</sub>(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>)<sub>4</sub>. Se realizó el estudio de su actividad catalítica en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno, donde se observó que el catalizador híbrido es quimioselectivo hacia la formación de aldehídos, respecto de las reacciones de competitivas de hidrogenación e isomerización. Adicionalmente, se puede decir que el catalizador híbrido es regioselectivo hacia la formación del aldehído lineal (heptanal) frente a los aldehídos ramificados (2-etilpentanal y 2-metil hexanal). Luego de reutilizar el catalizador en cinco oportunidades, se observó un porcentaje de conversión aceptable del 80%.

## Referencias

Akashi T, Nakazawa J, Hikichi S, 2013, Iron complex immobilized catalyst based on  $\beta$ -ketiminate ligand: Alkene oxygenation activity depending on the morphology of silica

- support and the structures of base additives, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, vol. 371, pp. 42-47.
- Araque CA, Fontal B, Contreras RR, Bellandi F, Parra MF, Vielma J, Cardozo EJ, 2013, 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, *Ciencia e Ingeniería*, vol. 34, N° 1, pp. 37-44.
- Armarego WLF, Chai B, 2013, Purification of laboratory chemicals, Ed. Butterworth-Heinemann, Kidlington, pp. 46.
- Basset J, Lefebvre F, Santini C, 1998, Surface Organometallic Chemistry some fundamental features including the coordination effects of the support, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 178, pp. 1703-1723.
- Beller M, Cornils B, Frohning CD, Kohlpaintner CW, 1995, Progress in Hydroformylation and Carbonylation, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, Vol. 104, pp. 17-85.
- Contreras RR, 2014, Química verde. Una nueva forma de hacer Química. Ed. CDCHTA-ULA, Mérida.
- Galarneau A, Driole M-F, Petitto C, Chiche B, Bonelli B, Armandi M, 2005, Effect of post-synthesis treatment on the stability and surface properties of MCM-48 silica, *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 83, pp. 172-175.
- Henderson W, McIndoe JS, 2005, Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools-Techniques-Tips, Ed. John Wiley & Sons, Chichester.
- Leadbeater NE, Marco M, 2002, Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis, *Chem. Rev.*, vol. 102, pp. 3217-3274.
- Lugo C, García E, Rondón J, Melendez H, Pérez P, Del Castillo H, 2009, Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre MgO por el método de combustión con urea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con  $\text{CO}_2$ , *Ciencia e Ingeniería*, vol. 31, No. 1, pp. 53-60.
- Sahoo S, Kumar P, Lefebvre F, Halligudi SB, 2008, Enantioselective hydrogenation of olefins by chiral iridium phosphorothioite complex covalently anchored on mesoporous silica, *J. Cat.*, Vol. 254, pp. 91-100.
- Sakthivel A, Zhao J, Raudaschl-Sieber G, Hanzlik M, Chiang A, Kuhn FE, 2005, Heterogenization of chiral molybdenum(VI) dioxo complexes on mesoporous materials and their application in catalysis, *Appl. Cat. A: General*, vol. 281, pp. 267-673.
- Soundiressane T, Selvakumar S, Ménage S, Hamelin O, Fontecave M, Singh AP, 2007, Ru- and Fe- based N,N'-bis-pyridylmethyl-N-methyl-(1S-2S)-1,2-cyclohexanediamine complexes immobilized on mesoporous MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic application, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, vol. 270, pp. 132-143.
- Suarez T, Fontal B, Parra MF, Reyes M, Bellandi F, Diaz JC, Cancines P, Fonseca Y, 2010, Synthesis, characterization and olefin hydroformylation reactions of mer- $[\text{Mo}(\text{CO})_3(p\text{-C}_5\text{H}_4\text{N-CN})_3]$ , *Trans. Met. Chem.*, vol. 35, pp. 293-295.
- Webb P, Orr C, 1997, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Ed. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross.
- Ungváry F, 2007, Application of transition metals in hydroformylation: Annual survey covering the year 2005, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 251, No 15-16, pp. 2087-2102.
- Wight AP, Davis ME, 2002, Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts, *Chem. Rev.*, vol. 102, pp. 3589-3614.
- Xu R, Pang W, Yu J, Huo Q, Chen J, 2007, Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure, Ed. John Wiley and Sons, Singapore.

**Recibido:** 17 de abril de 2014

**Revisado:** 20 de octubre de 2014

**Vielma, Joel E:** Doctor en Química Aplicada mención Estudio de Materiales por la Universidad de Los Andes. Profesor adscrito al Grupo de Organometálicos y al Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA.

**Contreras, Ricardo R.** Doctor en Química por la Universidad de Los Andes. Ex 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.

**Fontal, Bernardo** Doctor en Química por la Universidad de California (Los Ángeles) EE.UU. Profesor del Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, del Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: fontal@ula.ve.

**Reyes, Marisela** Magister en Química por la Universidad de California (Santa Bárbara) EE.UU. Profesora del Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: reyes@ula.ve.

**Bellandi, Fernando** Magister en Química por la Universidad de Los Andes. Profesor Titular del Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: bellandi@ula.ve

**Fonseca, Yuraima** Magister en Química por la Universidad de Los Andes. Profesora del Grupo y del Área Docente de Química Inorgánica, Departamento de Química – ULA. Correo electrónico: fonsy@ula.ve.

**Araque, Cesar** Doctor en Química Aplicada mención Estudio de Materiales por la Universidad de Los Andes. Analista Químico II en control de calidad CVG Venalum. Correo electrónico: cesararaque@ula.ve.

**Parra, María** Magister en Química por la Universidad de Los Andes. Jefe de producción Industrias Maldonado CA. Correo electrónico: mafer\_p@hotmail.com

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

