



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Inmovilización de catalizadores homogéneos
en materiales de carbon nanoestructurados

Constanta Cristina Gheorghiu



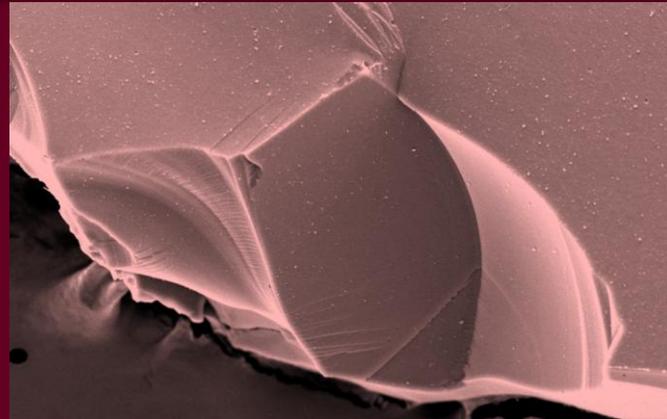
Tesis

Doctorales

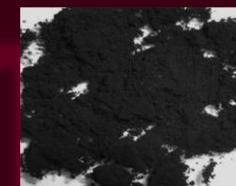
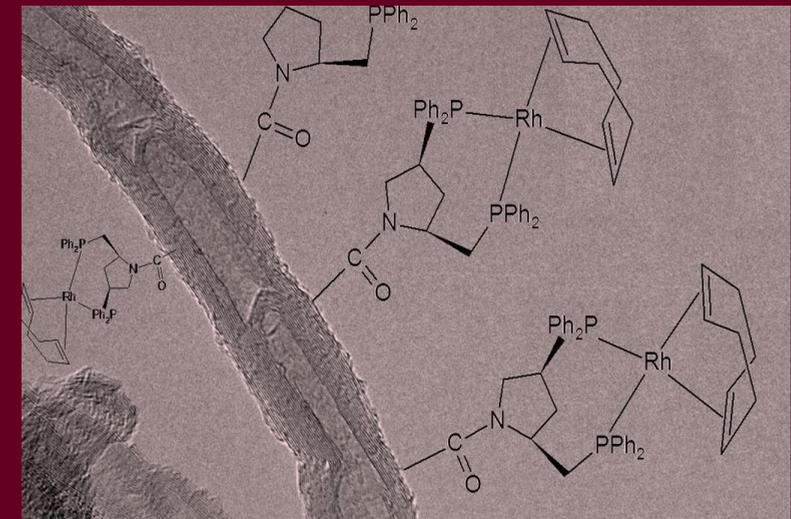
www.eltallerdigital.com

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente
Departamento de Química Inorgánica
Instituto Universitario de Materiales de Alicante



Inmovilización de catalizadores homogéneos en materiales de carbón nanoestructurados



Constanța Cristina Gheorghiu - Inmovilización de catalizadores homogéneos en materiales de carbón nanoestructurados



MCMA

Constanța Cristina Gheorghiu

Grupo de materiales carbonosos y medio ambiente
Departamento de Química Inorgánica
Instituto Universitario de Materiales de Alicante
Universidad de Alicante
Apto. 99, San Vicente del Raspeig, E-03080 Alicante, España



UNIVERSIDAD DE ALICANTE



Departamento de Química Inorgánica
Instituto Universitario de Materiales de Alicante
Grupo de Materiales Carbonosos y Medio Ambiente (MCMA)

**Inmovilización de catalizadores
homogéneos en materiales de carbón
nanoestructurados**

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor

Constanța Cristina Gheorghiu

Directores del trabajo:

**Concepción Salinas
Martínez de Lecea**
Catedrática de
Química Inorgánica

**M^a Carmen
Román Martínez**
Catedrática de
Química Inorgánica

Alicante, Julio 2013

Índice general

CAPÍTULO 1.....	3
INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS.....	3
1.1. Inmovilización de catalizadores homogéneos.....	3
1.2. Estrategias para la inmovilización de catalizadores homogéneos en materiales carbonosos.....	6
1.2.1. Inmovilización covalente.....	8
1.2.1.1. Grupos carboxílicos	9
1.2.1.2. Grupos hidroxilo	13
1.2.2. Inmovilización no-covalente	15
1.2.2.1. Interacciones electrostáticas.....	16
1.2.2.2. Adsorción física	17
1.2.2.3. Inmovilización estructural (encapsulación)	19
1.3. Catálisis asimétrica (quiral)	20
1.3.1. Inmovilización de catalizadores homogéneos quirales.....	27
1.4. Justificación, objetivos y contenido de la Tesis Doctoral	32
1.5. Bibliografía	34
CAPÍTULO 2.....	47
MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	47
2.1. Materiales carbonosos originales.....	47
2.1.1. Xerogeles de carbono.....	47
2.1.2. Nanofibras de carbono	50
2.1.3. Nanotubos de carbono	51
2.1.4. Monolito de carbono.....	54
2.2. Complejos metálicos.....	56
2.2.1. Complejo de Rh con ligando diamina (Rh(NN)Si).....	57
2.2.2. Complejo RhDuphos.....	58
2.2.3. Complejos de Rh con ligandos BPPM y R-BPPM	59
2.3. Técnicas de caracterización	60
2.3.1. Adsorción física de gases.....	60
2.3.2. Desorción a temperatura programada (DTP).....	63
2.3.3. Análisis elemental (AE).....	65

2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	66
2.3.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT-IR).....	68
2.3.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	69
2.3.7. Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).....	70
2.4. Actividad catalítica: medidas y análisis	72
2.4.1. Medidas de actividad catalítica	72
2.4.1.1. Hidrogenación de ciclohexeno.....	74
2.4.1.2. Hidrogenación de carvona	75
2.4.1.3. Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM)76	
2.4.1.4. Hidrogenación del ácido α -acetamidocinámico (ACA)...77	
2.4.2. Análisis de productos mediante cromatografía de gases.....	78
2.4.2.1. Hidrogenación de ciclohexeno.....	80
2.4.2.2. Hidrogenación de carvona	81
2.4.2.3. Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM)82	
2.4.2.4. Hidrogenación del ácido α -acetamidocinámico ACA	83
2.4.3. Cálculo de actividad y selectividad.....	84
2.4.3.1. Hidrogenación de ciclohexeno.....	84
2.4.3.2. Hidrogenación de carvona	85
2.4.3.3. Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM)85	
2.4.3.4. Hidrogenación del ácido α -acetamidocinámico (ACA)...86	
2.5. Bibliografía	87

CAPÍTULO 3.....95

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES HÍBRIDOS A PARTIR DEL COMPLEJO Rh(NN)Si.....95

3.1. Introducción	95
3.2. Tratamientos de los soportes.....	97
3.3. Caracterización de soportes	98
3.3.1. Textura porosa.....	98
3.3.2. Química superficial	107
3.3.3. Análisis mediante SEM y TEM	115
3.3.3.1. Xerogeles de carbono.....	115
3.3.3.2. Nanofibras de carbono	117

3.3.3.3. Monolito de carbono.....	119
3.4. Caracterización del complejo Rh(NN)Si	120
3.4.1. Análisis mediante FT-IR.....	120
3.4.2. Análisis elemental.....	121
3.4.3. Análisis mediante XPS	122
3.4.4. Dimensiones del complejo.....	124
3.5. Preparación de catalizadores.....	125
3.6. Caracterización de catalizadores híbridos.....	126
3.6.1. Contenido en Rh y análisis elemental.....	126
3.6.2. Análisis mediante XPS	128
3.6.3. Análisis mediante TEM	130
3.6.4. Textura porosa	130
3.7. Conclusiones.....	138
3.8. Bibliografía	139
CAPÍTULO 4.....	145
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS CATALIZADORES	
PREPARADOS CON EL COMPLEJO Rh(NN)Si	145
4.1. Introducción	145
4.2. Hidrogenación de ciclohexeno.....	148
4.2.1. Primer ciclo de reacción.....	149
4.2.2. Reutilización	152
4.2.3. Caracterización de los catalizadores usados	155
4.2.3.1. Contenido en Rh	155
4.2.3.2. Análisis mediante XPS	156
4.2.3.3. Análisis mediante TEM	157
4.2.4. Estudio de un catalizador híbrido reducido.....	161
4.3. Hidrogenación de carvona	163
4.3.1. Primer ciclo catalítico	163
4.3.2. Reutilización	168
4.3.3. Caracterización de los catalizadores usados	173
4.3.3.1. Contenido en Rh	173
4.3.3.2. Análisis mediante XPS	174
4.3.3.3. Análisis mediante TEM	175
4.4. Interpretación de los resultados de actividad y selectividad.....	178
4.5. Conclusiones.....	181

4.6. Bibliografía	182
CAPÍTULO 5.....	187
PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES PREPARADOS CON EL COMPLEJO RhDuphos.....	187
5.1. Introducción	187
5.2. Preparación de catalizadores	190
5.2.1. Soportes.....	190
5.2.2. Inmovilización del complejo.....	193
5.3. Caracterización de soportes	194
5.3.1. Química superficial	194
5.3.2. Textura porosa.....	199
5.4. Caracterización de los catalizadores híbridos	201
5.4.1. Contenido en Rh.....	201
5.4.2. Textura porosa.....	202
5.4.3. Análisis mediante XPS	203
5.4.4. Análisis mediante TEM	209
5.5. Actividad catalítica de los catalizadores híbridos	212
5.6. Reutilización	214
5.7. Caracterización de los catalizadores usados	218
5.7.1. Contenido en Rh.....	218
5.7.2. Análisis mediante XPS.....	221
5.7.3. Análisis mediante TEM	224
5.8. Ensayos adicionales para reducir el lixiviado	226
5.8.1. Uso de otros disolventes como medio de reacción	226
5.8.2. Modificación del método de anclaje del complejo.....	228
5.9. Recuperación del complejo de Rh usado en fase homogénea....	230
5.10. Conclusiones	232
5.11. Bibliografía	233
CHAPTER 6.....	237
PREPARATION, CHARACTERIZATION AND ACTIVITY OF CHIRAL DIPHOSPHINE-Rh HYBRID CATALYST	237
6.1. Introduction.....	237

6.2. Oxidation of carbon nanotubes	239
6.2.1. Oxidation treatments	239
6.2.2. Characterization of oxidized carbon nanotubes	240
6.2.2.1. TEM analysis	240
6.2.2.2. Textural properties	240
6.2.2.3. Thermogravimetric analysis	244
6.2.2.4. Surface chemistry	245
6.2.2.5. FT-IR analysis	249
6.3. Preparation of the chiral diphosphine ligands	250
6.3.1. Synthetic procedure	250
6.3.2. Characterization of the diphosphine ligands	256
6.4. Tethering of the diphosphine ligands on the functionalized carbon nanotubes	257
6.4.1. Experimental procedure	257
6.4.2. Characterization of the tethered diphosphine ligands	259
6.5. Preparation of the hybrid catalysts	262
6.5.1. Preparation procedure	262
6.5.2. Characterization of hybrid catalysts	263
6.5.2.1. Rhodium content	263
6.5.2.2. XPS analysis	264
6.6. Catalytic activity tests	267
6.6.1. Hydrogenation of methyl 2-acetamidoacrylate	267
6.6.2. Hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid (ACA)	270
6.7. Characterization of used catalysts	272
6.7.1. Rhodium content	272
6.7.2. TEM analysis	272
6.8. Conclusions	274
6.9. Bibliography	274
CAPÍTULO 7.....	281
CONCLUSIONES GENERALES	281
ABREVIATURAS.....	285



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo **1**

Introducción general y objetivos

Capítulo 1.

Introducción general y objetivos

1.1. Inmovilización de catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos, generalmente complejos organometálicos, tienen una eficacia bien reconocida en términos de actividad y selectividad, incluso en condiciones suaves de reacción. Sin embargo, su uso en fase homogénea en procesos a gran escala conduce, a menudo, a problemas significativos tales como la inestabilidad química y térmica, las dificultades en la separación del catalizador del medio de reacción y la reutilización del mismo. Esto representa una desventaja importante de la catálisis homogénea, especialmente cuando se utilizan complejos de metales preciosos como paladio, platino, rodio, etc., con ligandos caros (por ser moléculas difíciles de sintetizar).

En comparación, los catalizadores heterogéneos son más prácticos desde el punto de vista industrial y tecnológico, ya que presentan menos problemas de manipulación, estabilidad y recuperación. De hecho se usan en la actualidad en reacciones industriales en un porcentaje mayoritario, de casi 80%, frente al 20% de reacciones que utilizan sistemas homogéneos [1, 2].

Si los catalizadores homogéneos pudieran recuperarse fácilmente del medio de reacción, el proceso catalítico sería más interesante desde un punto de vista químico, económico y ambiental. Una manera para recuperar los catalizadores homogéneos del medio de reacción es realizar su inmovilización (o anclaje) en soportes sólidos como se representa en el esquema de la Figura 1.1. Este proceso se conoce también como heterogeneización.

La heterogeneización de los catalizadores homogéneos es actualmente un desafío no solo económico, sino también toxicológico y ambiental, ya que con sistemas efectivos de este tipo se conseguiría simplificar procesos, logrando un ahorro energético, y reducir la generación de residuos. Por este motivo, muchas industrias químicas impulsan la búsqueda de nuevas estrategias de síntesis medioambientalmente sostenibles, que implican la recuperación de catalizadores. Se desea conseguir una mayor eficacia, ahorro energético,

optimización de los recursos, disminución de la cantidad de residuos, y por lo tanto el ahorro económico.

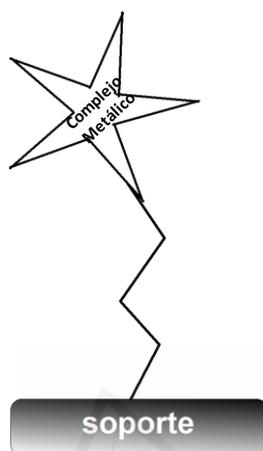


Figura 1. 1. Representación esquemática de un complejo heterogenizado.

Un catalizador homogéneo heterogenizado, como se representa esquemáticamente en la Figura 1.1, también se denomina en la literatura como “**catalizador híbrido**”, como indicó por primera vez Y.I. Yermakov et al. [3]. La denominación de híbrido se debe a que pueden combinar las ventajas de la catálisis homogénea (la alta actividad y selectividad, funcionamiento en condiciones suaves de reacción y control de las propiedades catalíticas mediante los cambios en su composición, variando sistemáticamente los ligandos orgánicos que se coordinan directamente con el metal) y de la catálisis heterogénea (la fácil separación de los catalizadores del medio de reacción y una mayor estabilidad) [4, 5].

En este sentido, A.A. Efendiev y col. [6] definen a los complejos metálicos inmovilizados como “catalizadores físicamente heterogéneos y químicamente homogéneos”. Por otra parte, A. Choplin y F. Quignard [7] proponen definiciones más específicas denominando “catalizadores homogéneos soportados” a los catalizadores homogéneos inmovilizados, con su esfera de coordinación sin alteraciones; mientras que el término de “catalizador heterogeneizado” se asigna a los complejos homogéneos cuya esfera de coordinación se modifica como consecuencia del anclaje en el soporte, y éste

se lleva a cabo a través de la formación de un enlace entre el centro metálico y átomos superficiales del soporte.

El término “catalizador híbrido” ha sido también empleado haciendo referencia a un sistema compuesto por una especie orgánica, especie activa, anclada en un material sólido inorgánico, que actúa como soporte. En este caso, el término “híbrido” hace referencia a la combinación de sustancias orgánicas e inorgánicas [8].

En cuanto a la función del soporte, se deben considerar varios aspectos relacionados con su efecto sobre las especies activas: a) la localización en la estructura porosa del soporte puede implicar limitaciones de transferencia de masa, disminuyendo la velocidad de difusión de reactivos y productos, conduciendo a una menor actividad, b) la interacción con las paredes de los poros puede afectar a la conformación molecular del complejo metálico, con consecuencias en las propiedades selectivas del mismo, y c) la posible presencia de un fenómeno conocido como efecto de confinamiento, revelado en la literatura como un efecto positivo en el aumento de la actividad y de la quimio- o enantioselectividad [9-13]. Además, un área superficial elevada del soporte puede facilitar la dispersión de la fase activa e incrementar la actividad del catalizador y la velocidad de reacción.

Como se ha mencionado, los catalizadores híbridos ofrecen una serie de ventajas; sin embargo, también presentan algunas desventajas importantes como son el posible lixiviado del complejo metálico durante la reacción, o efectos negativos del soporte como los indicados anteriormente: limitaciones de transferencia de masa y modificación de la configuración del complejo metálico. Estos inconvenientes se pueden reducir mediante un procedimiento adecuado de inmovilización y propiedades adecuadas del soporte.

Como soporte de catalizadores se pueden emplear varios materiales, tanto orgánicos como inorgánicos, estructuralmente diferentes. Los más comunes son los materiales inorgánicos, tales como la sílice, los materiales silíceos mesoporosos, las zeolitas y la alúmina. En general, los soportes deben ser insolubles en los disolventes orgánicos convencionales o agua, mecánicamente resistentes y estables en las condiciones del proceso, y no deben interactuar con los reactivos y productos. Un factor determinante en la elección del soporte es la accesibilidad del sitio catalítico, la cual depende tanto del tamaño de partícula, como de la porosidad del soporte.

Los materiales carbonosos han sido empleados durante décadas en la catálisis heterogénea para incrementar la velocidad y el control de la selectividad de muchas reacciones químicas. Estos materiales muestran varias ventajas para su aplicación como soportes sólidos. Entre ellas se puede destacar una alta estabilidad en medios ácidos o básicos, una alta resistencia mecánica, facilidad para la recuperación de la fase activa mediante la combustión (importante en metales preciosos), alta área superficial y porosidad, fácil dispersión de la fase activa y costes bajos de producción.

Cabe destacar que la inmovilización ha sido objeto de cientos de publicaciones, entre ellas varias revisiones y capítulos de libros. Algunas publicaciones de estas últimas categorías son generales [4, 7, 14-16], mientras que algunas otras se centran en el uso de un cierto tipo de soporte, como materiales inorgánicos [8, 17-19], polímeros [20, 21], dendrímeros [22] o materiales de carbono [23]; otros están dedicados a la inmovilización no covalente [24], o se ocupan particularmente de la inmovilización de catalizadores enantioselectivos [18, 19, 24, 25].

1.2. Estrategias para la inmovilización de catalizadores homogéneos en materiales carbonosos

En este trabajo se han utilizado distintos materiales de carbono como soportes para la preparación de catalizadores híbridos, por ese motivo, aunque se harán algunas consideraciones generales, el contenido de este apartado está centrado en este tipo de materiales.

Las estrategias para la preparación de catalizadores homogéneos heterogenizados se clasifican en dos tipos principales: inmovilización por creación de enlaces covalentes e inmovilización por interacciones no covalentes. Sin embargo, es importante tener en cuenta que a veces la separación entre ambos métodos no es del todo clara. También, con frecuencia, hay casos donde es necesario considerar ambos tipos de interacción para explicar la inmovilización del complejo homogéneo.

En la Figura 1.2 se representan de forma esquemática las estrategias principales de inmovilización de complejos homogéneos en soportes sólidos.

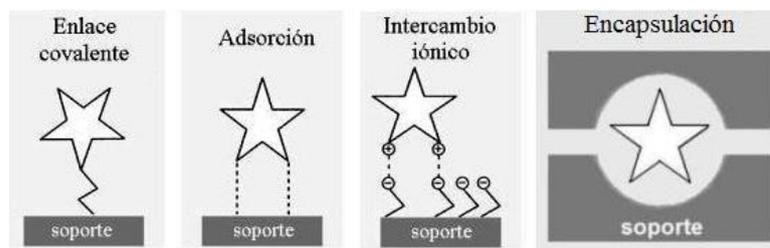


Figura 1. 2. Representación esquemática de las estrategias principales de inmovilización de complejos metálicos en soportes sólidos.

El enlace covalente incluye tanto interacciones de tipo σ , como de tipo π . Los principales tipos de interacciones no-covalentes son: los enlaces de hidrógeno; enlaces iónicos o interacciones electrostáticas; y las interacciones de Van der Waals. Todas ellas pueden a su vez estar favorecidas por la localización del complejo en la porosidad del soporte lo que se ha dado en llamar en algunos casos “encapsulación” (Figura 1.2.).

En general, un enlace no-covalente es más débil que un enlace covalente como se observa en la Figura 1.3 donde se muestran las entalpías correspondientes a distintos tipos de enlace. Sin embargo, las combinaciones de las interacciones no-covalentes pueden resultar en enlaces bastante fuertes.

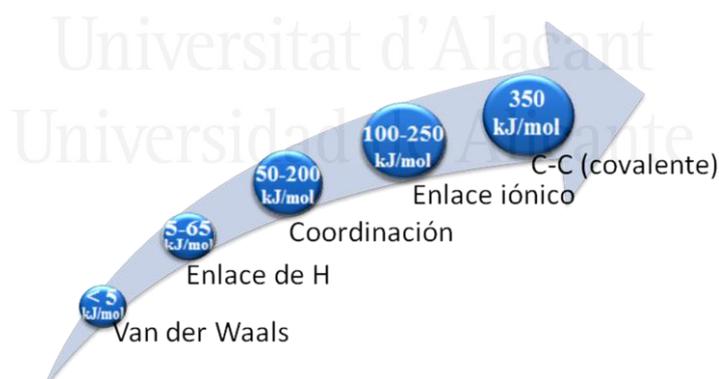


Figura 1. 3. Entalpía (fuerza de enlace) de las interacciones covalentes y no-covalentes.

A continuación se describen con más detalle las distintas estrategias y se realiza una breve revisión de trabajos que las han empleado para preparar catalizadores híbridos basados en materiales de carbono.

1.2.1. Inmovilización covalente

La inmovilización covalente es el método más utilizado y estudiado para la heterogeneización de un catalizador homogéneo, ya que permite en muchos casos, la formación de un anclaje fuerte de la fase activa en el soporte sólido. Un caso muy común en esta categoría es el anclaje del complejo metálico en el soporte, mediante la formación de enlaces entre el sólido y uno (o más) ligando(s), en una posición alejada del átomo coordinado con el centro metálico. En este caso se debe emplear un ligando bifuncional: con una funcionalidad (el grupo de coordinación) que se une al centro metálico, y con otra funcionalidad que debe reaccionar con la superficie del soporte. Además, la superficie del soporte debe contener los grupos funcionales apropiados.

El proceso de anclaje se puede llevar a cabo mediante estrategias diferentes, dos de las cuales se muestran en la Figura 1.4.

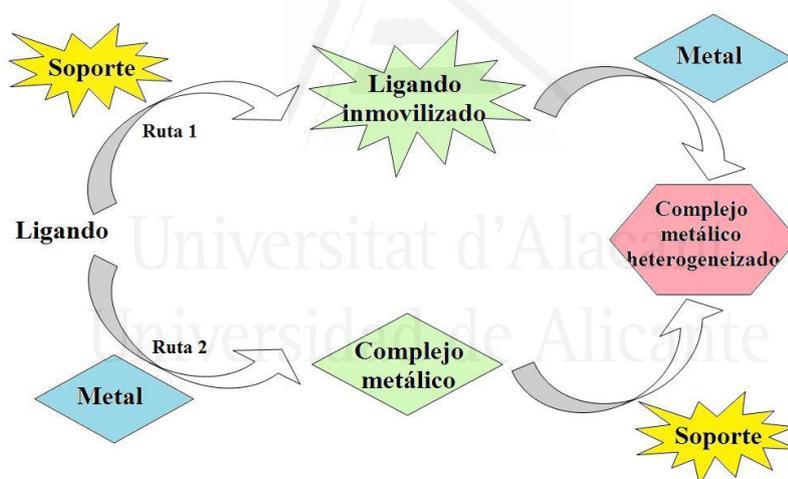


Figura 1. 4. Estrategias para la inmovilización covalente del complejo metálico.

La primera estrategia (Ruta 1) se puede describir de la siguiente manera: en el primer paso tiene lugar la inmovilización del ligando al soporte, mediante la reacción de la funcionalidad del ligando con los grupos funcionales superficiales del soporte, creándose de esta manera una especie anclada, el “ligando inmovilizado”; seguido por el segundo paso donde el ligando anclado sustituye, mediante su grupo de coordinación, a un ligando del complejo

homogéneo ("Metal"), formándose de esta manera el complejo metálico heterogeneizado.

En cuanto a la segunda estrategia (Ruta 2), en primer lugar el ligando que ha de anclarse al metal se coordina al centro metálico del complejo homogéneo ("Metal") y, a continuación, este nuevo complejo se ancla a la superficie del soporte mediante la reacción con sus grupos superficiales, dando así lugar al complejo metálico heterogeneizado.

En muchos casos, la molécula del ligando es una cadena alquilo que actúa como un "espaciador" entre el soporte y el complejo. Su longitud permite una cierta movilidad del complejo y una disminución del impedimento estérico inducido por el soporte, aunque en el caso de cadenas muy largas, puede ocurrir la desactivación del catalizador por la dimerización de las especies activas [7].

En la superficie de los materiales de carbono pueden crearse distintos tipos de grupos funcionales oxigenados mediante diferentes tratamientos de oxidación: hidroxilos (grupos tipo fenol), carboxílicos, carbonilos, anhídridos, etc. [26-28]. Estos grupos serán los puntos de anclaje necesarios para el proceso de inmovilización.

A continuación se presentan algunos antecedentes bibliográficos sobre preparación de catalizadores híbridos, organizados según los grupos superficiales oxigenados empleados en la formación del enlace covalente.

1.2.1.1. Grupos carboxílicos

Las etapas más comunes para el anclaje, utilizando grupos carboxílicos superficiales, son las siguientes: a) oxidación del soporte carbonoso para crear principalmente grupos tipo ácido carboxílico; b) tratamiento con cloruro de tionilo para transformar los grupos ácido carboxílico en funcionalidades cloruro de acilo; y c) la reacción entre las funcionalidades del ligando (generalmente amina o alcohol) y las funcionalidades de cloruro de acilo de la superficie del soporte, para crear un enlace covalente tipo amida o tipo éster.

Este método fue utilizado por A. Valente y col. [29], para la inmovilización de complejos acetilacetato de cobre y cobalto, en carbones activados (Figura 1.5). Los catalizadores obtenidos fueron activos y selectivos en la oxidación de pinano, a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

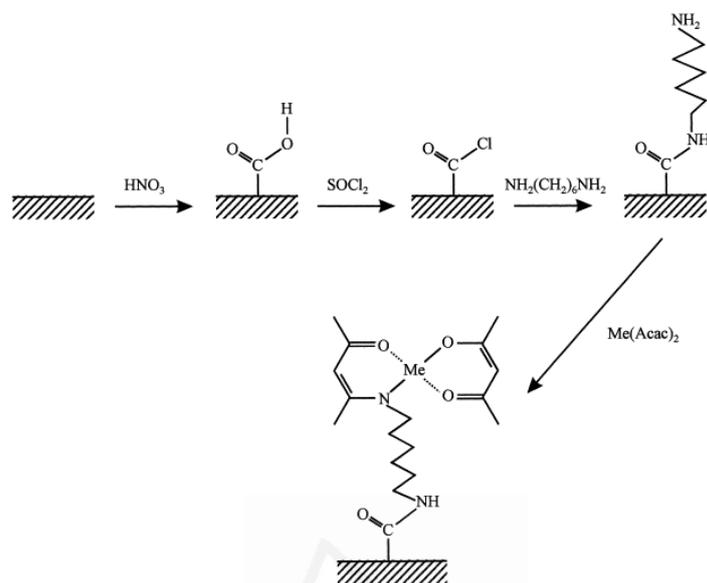


Figura 1. 5. Empleo de los grupos carboxílicos en la inmovilización de un complejo metálico por enlace covalente [29].

En otro trabajo de los mismos autores [30], se anclaron dos complejos de níquel de base de Schiff en carbón activado oxidado siguiendo un procedimiento similar. Las técnicas de caracterización mostraron que ambos complejos de níquel estaban inmovilizados mediante el enlace formado por la reacción entre el cloruro de acilo de la superficie del soporte y grupos amina de los complejos metálicos.

Posteriormente, A.R. Silva y col. [31] publicaron un trabajo sobre el anclaje de un complejo de cobre con ligandos acetilacetato en carbones activados funcionalizados con ligandos triamina. El proceso incluye las siguientes etapas: a) y b) similares a las etapas descritas anteriormente, c) condensación de las funcionalidades de cloruro de acilo con grupos amina de bis(3-aminopropil)amina (“trien”), y d) la condensación Schiff entre los grupos amino del “trien” con los átomos de oxígeno del acetilacetato coordinado al complejo de cobre (Figura 1.6). Los resultados confirmaron la formación del enlace covalente entre el “trien” y las funcionalidades de cloruro de acilo, y el anclaje irreversible del $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ en los materiales carbonosos. El catalizador se probó en la aziridinación de estireno, a temperatura ambiente, y su actividad

fue similar a la del complejo en fase homogénea, $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$. El catalizador heterogéneo mostró ser reutilizable durante cuatro ciclos sucesivos de reacción, con aumento en la conversión de estireno y sin lixiviado [32].

También se han descrito resultados sobre la preparación de catalizadores similares de cobalto soportados en carbones activados y utilizados en la oxidación del limoneno [33].

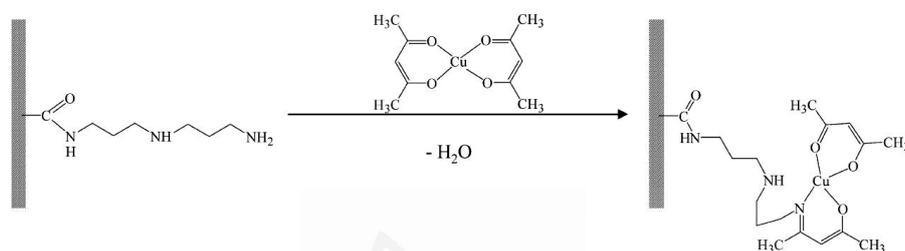


Figura 1. 6. Inmovilización covalente del complejo $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ en carbón activado [32].

Otra ruta investigada, que se representa en la Figura 1.7, ha sido la heterogeneización de un complejo difosfina de rodio(I) mediante una reacción de esterificación entre los grupos superficiales cloruro de acilo (1) y el extremo hidroxilo del ligando (2), llamado (HONP). El soporte empleado fue un carbón activado y el catalizador obtenido se probó en la hidroformilación de 1-octeno [34].

Para la preparación del catalizador, se propusieron dos estrategias (ruta I y ruta II, Figura 1.7) que se corresponden con el modelo presentado en la Figura 1.4. En la ruta I, el ligando HONP fue previamente anclado (5) al soporte y posteriormente se formó el complejo (6), utilizando como precursor el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (3). Mientras, que en la ruta II, en el primer paso se realizó la síntesis del complejo difosfina de rodio, $[\text{Rh}(\text{HONP})(\text{COD})]\text{Cl}$ (4), seguida por su inmovilización en el soporte carbonoso funcionalizado, a través del ligando HONP.

En los dos casos se obtuvieron catalizadores activos y selectivos, aunque el catalizador preparado por la ruta 2, resultó ser más estable.

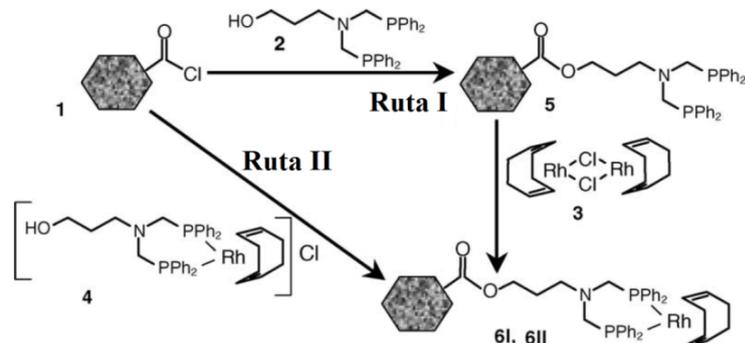


Figura 1. 7. Dos estrategias distintas para la inmovilización covalente de un complejo de Rh en carbones activados [34].

El carbón activado también se empleó en la heterogeneización de un complejo de rodio a partir del catalizador de Wilkinson [RhCl(PPh₃)₃] [35, 36]. En este caso la molécula 6-amino-hexanol se ancló mediante un enlace tipo éster, formado por la reacción del grupo terminal -OH con los grupos cloruro de acilo presentes en la superficie del soporte (Figura 1.8).

Este ligando amina anclado se empleó para inmovilizar el complejo por sustitución de un ligando fosfina del catalizador de Wilkinson. Se encontró que el complejo se localiza preferentemente en la mesoporosidad del soporte y que la actividad del catalizador heterogeneizado en la hidrogenación de ciclohexeno es similar a la del catalizador de Wilkinson en fase homogénea [35].

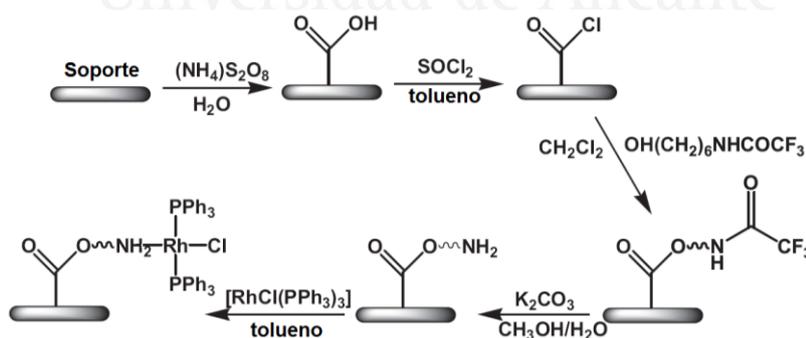


Figura 1. 8. Heterogeneización de un complejo de Rh a partir del catalizador de Wilkinson en carbones activados [35].

Otros materiales de carbono empleados en la inmovilización de complejos metálicos usando grupos superficiales de tipo carboxílico, han sido los nanotubos de carbono y las nanofibras de carbono.

Baleizão y col. [37] describen la preparación de un catalizador híbrido, mediante la inmovilización de un complejo tipo “vanadilo salen” (VOsalen) en nanotubos de carbono de pared simple (SWNT) funcionalizados en los extremos con grupos de tipo tiol (Figura 1.9).

La característica clave de su estrategia es la funcionalización del complejo VOsalen con un doble enlace C=C periférico. Estos catalizadores mostraron una elevada actividad (a baja relación sustrato-catalizador), y posibilidad de reutilización, en la cianosililación de aldehídos.

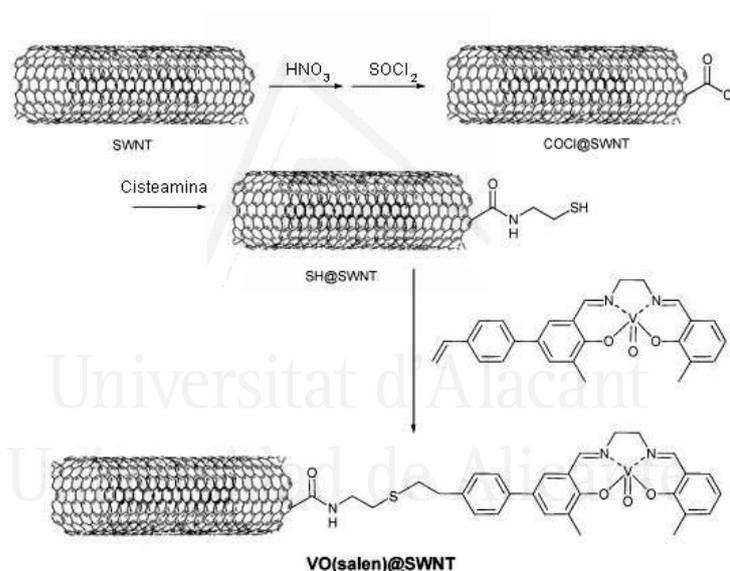


Figura 1. 9. Inmovilización del complejo VOsalen en nanotubos funcionalizados [37].

1.2.1.2. Grupos hidroxilo

Se han desarrollado varios procedimientos de inmovilización, que emplean grupos oxigenados superficiales de tipo hidroxilo (en concreto de tipo fenol) para la creación de enlaces covalentes con ligandos. A continuación se presentan algunos ejemplos concretos que ilustran esta metodología.

Silva y col. [38] estudiaron la inmovilización de un complejo de níquel con el ligando base de SchiffN, N'-etilen-bis-(4-hidroxisaliciliminato) funcionalizado con grupos hidroxilo, en un carbón activado, el cual se había oxidado con aire y funcionalizado con tricloruro de triazina (2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina) (abreviado "TT") mediante formación de un enlace éter. El complejo de níquel se ancla por reacción entre los grupos hidroxilo del complejo y el ligando TT existente en la superficie del soporte formando de nuevo un enlace de tipo éter (Figura 1.10) [38].



Figura 1. 10. Inmovilización covalente del complejo de Ni con base de Schiff, en carbones activados funcionalizados [38].

Otro método de inmovilización que emplea los grupos tipo fenol, creados en la superficie de materiales de carbono, se basa en la formación de enlaces tipo siloxano. Este método fue propuesto por Lemus y col. [39] para heterogeneizar el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)]\text{BF}_4$ (abreviado Rh(NN)Si), donde COD es el ciclooctadieno (Figura 1.11).

La síntesis del complejo Rh(NN)Si permitió introducir una funcionalidad -Si(OCH₃)₃, que puede reaccionar con los grupos -OH de la superficie del soporte creándose los enlaces tipo siloxano. La heterogeneización del complejo de rodio diamina se estudió en una amplia selección de soportes: carbón activado, fibras de carbono activadas, telas de carbono activadas, nanotubos y nanofibras de carbono; es decir, en materiales con propiedades texturales muy diferentes (desde sólidos con microporos estrechos o con una variedad de tamaños de mesoporos).

Los catalizadores híbridos preparados mostraron una mayor actividad que el complejo en fase homogénea en la hidrogenación de ciclohexeno y de carvona y eran reciclables (sin un lixiviado importante) [39, 40]. Los catalizadores híbridos preparados con los nanotubos y nanofibras de carbono exhibían un

comportamiento excepcional, atribuido a un efecto de confinamiento debido a la ubicación del complejo metálico en las cavidades tubulares de los soportes [40].

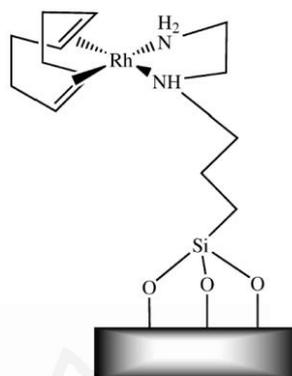


Figura 1. 11. Modelo de enlace del complejo Rh(NN)Si en soportes carbonosos funcionalizados [39].

El estudio, se amplió empleando como soporte un carbón activado sometido a distintos tratamientos de oxidación (disoluciones de HNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y flujo de aire sintético a 623 K) [41]. El catalizador preparado con el carbón activado tratado con aire fue el más activo, estable y reutilizable, prácticamente sin lixiviado del complejo. Se encontró que la presencia de una gran cantidad de grupos oxigenados, aparte de los grupos tipo fenol, dificulta la localización del complejo en la porosidad del soporte y da lugar a un efecto negativo sobre la actividad catalítica.

1.2.2. Inmovilización no-covalente

La inmovilización no covalente es una opción interesante para la heterogeneización de catalizadores homogéneos, debido a que se requieren menos modificaciones del complejo. Este tipo de inmovilización se lleva a cabo, principalmente, mediante interacciones electrostáticas (o intercambio iónico), adsorción física, o mediante la encapsulación del catalizador dentro de la porosidad del soporte.

1.2.2.1. *Interacciones electrostáticas*

Se basa en establecer interacciones entre especies iónicas, generalmente entre un complejo catiónico y los grupos superficiales del soporte con carga negativa. De esta manera, la superficie cargada actuará como el contraión del complejo iónico; y por lo tanto la interacción electrostática se producirá mediante un proceso de intercambio iónico.

En el caso de los materiales de carbono, son los grupos carboxílicos los que pueden emplearse para este fin. Este procedimiento, se utilizó para la inmovilización del complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ en carbones activados oxidados [42]. En este trabajo se planteó que los grupos superficiales de tipo carboxilato sustituirían al cloruro de la esfera de coordinación del complejo metálico (Figura 1.12). Se comparó el comportamiento de catalizadores preparados con un soporte oxidado y sin oxidar. Se encontró que la muestra preparada con el soporte oxidado presentaba un menor lixiviado y por ello pudo ser utilizado con éxito en varios ciclos sucesivos [42].

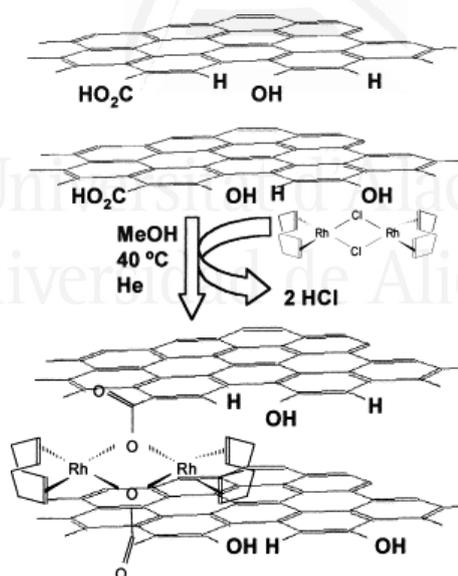


Figura 1. 12. Inmovilización mediante interacciones electrostáticas de un complejo de Rh, en carbones activados funcionalizados [42].

1.2.2.2. Adsorción física

En este caso la naturaleza de las interacciones entre el soporte y el catalizador suelen ser las fuerzas de Van der Waals, aunque también pueden existir otras interacciones, por ejemplo, de tipo hidrofóbicas. Aunque las fuerzas Van der Waals son en general fuerzas atractivas débiles (<5 kJ/mol), en algunos casos pueden ser suficientemente fuertes como para evitar el lixiviado del catalizador en las condiciones de reacción.

Algunos autores han inmovilizado complejos de paladio con ligandos aromáticos, usando la interacción de éstos con la estructura grafitica del carbón activado [43]. Los resultados pusieron de evidencia la fuerte adsorción del complejo en la superficie del soporte y una dependencia significativa de las propiedades catalíticas de los catalizadores soportados con la localización del centro activo.

En otro trabajo, varios complejos ftalocianinas de hierro y cobalto y porfirinas de cobalto (Figura 1.13) fueron inmovilizados por interacciones π - π (0-50 kJ/mol) en varios tipos de nanotubos de carbono (de pared simple (SWCNT), doble (DWCNT) o multipared (MWCNT)), tanto oxidados, como no-oxidados [44].

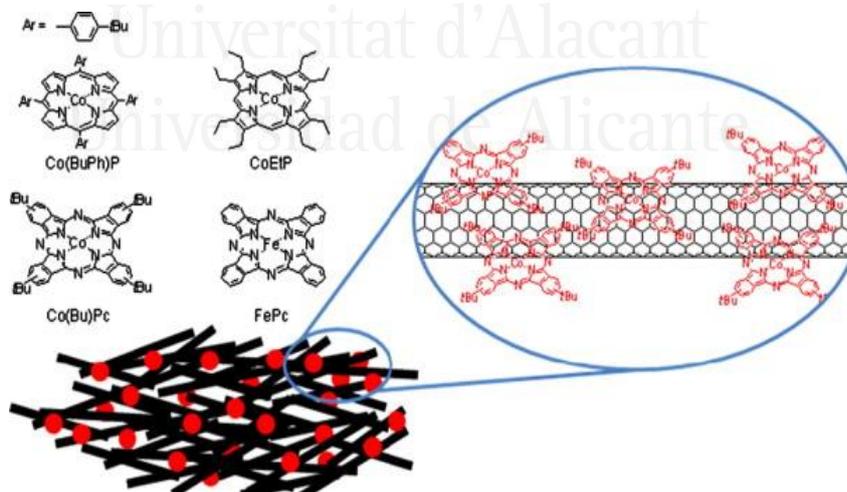


Figura 1. 13. Inmovilización mediante adsorción física de complejos de Co y Fe en nanotubos de carbono [44].

Estos catalizadores se utilizaron en la reducción de O₂. Los catalizadores preparados con MWCNT fueron más eficientes que aquellos con SWCNT y DWCNT; y el tratamiento químico de oxidación de los nanotubos mejoró las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores. El catalizador de hierro (II)-ftalocianina soportado en MWCNT oxidado mostró una actividad catalítica comparable a la del catalizador comúnmente utilizado de Pt/C.

Otro ejemplo de heterogeneización mediante el método de adsorción física es la interacción de las cadenas alifáticas del complejo [PdCl₂(NH₂(CH₂)₁₂CH₃)₂] (Figura 1.14) con los planos grafiticos, bordes o esquinas de materiales carbonosos [45, 46]. Debido a la adsorción fuerte entre el soporte y los ligandos alifáticos, los catalizadores se mantuvieron estables, con una actividad catalítica dependiente del volumen de supermicroporos del soporte; lo que hizo pensar que el complejo se localizaba preferencialmente en este tipos de poros.



Figura 1. 14. Estructura del complejo [PdCl₂(NH₂(CH₂)₁₂CH₃)₂] inmovilizado por adsorción física [45, 46].

El estudio se extendió a otros complejos metálicos con ligandos amina de cadena larga similares. El complejo [RhCl(NH₂(CH₂)₁₂CH₃)₃] heterogeneizado en carbones activados, se probó en la hidrogenación de ciclohexeno [46] y en la semihidrogenación de 1-heptino [47]. Los resultados mostraron que en comparación con el complejo en fase homogénea, los catalizadores heterogeneizados tenían una actividad mayor, debido al efecto positivo del soporte carbonoso. Siguiendo el mismo principio, los complejos de rodio, rutenio, paladio y níquel con ligandos cloruro y tridecilamina anclados en carbones activados se probaron en la hidrogenación de ciclohexeno, usando como catalizador de referencia el complejo de Wilkinson [48]. Los complejos

soportados resultaron ser más activos y más resistentes al envenenamiento con azufre que el sistema homogéneo, destacándose el complejo de rodio como el más activo. Además, los resultados de caracterización mediante XPS y FTIR mostraron que los complejos mantenían su estructura química y que después de la reacción permanecían anclados al soporte [48].

Cabe mencionar que este tipo de inmovilización implica un procedimiento sencillo y simple; sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la presencia sólo de las fuerzas de Van der Waals, predispone al lixiviado del complejo inmovilizado. Por ello, en general, la adsorción se suele reforzar por la encapsulación, interacciones electrostáticas o por el desarrollo de enlaces de hidrógeno.

1.2.2.3. *Inmovilización estructural (encapsulación)*

La denominación inmovilización estructural hace referencia a que el complejo metálico quede físicamente retenido en los poros, cavidades o huecos de la estructura del soporte. Los términos empleados para especificar el carácter de la inmovilización son: atrapamiento, encapsulación e intercalación.

La inmovilización estructural del complejo en soportes sólidos se puede realizar o bien por introducción (o la síntesis) del complejo en el interior de la red porosa de un sólido preformado o mediante el uso del complejo como uno de los reactivos en la mezcla de síntesis del sólido [7].

En la Figura 1.15 a) se muestra la síntesis de complejos de ftalocianina en el interior de la porosidad del soporte, de manera que el complejo quedaría encapsulado, mientras que en la Figura 1.15 b) se esquematiza la introducción de un complejo ya formado en un sólido laminar, de manera que el complejo queda intercalado (en este caso particular la inmovilización estructural va acompañada de un proceso de intercambio iónico).

En el caso de los soportes con poros de bocas estrechas, la síntesis del complejo dentro de la porosidad lleva a los sistemas conocidos como "*ship in a bottle*". En este caso, se debe asegurar que el tamaño de los poros es el adecuado para que el catalizador quede retenido eficientemente en su interior.

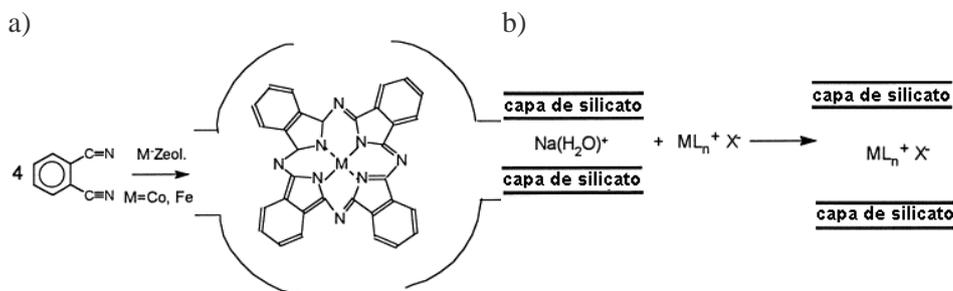


Figura 1. 15. Inmovilización mediante la encapsulación del complejo: a) síntesis de ftalocianinas en zeolitas y b) síntesis de complejos intercalados [7].

1.3. Catálisis asimétrica (quiral)

El término de “quiralidad” proviene del griego “χειρ” (significando “mano”), y hace referencia a aquel objeto que no coincide con su imagen en el espejo, del mismo modo que nuestras manos no pueden superponerse entre sí. También las moléculas pueden presentar esta propiedad, llamándose “moléculas quirales” (Figura 1.16). Se dice entonces que las dos moléculas quirales son isómeros ópticos o enantiómeros, denominados R o S (denominación de la configuración, según el sistema IUPAC). Siendo utilizado, por primera vez, el término de “quiralidad” en una conferencia de Lord Kelvin [49] en 1884.

La diferencia entre los dos isómeros es crucial en los productos farmacéuticos, y en la industria de fragancias o sabores, ya que los dos enantiómeros pueden tener sabor y olor distinto, y lo más importante, una toxicología distinta.

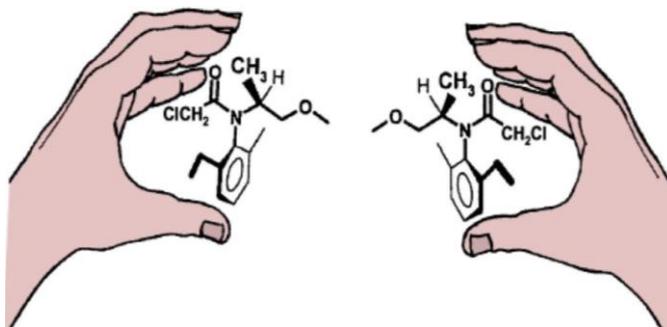


Figura 1. 16. Modelo “espejo” de moléculas quirales.

Por ejemplo, el isómero *S* del *Naproxeno* se utiliza como agente antiinflamatorio, mientras que el *R* es un tóxico potente para el hígado. Otro ejemplo muy conocido, y con terribles consecuencias, es la *Talidomida*. En la década de 1960, este fármaco fue administrado como una mezcla racémica (mezcla de los dos isómeros), para calmar y sedar las náuseas durante los primeros meses de embarazo. Sólo el isómero *R* producía el efecto sedante que se buscaba, mientras que el isómero *S* producía efectos teratogénicos (provocando malformaciones congénitas) en el feto. Las dos moléculas mencionadas como ejemplos en este apartado se presentan en la Figura 1.17.

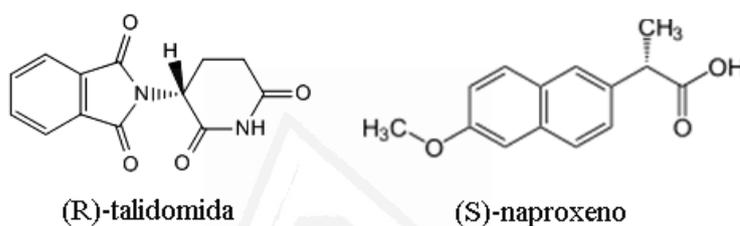


Figura 1. 17. Ejemplos de isómeros peligrosos como mezcla racémica.

Estos acontecimientos han conducido a la demanda creciente de métodos eficientes de síntesis asimétrica, para la obtención de compuestos enantioméricamente puros, lo cual ha tenido una importante influencia en las líneas de interés de la investigación científica.

Por mucho tiempo, a pesar de su importancia fundamental, la catálisis asimétrica no se consideró un área esencial en la investigación. Con excepción de los procesos enzimáticos (biocatálisis) se conocían muy pocos ejemplos de reacciones catalíticas enantioselectivas. Así pues, para la obtención de enantiómeros puros había que recurrir a procesos enzimáticos o a tediosos procesos de resolución de mezclas racémicas. En la industria, el problema de la separación de enantiómeros es particularmente importante ya que las numerosas etapas que conlleva el proceso, lo hacen muy caro.

El hecho de que mediante el uso de un catalizador se pueda obtener selectivamente uno de los dos enantiómeros es, sin duda, un aliciente importante para el desarrollo de la catálisis en este campo, conocida como catálisis asimétrica. En los últimos años se han logrado avances

espectaculares, que han culminado con el Premio Nobel de Química en 2001 para William S. Knowles [50], Ryoji Noyori [51] y K. Barry Sharpless [52], por sus logros en el campo de la catálisis asimétrica homogénea, lo que contribuyó al desarrollo de la síntesis al nivel industrial de productos farmacéuticos y otras sustancias biológicamente activas. En concreto, el trabajo de Knowles se centró en una síntesis eficiente del aminoácido L-DOPA, que ha demostrado ser útil en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson, para lo cual desarrollaron un complejo de rodio con un ligando quirral que denominaron DiPAMP.

Desde entonces, la catálisis asimétrica basada en los catalizadores quirales (complejos metálicos que contienen ligandos orgánicos quirales) ha experimentado un gran crecimiento. Además, la demanda continua de compuestos enantioméricamente puros, ha estimulado un interés progresivo en la catálisis asimétrica, ya que puede ser la base de la producción efectiva de productos como fármacos, saborizantes, fragancias, pero también agroquímicos (herbicidas y pesticidas) [53].

Los procesos catalíticos asimétricos han proporcionado las estrategias más eficientes y versátiles para la síntesis enantioselectiva de productos, debido a la habilidad del catalizador de producir un número elevado de moléculas de producto con una sola forma enantiomérica. Esta eficiencia se conoce como “economía del átomo”, concepto que expresa que los átomos de los reactivos están en el producto final deseado, y por lo tanto la cantidad de subproductos de desecho es mínima.

Los pros y contras de la catálisis asimétrica, y particularmente de las reacciones catalíticas de hidrogenación asimétrica, que serán objeto de estudio en este trabajo, se resumen a continuación:

- 😊 Reacción limpia.
- 😊 Excelente economía de átomos.
- 😊 Reacción reproducible a escala industrial.
- 😊 Respetuosa con el medio ambiente.
- 😊 Producto final de gran valor añadido.
- 😞 Metales de transición tóxicos y caros.
- 😞 Ligandos quirales extremadamente costosos.
- 😞 Ausencia de catalizadores genéricos.

Centrándonos en los ligandos quirales, entre los más efectivos se encuentran aquellos que contienen fósforo (fosfinas).

Estos, en combinación con metales de transición, dan lugar a los catalizadores quirales preferidos en las reacciones de hidrogenación asimétrica.

En la Figura 1.18 se presentan algunos ejemplos de ligandos fosfina que se han empleado con éxito en reacciones de hidrogenación asimétrica [54], y puesto que se ha mencionado entre las desventajas de la catálisis asimétrica el alto precio de los ligandos quirales, se incluye el precio aproximado por gramo de ligando.

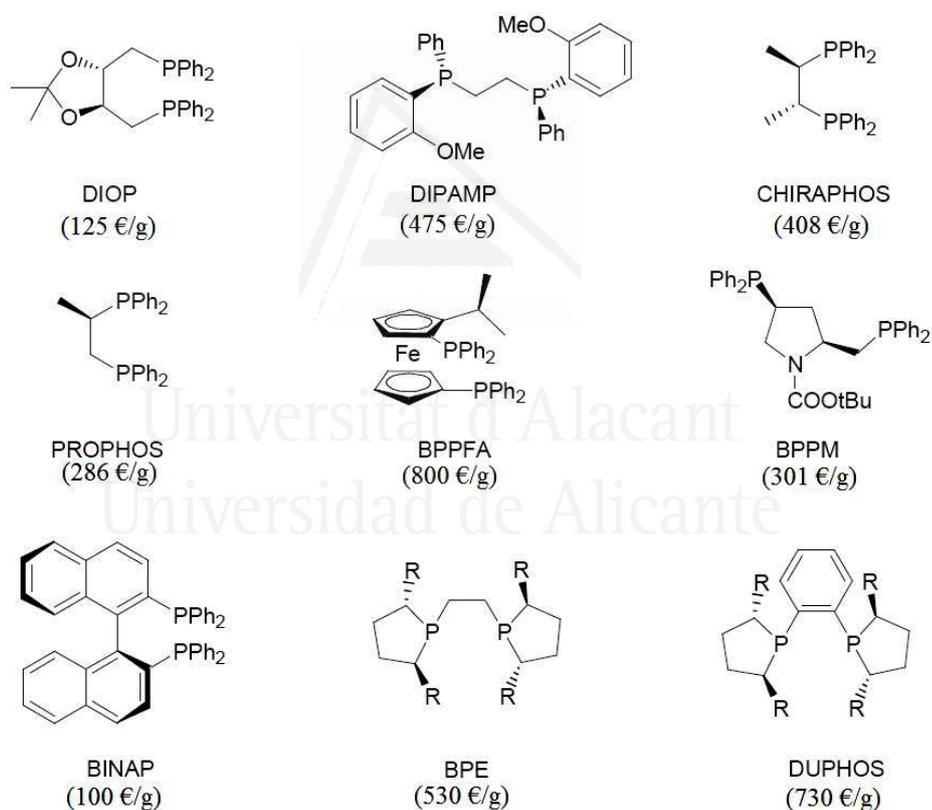


Figura 1. 18. Ligandos quirales difosfina empleados con éxito en la hidrogenación asimétrica, incluyendo sus precios.

Las primeras aplicaciones de los ligandos fosforados quirales en hidrogenación catalítica asimétrica las llevaron a cabo Knowles [55] y Horner [56], que consiguieron remplazar la trifenilfosfina del catalizador de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ [36] por fosfinas quirales monodentadas, obteniendo valores muy modestos de enantioselectividad en la hidrogenación de diversas olefinas proquirales.

Posteriormente, Kagan y Knowles demostraron, por separado, que la enantioselectividad mejoraba con la utilización de ligandos quirales fosfina bidentados.

Así, Kagan [57] obtuvo un exceso enantiomérico de 72% utilizando el ligando difosfina DIOP en un complejo de rodio.

Por su parte, Knowles [58] utilizó el ligando difosfina DIPAMP con rodio, en la misma reacción (Figura 1.19), y debido a su alta eficiencia, fue empleado en la producción industrial de L-DOPA [59].

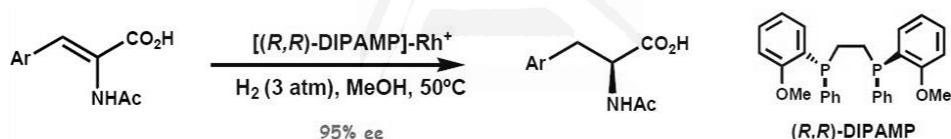


Figura 1. 19. Obtención de L-DOPA catalizada por el complejo DIPAMP-Rh [58].

Posteriormente, se desarrollaron con éxito otros ligandos de fósforo quirales como por ejemplo el ligando de ferroceno BPPFA [60, 61] por Kumada; o los ligandos BPPM y PPM sintetizados por Achiwa [62] (Figura 1.18).

Estos ligandos, formando complejos de rodio, se emplearon en la reacción de hidrogenación asimétrica de ácidos acetamidoacrílicos, con valores de e.e. (%) hasta 91 %, hacia el isómero R, como se presenta de forma resumida en la Figura 1.20.

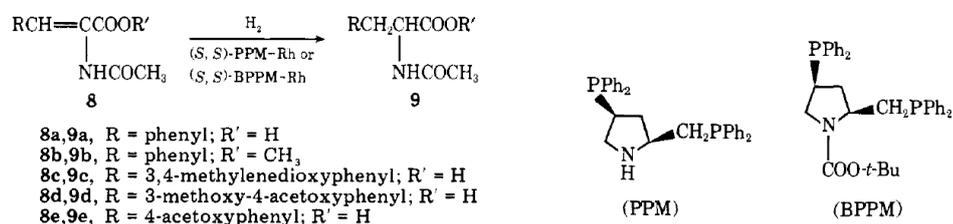


Figura 1. 20. Aplicación de los ligandos quirales BPPM y PPM en varias reacciones de hidrogenación [62].

En la década de los ochenta, Noyori y col. desarrollaron el ligando BINAP [63-66] que presenta isómeros quirales formados por la rotación impedida de un enlace por las interacciones estéricas de otras partes de la molécula. Este ligando ha resultado muy eficiente, en catalizadores de rutenio, para varias reacciones de hidrogenación asimétrica, con complejos de rodio y rutenio [67-70] (Figura 1.21).

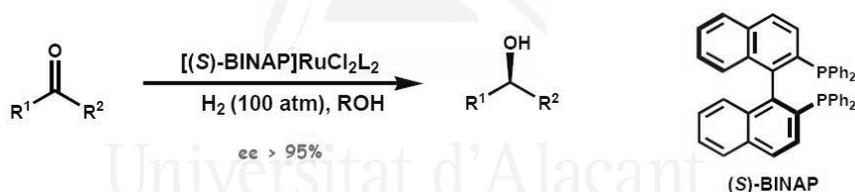


Figura 1. 21. Utilización del ligando quiral BINAP por Noyori y col [67-70].

En los años noventa, se logró un progreso impresionante con el desarrollo de los ligandos DUPHOS y BPE (Figura 1.18), por Burk y col. [71-74]. Estos ligandos han mostrado propiedades catalíticas eficientes para la hidrogenación asimétrica de diversos sustratos, como el ácido α -acilamino acrílico; enamidas, acetatos de enol, ésteres, ácidos itacónicos etc. (Figura 1.22).

La hidrogenación asimétrica de alquenos constituye una de las reacciones que ha permitido preparar con éxito compuestos enantioméricamente puros, con excelente “economía del átomo”. Los catalizadores empleados en esta transformación se basan generalmente en rodio(I) y fosfinas quirales.

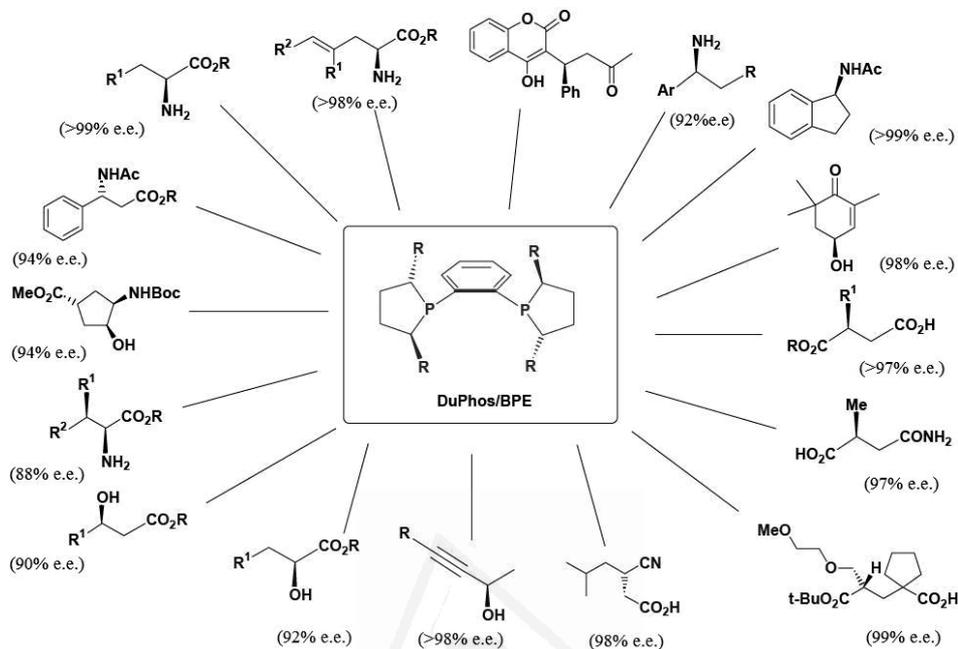


Figura 1. 22. Utilización de los ligandos quirales Duphos y BPE en reacciones de hidrogenación asimétrica [73].

Entre los sustratos más empleados en los estudios de hidrogenación asimétrica se encuentran el α -acetamidoacrilato de metilo (AAM), el ácido α -acetamidocinámico (ACA) y el dimetilitaconato (Figura 1.23). En el presente trabajo se han empleado los dos primeros sustratos (α -acetamidoacrilato de metilo y ácido α -acetamidocinámico).



Figura 1. 23. Sustratos principales utilizados en la hidrogenación asimétrica.

1.3.1. Inmovilización de catalizadores homogéneos quirales

Como se ha mencionado al inicio del presente capítulo, en contraste con la catálisis heterogénea, la catálisis homogénea permite velocidades de reacción y selectividad muy altas, incluso con condiciones de reacción suaves. Pero la reutilización del catalizador sigue siendo un requisito fundamental en los procesos industriales.

Aunque los catalizadores quirales son cada vez más utilizados en procesos industriales, hoy en día tienen un uso limitado debido al elevado coste tanto del catalizador quiral (metal y ligando), como de los procesos de purificación del producto, de separación del complejo metálico del medio de reacción, y de los costes energéticos involucrados. Además, teniendo en cuenta el área de la industria donde se emplea la catálisis asimétrica, es decir en química fina y farmacéutica, donde no se tolera la presencia de trazas de los complejos metálicos, conseguir una buena separación del catalizador del medio de reacción y su reutilización, constituyen un verdadero reto en la catálisis asimétrica.

Por lo tanto, la inmovilización de catalizadores homogéneos quirales en soportes sólidos (sistemas heterogeneizados), que permitiría la fácil separación de catalizador de los productos de reacción, es un área de investigación de gran interés.

La inmovilización de catalizadores homogéneos quirales se puede llevar a cabo mediante el anclaje de éstos en un soporte sólido [5]. Como se ha comentado anteriormente, los catalizadores heterogeneizados, podrían presentar una actividad menor que los complejos en fase homogénea [75, 76] debido al impedimento estérico causado por el soporte (los sitios activos son menos accesibles al reactivo) [77, 78]. Pero no siempre éste es el caso: con un método de anclaje adecuado, el proceso catalítico no se vería perturbado e incluso podría tener lugar en un entorno prácticamente “homogéneo” [79]. Esta posibilidad es particularmente importante en el caso de catalizadores quirales, ya que en los mismos es un requerimiento fundamental preservar la configuración de la molécula.

Los distintos métodos de anclaje (covalentes y no-covalentes) que se han descrito anteriormente, podrían ser empleados en el caso de la heterogeneización de complejos quirales. Sin embargo, se debe tener en cuenta

que estos complejos pueden ver modificadas sus propiedades químicas y estéricas por el proceso de inmovilización (resultando en una reducción de capacidad para ser enantioselectivos). Entre los problemas que podrían surgir se encuentran: interacciones no deseadas entre el soporte y el catalizador, distorsión de la geometría del complejo, accesibilidad limitada a los sitios activos, que afectarían a la actividad y a la enantioselectividad; y por otro lado que al anclaje en el soporte o que la interacción entre el metal y el ligando sean débiles, lo que daría lugar a inestabilidad del sistema [80].

El anclaje covalente es la estrategia más utilizada, ya que proporciona el anclaje más fuerte con el soporte [5, 25]; sin embargo, es exigente sintéticamente y requiere, generalmente, la funcionalización del ligando.

Esta metodología fue empleada por Silva y col. [81] para anclar un catalizador de tipo Jacobsen modificado en carbones activados. El procedimiento empleado se muestra en la Figura 1.24. Los catalizadores de manganeso obtenidos fueron activos y enantioselectivos en la epoxidación de α -metilestireno, siendo el complejo heterogeneizado más activo que el catalizador en fase homogénea [81].

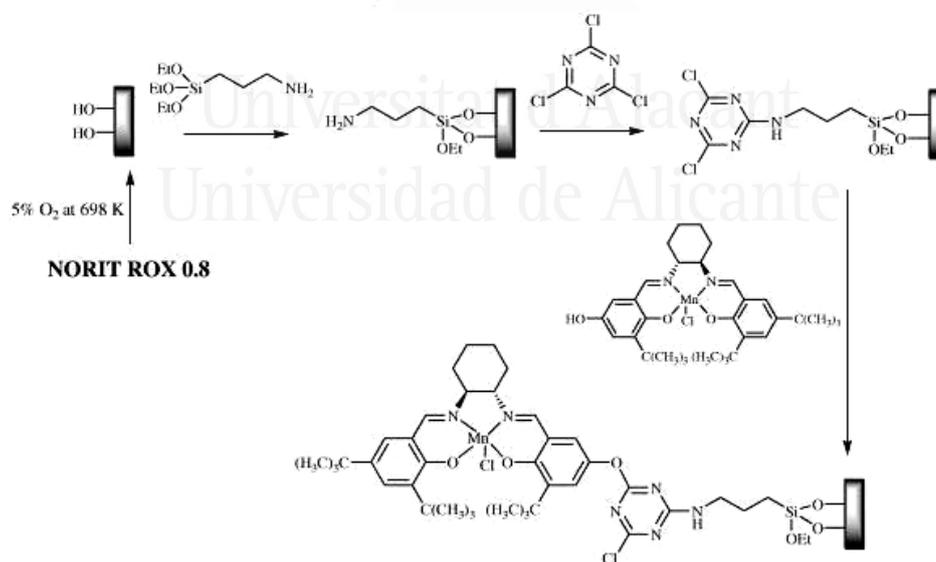


Figura 1. 24. Inmovilización covalente de un catalizador de tipo Jacobsen modificado [81].

El catalizador de Jacobsen fue también inmovilizado en varios carbones activados de distinta porosidad [82] para investigar la influencia de las propiedades texturales del soporte, tanto en el proceso de inmovilización, como en la actividad catalítica siguiendo un proceso diferente. Los resultados de caracterización indicaban que la inmovilización se producía a través de la coordinación axial de los grupos superficiales oxigenados con el centro metálico (Figura 1.25).

Los catalizadores heterogeneizados obtenidos mostraron buena actividad y enantioselectividad en los sistemas catalíticos de epoxidación estudiados. Se encontró que el exceso enantiomérico (% ee) en la epoxidación de alquenos aumentaba con el tamaño de poro de los catalizadores heterogéneos.

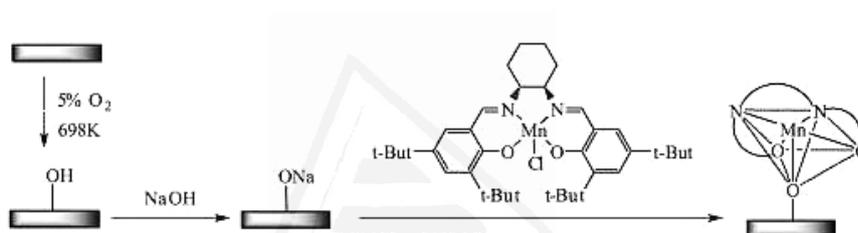


Figura 1. 25. Método de inmovilización del catalizador de Jacobsen en carbones activados modificados [82].

Cabe mencionar que el ejemplo presentado, así como gran parte de los que se encuentran en la bibliografía, corresponde a ligandos que no son fosfinas y por tanto, no son tan susceptibles de alteración cuando se trata de modificarlos o emplearlos en su estado original para crear un enlace covalente con el soporte.

La inmovilización por interacciones no-covalentes presenta como su principal ventaja la mayor facilidad para anclar el complejo en el soporte, ya que no es necesaria una funcionalización previa del ligando [24].

En este sentido, la adsorción representa un método sencillo de inmovilización, que puede llevarse a cabo mediante un simple procedimiento de impregnación.

Sin embargo, los catalizadores tienden a ser inestables, debido a que, en general las fuerzas de interacción (normalmente de Van der Waals) son débiles lo que podría resultar en un lixiviado importante del complejo.

Otro inconveniente es que la adsorción en el soporte puede hacer perder al catalizador sus propiedades selectivas, por la rigidez que podría adquirir la molécula adsorbida.

Un ejemplo representativo de este método de inmovilización es el publicado por Zhou y col. [83] que consiguieron anclar un complejo de rodio con un ligando difosfina modificado con un anillo poliaromático (pireno) en nanotubos de carbono, mediante interacciones π - π .

Este catalizador se empleó con éxito en la hidrogenación asimétrica de los ésteres del α -dehidroamino ácido (Figura 1.26). El catalizador mostró buena actividad y enantioselectividad, y ser reutilizable hasta en 9 ciclos de reacción.

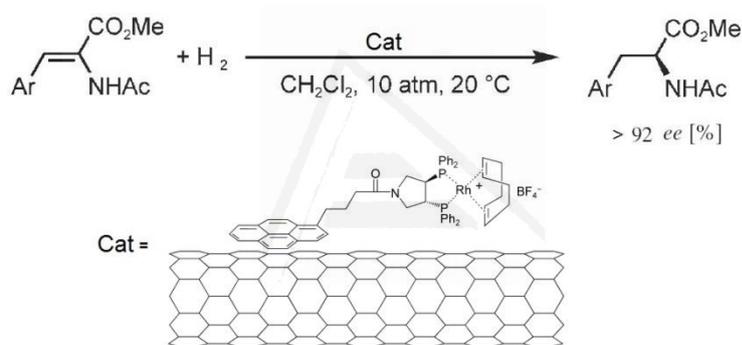


Figura 1. 26. Hidrogenación asimétrica con el ligando difosfina modificado con un anillo pireno [83].

Otra estrategia de inmovilización no-covalente es el intercambio iónico, aplicable a la heterogeneización de especies catalíticas iónicas, y por lo tanto, limitada a este tipo de catalizadores quirales. Este tipo de heterogeneización es más habitual en el caso de soportes inorgánicos.

Simons y col. [84] estudiaron la inmovilización por interacciones de carga de un complejo catiónico de rodio(I) con ligando difosfina en varios soportes considerados aniónicos. Este sistema se muestra esquemáticamente en la Figura 1.27.

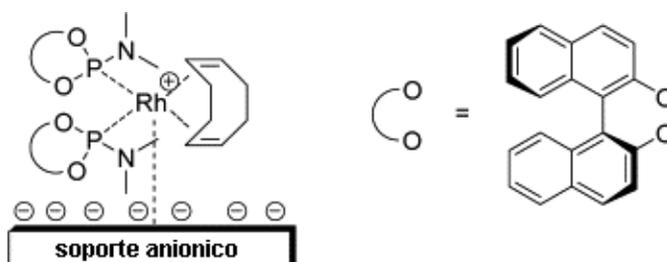


Figura 1. 27. Representación de la inmovilización del Rh-MonoPhos en un soporte aniónico [84].

Por su parte, Augustine y col [85] han propuesto el uso de los heteropoliácidos como agentes para promover el anclaje de complejos metálicos iónicos. Particularmente, se usó el ácido fosfowolfrámico (PWA).

Los autores proponen que los grupos hidroxilo del ácido PWA interactúan con el soporte, y que el catalizador (BINAP o MeDuphos) se coordina al heteropoliácido a través de los átomos de oxígeno en su superficie (Figura 1.28).

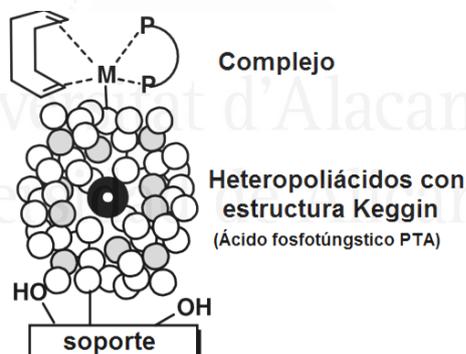


Figura 1. 28. Representación del anclaje de un catalizador homogéneo, compuesto por el soporte, el agente de anclaje (heteropoliácido) y el complejo metálico [85].

Los resultados mostraron que los catalizadores heterogeneizados son menos activos que los complejos homogéneos, pero proporcionan valores comparables de enantioselectividad (generalmente mayor del 90% e.e.);

además, los catalizadores se mostraron reutilizables hasta en 11 ciclos de reacción.

Por lo tanto, es muy importante el uso de un anclaje adecuado para un sistema eficaz y aunque no siempre la elección es fácil, se puede mejorar y adaptar, de manera que se consiga un catalizador inmovilizado con buena estabilidad y capacidad de reutilización, así como con una alta selectividad y actividad en la reacción estudiada.

1.4. Justificación, objetivos y contenido de la Tesis Doctoral

El objetivo principal del trabajo desarrollado en esta Tesis Doctoral ha sido lograr preparar catalizadores híbridos quirales efectivos. Es decir, conseguir llevar a cabo la inmovilización de complejos quirales, que son catalizadores en fase homogénea, para obtener catalizadores heterogenizados activos, y enantioselectivos, que puedan separarse con facilidad del medio de reacción y que puedan reutilizarse.

De acuerdo con la información presentada en la introducción, éste es un objetivo ambicioso, cuya consecución daría lugar a disponer de catalizadores muy atractivos para la industria de la denominada química fina.

Dada la experiencia previa del grupo de investigación y las interesantes propiedades que ofrecen los materiales de carbono como soporte de catalizadores, el trabajo se ha centrado en el uso de dichos materiales para la preparación de catalizadores híbridos.

En una primera etapa de la investigación, se ha planteado como un objetivo estudiar la aplicabilidad de materiales de carbono nanoestructurados, como son los xerogeles de carbono para la preparación de catalizadores híbridos. Para ello, y para adquirir experiencia y destrezas en la caracterización de soportes carbonosos, en la preparación de catalizadores híbridos y en la determinación de las propiedades catalíticas de estos, esta primera parte de la investigación se ha centrado en un catalizador híbrido no quiral. Se ha elegido un sistema conocido por el grupo de investigación, lo que permite enfocar el trabajo hacia el papel que desempeña el soporte. Por este motivo, se ha decidido incluir en el estudio un soporte bastante diferente de los xerogeles de carbono: nanofibras de carbono; y como consecuencia de una colaboración con otro

centro, también se ha preparado un catalizador híbrido no quiral empleando como soporte un monolito de carbono (material carbonoso depositado en un monolito de cordierita).

La segunda etapa de la investigación se ha dedicado al desarrollo de catalizadores híbridos quirales (objetivo principal de la tesis). Para ello se han empleado los xerogeles de carbono y nanotubos de carbono, por ser un soporte que había dado buenos resultados en trabajos previos [39, 40, 86]. Se ha trabajado con complejos de Rh con ligandos difosfina, ya que se ha considerado que la inmovilización de estos es la que puede despertar mayor interés.

La presente memoria se estructura en siete capítulos. Tras el primero de introducción general (Capítulo 1), en el Capítulo 2 se realiza: una descripción general de los materiales empleados (soportes, ligandos y complejos), una presentación de las técnicas de caracterización de soportes y catalizadores que se han utilizado y una descripción de los equipos, técnicas y procedimientos empleados en la determinación de las propiedades catalíticas.

El Capítulo 3 se dedica a la preparación y caracterización de catalizadores híbridos preparados con el complejo de rodio $\text{Rh}(\text{NN})\text{Si}$ (usado en trabajos previos). El contenido de este capítulo es el siguiente: en primer lugar se presentan los tratamientos de funcionalización de los soportes (xerogeles, nanofibras y monolito de carbono), a continuación se desarrolla la caracterización de los mismos; después se pasa a presentar la caracterización del complejo metálico sintetizado, $\text{Rh}(\text{NN})\text{Si}$ y finalmente se describe la preparación de los catalizadores híbridos; seguida por la caracterización de los catalizadores frescos.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados de actividad catalítica de los catalizadores descritos en el capítulo anterior en dos reacciones de hidrogenación: la hidrogenación de ciclohexeno y la hidrogenación de carvona. La primera reacción permite hacer una comparación de la actividad de los catalizadores, mientras que la segunda permite además estudiar su quimioselectividad. Con el propósito de justificar los resultados de actividad obtenidos, este capítulo incluye también la caracterización de los catalizadores usados.

El Capítulo 5 se dedica a catalizadores híbridos preparados con el complejo quiral comercial RhDuphos . Se presentan las dos estrategias de inmovilización

empleadas: a) interacciones de tipo electrostático entre el complejo y los grupos superficiales del soporte (xerogeles y nanotubos de carbono) y b) interacción π - π entre el anillo aromático del complejo y la estructura aromática de la superficie de los nanotubos de carbono. El capítulo recoge la preparación de catalizadores y su caracterización, las pruebas de actividad catalítica en la hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM); y la caracterización de los catalizadores usados.

En el Capítulo 6 se describe la preparación de catalizadores híbridos quirales mediante una ruta sintética que permite el anclaje covalente del complejo en el soporte. Los catalizadores se han preparado con dos complejos difosfina quirales, BPPM y R-BPPM y empleando nanotubos de carbono como soporte. Se describe la funcionalización de los soportes, el anclaje de los ligandos difosfina y la síntesis del complejo de rodio anclado. También se presenta la caracterización de las distintas especies que interviene en la preparación y los resultados obtenidos en dos reacciones de hidrogenación asimétrica: la hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM) y la hidrogenación del ácido α -acetamidocinámico (ACA). Por último, se presenta la caracterización de los catalizadores usados en la primera reacción.

Finalmente, un último capítulo (Capítulo 7) se dedica a resumir las conclusiones más importantes del trabajo.

1.5. Bibliografía

- [1]. S. Bhaduri, D. Mukesh; *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*; John Wiley & Sons (2000).
- [2]. C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J. M. Basset; *Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Bridging the Gap through Surface Organometallic Chemistry*, *Angewandte Chemie International Edition* **42** (2003) 156-181.
- [3]. Y.I.Yermakov, B.N. Kuznetsov, V.A. Zakharov; *Catalysis by Supported Metal Complexes*, Elsevier (1981).
- [4]. M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher; *Asymmetric heterogeneous catalysis*, *Angewandte Chemie International Edition* **45** (2006) 4732-4762.

- [5]. D. E. Vos, D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs; *Chiral catalyst immobilization and recycling*, Wiley-VCH, (2000).
- [6]. A. A. Efendiev, T. N. Shakhtakhtinski, N. A. Zeinalov; *Preparation of physically heterogeneous and chemically homogeneous catalysts on the base of metal complexes immobilized in polymer gels*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **143** (2002) 313.
- [7]. A. Choplin, F. Quignard; *From supported homogeneous catalysts to heterogeneous molecular catalysts*, *Coordination Chemistry Reviews* **178–180** (1998) 1679-1702.
- [8]. A. P. Wight, M. E. Davis; *Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts*, *Chemical Reviews* **102** (2002) 3589-3614.
- [9]. E. Castillejos, P. J. Debouttière, L. Roiban, A. Solhy, V. Martinez, Y. Kihn, O. Ersen, K. Philippot, B. Chaudret, P. Serp; *An Efficient Strategy to Drive Nanoparticles into Carbon Nanotubes and the Remarkable Effect of Confinement on Their Catalytic Performance*, *Angewandte Chemie International Edition* **48** (2009) 2529-2533.
- [10]. F. Goettmann, C. Sanchez; *How does confinement affect the catalytic activity of mesoporous materials?*, *Journal of Materials Chemistry* **17** (2007) 24-30.
- [11]. M. D. Jones, R. Raja, J. Meurig Thomas, B. F. Johnson; *A New Approach to the Design of Heterogeneous Single-Site Enantioselective Catalysts*, *Topics in Catalysis* **25** (2003) 71-79.
- [12]. E. E. Santiso, M. K. Kostov, A. M. George, M. B. Nardelli, K. E. Gubbins; *Confinement effects on chemical reactions-Toward an integrated rational catalyst design*, *Applied Surface Science* **253** (2007) 5570-5579.
- [13]. N. Tanchoux, S. Pariente, P. Trens, F. Fajula; *Confinement and curvature effects as a tool for selectivity orientation in heterogeneous catalysis: Isomerisation of n-hexene over MCM-41-type catalysts*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **305** (2009) 8-15.

- [14]. E. Lindner, H. A. Mayer, I. Warad, K. Eichele; *Supported organometallic complexes: Part XXXV. Synthesis, characterization, and catalytic application of a new family of diamine(diphosphine)ruthenium(II) complexes*, Journal of Organometallic Chemistry **665** (2003) 176-185.
- [15]. J.M.Basset, J.P.Candy, C.C.Santini; *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH (1998).
- [16]. B.E.Hanson; *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. Bruce King (1994) 4056.
- [17]. D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Laspéras, P. Moreau, F. Di Renzo, A. Galarneau, F. Fajula; *Transition-metal ligands bound onto the micelle-templated silica surface*, Coordination Chemistry Reviews **178–180**, (1998) 1085-1108.
- [18]. I.F.J.Vankelecom, P.A.Jacobs; *Catalyst immobilization on Inorganic Supports*, Wiley-VCH (2000).
- [19]. C. E. Song, S. g. Lee; *Supported Chiral Catalysts on Inorganic Materials*, Chemical Reviews **102** (2002) 3495-3524.
- [20]. D. E. Bergbreiter; *Using Soluble Polymers To Recover Catalysts and Ligands*, Chemical Reviews **102** (2002) 3345-3384.
- [21]. N. E. Leadbeater, M. Marco; *Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis*, Chemical Reviews **102** (2002) 3217-3274.
- [22]. R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek; *Dendrimers as Support for Recoverable Catalysts and Reagents*, Chemical Reviews **102** (2002) 3717-3756.
- [23]. C.Freire, A.R.Silva; *Carbon Anchored Metal Complexes*, en *Carbon Materials for Catalysis*, (eds P. Serp and J. L. Figueiredo) John Wiley & Sons (2009).
- [24]. J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral; *Noncovalent Immobilization of Enantioselective Catalysts*, Chemical Reviews **109** (2009) 360-417.

- [25]. P. McMorn, G. J. Hutchings; *Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilisation of homogeneous catalysts*, Chemical Society Reviews **33** (2004) 108-122.
- [26]. G. Jiang, L. Wang, C. Chen, X. Dong, T. Chen, H. Yu; *Study on attachment of highly branched molecules onto multiwalled carbon nanotubes*, Materials Letters **59** (2005) 2085-2089.
- [27]. Satishkumar B.C.; *Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **29** (1996) 4925-4934.
- [28]. C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla; *Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments*, Langmuir **11** (1995) 4386-4392.
- [29]. A. Valente, A. M. Botelho do Rego, M. J. Reis, I. F. Silva, A. M. Ramos, J. Vital; *Oxidation of pinane using transition metal acetylacetonate complexes immobilised on modified activated carbon*, Applied Catalysis A: General **207** (2001) 221-228.
- [30]. A. R. Silva, M. Martins, M. M. A. Freitas, A. Valente, C. Freire, B. De Castro, J. L. Figueiredo; *Immobilisation of amine-functionalised nickel(II) Schiff base complexes onto activated carbon treated with thionyl chloride*, Microporous and Mesoporous Materials **55** (2002) 275-284.
- [31]. A. R. Silva, M. Martins, M. A. Freitas, J. L. Figueiredo, C. Freire, B. Castro; *Anchoring of Copper(II) Acetylacetonate onto an Activated Carbon Functionalised with a Triamine*, European Journal of Inorganic Chemistry **2004** (2004) 2027-2035.
- [32]. A. R. Silva, J. L. s. Figueiredo, C. Freire, B. d. Castro; *Copper(II) acetylacetonate anchored onto an activated carbon as a heterogeneous catalyst for the aziridination of styrene*, Catalysis Today **102–103** (2005) 154-159.
- [33]. P. Oliveira, A. M. Ramos, I. Fonseca, A. Botelho do Rego, J. Vital; *Oxidation of limonene over carbon anchored transition metal Schiff*

- base complexes: Effect of the linking agent*, Catalysis Today **102–103** (2005) 67-77.
- [34]. M. C. Román-Martínez, J. A. Díaz-Auñón, C. Salinas-Martínez De Lecea, H. Alper; *Rhodium-diphosphine complex bound to activated carbon: An effective catalyst for the hydroformylation of 1-octene*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **213** (2004) 177-182.
- [35]. M. Pérez-Cadenas, L. J. Lemus-Yegres, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea; *Immobilization of a Rh complex derived from the Wilkinson's catalyst on activated carbon and carbon nanotubes*, Applied Catalysis A: General **402** (2011) 132-138.
- [36]. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson; *The preparation and properties of tris(triphenylphosphine) halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives*, Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical (1966) 1711-1732.
- [37]. C. Baleizão, B. Gigante, H. Garcia, A. Corma; *Vanadyl salen complexes covalently anchored to single-wall carbon nanotubes as heterogeneous catalysts for the cyanosilylation of aldehydes*, Journal of Catalysis **221** (2004) 77-84.
- [38]. A. R. Silva, C. Freire, B. De Castro, M. M. A. Freitas, J. L. Figueiredo; *Anchoring of a nickel(II) Schiff base complex onto activated carbon mediated by cyanuric chloride*, Microporous and Mesoporous Materials **46** (2001) 211-221.
- [39]. L. Lemus-Yegres, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez De Lecea, P. Serp, M. C. Román-Martínez; *Exploiting the surface -OH groups on activated carbons and carbon nanotubes for the immobilization of a Rh complex*, Carbon **44** (2006) 605-608.
- [40]. L. J. Lemus-Yegres, M. C. Román-Martínez, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez De Lecea; *Effects of confinement in hybrid diamine-Rh complex-carbon catalysts used for hydrogenation reactions*, Microporous and Mesoporous Materials **109** (2008) 305-316.

- [41]. L. J. Lemus-Yegres, I. Such-Basáñez, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea; *Catalytic properties of a Rh-diamine complex anchored on activated carbon: Effect of different surface oxygen groups*, Applied Catalysis A: General **331** (2007) 26-33.
- [42]. J. A. Díaz-Auñón, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea; *[Rh(μ -Cl)(COD)]₂ supported on activated carbons for the hydroformylation of 1-octene: Effects of support surface chemistry and solvent*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **170** (2001) 81-93.
- [43]. A. A. Keterling, A. S. Lisitsyn, V. A. Likholobov, A. A. Gall', A. S. Trachum; *Adsorption of complexes with aromatic ligands on carbon supports as a method of obtaining heterogenized catalysts*, Kinetics and Catalysis **31** (1991) 1273-1277.
- [44]. A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Jousset, S. Palacin; *Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction*, Carbon **49** (2011) 4839-4847.
- [45]. J. A. Díaz-Auñón, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea, P. C. L'Argentière, E. A. Cagnola, D. A. Liprandi, M. E. Quiroga; *[PdCl₂(NH₂(CH₂)₁₂CH₃)₂] supported on an active carbon: Effect of the carbon properties on the catalytic activity of cyclohexene hydrogenation*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **153** (2000) 243-256.
- [46]. M. C. Román-Martínez, J. A. Díaz-Auñón, P. C. L'Argentière, C. Salinas-Martínez De Lecea; *Long-chain-amine metal complexes as hydrogenation catalysts. Heterogenisation on activated carbon*, Catalysis Letters **77** (2001) 41-46.
- [47]. M. Quiroga, D. Liprandi, P. L'Argentière, E. Cagnola; *Obtaining 1-heptene from 1-heptyne semihydrogenation with an anchored rhodium complex on different supports as catalyst*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology **80** (2005) 158-163.
- [48]. E. A. Cagnola, M. E. Quiroga, D. A. Liprandi, P. C. L'Argentière; *Immobilized Rh, Ru, Pd and Ni complexes as catalysts in the hydrogenation of cyclohexene*, Applied Catalysis A: General **274** (2004) 205-212.

- [49]. W.T. Kelvin; *The second Robert Boyer lecture*, J. Oxford Univ. Junior Sci. Club **18** (1884) 25.
- [50]. W. S. Knowles; *Asymmetric Hydrogenations (Nobel Lecture)*, Angewandte Chemie International Edition **41** (2002) 1998-2007.
- [51]. R. Noyori; *Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture)*, Angewandte Chemie International Edition **41** (2002) 2008-2022.
- [52]. K. B. Sharpless; *Searching for New Reactivity (Nobel Lecture)*, Angewandte Chemie International Edition **41** (2002) 2024-2032.
- [53]. H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer; *Selective Hydrogenation for Fine Chemicals: Recent Trends and New Developments*, Advanced Synthesis & Catalysis **345** (2003) 103-151.
- [54]. W. Tang, X. Zhang; Chemical Reviews **103** (2003) 3029
- [55]. W. S. Knowles, M. J. Sabacky; *Catalytic asymmetric hydrogenation employing a soluble, optically active, rhodium complex*, Chemical Communications (London) (1968) 1445-1446.
- [56]. L. Horner, H. Siegel, H. Büthe; *Asymmetric Catalytic Hydrogenation with an Optically Active Phosphinerhodium Complex in Homogeneous Solution*, Angewandte Chemie International **7** (1968) 942-942.
- [57]. H. B. Kagan, T. P. Dang; *Asymmetric catalytic reduction with transition metal complexes. I. Catalytic system of rhodium(I) with (-)-2,3-0-isopropylidene-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butane, a new chiral diphosphine*, Journal of the American Chemical Society **94** (1972) 6429-6433.
- [58]. B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff; *Asymmetric hydrogenation. Rhodium chiral bisphosphine catalyst*, Journal of the American Chemical Society **99** (1977) 5946-5952.
- [59]. W. S. Knowles; *Application of organometallic catalysis to the commercial production of L-DOPA*, Journal of Chemical Education **63** (1986) 222

- [60]. T. Hayashi, T. Mise, M. Kumada; *A chiral (hydroxyalkylferrocenyl)phosphine ligand. Highly stereoselective catalytic asymmetric hydrogenation of prochiral carbonyl compounds*, *Tetrahedron Letters* **17** (1976) 4351-4354.
- [61]. T. Hayashi, A. Katsumura, M. Konishi, M. Kumada; *Asymmetric synthesis of 2-amino-1-arylethanol by catalytic asymmetric hydrogenation*, *Tetrahedron Letters* **20** (1979) 425-428.
- [62]. K. Achiwa; *Asymmetric hydrogenation with new chiral functionalized bisphosphine-rhodium complexes*, *Journal of the American Chemical Society* **98** (1976) 8265-8266.
- [63]. R. Noyori; *Centenary Lecture. Chemical multiplication of chirality: science and applications*, *Chemical Society Reviews* **18** (1989) 187-208.
- [64]. R. Noyori; *Asymmetric Catalysis by Chiral Metal-Complexes*, *Chemtech* **22** (1992) 360-367.
- [65]. R. Noyori, H. Takaya; *BINAP: an efficient chiral element for asymmetric catalysis*, *Accounts of Chemical Research* **23** (1990) 345-350.
- [66]. R. Noyori; *Organometallic ways for the multiplication of chirality*, *Tetrahedron* **50** (1994) 4259-4292.
- [67]. A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori; *Synthesis of 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP), an atropisomeric chiral bis(triaryl)phosphine, and its use in the rhodium(I)-catalyzed asymmetric hydrogenation of .alpha.-(acylamino)acrylic acids*, *Journal of the American Chemical Society* **102** (1980) 7932-7934.
- [68]. R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya; *Asymmetric synthesis of isoquinoline alkaloids by homogeneous catalysis*, *Journal of the American Chemical Society* **108** (1986) 7117-7119.
- [69]. R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa; *Asymmetric hydrogenation of .beta.-keto carboxylic esters. A practical, purely chemical access to .beta.-*

- hydroxy esters in high enantiomeric purity*, Journal of the American Chemical Society **109** (1987) 5856-5858.
- [70]. R. Noyori; *Chiral Metal Complexes as Discriminating Molecular Catalysts*, Science **248** (1990) 1194-1199.
- [71]. M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow; *New electron-rich chiral phosphines for asymmetric catalysis*, Organometallics **9** (1990) 2653-2655.
- [72]. M. J. Burk, R. L. Harlow; *New Chiral C3-Symmetric Tripodal Phosphanes*, Angewandte Chemie International, **29** (1990) 1462-1464.
- [73]. M. J. Burk; *Modular Phospholane Ligands in Asymmetric Catalysis*, Accounts of Chemical Research **33** (2000) 363-372.
- [74]. W. A. Nugent, T. V. RajanBabu, M. J. Burk; *Beyond Nature's Chiral Pool: Enantioselective Catalysis in Industry*, Science **259** (1993) 479-483.
- [75]. P. L. Anelli, B. Czech, F. Montanari, S. Quici; *Reaction mechanism and factors influencing phase-transfer catalytic activity of crown ethers bonded to a polystyrene matrix*, Journal of the American Chemical Society **106** (1984) 861-869.
- [76]. H. Molinari, F. Montanari, S. Quici, P. Tundo; *Polymer-supported phase-transfer catalysts. High catalytic activity of ammonium and phosphonium quaternary salts bonded to a polystyrene matrix*, Journal of the American Chemical Society **101** (1979) 3920-3927.
- [77]. M. S. Sigman, P. Vachal, E. N. Jacobsen; *A General Catalyst for the Asymmetric Strecker Reaction*, Angewandte Chemie **112** (2000) 1336-1338.
- [78]. M. S. Sigman, E. N. Jacobsen; *Schiff Base Catalysts for the Asymmetric Strecker Reaction Identified and Optimized from Parallel Synthetic Libraries*, Journal of the American Chemical Society **120** (1998) 4901-4902.
- [79]. P. Barbaro, F. Liguari; en: "Catalysis by Metal Complexes", *Heterogenized Homogeneous Catalysts for Fine Chemicals Production*, Vol. 33 Eds. Springer (2010).

- [80]. M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher; *Asymmetrische heterogene Katalyse*, *Angewandte Chemie* **118** (2006) 4850-4881.
- [81]. A. R. Silva, V. Budarin, J. H. Clark, C. Freire, B. De Castro; *Organo-functionalized activated carbons as supports for the covalent attachment of a chiral manganese(III) salen complex*, *Carbon* **45** (2007) 1951-1964.
- [82]. F. Maia, R. Silva, B. Jarrais, A. R. Silva, C. Freire, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo; *Pore tuned activated carbons as supports for an enantioselective molecular catalyst*, *Journal of Colloid and Interface Science* **328** (2008) 314-323.
- [83]. L. Xing, J. H. Xie, Y. S. Chen, L. X. Wang, Q. L. Zhou; *Simply Modified Chiral Diphosphine: Catalyst Recycling via Non-covalent Absorption on Carbon Nanotubes*, *Advanced Synthesis & Catalysis* **350** (2008) 1013-1016.
- [84]. C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, T. Maschmeyer, R. A. Sheldon; *Comparison of supports for the electrostatic immobilisation of asymmetric homogeneous catalysts*, *Journal of Catalysis* **239** (2006) 212-219.
- [85]. R. L. Augustine, S. K. Tanielyan, N. Mahata, Y. Gao, A. Zsigmond, H. Yang; *Anchored homogeneous catalysts: the role of the heteropoly acid anchoring agent*, *Applied Catalysis A: General* **256** (2003) 69-76.
- [86]. L. J. Lemus-Yegres, M. Pérez-Cadenas, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez De Lecea; *Hybrid Rh catalysts prepared with carbon nanotubes of different inner diameter*, *Microporous and Mesoporous Materials* **139** (2011) 164-172.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo **2**

Materiales y técnicas experimentales

Capítulo 2.

Materiales y técnicas experimentales

En este capítulo se describen los materiales y compuestos utilizados en el desarrollo de la Tesis Doctoral. Por otro lado, se hace una breve descripción de las distintas técnicas usadas tanto para la caracterización de materiales como para llevar a cabo los experimentos que han permitido estudiar las propiedades catalíticas. En lo que respecta a los materiales, hay que indicar que se describen los materiales carbonosos originales a partir de los cuales se han obtenido los distintos soportes. Aunque en algunos casos el soporte ha sido el material en su forma original, en otros casos éstos se han sometido a los tratamientos que se describen en los capítulos correspondientes a los resultados originales de esta Tesis Doctoral. Con respecto a los complejos metálicos que se han usado como fase activa, se describe su síntesis en los casos en que no se trata de un producto comercial.

2.1. Materiales carbonosos originales

Los soportes empleados para la preparación de los catalizadores híbridos se han obtenido a partir de los siguientes materiales carbonosos: xerogeles de carbono, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono y un monolito de carbono. A continuación se describe cada uno de ellos.

2.1.1. Xerogeles de carbono

Los xerogeles de carbono empleados en este trabajo han sido preparados en el Departamento de Ingeniería Química, Instituto de Química, de la Universidad de Liège (Bélgica), por el grupo de investigación de la Dra. Nathalie Job [1].

Los xerogeles de carbono son materiales con la textura porosa controlable, obtenidos, en este caso, por el secado y la pirólisis de geles de resorcinol-formaldehído. Los geles de resorcinol-formaldehído fueron inicialmente introducidos por Pekala y Kong en 1989 [2]. Desde entonces, se han publicado

numerosos artículos sobre las propiedades y aplicaciones, no sólo de estos nuevos geles "orgánicos", sino también de las versiones pirolizadas (carbonizadas): los aerogeles y xerogeles de carbono [3-8].

Las elevadas áreas superficiales específicas y conductividades eléctricas de estos materiales los convierten en buenos candidatos para la producción de electrodos para supercondensadores, baterías o pilas de combustible. Por otro lado, las conductividades térmicas bajas son interesantes para el desarrollo de aisladores térmicos; y la capacidad de modificar la textura porosa es una gran ventaja en los campos de la adsorción y de los catalizadores soportados.

Debido a la posibilidad de controlar la textura porosa del material a través de las variables de la síntesis, del secado y de la pirólisis; la porosidad y la densidad de este tipo de material se pueden ajustar para la aplicación deseada. Por ejemplo, en el caso de su uso como soporte de catalizadores, se pueden evitar las limitaciones difusionales eligiendo un material con los poros bastante grandes para facilitar la transferencia de materia. Las etapas generales del proceso de preparación de aerogeles y xerogeles de carbono se presentan en el esquema de la Figura 2.1. La policondensación del resorcinol con formaldehído se realiza en presencia de un agente básico (como carbonato sódico, Na_2CO_3) para aumentar el pH de la solución acuosa resorcinol-formaldehído, ya que la textura porosa depende del pH de la solución de precursores.

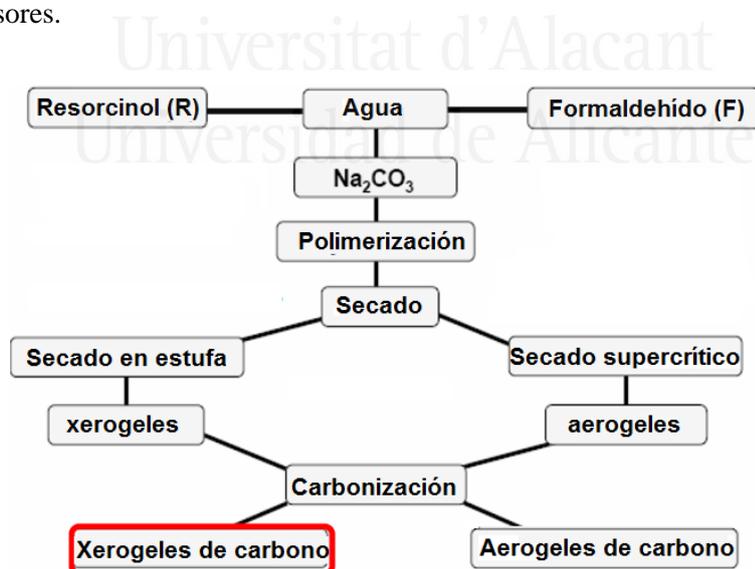


Figura 2.1. Procedimiento de preparación de xerogeles y aerogeles de carbono.

Como se puede observar en el esquema de la Figura 2.1, la principal diferencia en el proceso de obtención de xerogeles y aerogeles de carbono se encuentra en la etapa de secado. Pudiendo ser un secado convencional en estufa para los xerogeles, o secado en condiciones supercríticas, es decir intercambiando el disolvente por CO_2 supercrítico, con lo que se eliminan las tensiones superficiales y no ocurre ninguna contracción, para el caso de los aerogeles. Tras un proceso de pirólisis de los aerogeles y xerogeles orgánicos se obtienen los correspondientes materiales carbonosos.

Mediante el procedimiento indicado arriba y variando el pH de la disolución en la que se realiza la síntesis del gel orgánico, se han obtenido tres muestras de xerogeles de carbono, que se diferencian en su textura porosa [1, 9].

Estas muestras originales han sido molturadas y tamizadas para obtener un tamaño homogéneo de partícula, entre 1–1.4 mm y se han denominado: CX1, CX2 y CX3.

La Figura 2.2 muestra las fotografías de los xerogeles recibidos y tras ser molturados.

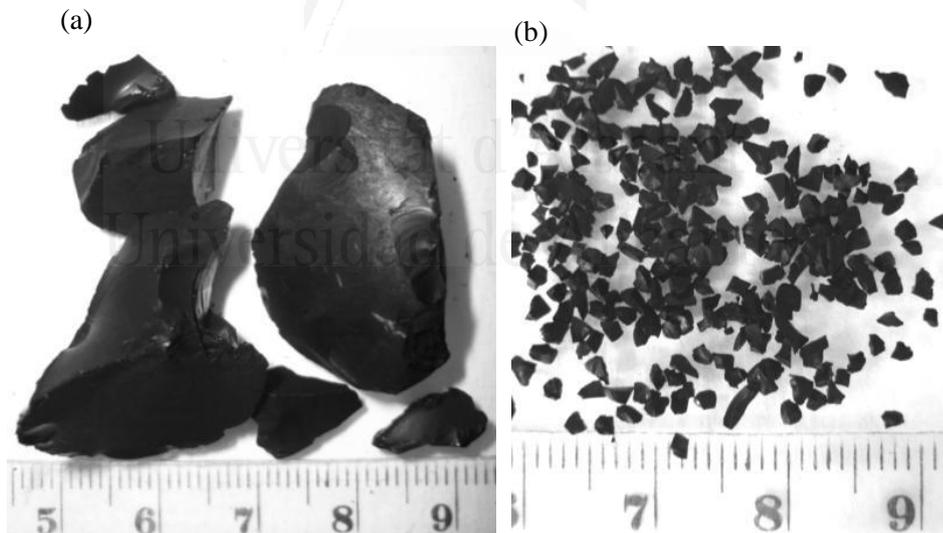


Figura 2. 2. Imágenes de xerogeles de carbono, a) originales y b) molturados (1-1.4 mm).

Los materiales CX1, CX2 y CX3 se han empleado en algunos casos en su forma original y en otros tras ser sometidos a determinados tratamientos de funcionalización. Los tratamientos y la caracterización detallada de estas muestras se presentan en los Capítulos 3 y 5 de esta memoria.

2.1.2. Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono empleadas en este trabajo han sido proporcionadas por el profesor A. Oya de la Escuela de Graduados de Ingeniería, Universidad Gunma, Japón.

En la Figura 2.3 se presenta una fotografía en la que se observa el aspecto pulverulento de este material.



Figura 2. 3. Nanofibras de carbono.

La particularidad, importante, de estas nanofibras es que el precursor empleado para prepararlas es lignina, y por ello la denominación empleada: **NFL**.

La lignina es el segundo polímero más abundante en la naturaleza después de la celulosa. Esta bio-macromolécula heterogénea natural, aromática (fenólica), existe en la pared celular de las plantas. Se obtiene, también, como co-

producto de la industria de la fabricación de papel. Su bajo costo y su gran disponibilidad han despertado gran interés en su uso como precursor de materiales carbonosos, en particular fibras de carbono [10, 11].

Como la temperatura de transición vítrea de la lignina es mucho más baja que su temperatura de descomposición, debe realizarse un tratamiento previo de estabilización para evitar el ablandamiento y la fusión de la fibra. Después de la estabilización térmica (ej. la oxidación con aire, con velocidades de calentamiento bajas, es un método simple y barato de termo-estabilización), las fibras de lignina se carbonizan para dar lugar a las fibras de carbono [10].

Las aplicaciones más destacadas de este tipo de fibras de carbono son su uso como soporte de catalizadores, como catalizadores en reacciones de oxidación, hidrogenación y deshidrogenación y en el almacenaje del hidrógeno para aplicaciones como la pila de combustible [12, 13].

En el presente trabajo las fibras NFL se han utilizado en su forma oxidada. El tratamiento de oxidación y la caracterización detallada de estas fibras tanto en su forma original como oxidada se describe en el Capítulo 3 de esta memoria.

2.1.3. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono, tienen una estructura definida por una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma, formando tubos con diámetros de dimensiones nanométricas. Este material fue descubierto en 1991 por Sumio Iijima, en el hollín producido al provocar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito [14].

Entre los métodos de fabricación de nanotubos de carbono, el método más sencillo para su aplicación a escala industrial y además, el método empleado para la preparación de los nanotubos usados en este trabajo, es la deposición química (catalítica) en fase vapor (CVD, del inglés Chemical Vapor Deposition). Para ello, se coloca un sustrato que contiene el catalizador (de hierro, cobalto o níquel), formando un film fino de 1 a 50 nm de espesor, en un horno con atmósfera inerte de helio a baja presión, éste se calienta a 873 K y lentamente se añade un gas que contiene compuestos hidrocarbonados (metano, acetileno o benceno), liberándose átomos de carbono, que se pueden recombinar en forma de nanotubos. Las nanopartículas de metal (formadas debido a las altas temperaturas) sirven como centros de crecimiento para los

nanotubos, por lo tanto el tamaño de la partícula define el diámetro del nanotubo.

En la Figura 2.4 se muestra un esquema del proceso de crecimiento de nanotubos de carbono.

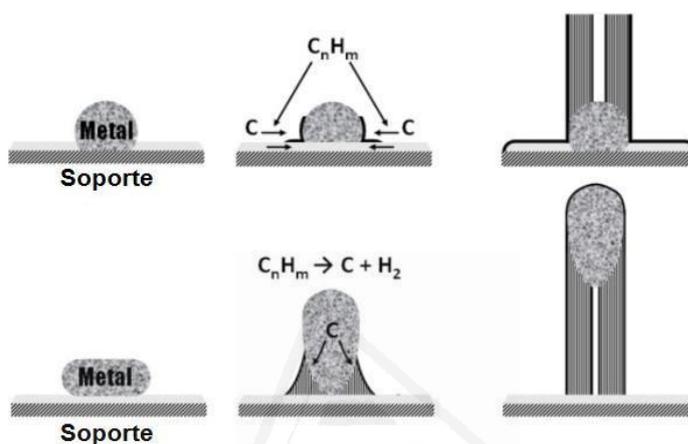


Figura 2. 4. Síntesis de nanotubos de carbono mediante el método CVD.

En este trabajo se han empleado dos muestras de nanotubos de carbono diferentes, ambos de pared múltiple:

- Nanotubos de carbono comerciales que se han adquirido a la empresa Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd., Chinese Academy of Sciences (Timesnano). Esta empresa proporcionó nanotubos de carbono de dos tipos: la muestra denominada **C**, y la denominada **C_{OH}**, que de acuerdo con la casa comercial, tiene grupos hidroxilo en la superficie.
- Nanotubos de carbono preparados en el “Laboratoire de Chimie de Coordination” (LCC), de Toulouse (Francia), que se denominan **CNT**.

En la Figura 2.5 se muestran fotografías correspondientes a los nanotubos **C** y **CNT**, respectivamente. La muestra **C_{OH}** presenta el mismo aspecto que la **C**.

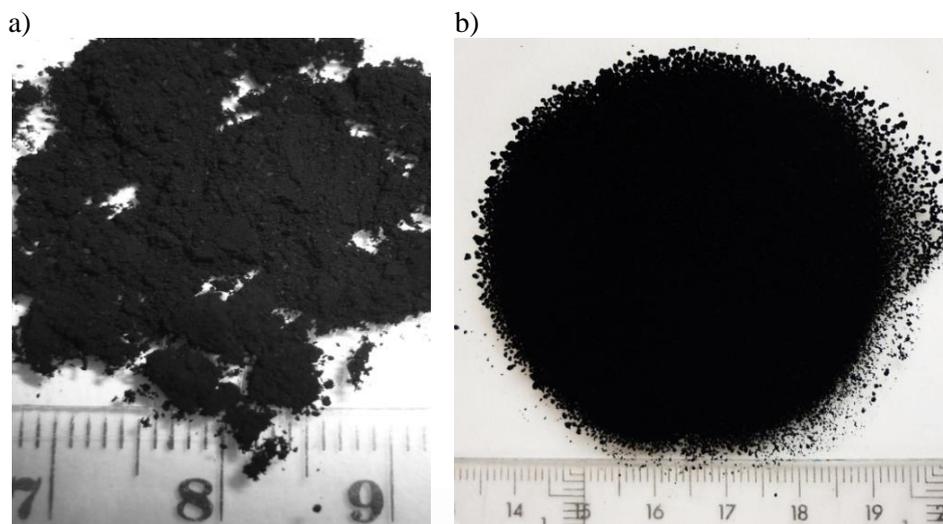


Figura 2. 5. Nanotubos de carbono: a) C y b) CNT.

Según la casa comercial, los nanotubos **C** tienen una pureza superior al 95 %, su diámetro exterior es de 10-20 nm y el interior de 5-10 nm, su longitud es de 10-30 micras y poseen un área superficial específica mayor de 200 m²/g. Fueron preparados por el método CVD, sobre catalizadores de níquel.

Los nanotubos **C_{OH}** son similares en cuanto a pureza, dimensiones y área superficial y poseen un contenido en O de 3.06 wt%.

Aunque la casa comercial indica que los nanotubos de carbono están purificados, se ha decidido realizar un tratamiento de purificación o desmineralización adicional con el objetivo de reducir la cantidad de impurezas que presentan (generalmente los restos del catalizador empleado en su síntesis). Para ello se trataron con HCl (37 wt%, 100 mL/g de carbón) en agitación a temperatura ambiente (48 h). Posteriormente, se lavaron con agua destilada hasta alcanzar pH neutro y se secaron en la estufa a 373 K. Las muestras sometidas al tratamiento de desmineralización se denominan **CD** y **C_{OH}D**, respectivamente. Antes del tratamiento de desmineralización los nanotubos **C** contienen un 1.83 % en peso de cenizas y los **C_{OH}** un 4.4 %; y tras el tratamiento, en los nanotubos desmineralizados, **CD**, queda un 0.28 % en peso, y en los **C_{OH}D** un 1.58 % en peso.

Los nanotubos CNT también han sido preparados por el método CVD [15]. También han sido sometidos a un tratamiento de purificación, para disminuir la cantidad de partículas metálicas, platino en este caso, provenientes del proceso de síntesis (6.35 % en peso de cenizas). Dicho tratamiento se ha llevado a cabo con una mezcla de 50 % $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}$ (100 ml/g carbón), durante 3.5 horas, a reflujo y con agitación. Después, la disolución se filtra en caliente, y la muestra se lava abundantemente con agua destilada. La muestra se seca en la estufa a 393 K, durante varios días. En este caso, puesto que la purificación se considera una etapa más del proceso de preparación, al nombre de la muestra no se añade la letra D. Tras el tratamiento de purificación, los nanotubos presentan aproximadamente 2.82 % en peso de cenizas.

La caracterización detallada de los nanotubos CD y $\text{C}_{\text{OH}}\text{D}$, y CNT se presenta en los capítulos 5 y 6 de esta memoria, respectivamente.

2.1.4. Monolito de carbono

El monolito de carbono empleado en este trabajo ha sido proporcionado por el Dr. Enrique García-Bordejé del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Zaragoza.

Este monolito de carbono se ha preparado mediante el crecimiento de nanofibras de carbono (CNFs) sobre una capa de γ -alúmina que cubre las paredes de un monolito cerámico de cordierita, según el método descrito en la literatura [16, 17].

Para ello, sobre el monolito de cordierita (400 cpsi, Corning) se depositó una capa de alúmina sumergiéndolo en un sol-gel de pseudobohemita. Después de calcinarlo a 873 K, se impregnó con una disolución amoniacal de nitrato de níquel 0.1 M. Posteriormente, se redujo en flujo de H_2 y se realizó el crecimiento de las CNFs a 873 K con una mezcla $\text{H}_2\text{:C}_2\text{H}_6$ al 50%.

El monolito de carbono se caracteriza por unas dimensiones de 65 mm de largo por 10 mm de diámetro y por una cantidad de CNFs que supone un 15.5% en peso.

En la Figura 2.6 se muestra una fotografía del monolito cerámico original, tras ser impregnado con la disolución de nitrato de níquel y con el cubrimiento de fibras de carbono crecidas sobre el mismo.

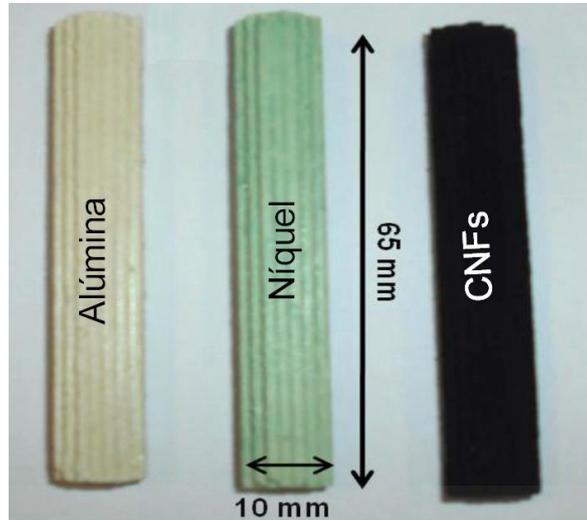


Figura 2. 6. Imágenes del monolito original, después de depositar el nitrato de níquel y tras el crecimiento de las nanofibras de carbono [18].

La denominación empleada para el monolito de carbono es: **Mono**.

Para su uso como soporte en la preparación de catalizadores híbridos, el monolito se ha cortado en varios trozos, correspondientes a 20-30 mg de carbono (cantidad utilizada en las pruebas de actividad catalítica).

El corte del monolito se ha realizado con una lámina de sierra metálica, muy despacio, para evitar la rotura de los canales del monolito o incluso la fractura del mismo.

La Figura 2.7 muestra el aspecto del monolito de carbono tras ser dividido en varios trozos, junto con el monolito original completo.

Como se ha indicado anteriormente, los materiales descritos en este apartado han sido sometidos a distintos tratamientos de funcionalización con el objetivo de preparar una superficie adecuada del soporte que favorezca una inmovilización eficiente del complejo metálico. La descripción de estos tratamientos, junto con la caracterización de los mismos, se presenta en los capítulos de resultados.

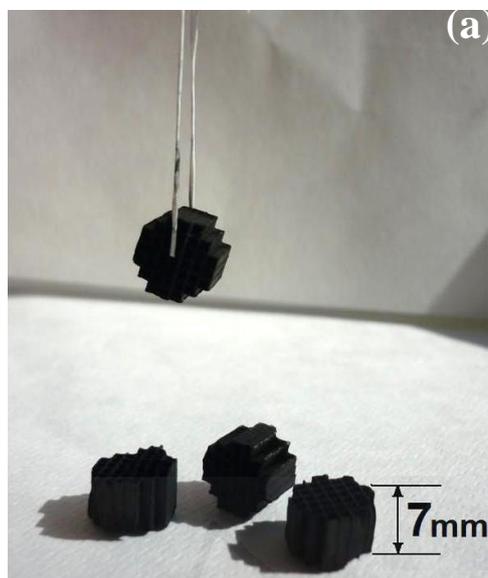


Figura 2. 7. Monolito de carbono: a) varios trozos del monolito de carbono y b) trozos de monolito junto con el monolito en su forma original (recibido).

2.2. Complejos metálicos

En este trabajo se han empleado varios complejos de rodio que se describen a continuación.

2.2.1. Complejo de Rh con ligando diamina (Rh(NN)Si)

El complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]\text{BF}_4$, sintetizado para este trabajo contiene un ligado ciclooctadieno (COD) y un ligando amina bidentado, el cual posee en su extremo el grupo trimetoxisilano ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). El complejo, en esta memoria se abrevia como **Rh(NN)Si**. El procedimiento empleado para la síntesis del complejo está basado en los métodos descritos por Angelici y col. [19] y González-Arellano y col. [20] y se describe seguidamente.

A una disolución de AgBF_4 (55.4 mg, 0.28 mmol) en THF (22 mL), en ausencia de luz y en atmósfera inerte (Ar), se añade una disolución de $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]_2$ (69.2 mg, 0.16 mmol) en THF (5.5 mL). La mezcla se mantiene en agitación, en atmósfera inerte (12 h), observándose la formación de un precipitado de AgCl , el cual se retira por filtración. Con este paso se consigue romper el dímero $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]_2$. Así pues, la disolución resultante, de color amarillo, contiene el monómero que se muestra en el esquema de la Figura 2.8:

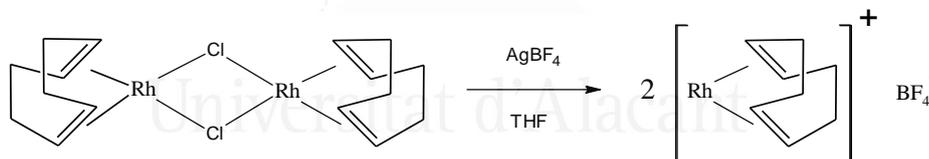


Figura 2. 8. Ruptura del dímero $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]_2$.

A la disolución amarilla obtenida en el paso anterior se le añade una disolución del ligando $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (66.4 μL , 0.30 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL) y se coloca a reflujo (340 K, 12 h). Se observa la formación de un precipitado amarillo, el cual se filtra y se seca a vacío. Se obtienen 80 mg (rendimiento = 50 %). El filtrado se concentra recogiendo una segunda fracción de salida de 42.3 mg. Así la cantidad total de producto es de 122.3 mg (lo que supone un rendimiento del 77 %). La estructura del complejo que se desea preparar, $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)]\text{BF}_4$, se muestra en la Figura 2.9.

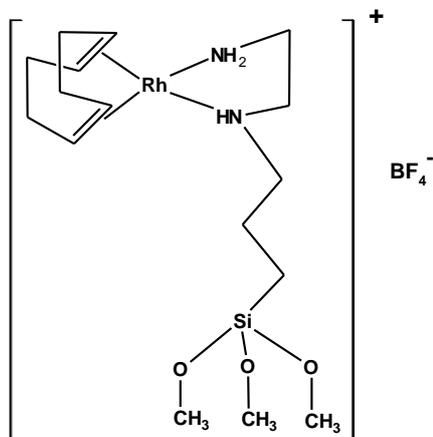


Figura 2. 9. Estructura del complejo Rh(NN)Si.

2.2.2. Complejo RhDuphos

El complejo *tetrafluoroborato de 1,2-Bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano) benceno(ciclooctadieno)rodio(I)*, $[\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{12})(\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{P}_2)]^+\text{BF}_4^-$, que se abrevia **RhDuphos**, es un complejo comercial (Sigma Aldrich Química S.A.). Su estructura se presenta en la Figura 2.10.

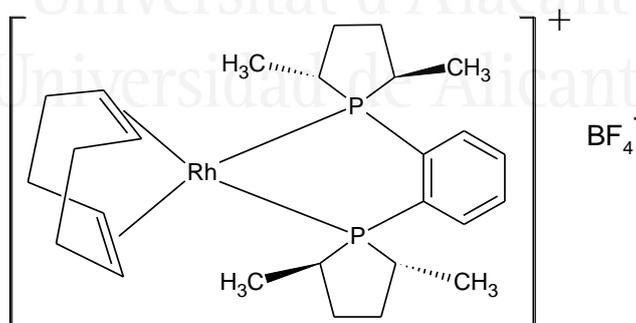


Figura 2. 10. Estructura del complejo RhDuphos.

Como se indica en la hoja de datos del producto, la familia de catalizadores DUPHOS es altamente eficiente para la hidrogenación asimétrica de varios

acetamidoacrilatos sustituidos y acetatos enólicos, proporcionando productos de exceso enantiomérico alto.

Como se ha comentado en el Capítulo 1, este tipo de ligandos fueron desarrollados por M. J. Burk y colaboradores [21, 22], y se caracterizan por los grupos fosfolano 2,5-disustituídos, que permiten una variación sistemática del entorno estérico alrededor del metal.

2.2.3. Complejos de Rh con ligandos BPPM y R-BPPM

En este trabajo se han estudiado dos complejos quirales difosfina con anillos pirrolidina, concretamente: *(2S,4S)*-1-*tert*-butoxicarbonil-4-difenilfosfino-2-(difenilfosfinometil)pirrolidina, abreviado **BPPM**; y *(2S,4S)*-1-*tert*-butoxicarbonil-4-(2,5-difenil-fosfole)-2-(2,5-difenil-fosfolemetil)pirrolidina, abreviado **R-BPPM**.

En la Figura 2.11 a) y b), se representan los ligandos difosfina BPPM y R-BPPM, respectivamente.

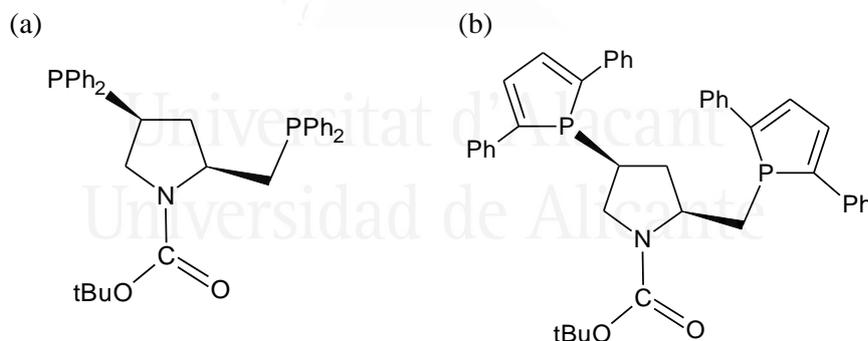


Figura 2. 11. Estructura de los dos ligandos quirales sintetizados: a) BPPM y b) R-BPPM.

Cabe destacar que la preparación de estos ligandos se ha llevado a cabo en el “Laboratoire de Chimie de Coordination”, de Toulouse, Francia, durante la estancia de investigación realizada entre julio y octubre de 2012. El método de la síntesis de los mismos se describe en el Capítulo 6 de esta memoria.

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases es una técnica muy extendida para realizar la caracterización de la textura porosa de sólidos.

A partir de la interpretación y análisis de las isothermas de adsorción (la representación de la cantidad de gas adsorbido frente a la presión relativa a temperatura constante) se puede extraer información importante como el volumen total de poros, el área superficial, y también la distribución de tamaños de poro.

En la Figura 2.12 se presentan los distintos tipos de isothermas de adsorción y los tipos de ciclos de histéresis, según la clasificación IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [23].

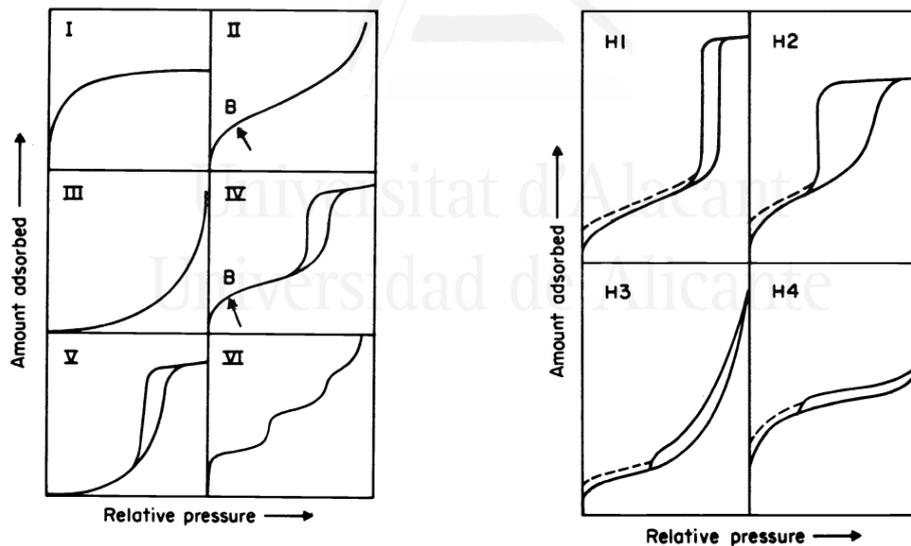


Figura 2. 12. Tipos de isothermas y de ciclos de histéresis, según la clasificación IUPAC [23].

El criterio de la IUPAC [23] para clasificar los poros según su diámetro es:

Macroporos: $\varnothing > 50 \text{ nm}$ (500 Å)

Mesoporos: $\varnothing : 2 - 50 \text{ nm}$ (20-500 Å)

Microporos: $\varnothing < 2 \text{ nm}$ (20 Å)

Es habitual dividir los microporos en dos subgrupos, los de diámetro inferior a 0.7 nm (microporos estrechos) y aquellos cuyo diámetro se encuentra entre 0.7 y 2 nm (supermicroporos).

La forma de determinar el área superficial y el volumen de poros a partir de los datos de adsorción es el siguiente:

- **área superficial del sólido (S_{BET})**, aplicando la ecuación BET a los datos de adsorción de N_2 a 77 K [24].

- **volúmenes de poros** [25, 26]:

- **$V_{\mu\text{t}}$: volumen de microporos totales**, se ha calculado aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de la isoterma de adsorción de N_2 .
- **$V_{\mu\text{e}}$: volumen de microporos estrechos**, calculado aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich a los datos de la isoterma de adsorción de CO_2 .
- **$V_{\mu\text{a}}$: volumen de microporos anchos o supermicroporos**, calculado como la diferencia entre el volumen de microporos totales $V_{\mu\text{t}}$, y el volumen de microporos estrechos $V_{\mu\text{e}}$.
- **V_{meso} : volumen de mesoporos**, calculado como la diferencia entre el volumen de N_2 adsorbido a $P/P^\circ = 0.97$ y el volumen adsorbido a $P/P^\circ = 0.2$, expresado como líquido.

- **área superficial externa (S_{ext})**, utilizando el método t para el análisis de isotermas [27], representando el área de los poros que no son microporos (intervalo recomendado P/P° : 0.2-0.5).

Para determinar la **distribución de tamaños de poros** se han aplicado los siguientes métodos:

-método BJH (Barret-Joyner-Halenda) [28], que hace referencia a los fenómenos de condensación capilar en el poro y, por tanto, es aplicable para el análisis del tamaño de los mesoporos.

- método DFT (Density Functional Theory) [29, 30], que permite obtener la distribución de tamaño de poros en el intervalo de los microporos [31].

La técnica de adsorción física de gases se ha empleado para la caracterización de las propiedades texturales de los soportes originales y funcionalizados, y de los catalizadores híbridos. Para caracterizar la microporosidad de los materiales se ha utilizado, de forma complementaria, la adsorción de nitrógeno a 77 K y la de CO₂ a 273 K. Ambos adsorptivos son necesarios, como ya se ha indicado, para determinar el volumen total de microporos, y de microporos estrechos (<0.7 nm), ya que el N₂ puede presentar problemas de difusión en dichos poros.

Los sistemas experimentales utilizados para realizar las isothermas de adsorción son los equipos automáticos modelos Autosorb-6 y Autosorb-6B de Quantachrome (Figura 2.13).



Figura 2. 13. Sistema experimental para la obtención de isothermas de adsorción.

Las muestras, aproximadamente 0.1 g, se desgasifican previamente (en un equipo de desgasificación también de la casa Quantachrome). Las condiciones utilizadas para la desgasificación de los soportes han sido 523 K durante 4 h. En el caso de los catalizadores se ha utilizado una temperatura más baja, 333 K, 12 h, para no destruir el complejo anclado. Para determinar el efecto de esta diferencia en las condiciones de desgasificación, también se han realizado

medidas de adsorción a los soportes tras ser desgasificados a 333 K durante 12 h. En todos los casos analizados, no se han encontrado diferencias significativas en las propiedades texturales de los soportes, y por lo tanto se puede descartar el efecto de las condiciones de desgasificación.

2.3.2. Desorción a temperatura programada (DTP)

La desorción a temperatura programada, DTP, se ha utilizado para caracterizar la química superficial de los soportes.

Esta técnica consiste en someter la muestra a un programa de temperatura en atmósfera inerte, analizando la composición de los gases emitidos por la muestra. Al aumentar la temperatura se provoca la descomposición de las especies superficiales dando lugar a gases (habitualmente CO, CO₂ y H₂O), dependiendo de la naturaleza de estas especies. Estos gases pueden proceder del agua adsorbida, de la descomposición de los grupos funcionales oxigenados superficiales o de la descomposición de compuestos inorgánicos presentes en el material.

En la Figura 2.14 se presentan los posibles tipos de grupos funcionales oxigenados que pueden encontrarse en un material carbonoso, junto con la molécula gaseosa emitida y la temperatura de descomposición. Estos datos han sido obtenidos de la bibliografía, concretamente de los artículos de G.S. Szymanski y col. [32] y de J.L. Figueiredo y col. [33].

La Figura 2.15 muestra una fotografía del equipo empleado, compuesto por una termobalanza SDT TA Instruments 2960 acoplada a un espectrómetro de masas Balzers MSC 200 ThermoStar.

Con este equipo es posible analizar simultáneamente la pérdida de masa que sufre la muestra y los gases emitidos durante el tratamiento térmico. La rampa utilizada para el calentamiento fue de 20 K/min hasta una temperatura de 1300K, el gas inerte fue He, con un flujo de 20 mL/min y con una masa de la muestra de 5 mg.

Cabe mencionar que en este trabajo la termogravimetría (TG) ha sido utilizada como complemento a la técnica de DTP, aunque también ha sido utilizada para cuantificar la cantidad de cenizas en las muestras y para estudiar su reactividad en aire.

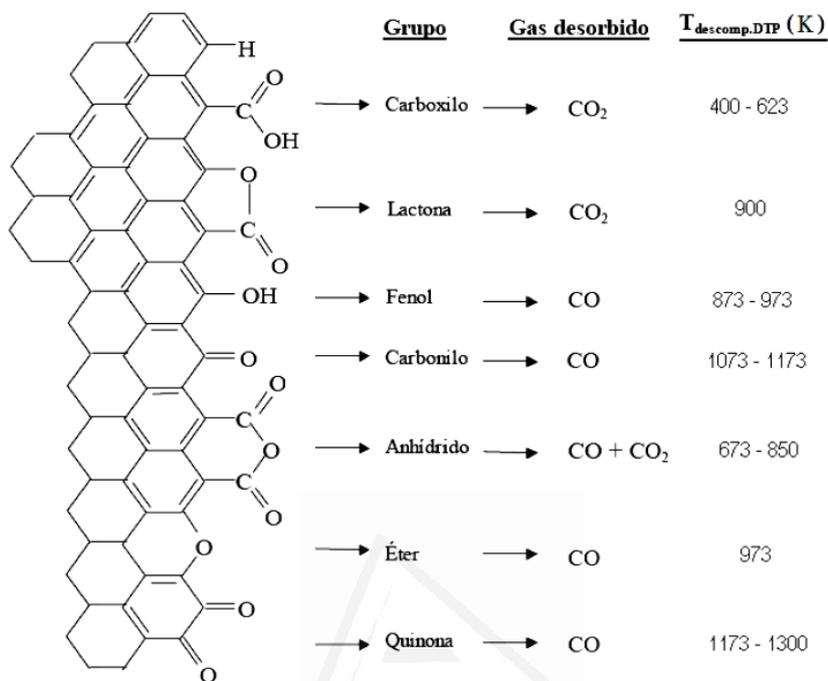


Figura 2. 14. Grupos superficiales oxigenados en los materiales carbonosos y productos de su descomposición térmica [32, 33].



Figura 2. 15. Termobalanza y espectrómetro de masas.

Brevemente, la TG es una técnica que se basa en la determinación de las variaciones de masa de una muestra al ser sometida a un determinado programa de temperaturas (el programa de temperatura puede ser isoterma, rampa lineal de calentamiento o enfriamiento, o combinación de todos ellos). En este trabajo se ha utilizado la misma termobalanza SDT TA Instruments 2960, que en el caso del DTP.

2.3.3. Análisis elemental (AE)

El análisis elemental ha sido realizado en un Microanalizador elemental CHNS, con sistema de detección de Micro TruSpec de LECO (Figura 2.16) disponible en los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante (SSTTI de la UA).

Esta técnica se ha utilizado para analizar de manera cuantitativa la composición elemental de las muestras (los pesos porcentuales de carbono, nitrógeno, azufre e hidrógeno). Para ello, la muestra se somete a una combustión controlada en atmósfera de oxígeno puro a una temperatura entre 1223 y 1373 K. Los gases formados como producto de la combustión se separan selectivamente en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente.



Figura 2. 16. Equipo de análisis elemental.

Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla [34].

2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha realizado para obtener información sobre la morfología y la composición de soportes y catalizadores, utilizando un microscopio JEOL JEM-2010 perteneciente a los SSTTI de la UA (Figura 2.17), que trabaja con una tensión de aceleración entre 100-200 kV.

La resolución obtenida entre líneas es de 0.14 nm y entre puntos de 0.25 nm. El microscopio lleva acoplado un sistema de microanálisis (EDS) de la marca OXFORD Instruments, INCA Energy TEM100, con un detector de Si(Li) de una resolución de 142 eV.



Figura 2. 17. Microscopio Electrónico de Transmisión.

El análisis TEM consiste en irradiar una muestra con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, de energía entre 100 y 200 keV. Parte de esos

electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. [35].

El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión/dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra [35].

En cuanto a la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado para obtener información morfológica y topográfica de la superficie de los soportes, empleando el equipo HITACHI S-3000N de los SSTTI de la UA.

Este equipo consta de un detector de electrones secundarios tipo centelleador-fotomultiplicador (resolución 3.5 nm), un detector de electrones retrodispersados tipo semiconductor (resolución 5 nm) y un detector de rayos X tipo XFlash 3001 de Bruker para microanálisis (EDS). Acoplada al microscopio se encuentra la unidad de criomicroscopía Oxford CT 1500 Cryostation, Una fotografía de este equipo se presenta en la Figura 2.18.



Figura 2. 18. Microscopio Electrónico de Barrido.

Mediante el análisis SEM, se puede obtener la imagen de la superficie del sólido, imagen que se forma al iluminar la muestra con un haz de electrones de

alta energía que origina señales provenientes de los electrones secundarios (electrones que escapan de la muestra con energías inferiores a 50 eV). Estos electrones son, en general, electrones que se encuentran a una distancia pequeña de la superficie y han recibido una transferencia de energía mediante algún proceso de dispersión inelástica. Esta dispersión inelástica puede, a su vez, generar rayos X como consecuencia de la relajación de un átomo que ha sido excitado. Estos electrones son característicos de cada átomo. Precisamente, utilizando un equipo SEM/ EDX es posible conocer la composición elemental de distintas partes de la muestra [36].

2.3.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de fourier (FT-IR)

En nuestro caso, esta técnica se ha empleado principalmente como parte de la caracterización del complejo de rodio sintetizado. El equipo empleado es el modelo Nicolet 380. Este equipo se muestra en la Figura 2.19.



Figura 2. 19. Equipo de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

La técnica se fundamenta en que una radiación infrarroja en su interacción con cualquier sustancia, da lugar a transiciones entre estados vibracionales y rotacionales de los enlaces [37].

Los equipos de IR utilizados incorporan un interferómetro de Michelson que produce una señal periódica no monocromática identificándose la frecuencia o

longitud de onda mediante un análisis matemático (transformada de Fourier). La región infrarroja del espectro incluye radiaciones con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , lo que corresponde a longitudes de onda entre 0.78 y $1000\text{ }\mu\text{m}$. La detección de los enlaces presentes en la muestra se suele hacer comparando los espectros de infrarrojo con los valores tabulados de la bibliografía o por comparación directa con otros espectros de referencia.

El análisis de la muestra se lleva a cabo colocando una pequeña cantidad de la muestra (homogéneamente extendida) en un disco adhesivo, que se sitúa en el portamuestras y que posteriormente se introduce en el aparato para su análisis.

2.3.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es ampliamente usada para el análisis de la superficie de sólidos, permitiendo determinar la naturaleza y el estado químico de los elementos presentes en la misma.

Los espectros XPS se obtienen cuando una muestra se irradia con rayos X y se mide la energía cinética con que son expulsados los electrones de las capas electrónicas más internas de los átomos que se encuentran en la superficie de la muestra. A partir del valor de la energía cinética y de la energía de la radiación utilizada, se puede calcular la energía de ligadura de dicho electrón al átomo [38].

La técnica permite analizar muestras sólidas de forma cualitativa, pudiéndose distinguir entre los diferentes estados de oxidación de un elemento químico, identificar el átomo en cuestión, e incluso apreciar diferencias energéticas según el entorno en el que se encuentre el átomo [39].

Las medidas se han realizado con un equipo VG-Microtech Multilab 3000 de los SSTTI de la UA, utilizando una radiación $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV) a partir de un doble ánodo con una energía de paso de 50 eV . La presión en la cámara de medida es $5 \times 10^{-10}\text{ mbar}$. La transición C1s se ha ajustado a 284.6 eV .

El equipo empleado se muestra en la Figura 2.20.

Así, esta técnica nos ha permitido caracterizar los catalizadores híbridos preparados, analizando el estado de los elementos que forman los complejos metálicos antes y después de realizar las pruebas catalíticas.



Figura 2. 20. Equipo de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X(XPS).

2.3.7. Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

La espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) es una técnica analítica empleada, generalmente, para la determinación cuantitativa de elementos en disolución.

Se trata de una técnica cuantitativa de gran precisión que utiliza el plasma de acoplamiento inductivo (gas ionizado muy energético) para excitar los átomos e iones, los cuales emiten radiación electromagnética, cuya longitud de onda es característica de cada elemento. La intensidad de esta emisión es indicativa de la concentración del elemento en la muestra [40]. El equipo consta de tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón; en la parte externa se encuentra una bobina de inducción de radiofrecuencia. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa (proveniente de una bobina Tesla). Los iones resultantes interactúan con el campo magnético oscilante que se produce por la bobina de inducción [37].

En este trabajo, esta técnica se ha empleado para determinar el contenido en rodio de los catalizadores híbridos (antes y después de la reacción) tras ser extraído del soporte.

Para la extracción del metal se empleó el siguiente procedimiento: se colocaron aproximadamente 40 mg del catalizador en contacto con una mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (2:1, 15 mL), el ácido sulfúrico de concentración 95-98 % y el ácido nítrico del 65 %; la mezcla se mantuvo a reflujo hasta obtener una disolución clara (con este tratamiento se destruye por completo el soporte carbonoso). Esta disolución se concentra y se le añade una disolución de la mezcla $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1, 4 mL), el ácido clorhídrico de concentración 37 % y el ácido nítrico del 65 %; concentrando de nuevo hasta 3 mL. El volumen se lleva finalmente a 10 mL con agua destilada [41].

Las disoluciones se analizaron con el Espectrómetro Perkin Elmer Optima 3000 y 4300 de los SSTTI de la UA (Figura 2.21).



Figura 2. 21. Equipo de espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Para la calibración del mismo, se prepararon varios patrones, con distintas concentraciones (ppm), utilizando una solución patrón de rodio (“rhodium atomic absorption standard solution”) de 1.000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ Rh en 5% HCl.

2.4. Actividad catalítica: medidas y análisis

2.4.1. Medidas de actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores se ha medido en reacciones de hidrogenación, utilizando un reactor Parr de acero inoxidable de 40 mL de capacidad (Figura 2.22).

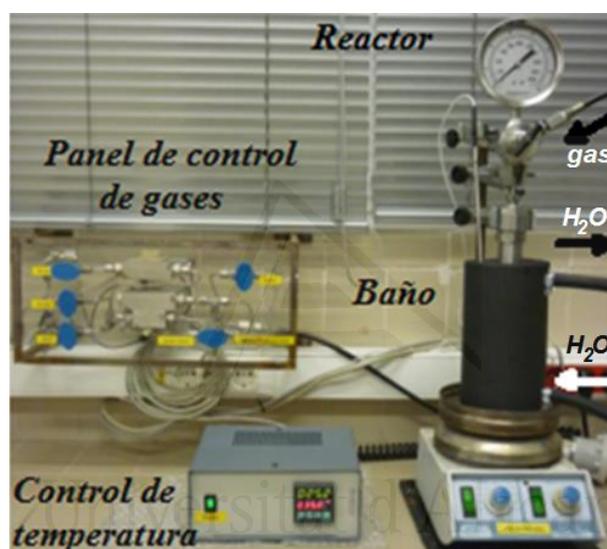


Figura 2. 22. Sistema experimental utilizado para las medidas de actividad catalítica.

Dentro de este reactor se introduce una camisa de vidrio Pírex donde se colocan los reactivos para evitar una posible contaminación del reactor. El sistema experimental del reactor incluye, también, una pieza con una llave para la introducción y la purga de gases y un manómetro para el control de la presión. La agitación del sistema es magnética. La temperatura de reacción se controla mediante un baño de agua, que incluye una resistencia (localizada dentro del baño) y que está acoplado a una bomba de recirculación, para mejorar la transferencia del calor. La temperatura del baño se controla con un termopar, conectado a un sistema de lectura y control de la temperatura (visible en la Figura 2.22).

Cabe destacar el acoplamiento del reactor con un sistema que permite la monitorización del consumo de hidrógeno durante la reacción. La representación esquemática del sistema de monitorización de H_2 se presenta en la Figura 2.23.

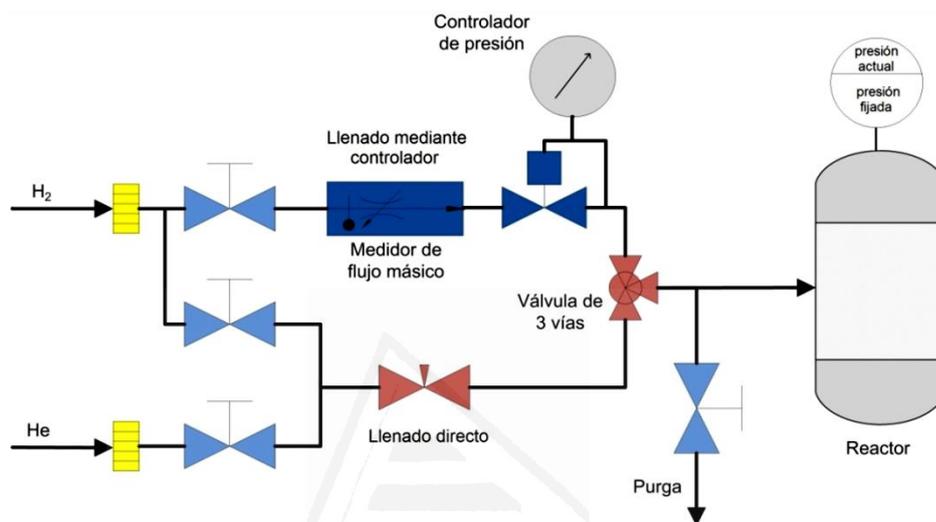


Figura 2. 23. Representación esquemática del sistema de monitorización de H_2 .

Como se puede observar, el panel de control de gases (He , H_2) contiene un sistema de evacuación (purga) y una llave de tres vías que permite seleccionar el camino del gas para llenar el reactor: llenado directo (de la conducción principal de H_2) o mediante el controlador (mediante el sistema de monitorización de H_2).

El fundamento del sistema de monitorización de H_2 es el siguiente: se fija una presión determinada en el reactor y cuando ésta disminuye debido al consumo de hidrógeno en la reacción, el controlador activa la apertura de una válvula que permite el llenado hasta que se recupera la presión fijada. La cantidad de hidrógeno que se introduce para recuperar la presión se determina mediante el registro con un medidor de flujo másico. De esta manera se tienen datos de flujo de hidrógeno hacia el reactor a medida que avanza la reacción.

La secuencia de actuaciones para la realización de un experimento es la siguiente: tras introducir el sustrato, el disolvente y el catalizador en el reactor,

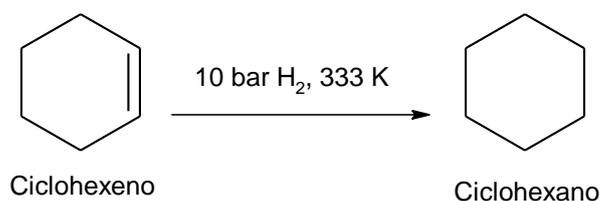
éste se cierra y se purga varias veces con He y luego con H₂, para dejarlo finalmente a la presión de H₂ deseada. A continuación se coloca en el baño a la temperatura seleccionada y se inicia la agitación (1100 rpm) que se mantiene constante durante toda la reacción.

Se han realizado varios experimentos para conocer bien el comportamiento del sistema. Por ejemplo, cuando se introduce el reactor en el baño, el aumento de la temperatura produce un aumento de la presión, lo que se debe tener en consideración para no sobrepasar la presión de trabajo establecida; ya que el consumo de hidrógeno solo se registra cuando la presión es menor que la presión fijada. Por ello, se ha probado también otro procedimiento: primero se introduce el reactor dentro del baño y cuando se alcanza la temperatura deseada se añade la disolución del sustrato y el catalizador, seguido de la purga y presurización del reactor. Así, se elimina el problema del aumento de presión debido a la temperatura. Sin embargo este procedimiento no es aplicable para las reacciones muy rápidas, debido a que se pierde el principio de la reacción. Por este motivo, se ha elegido la primera opción experimental, teniendo la precaución de introducir una presión ligeramente inferior a la deseada, para tener la correcta una vez que el reactor se introduce en el baño.

A continuación se describen brevemente las cuatro reacciones de hidrogenación realizadas y se indican las condiciones particulares de cada una de ellas.

2.4.1.1. Hidrogenación de ciclohexeno

La reacción de hidrogenación de ciclohexeno se muestra en el Esquema 2.1.



Esquema 2. 1. Hidrogenación de ciclohexeno.

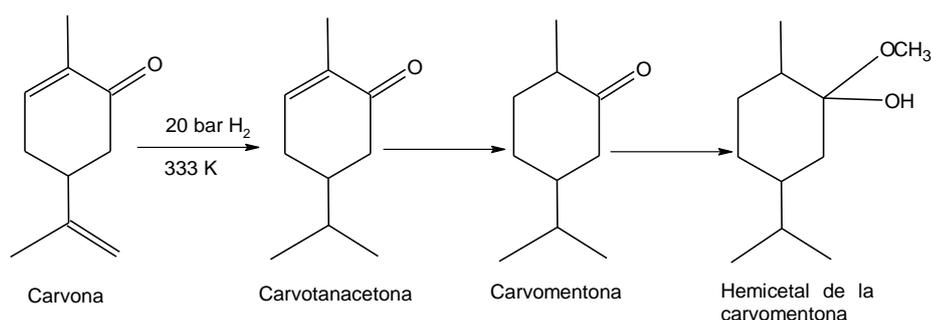
Esta reacción se ha realizado con los catalizadores híbridos preparados con el complejo Rh(NN)Si. En el reactor se colocan aproximadamente 30 mg de catalizador (que contiene alrededor del 1% en peso de Rh) y 10 mL de disolución al 5% en volumen de ciclohexeno en metanol. Con estas cantidades la relación sustrato/catalizador (complejo de rodio) (S/C) es de aproximadamente 3500:1. Una vez cerrado el reactor, se purga tres veces con He y luego dos veces con H₂, finalmente se presuriza a 10 bar de H₂ y se coloca en un baño a 333 K, agitación 1100 rpm [41].

Se han realizado ensayos similares usando el complejo Rh(NN)Si en fase homogénea. En este caso, la cantidad del complejo utilizado en la reacción ha sido de aproximadamente 1.5 mg (3 μmol, relación S/C 2000:1), en las mismas condiciones de reacción.

Transcurrido el tiempo de la reacción, el catalizador híbrido se separa del medio de reacción por filtrado en aire y se lava con disolvente fresco para posteriormente usarlo en un nuevo ciclo de reacción (estudio de la reutilización) o bien proceder a su caracterización.

2.4.1.2. Hidrogenación de carvona

La hidrogenación de carvona puede dar lugar a varios productos distintos. En el esquema 2.2 se muestra la secuencia de reacciones que da lugar a los productos encontrados en este trabajo. Esta reacción se ha realizado con los catalizadores híbridos preparados con el complejo Rh(NN)Si.



Esquema 2. 2. Hidrogenación de carvona.

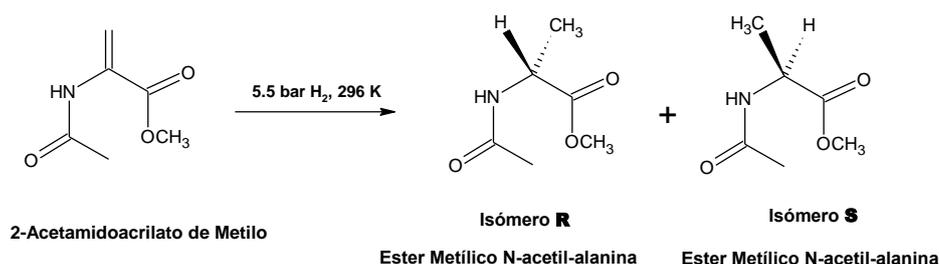
Los experimentos se han llevado a cabo utilizando una cantidad de catalizador de aproximadamente 30 mg (con un contenido en Rh próximo al 1% en peso) y una disolución de carvona (0.5 mL) en metanol (9.5 mL) (5% v/v de carvona en metanol). Con estas cantidades la relación S/C es de aproximadamente 2500:1. El reactor se presuriza a 20 bar de H₂ tras un proceso de purga (vacío-helio) del mismo, como se ha descrito anteriormente. La temperatura de reacción es de 333 K [41].

En este caso también se han realizado pruebas con el complejo en fase homogénea, usando 1.5 mg (2.8 μmol) del complejo Rh(NN)Si (para mantener la relación S/C 1000:1). Para estudiar la reutilización de los catalizadores se siguió el mismo procedimiento de filtración al aire que se usó en la hidrogenación de ciclohexeno.

Los productos de la reacción (Esquema 2.2) son *carvotanacetona* (5-isopropil-2-metil-2-ciclohexenona), *carvomentona* (5-propil-2-metil-ciclohexanona) y el *hemiacetal de la carvomentona*; este último se produce por la interacción de la carvomentona con el disolvente utilizado (metanol).

2.4.1.3. Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM)

La reacción de hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM) se muestra en el esquema 2.3. Esta reacción se ha realizado con catalizadores híbridos preparados con el complejo RhDuphos y con el complejo de rodio y los ligandos BPPM y R-BPPM.



Esquema 2. 3. Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM).

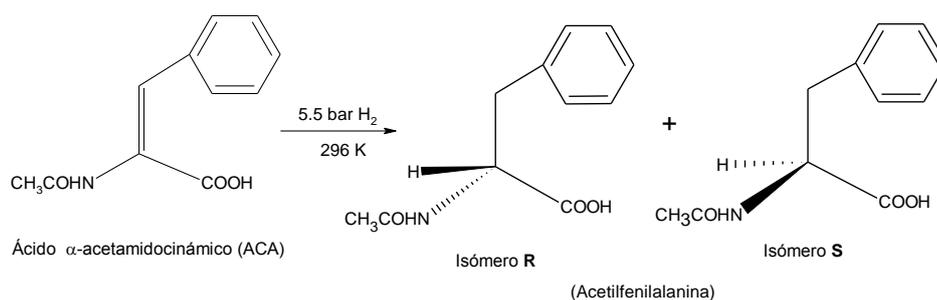
El procedimiento experimental empleado se describe a continuación: se introducen en el reactor 7 mL de metanol anhidro, 30 mg de catalizador y la cantidad necesaria de sustrato AAM para conseguir una relación S/C entre 300 y 400 (teniendo en cuenta que los catalizadores híbridos tienen cantidades diferentes de complejo). El reactor se presuriza a 5.5 bar de H₂ tras un proceso de purga (vacío-helio), y se deja en agitación (mecánica) 1100 rpm, a temperatura ambiente (296 K) [42].

Para las pruebas en fase homogénea se ha usado una cantidad de complejo RhDuphos de 3 mg (5 μmol) y 178 mg de sustrato (1.2 mmol), de manera que la relación S/C es 250.

Los ensayos de reutilización de los catalizadores se llevaron a cabo separando el catalizador del medio de reacción por decantación de la disolución y extracción de la misma empleando una jeringa, de manera que el catalizador se queda en atmosfera inerte todo ese tiempo. Posteriormente, se añade rápidamente una nueva cantidad del sustrato y 7 mL de metanol anhidro, y se inicia de nuevo la reacción.

2.4.1.4. Hidrogenación del ácido α-acetamidocinámico (ACA)

En el esquema 2.4 se muestra la reacción de hidrogenación del ácido α-acetamidocinámico (ACA). Esta reacción se ha realizado con catalizadores híbridos preparados con el complejo de rodio y los ligandos BPPM y R-BPPM.



Esquema 2. 4. Hidrogenación del ácido α-acetamidocinámico (ACA).

El procedimiento y las condiciones de reacción son similares a las empleadas para la hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo: en una reacción típica se emplean 30 mg de catalizador, junto con la cantidad necesaria del sustrato ACA y 7 mL de metanol anhidro, 5.5 bar de H₂, temperatura ambiente (296 K) y agitación mecánica (1100 rpm).

La reutilización de los catalizadores se ha realizado manteniendo rigurosamente la atmósfera inerte y eliminando el disolvente por decantación y extracción con jeringa. Posteriormente, se añade una nueva cantidad de sustrato y disolvente y se inicia de nuevo la reacción, en las mismas condiciones.

2.4.2. Análisis de productos mediante cromatografía de gases

La cromatografía de gases permite separar, identificar y cuantificar componentes de mezclas complejas.

La muestra si es líquida se vaporiza al entrar en la columna de separación y es arrastrada mediante la fase móvil (He) a través de la misma. La columna tiene un relleno, fase estacionaria, que permite la separación de los componentes de la mezcla (separación que depende de la afinidad de los analitos por una u otra fase). Así, en determinadas condiciones, el tiempo que tarda una muestra en atravesar la columna y alcanzar el detector se denomina tiempo de retención y sirve para la identificación del compuesto. Con los patrones adecuados se debe efectuar un calibrado que permita realizar análisis cuantitativos a partir de los cromatogramas obtenidos para las muestras problema [37].

Los equipos utilizados para el análisis cuantitativo de los productos de las reacciones catalíticas estudiadas han sido: un cromatógrafo HP6890 Series II y un cromatógrafo Agilent Technologies 7820 A, ambos con detector FID (Flame Ionization Detector).

En la Figura 2.24 a) y b) se muestran los dos equipos empleados en el análisis de los productos.

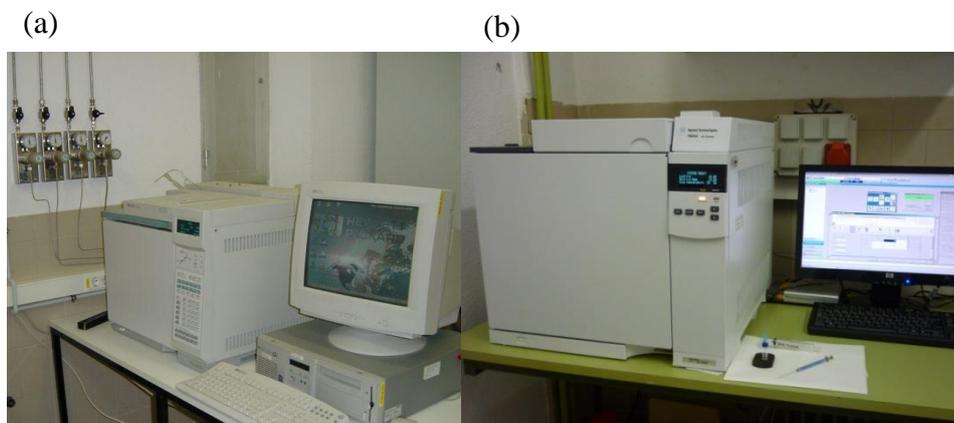


Figura 2. 24. Cromatógrafos de gases: a) cromatógrafo HP6890 Series II, b) cromatógrafo AT7820 A.

La preparación del analito se realiza como se indica a continuación:

- *Hidrogenación de ciclohexeno y carvona*. Se prepara una disolución que contiene 50 μL de la disolución problema (la extraída del reactor), 450 μL acetona y 1 μL de patrón interno (octano para la hidrogenación de ciclohexeno y decano para la carvona).
- *Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM)*. Se prepara una disolución con 150 μL de la disolución problema, 350 μL de acetona y 1 μL de patrón interno (decano).
- *Hidrogenación del ácido α -acetamidocinámico (ACA)*. Para analizar los productos es necesario transformarlos previamente en los correspondientes ésteres metílicos, mediante un procedimiento de derivatización. Dicho procedimiento es el siguiente: se añade 1 mL de $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ a 0.250 mL de la disolución problema y se calienta la mezcla a 333 K, durante 1 hora. Los ésteres formados se extraen con n-heptano (3x2mL). El analito se prepara tomando 150 μL de esta disolución, a la que se añaden 350 μL de acetona y 1 μL de patrón interno (decano).

Los métodos empleados para el análisis de los productos de cada una de las cuatro reacciones de hidrogenación realizadas se indican a continuación:

2.4.2.1. Hidrogenación de ciclohexeno [41]:

Columna capilar HP-1 MethylSiloxane, 30 m x 250 μm x 0.25 μm

Volumen de inyección: 1 μL

Tiempo del análisis: 10 min

Temperatura inicial (horno): 323 K

Temperatura del inyector: 423 K

Temperatura del detector: 523 K

Temperatura del horno: a) 323 K (mantenido 3 min)

b) 323 – 358 K (10 K/min)

c) 358 – 323 K (10 K/min)

Patrón interno: Octano

Compuestos detectados (y tiempos de retención en minutos): Ciclohexano (2.9), Ciclohexeno (3.1), Octano (5.0).

En la Figura 2.25 se muestra como ejemplo un cromatograma obtenido en estos análisis.

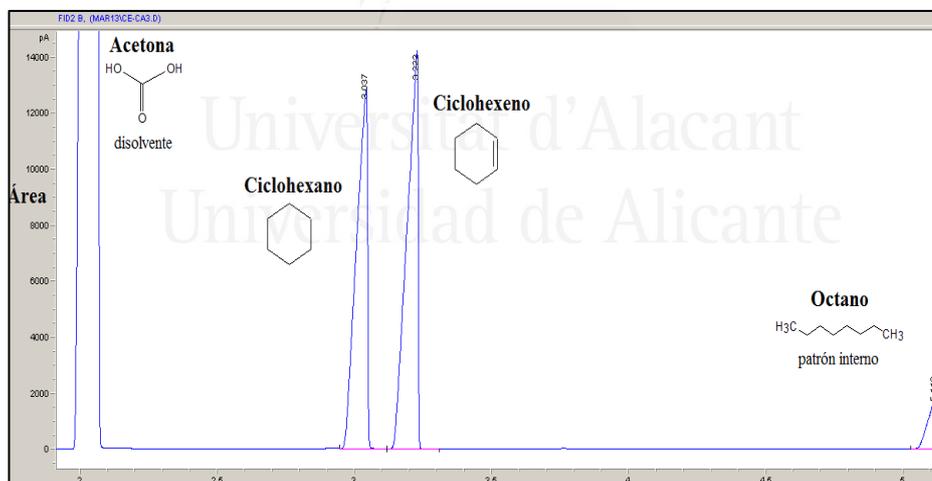


Figura 2. 25. Cromatograma obtenido en el análisis de la hidrogenación de ciclohexeno.

2.4.2.2. *Hidrogenación de carvona [41]:*

Columna capilar HP-1 Methyl Siloxane, 30 m x 250 μm x 0.25 μm

Volumen de inyección: 1 μL
 Tiempo del análisis: 23.33 min
 Temperatura inicial (horno): 353 K
 Temperatura del inyector: 423 K
 Temperatura del detector: 523 K
 Temperatura del horno: a) 353 K (mantenido 3 min)
 b) 353 – 423 K (5 K/min)
 c) 423 K (mantenido 3 min)
 d) 423 – 373 K (15 K/min)

Patrón interno: Decano

Compuestos detectados (y tiempos de retención en minutos):

Decano (6.1), Carvomentona (10.5), Carvona (11.6), Carvotanacetona (11.7),
 Hemicetal de la carvomentona (13.6).

En la Figura 2.26 se muestra un cromatograma a modo de ejemplo.

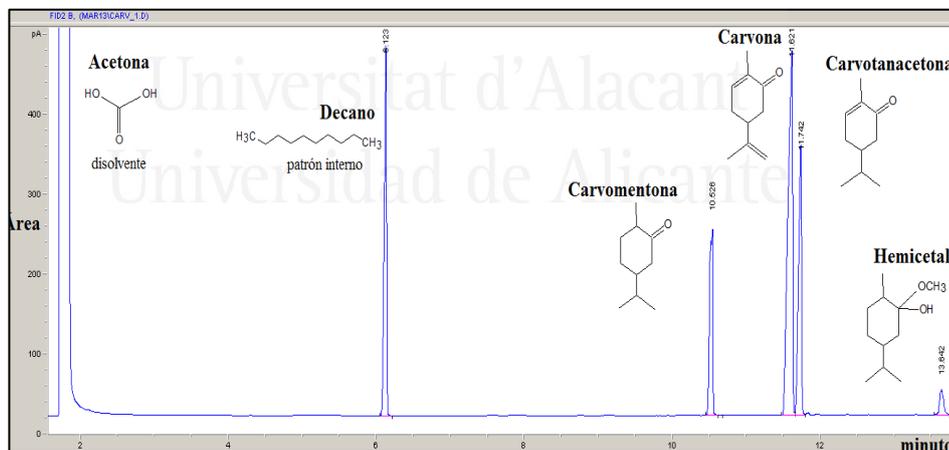


Figura 2. 26. Cromatograma obtenido en el análisis de la hidrogenación de la carvona.

2.4.2.3. *Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM) [41]:*

Columna capilar CP-1Chirasil-L-Val 25 m x 250 μm x 0.12 μm ($T_{\text{max}}=473$ K)

Volumen de inyección: 1 μL

Tiempo del análisis: 10 min

Temperatura inicial (horno): 393 K

Temperatura del inyector: 423 K

Temperatura del detector: 473 K

Temperatura del horno: 393 K (mantenido 10 min)

Patrón interno: Decano

Compuestos detectados (y tiempos de retención en minutos):

Decano (1.5), 2-Acetamidoacrilato de metilo (2.3), R-Alanina (3.1), S-Alanina (3.5).

En las Figuras 2.27 y 2.28 se muestran cromatogramas correspondientes a una reacción con producción de ambos isómeros y otra con producción mayoritaria del isómero R, respectivamente.

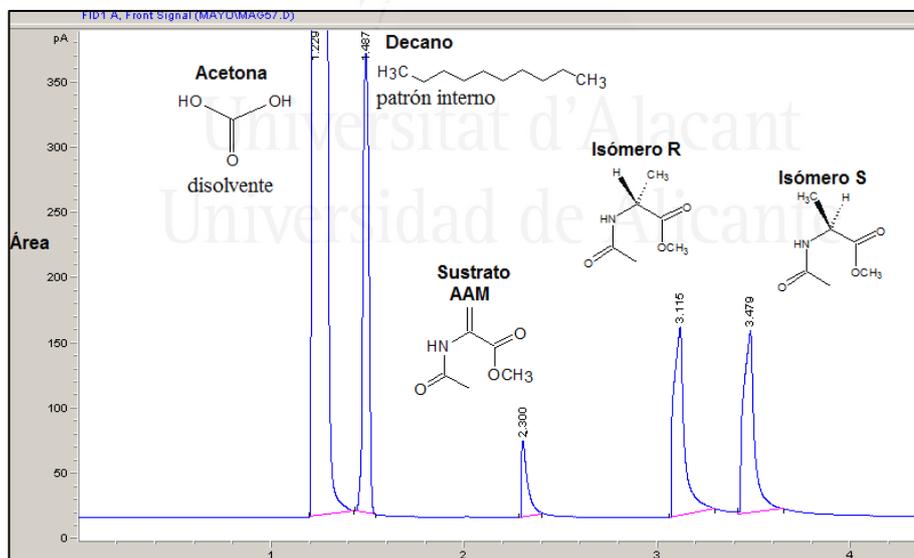


Figura 2. 27. Cromatograma obtenido en el análisis de la hidrogenación de AAM (con mezcla de isómeros).

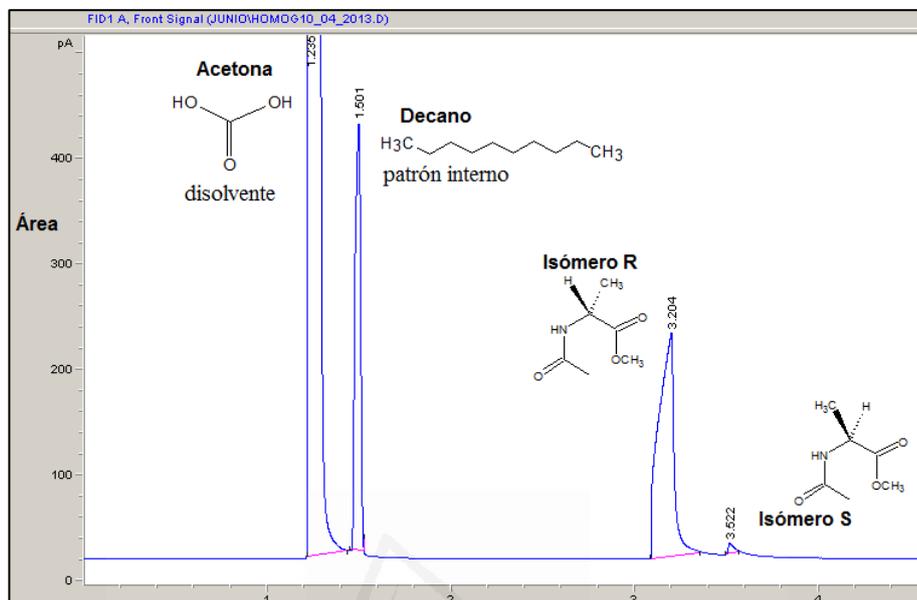


Figura 2. 28. Cromatograma obtenido en el análisis de la hidrogenación de AAM (producto mayoritario isómero R).

2.4.2.4. Hidrogenación del ácido α -acetamidocinámico ACA [43]

Columna capilar CP-1 Chirasil-L-Val, 25 m x 250 μ m x 0.12 μ m (T_{\max} =473K)

Volumen de inyección: 1 μ L

Tiempo del análisis: 110 min

Temperatura inicial (horno): 333 K

Temperatura del inyector: 473 K

Temperatura del detector: 473 K

Temperatura del horno: a) 333 K (mantenido 5 min)

b) 333 – 443 K (2 K/min)

c) 443 K (mantenido 20 min)

Patrón interno: Decano

Compuestos detectados (y tiempos de retención en minutos):

Ester metílico de (R)-N-acetilfenilalanina (Isómero R) (1.53); Ester metílico

de (S)-N-acetilfenilalanina (Isómero S) (1.66); Heptano (1.62); Decano (3.98);

Ácido α -acetamidocinámico (ACA) (39.5). En la Figura 2.29 se muestra, a modo de ejemplo, un cromatograma del producto de la reacción con mezcla de isómeros.

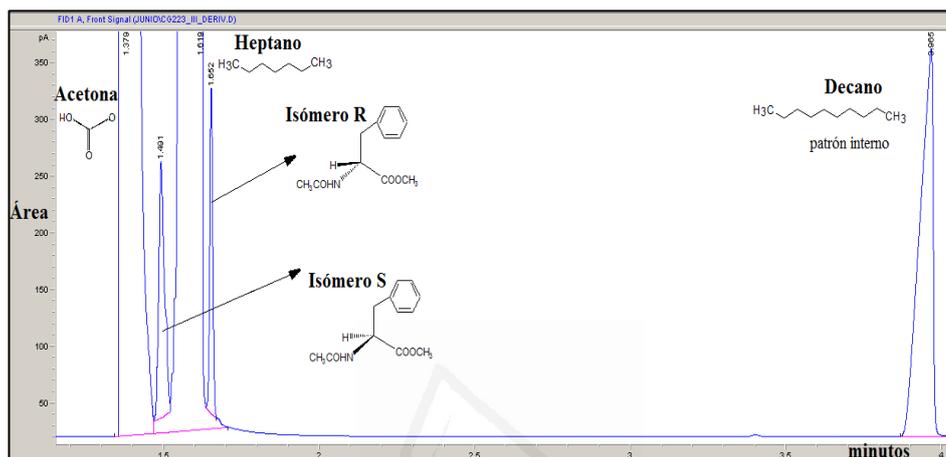


Figura 2. 29. Cromatograma obtenido en el análisis de la hidrogenación de ACA y tras la derivatización de los productos (mezcla de isómeros).

2.4.3. Cálculo de actividad y selectividad

A continuación se indica cómo se han calculado la actividad y selectividad de los catalizadores en cada reacción estudiada.

2.4.3.1. Hidrogenación de ciclohexeno

Conversión

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{Q_{\text{Ciclohexano}}}{Q_{\text{Ciclohexeno}}} \cdot 100$$

Donde $Q_{\text{Ciclohexeno}}$ es la cantidad (moles o concentración) inicial de sustrato (ciclohexeno) empleada en la reacción y $Q_{\text{Ciclohexano}}$ es la cantidad de producto (moles o concentración) formada durante la reacción.

Esta reacción da ciclohexano como único producto y por ello no se calcula selectividad.

2.4.3.2. Hidrogenación de carvona

Conversión

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{Q_{\text{Carvotanacetona}} + Q_{\text{Carvomentona}} + Q_{\text{Hemicetal}}}{Q_{\text{Carvona}}} \cdot 100$$

Donde Q_{carvona} es la cantidad (moles o concentración) inicial de sustrato (carvona) empleada en la reacción y $(Q_{\text{Carvotanacetona}} + Q_{\text{Carvomentona}} + Q_{\text{Hemicetal}})$ es la suma de la cantidad de productos formados (moles o concentración) durante la reacción.

Selectividad

La selectividad de un producto específico se ha determinado como el cociente entre la cantidad (moles) obtenida del producto, en concreto ($Q_{\text{Carvotanacetona}}$, $Q_{\text{Carvomentona}}$ o $Q_{\text{Hemicetal}}$) y la suma de la cantidad de productos formados ($Q_{\text{Carvotanacetona}} + Q_{\text{Carvomentona}} + Q_{\text{Hemicetal}}$).

$$\text{Selectividad (\%)}_{\text{Carvotanacetona}} = \frac{Q_{\text{Carvotanacetona}}}{Q_{\text{Carvotanacetona}} + Q_{\text{Carvomentona}} + Q_{\text{Hemicetal}}} \cdot 100$$

$$\text{Selectividad (\%)}_{\text{Carvomentona}} = \frac{Q_{\text{Carvomentona}}}{Q_{\text{Carvotanacetona}} + Q_{\text{Carvomentona}} + Q_{\text{Hemicetal}}} \cdot 100$$

$$\text{Selectividad (\%)}_{\text{Hemicetal}} = \frac{Q_{\text{Hemicetal}}}{Q_{\text{Carvotanacetona}} + Q_{\text{Carvomentona}} + Q_{\text{Hemicetal}}} \cdot 100$$

2.4.3.3. Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo (AAM)

Conversión

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{Q_{\text{AAM-R}} + Q_{\text{AAM-S}}}{Q_{\text{AAM}}} \cdot 100$$

Donde Q_{AAM} es la concentración inicial de sustrato (AAM) empleada en la reacción y $Q_{\text{AAM-R}}$ y $Q_{\text{AAM-S}}$ son las cantidades (concentración) de los productos formados durante la reacción.

Exceso enantiomérico

En las reacciones de hidrogenación asimétrica, la selectividad se expresa mediante el exceso enantiomérico (e.e. %). Éste es un indicador de la eficacia de una reacción enantioselectiva y se calcula según la siguiente expresión (donde [R] y [S] son las concentraciones de los dos enantiómeros, AAM-R y AAM-S): En este caso el e.e. estaría referido al isómero R.

$$e. e. (\%) = \frac{|[R]-[S]|}{|[R]+[S]|} \cdot 100$$

2.4.3.4. *Hidrogenación del ácido α -acetamidocinámico (ACA)*

Conversión

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{Q_{ACA-R} + Q_{ACA-S}}{Q_{ACA}} \cdot 100$$

Donde Q_{ACA} es la concentración inicial de sustrato (ACA) empleada en la reacción y Q_{ACA-R} y Q_{ACA-S} son las cantidades (concentración) de los productos formados durante la reacción.

Exceso enantiomérico

Igual que en el caso de la hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo, el exceso enantiomérico (e.e. %) se ha calculado según la siguiente expresión (donde [R] y [S] son las concentraciones de los dos enantiómeros, ACA-R y ACA-S): En este caso el e.e. estaría referido al isómero R.

$$e. e. (\%) = \frac{|[R]-[S]|}{|[R]+[S]|} \cdot 100$$

Turn-Over Frequency (TOF)

En todas las reacciones se ha calculado también la actividad mediante TOF (*turn-over frequency*), que está definido como moles de reactivo convertido (n_A) por moles de Rh (n_{Rh}) y por segundo (s):

$$TOF (s^{-1}) = \frac{n_A}{n_{Rh} \cdot s}$$

2.5. Bibliografía

- [1]. N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, J. N. Rouzaud, F. Béguin, J. P. Pirard; *Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials*, Carbon **43** (2005) 2481-2494.
- [2]. R. W. Pekala, F. M. Kong; *Resorcinol-formaldehyde aerogels and their carbonized derivatives*, American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry **30** (1989) 221-223.
- [3]. C. Lin, J. A. Ritter; *Carbonization and activation of sol-gel derived carbon xerogels*, Carbon **38** (2000) 849-861.
- [4]. C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar; *Carbon aerogels for catalysis applications: An overview*, Carbon **43** (2005) 455-465.
- [5]. G. Reichenauer, A. Emmerling, J. Fricke, R. W. Pekala; *Microporosity in carbon aerogels*, Journal of Non-Crystalline Solids **225** (1998) 210-214.
- [6]. G. C. Ruben, R. W. Pekala, T. M. Tillotson, L. W. Hrubesh; *Imaging aerogels at the molecular level*, Journal of Materials Science **27** (1992) 4341-4349.
- [7]. H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki; *Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde*, Carbon **35** (1997) 791-796.
- [8]. H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, M. Okazaki; *Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels*, Carbon **36** (1998) 1257-1262.
- [9]. N. Job, J. Marie, S. Lambert, S. Berthon-Fabry, P. Achard; *Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode*, Energy Conversion and Management **49** (2008) 2461-2470.
- [10]. J. F. Kadla, S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, A. L. Compere, W. Griffith; *Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications*, Carbon **40** (2002) 2913-2920.

- [11]. S. Kubo, Y. Uraki, Y. Sano; *Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping*, Carbon **36** (1998) 1119-1124.
- [12]. F. Pico, J. Ibañez, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, R. M. Rojas, J. M. Amarilla, J. M. Rojo; *Understanding RuO₂-xH₂O/carbon nanofibre composites as supercapacitor electrodes*, Journal of Power Sources **176** (2008) 417-425.
- [13]. F. Suarez-Garcia, E. Vilaplana-Ortego, M. Kunowsky, M. Kimura, A. Oya, A. Linares-Solano; *Activation of polymer blend carbon nanofibres by alkaline hydroxides and their hydrogen storage performances*, International Journal of Hydrogen Energy **34** (2009) 9141-9150.
- [14]. S. Iijima; *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354** (1991) 56-58.
- [15]. B. F. Machado, H. T. Gomes, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria; *Liquid-Phase Hydrogenation of Unsaturated Aldehydes: Enhancing Selectivity of Multiwalled Carbon Nanotube-Supported Catalysts by Thermal Activation*, ChemCatChem **2** (2010) 190-197.
- [16]. S. Armenise, M. Nebra, E. García-Bordejé, A. Monzón; *Functionalization of carbon nanofibers coated on cordierite monoliths by oxidative treatment*, Studies in Surface Science and Catalysis, **175** (2010) 483-486.
- [17]. E. García-Bordejé, I. Kvande, D. Chen, M. Ronning; *Carbon Nanofibers Uniformly Grown on gamma-Alumina Washcoated Cordierite Monoliths*, Advanced Materials **18** (2006) 1589-1592.
- [18]. S. A. Armenise Gil; *Síntesis de catalizadores estructurados de Ni y Ru soportados sobre monolitos cerámicos recubiertos de alúmina o nanofibras de carbono y su aplicación en la producción de H₂ mediante la descomposición de NH₃.*, PhD Thesis, Universidad de Zaragoza, CSIC, (2012).
- [19]. H. Gao, J. Angelici; *Rhodium amine complexes tethered on silica-supported metal catalysts. Highly active catalysts for the hydrogenation of arenes*, New Journal of Chemistry **23** (1999) 633-640.

- [20]. C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez; *Heterogenised Rh(I), Ir(I) metal complexes with chiral triaza donor ligands: A cooperative effect between support and complex*, *Inorganica Chimica Acta* **357** (2004) 3071-3078.
- [21]. M. J. Burk; *C₂-symmetric bis(phospholanes) and their use in highly enantioselective hydrogenation reactions*, *Journal of the American Chemical Society* **113** (1991) 8518-8519.
- [22]. M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow; *Preparation and use of C₂-symmetric bis(phospholanes): production of .alpha.-amino acid derivatives via highly enantioselective hydrogenation reactions*, *Journal of the American Chemical Society* **115** (1993) 10125-10138.
- [23]. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska; *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*, *Pure and Applied Chemistry* **57** (1985) 603-619.
- [24]. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller; *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *Journal of the American Chemical Society* **60** (1938) 309-319.
- [25]. M. M. Dubinin; *Chemistry and Physics of Carbon*, P. Walker ed, Dekker, New York **2** (1966).
- [26]. F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano; *Chemistry and Physics of Carbon*, (Ed. P.A. Thrower) Dekker, New York, **21** (1988), 1-146.
- [27]. B. C. Lippens, J. H. de Boer; *Studies on pore systems in catalysts: V. The t method*, *Journal of Catalysis* **4** (1965) 319-323.
- [28]. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda; *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, *Journal of the American Chemical Society* **73** (1951) 373-380.
- [29]. C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke; *Pore size distribution analysis of microporous carbons: A density functional theory approach*, *Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 4786-4796.

- [30]. P. Tarazona, U. M. B. Marconi, R. Evans; *Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids -- Non-local versus local density functionals*, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* **60** (1987) 573-595.
- [31]. *Pore Size Analysis by Gas Adsorption and the Density Functional Theory - Quantachrome Instruments*, <http://www.azom.com/details.asp?articleID=5189>
- [32]. G. S. Szymanski, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski; *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon*, *Carbon* **40** (2002) 2627-2639.
- [33]. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão; *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, *Carbon* **37** (1999) 1379-1389.
- [34]. <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/analisis-elemental.html>
- [35]. <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-transmision.html>
- [36]. <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-microscopia/microscopia-electronica-de-barrido.html>
- [37]. D.A.Skoog, J.J.Leary; *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Pub (1992).
- [38]. D.Briggs, M.P.Seah; *Auger and X-Ray Photoelectrons Spectroscopy*, John Wiley and Sons (1990)
- [39]. <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-fotoelectronica-de-rayos-x.html>
- [40]. <http://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/espectroscopia-de-emision-por-plasma-de-acoplamiento-inductivo.html>
- [41]. L. Lemus-Yegres; *Catalizadores híbridos preparados por inmovilización de complejos de Rh en materiales carbonosos*, PhD Thesis, University of Alicante (2008).

- [42]. W. P. Hems, P. McMorn, S. Riddell, S. Watson, F. E. Hancock, G. J. Hutchings; *Asymmetric hydrogenation using chiral Rh complexes immobilised with a new ion-exchange strategy*, *Organic & Biomolecular Chemistry* **3** (2005) 1547-1550.
- [43]. C. Pérez, S. Pérez, G. A. Fuentes, A. Corma; *Preparation and use of a chiral amine ruthenium hydrogenation catalyst supported on mesoporous silica*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **197** (2003) 275-281.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Capítulo 3

Preparación y caracterización de catalizadores
híbridos a partir del complejo Rh(NN)Si

Capítulo 3.

Preparación y caracterización de catalizadores híbridos a partir del complejo Rh(NN)Si

3.1. Introducción

El complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]\text{BF}_4$, donde COD representa al ciclooctadieno, y cuya nomenclatura se abrevia como Rh(NN)Si, ha sido previamente usado en la preparación de catalizadores híbridos [1]. Como soporte se emplearon varios materiales de carbono (carbones activados, fibras de carbono activado, telas de carbono activado, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono) y el complejo se inmovilizó mediante la creación de un enlace covalente por reacción entre la funcionalidad trialcóxilano de éste y grupos superficiales de tipo fenol del soporte [2]. Los catalizadores obtenidos se probaron en la hidrogenación de ciclohexeno y de carvona y se encontró una relación lineal entre la actividad catalítica y la superficie externa del soporte (excluyendo el área correspondiente a los microporos). Los catalizadores preparados con nanotubos y nanofibras de carbono mostraron un comportamiento excepcional, que se atribuyó a un efecto de confinamiento debido a la localización del complejo de Rh en la mesoporosidad de estos soportes [1-3]. Al estudiar el efecto del diámetro interno de los nanotubos, se encontró que con los nanotubos de carbono cuyo diámetro interno medio era de 7 nm se obtenían los mejores resultados [3].

También se analizó el efecto de la química superficial de los soportes en las propiedades de estos catalizadores [4]. Para ello se emplearon carbones activados oxidados con soluciones acuosas de HNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y con aire sintético. El catalizador preparado con el carbón activado sometido al tratamiento de oxidación con aire fue más activo, estable y reutilizable, prácticamente sin lixiviado del complejo metálico durante las reacciones. Se concluyó que la presencia de una cantidad muy grande de grupos oxigenados (generados por el tratamiento con las soluciones acuosas de HNO_3 o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) impedía la localización del complejo en la porosidad más interna, mostrando un efecto negativo sobre la actividad catalítica.

La gran variedad de materiales de carbono disponibles abre la posibilidad de buscar un soporte carbonoso que mejore las propiedades de los catalizadores híbridos. Por ello, este capítulo se centra en el uso de varios materiales de carbono para el anclaje del complejo de Rh con ligando diamina, Rh(NN)Si. Este complejo (Figura 3.1) ha sido sintetizado según el método descrito en el Capítulo 2, apartado 2.1.2.1.

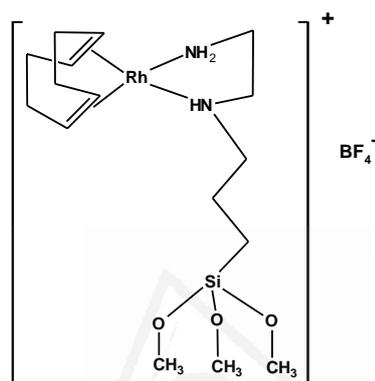


Figura 3. 1. Estructura del complejo Rh(NN)Si.

Los materiales de carbono seleccionados para este estudio son:

- tres xerogeles de carbono de distinta textura porosa, con una gran proporción de mesoporos;
- nanofibras de carbono, esencialmente microporosas y con un área superficial externa considerable;
- un monolito cerámico de cordierita recubierto con nanofibras de carbono.

Estos materiales se han descrito en el Capítulo 2 de esta memoria.

Como se ha indicado arriba, en este trabajo la inmovilización del complejo Rh(NN)Si se lleva a cabo mediante la creación de un enlace covalente de tipo siloxano entre la funcionalidad trimetoxisilano (-Si(OCH₃)₃) del complejo metálico (Figura 3.1) y grupos de tipo fenol desarrollados (mediante un tratamiento de oxidación) en la superficie del soporte. Por tanto, para realizar el anclaje efectivo del complejo Rh(NN)Si en los materiales de carbono indicados, la primera etapa ha de ser la preparación de una superficie adecuada en los mismos.

3.2. Tratamientos de los soportes

Basándonos en los resultados anteriormente comentados [4], los materiales de carbono seleccionados han sido sometidos a un tratamiento de oxidación en aire, ya que existe acuerdo en la literatura sobre la creación de grupos de tipo fenol con dicho tratamiento [4, 5].

La oxidación se llevó a cabo con el procedimiento que se indica a continuación: el soporte se coloca en un reactor de cuarzo en forma de U y se calienta a 623 K (15 K/min), en flujo de helio (40 mL/min). Posteriormente, el flujo de helio se sustituye por un flujo de aire sintético (40 mL/min) (80 % N₂, 20 % O₂) y la muestra se mantiene en estas condiciones durante 3h. Transcurrido este tiempo, la muestra se deja enfriar en flujo de aire y se guarda. Cabe destacar que en el caso del monolito de carbono, debido a su forma y dimensiones, se ha encontrado más adecuado llevar a cabo el tratamiento de oxidación en un horno horizontal (60 ml/min aire sintético), con una velocidad de calentamiento de 15 K/min hasta una temperatura de 623 K mantenida durante 3.5h. Los soportes oxidados de este modo se denominan añadiendo “Ox” al nombre del soporte.

Figura 3.2 presenta un esquema con los soportes originales y funcionalizados.

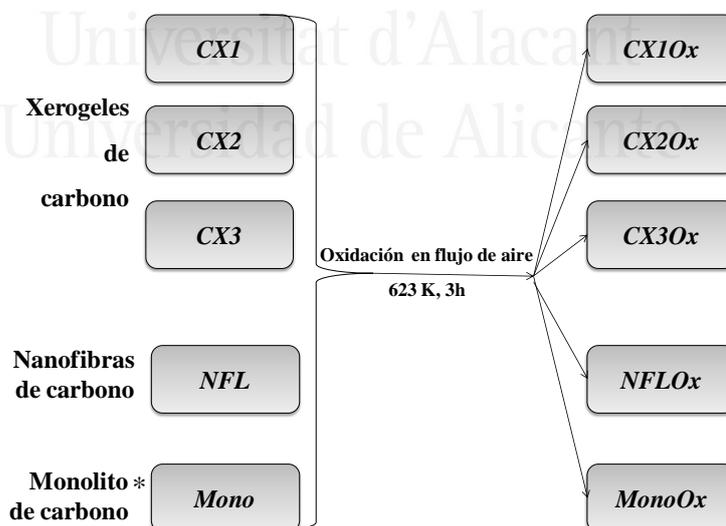


Figura 3. 2. Preparación de soportes mediante la funcionalización de los materiales de carbono seleccionados (* mantenido 3.5 horas a 623 K).

3.3. Caracterización de soportes

3.3.1. Textura porosa

Para estudiar la textura porosa de los soportes se ha empleado la técnica de adsorción física de gases: N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K. La técnica y el procedimiento se han descrito en el Capítulo 2. En el caso del monolito de carbono (Mono) los datos se han obtenido de la bibliografía [6, 7].

En la Figura 3.3 se muestran las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los materiales originales CX1, CX2, CX3 y NFL.

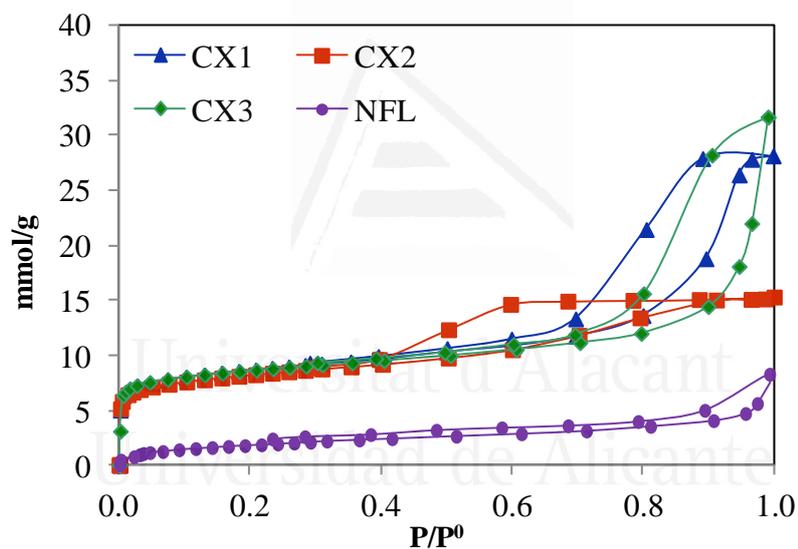


Figura 3. 3. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los soportes carbonosos.

Se puede observar que en el caso de los xerogeles de carbono, las isothermas son de tipo I + IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [8], las cuales se caracterizan por un aumento considerable de la adsorción a presiones relativas muy bajas, una pendiente pequeña en el intervalo medio de presiones relativas (P/P^0) y un ciclo de histéresis.

Este tipo de isotermas corresponde a materiales que contienen microporos y mesoporos. Se observa que hasta $P/P^0 = 0.4$ las isotermas de los tres xerogeles de carbono son muy similares (microporos y superficie específica), mientras que a presiones relativas altas las muestras CX1 y CX3 muestran una capacidad de adsorción muy superior a la de CX2. Esto significa que en las muestras CX1 y CX3 la contribución de mesoporos es mucho más importante.

Además, se observa que las tres muestras presentan importantes diferencias en el ciclo de histéresis. Para la muestra CX1 el ciclo de histéresis es de tipo H1, para la muestra CX2 el tipo H2 y para CX3 el ciclo de histéresis es de tipo H3, según la clasificación de la IUPAC [8, 9]. Esto indica que la mesoporosidad de los tres xerogeles originales tiene una estructura distinta.

Así pues, aunque los xerogeles de carbono CX1 y CX3 presenten muchas similitudes en la capacidad de adsorción, hay que tener presente que su estructura porosa es diferente.

Las nanofibras de carbono NFL presentan una isoterma de adsorción/desorción de N_2 principalmente de tipo II, característica de materiales no porosos. Sin embargo la presencia de un pequeño ciclo de histéresis a presiones relativas altas, podría interpretarse como indicación de la existencia de una cierta cantidad de mesoporos. Debido a las pequeñas dimensiones de las nanofibras esta porosidad podría ser espacio entre las fibras. Sin embargo, como se verá posteriormente, también es posible que se trate de un problema de equilibrio en la rama de adsorción debido al pequeño tamaño de los poros.

El área BET y los volúmenes de poros determinados a partir de las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 se presentan en la Tabla 3.1.

El procedimiento empleado para el cálculo de los distintos volúmenes de poro se ha descrito en el Capítulo 2 apartado 2.2.1.

Los datos de la Tabla 3.1 indican que los xerogeles de carbono presentan una superficie específica y los volúmenes de microporos muy similares, como ya se había apuntado al observar las isotermas.

Las diferencias se encuentran en el volumen de mesoporos de la muestra CX2 con respecto a las otras dos.

Tabla 3. 1. Propiedades texturales de los soportes originales.

Muestra	S_{BET} [m ² /g]	S_{ext} [m ² /g]	$V_{\mu\text{t}}$ [cm ³ /g]	$V_{\mu\text{u}}$ [cm ³ /g]	$V_{\mu\text{s}}$ [cm ³ /g]	V_{meso} [cm ³ /g]
CX1	624	275	0.29	0.24	0.06	0.66
CX2	593	255	0.28	0.23	0.05	0.24
CX3	617	230	0.29	0.28	0.05	0.66
NFL	156	147	0.07	0.14	n.m.	0.15
Mono *	150	n.m.	0.01	n.m.	n.m.	0.04

S_{BET} – área superficial específica; S_{ext} – área superficial específica externa; $V_{\mu\text{t}}$ – volumen de microporos totales; $V_{\mu\text{u}}$ - volumen de microporos estrechos; $V_{\mu\text{s}}$ – volumen de microporos estrechos; V_{meso} – volumen de mesoporos; n.m.-no medido.

* datos expresados por gramo de material carbonoso soportado en el monolito [7].

Por otro lado, los soportes NFL y Mono muestran una superficie específica similar, mucho menor que la de los xerogeles de carbono, pero con volúmenes de poros considerablemente diferentes. Hay que señalar que las nanofibras de carbono presentan microporos muy estrechos. Esto se deduce de la comparación del volumen de microporos determinados a partir de la isoterma de adsorción de N₂ ($V_{\mu\text{t}}$) con respecto al volumen de microporos obtenido de la isoterma de adsorción de CO₂ ($V_{\mu\text{u}}$). Al ser el primero más pequeño que el segundo se deduce que el N₂ a 77 K tiene problemas de difusión en su acceso a los microporos muy estrechos de la muestra.

Por lo tanto, se puede resumir que las diferencias en los ciclos de histéresis, en la pendiente de las isotermas y en la adsorción total, revelan que las muestras tienen una estructura porosa muy distinta.

En las Figuras 3.4 y 3.5 se comparan las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K obtenidas para cada uno de los xerogeles de carbono, y para las nanofibras de carbono, en su forma original y oxidada.

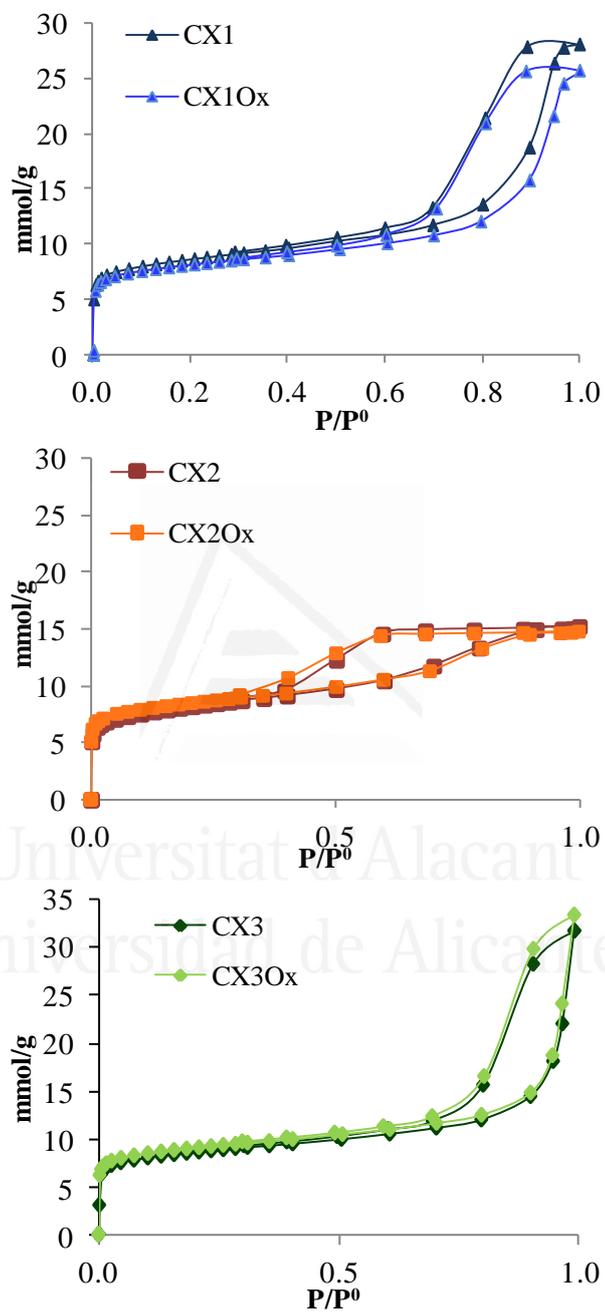


Figura 3. 4. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K de los xerogeles de carbono originales y oxidados.

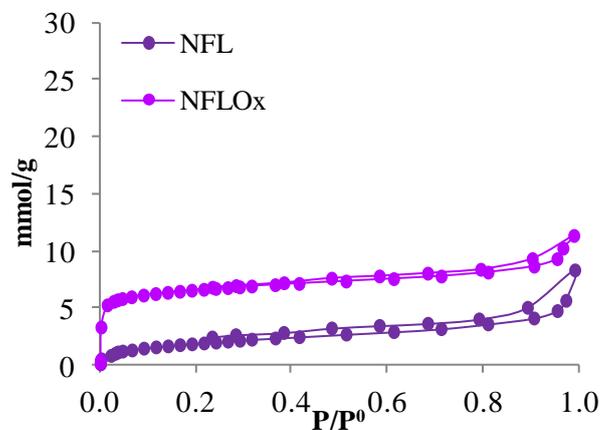


Figura 3. 5. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K de las nanofibras de carbono originales y oxidadas.

Análogamente en las Figuras 3.6 y 3.7 se comparan las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K para las muestras originales y oxidadas: xerogeles de carbono, nanofibras de carbono.

Estos resultados muestran que en los xerogeles de carbono, el tratamiento de oxidación produce una variación muy ligera de la porosidad; sin embargo, en las nanofibras de carbono este tratamiento da lugar a un aumento importante de la capacidad de adsorción tanto de N₂ a bajas presiones relativas como de CO₂, también se observa que se modifica el ciclo de histéresis en la isoterma de adsorción de N₂.

Se concluye que el tratamiento de oxidación produce en esta muestra un aumento del volumen de microporos. Dicho tratamiento parece ensanchar ligeramente los microporos y por tanto ya no existen problemas de difusión para el acceso del N₂ a la microporosidad.

En la Tabla 3.2 se recogen los parámetros texturales de las muestras oxidadas y de las originales con el objetivo de apreciar mejor el efecto del tratamiento de oxidación.

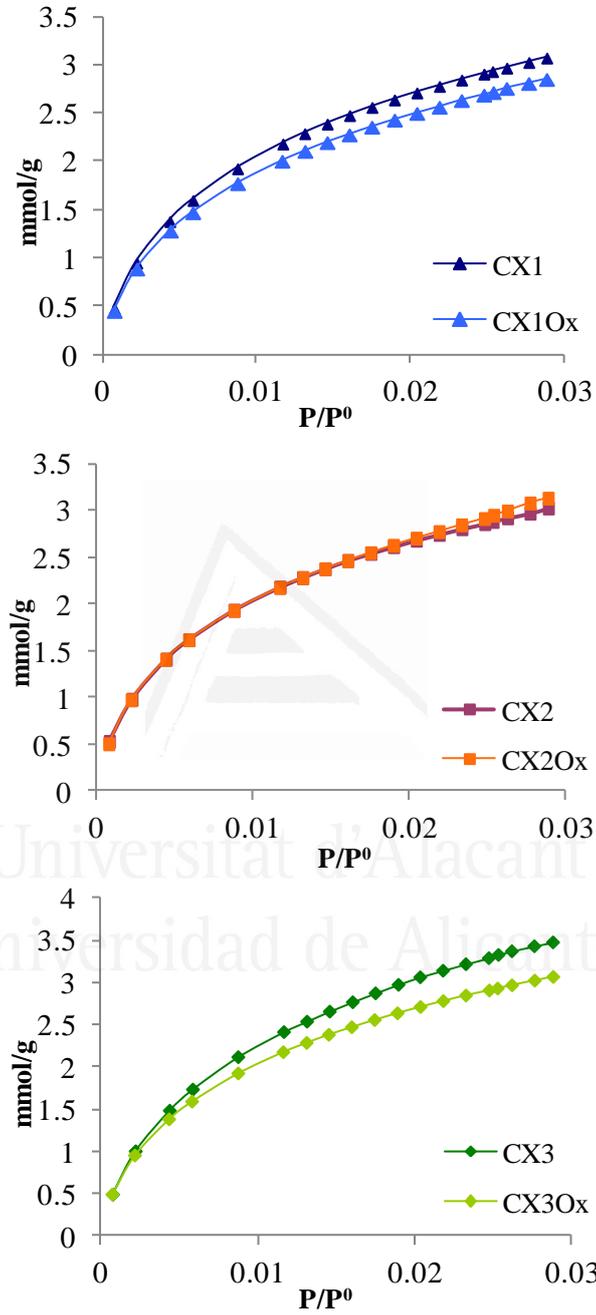


Figura 3. 6. Isothermas de adsorción de CO₂ de los xerogels de carbono originales y oxidados.

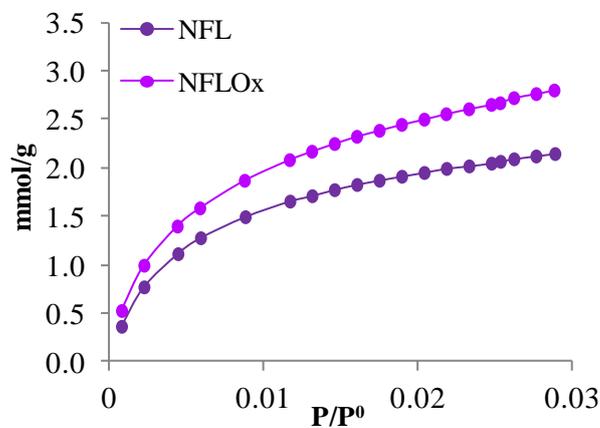


Figura 3. 7. Isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K de las nanofibras de carbono originales y oxidadas.

Tabla 3. 2. Propiedades texturales de los soportes originales y oxidados.

Muestra	S _{BET} [m ² /g]	S _{ext} [m ² /g]	V _{μt} [cm ³ /g]	V _{uμ} [cm ³ /g]	V _{sμ} [cm ³ /g]	V _{meso} [cm ³ /g]
CX1	624	275	0.29	0.24	0.06	0.66
CX10_x	587	228	0.28	0.22	0.05	0.59
CX2	593	255	0.28	0.23	0.05	0.24
CX20_x	596	235	0.28	0.24	0.04	0.22
CX3	617	230	0.29	0.28	0.05	0.66
CX30_x	637	225	0.31	0.24	0.06	0.65
NFL	156	147	0.07	0.14	n.m.	0.15
NFLO_x	463	113	0.23	0.20	0.03	0.14

En general, se observa que el tratamiento de oxidación produce una ligera modificación de las propiedades texturales en los tres xerogeles de carbono, y un aumento considerable del volumen de microporos estrechos en las nanofibras de carbono.

A partir de los datos de adsorción de N_2 a 77 K se ha determinado la distribución de tamaños de poro. Como se ha indicado en el Capítulo 2, apartado 2.2.1, el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) es aplicable para el análisis del tamaño de mesoporos [10], mientras que el método DFT (Density Functional Theory) es aplicable al análisis de los microporos [11].

En la Figura 3.8 se presenta la distribución de tamaños de poro de los soportes oxidados que se ha obtenido aplicando el método BJH. Los perfiles correspondientes a los soportes originales son muy similares a estos y por lo tanto no se muestran.

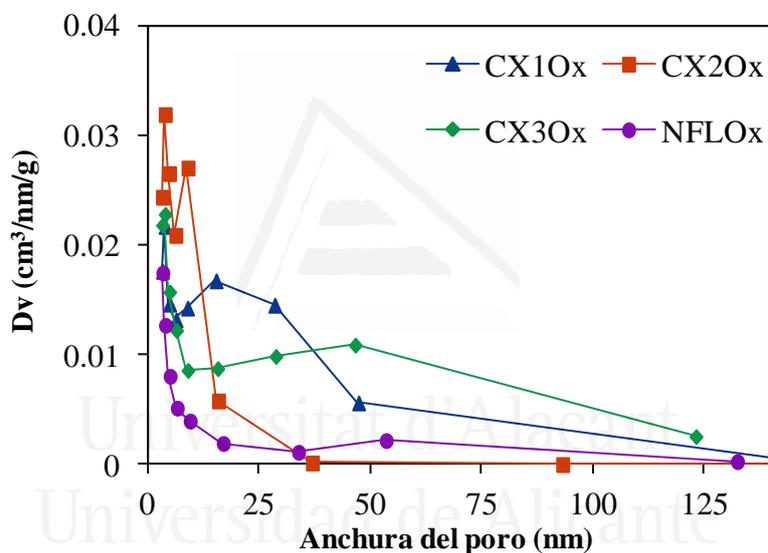


Figura 3. 8. Distribución de tamaño de poros según el método BJH.

Los datos obtenidos indican que todas las muestras presentan un sistema bimodal de mesoporos, ya que los perfiles contienen un máximo sobre los 5 nm y un segundo máximo o banda a tamaños superiores, que es donde se encuentran las diferencias más significativas entre las muestras. El xerogel de carbono CX2Ox presenta los mesoporos más estrechos, con un tamaño medio de mesoporos de 6 nm; la muestra CX1Ox contiene mesoporos de mayor tamaño, con el tamaño medio de mesoporos de 15 nm; y la muestra CX3Ox

tiene los mesoporos más anchos, de mayores dimensiones (tamaño medio de 47 nm) y con la distribución de tamaños más amplia.

Los datos correspondientes a la muestra NFLOx refuerzan la observación anterior de que se trata del material con los poros más estrechos.

Además, la aplicación del método DFT a los datos de adsorción de N₂ de los xerogeles de carbono ha proporcionado los resultados de distribución de tamaño de microporos presentados en la Figura 3.9. Los datos análogos obtenidos para los soportes originales son muy similares y por lo tanto no se muestran.

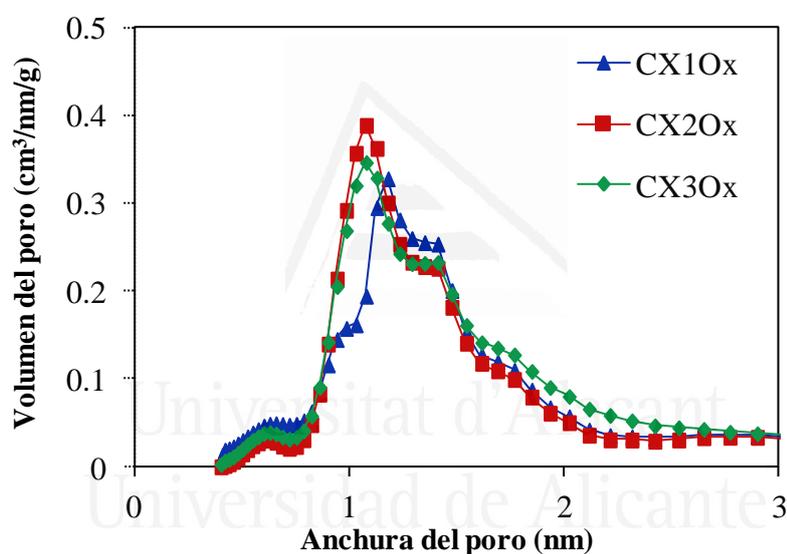


Figura 3. 9. Distribución de tamaño de microporos según el método DFT.

Los perfiles de la Figura 3.9 indican que en los tres xerogeles de carbono la distribución de tamaño de microporos es muy similar.

En el caso de las nanofibras se han representado conjuntamente en la Figura 3.10 las distribuciones de microporos para la muestra original y la oxidada.

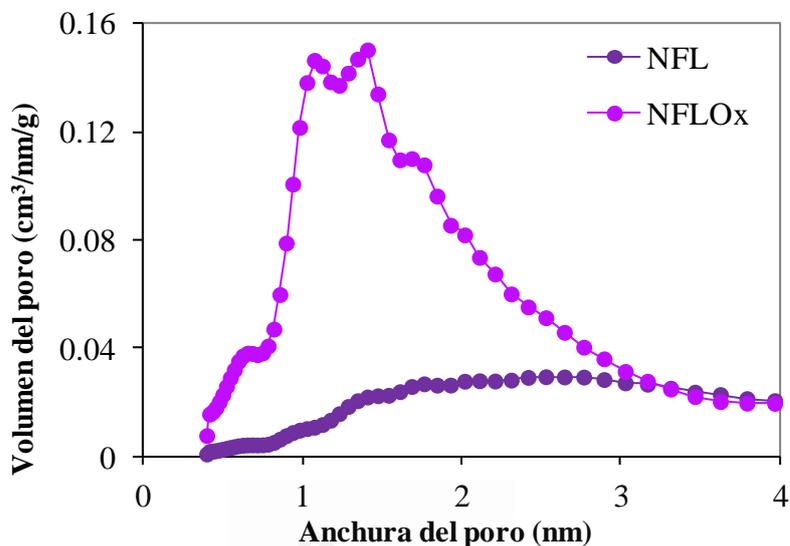


Figura 3. 10. Distribución de tamaño de microporos según el método DFT.

Se observa que tras el tratamiento de oxidación con aire se ha producido un aumento importante del volumen de microporos, de anchura entre 0.5 – 2 nm.

3.3.2. Química superficial

Para estudiar la química superficial de los soportes y analizar el efecto del tratamiento de oxidación con aire, se ha empleado la técnica de desorción a temperatura programada (DTP), descrita en el Capítulo 2, apartado 2.2.2. Cabe mencionar que en el caso del monolito de carbono, debido a su forma y dimensiones, el análisis DTP se ha realizado con el polvo recogido tras raspar la superficie del sólido. Este polvo corresponde principalmente a las nanofibras de carbono.

En la Figuras 3.11 y 3.12 se presentan las curvas de DTP, con la evolución de CO y CO₂ frente a la temperatura, obtenidos para los xerogeles de carbono, y para las nanofibras y el monolito de carbono, respectivamente. En ambos casos se incluyen los datos correspondientes a las muestras en su forma original y oxidada.

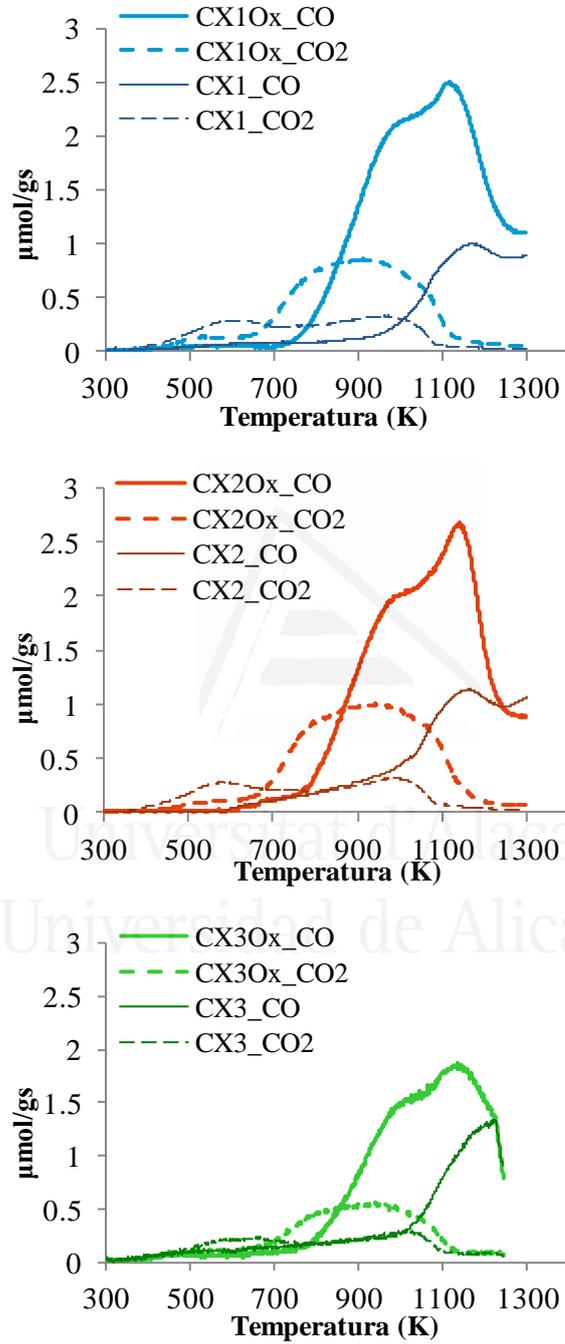


Figura 3. 11. Perfiles de desorción de CO y CO₂ de los xerogeles originales y oxidados

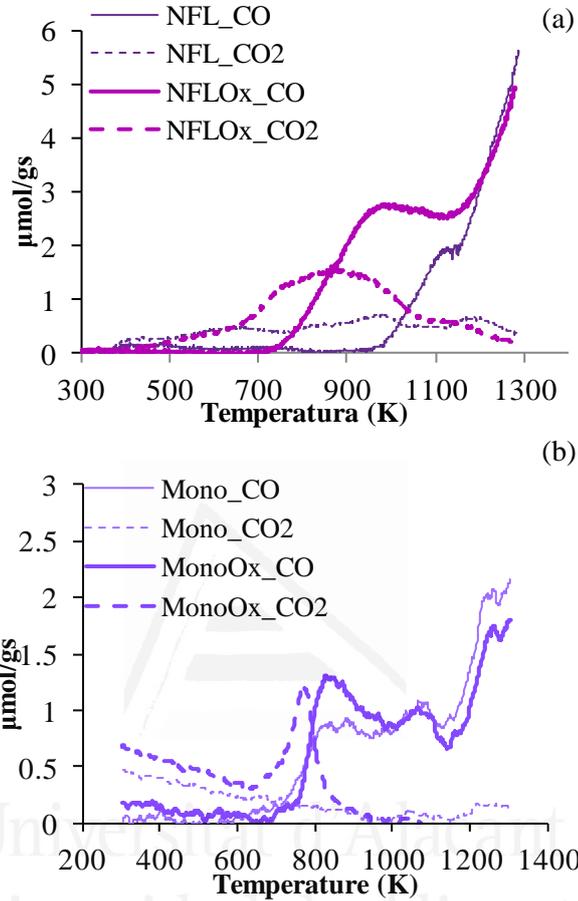


Figura 3. 12. Perfiles de desorción de CO y CO₂ de las nanofibras de carbono (a) y del monolito de carbono (b), en forma original y oxidada.

Teniendo en cuenta los datos de la bibliografía [12-15], en la Tabla 3.3 se recogen los distintos grupos funcionales oxigenados que descomponen como CO y CO₂ y el intervalo de temperatura en el que tiene lugar la descomposición.

Así, tenemos que la evolución de CO procede de la descomposición de grupos tipo anhídrido, fenol, carbonilo y quinona y se produce a partir de los 673 K.

Tabla 3.3. Grupos superficiales oxigenados que descomponen como CO y CO₂, y su temperatura de descomposición (K).

CO	Temperatura de descomposición [K]
Anhídridos	673 – 850
Fenoles	873 – 973
Carbonilos	1073 – 1173
Quinonas	1173 – 1300
CO₂	
Ácidos Carboxílicos	400 – 623
Anhídridos	673 – 850
Lactonas	900

En los xerogeles de carbono originales (Figura 3.11), el perfil de CO corresponde principalmente a la descomposición de carbonilos y quinonas (con un máximo ≈ 1150 K). El tratamiento de oxidación aumenta la cantidad de dichos grupos y produce además grupos de tipo anhídrido y principalmente de tipo fenol, lo que hace que la evolución de CO aumente a temperaturas entre 750-1250 K.

La evolución de CO₂ resulta de la descomposición de grupos tipo ácido carboxílico, anhídridos y lactonas (Tabla 3.3).

Los xerogeles originales se caracterizan, principalmente, por tener grupos de tipo ácido carboxílico (400-623 K) y lactona (900 K), mientras que en los xerogeles oxidados se destaca un aumento significativo de grupos tipo anhídrido y lactona, haciendo que la evolución sea superior a temperaturas entre 700-1000 K. Además, los tres xerogeles de carbono oxidados presentan una química superficial muy similar, aunque se observa que la oxidación es menos intensa en el caso de la muestra CX3Ox.

Las nanofibras de carbono (Figura 3.12 a)) presentan una química superficial similar a la de los xerogeles, aunque en las primeras se destaca la presencia de una cantidad significativa de grupos superficiales que descomponen por encima de 1200 K (grupos de tipo quinona).

En el caso del monolito de carbono (Figura 3.12 b)) se observa que el tratamiento de oxidación con aire no produce cambios significativos.

Se generan principalmente grupos oxigenados que descomponen como CO₂ (entre 700-850 K), grupos tipo anhídrido; mientras que los espectros de CO obtenidos para la muestra original y oxidada son bastante similares, con un cierto aumento en la cantidad de grupos de tipo fenol (entre 800-950 K).

La Tabla 3.4 presenta la cuantificación de los perfiles de desorción de CO y de CO₂ obtenidos para los soportes carbonosos originales y oxidados.

Tabla 3. 4. Cuantificación de los perfiles de DTP: cantidad de CO y CO₂ desorbidos (μmol por gramo de material de carbono) y porcentaje en peso de oxígeno total.

Muestra	CO [μmol/g]	CO ₂ [μmol/g]	O [%]
CX1	860	505	3.0
CX1Ox	2578	989	7.3
CX2	1067	474	3.2
CX2Ox	2501	1184	7.8
CX3	1101	471	3.3
CX3Ox	2021	756	5.7
NFL	2291	1296	7.8
NFLOx	3956	1979	12.7
Mono	1868	242	3.8
MonoOx	1878	457	4.5

Los datos de la Tabla 3.4 muestran que el tratamiento de oxidación con aire produce una cantidad de oxígeno (en grupos superficiales) muy similar en los tres xerogeles de carbono (CX1Ox, CX2Ox y CX3Ox) y que, como se ha comentado anteriormente, las nanofibras de carbono presentan la mayor

cantidad de grupos superficiales oxigenados (12.7 % en peso de O), mientras que el monolito de carbono presenta el valor más bajo (4.5 % en peso de O).

Puesto que el método de anclaje previsto se basa en la reacción del complejo de rodio con los grupos superficiales de tipo fenol, se ha tratado de cuantificar estos grupos mediante la deconvolución de los perfiles de evolución de CO. Para ello se ha tenido en cuenta las temperaturas de descomposición de los distintos grupos superficiales mostradas en la Tabla 3.3 [12, 14] y se ha utilizado el programa Origin 7.0, con una función Gaussiana múltiple para el ajuste.

Se debe mencionar, también, que la zona correspondiente a las quinonas se ha cuantificado, aunque no llega a completarse en el experimento la banda correspondiente a estas especies.

Los perfiles de deconvolución para cada soporte, en su forma original y oxidada, así como la envolvente y los datos experimentales, se presentan en la Figura 3.13 para los xerogeles de carbono, en la Figura 3.14 para las nanofibras de carbono y en la Figura 3.15 para el monolito de carbono.

Las cantidades calculadas de cada uno de los grupos superficiales indicados anteriormente se presentan en la Tabla 3.5.

Los datos de la tabla muestran que generalmente el tratamiento de oxidación con aire produce principalmente un aumento en la cantidad de grupos de tipo fenol y carbonilo, de acuerdo con el efecto observado anteriormente en la literatura [5].

Hay que señalar que suponiendo que el anclaje se lleva a cabo por la creación de tres enlaces de tipo siloxano, serán necesarios tres grupos tipo fenol por cada molécula del complejo que se pretende anclar.

Por lo tanto, la inmovilización de la cantidad del complejo metálico correspondiente a 2% en peso de rodio (192 $\mu\text{mol/g}$) se puede lograr satisfactoriamente, ya que la cantidad de grupos de tipo fenol existente en las muestras oxidadas es superior a la necesaria (576 $\mu\text{mol/g}$).

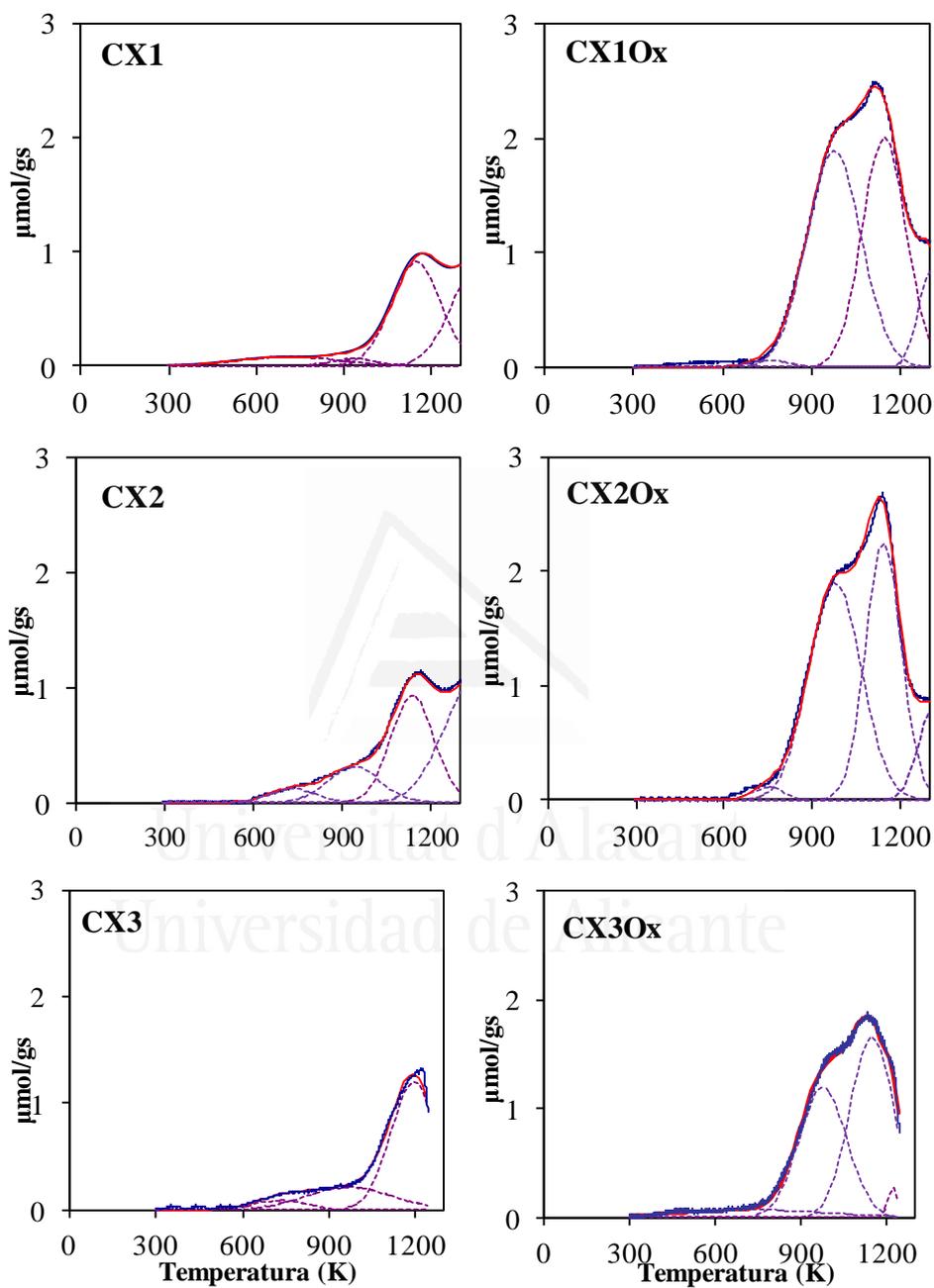


Figura 3. 13. Deconvolución de las señales de evolución de CO (— puntos experimentales, — envoltente, curvas de ajuste) para los xerogeles de carbono.

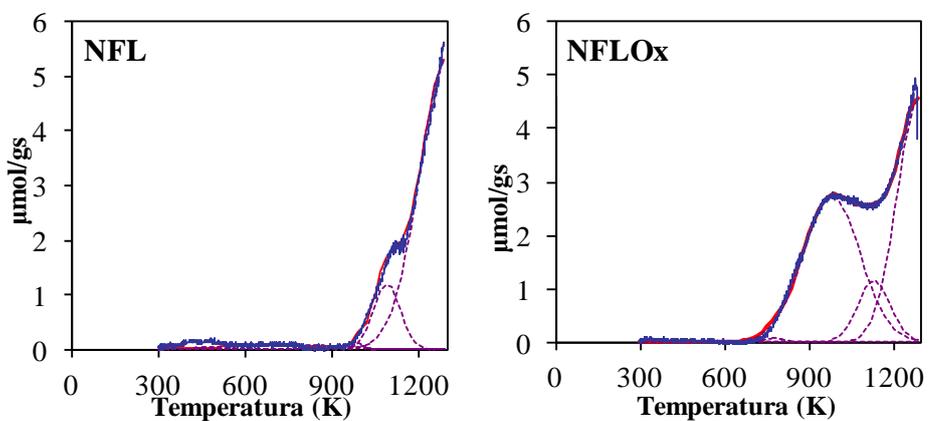


Figura 3. 14. Deconvolución de las señales de evolución de CO (— puntos experimentales, — envoltente, curvas de ajuste) para las nanofibras de carbono originales y oxidadas.

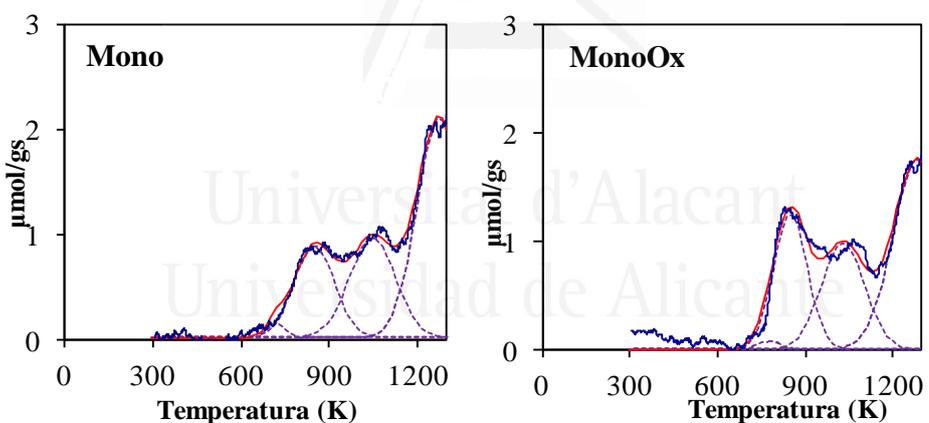


Figura 3. 15. Deconvolución de las señales de evolución de CO (— puntos experimentales, — envoltente, curvas de ajuste) para el monolito de carbono original y oxidado.

Tabla 3. 5. Cuantificación de grupos superficiales a partir de la deconvolución de las curvas de desorción de CO (DTP).

Muestra	Anhídridos [$\mu\text{mol/g}$]	Fenoles [$\mu\text{mol/g}$]	Carbonilos [$\mu\text{mol/g}$]	Quinonas [$\mu\text{mol/g}$]
CX1	40	38	564	153
CX1Ox	31	1335	1122	134
CX2	69	210	513	275
CX2Ox	47	1287	1047	121
CX3	81	314	705	0
CX3Ox	153	858	973	37
NFL	29	16	404	1758
NFL0x	20	2110	501	1296
Mono	80	520	609	832
MonoOx	36	582	591	679

3.3.3. Análisis mediante SEM y TEM

Mediante las técnicas microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha analizado la morfología de los soportes originales y oxidados.

3.3.3.1. Xerogeles de carbono

Las técnicas SEM y TEM no permiten apreciar grandes diferencias morfológicas o estructurales entre los tres xerogeles de carbono, ni entre las formas original y oxidada.

Como ejemplo, en la Figuras 3.16 y 3.17 se presentan imágenes SEM y TEM, respectivamente, obtenidas para el soporte CX1Ox. Las micrografías SEM (Figura 3.16) muestran una superficie lisa, mientras que a un aumento mayor presenta cierta rugosidad. En cambio, las imágenes TEM (Figura 3.17) muestran un aspecto esponjoso con una red de poros de cierta tortuosidad.

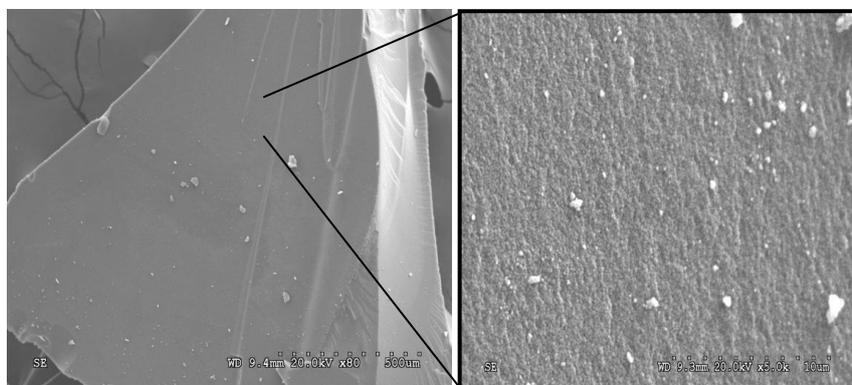


Figura 3. 16. Imágenes SEM del soporte CX10x.

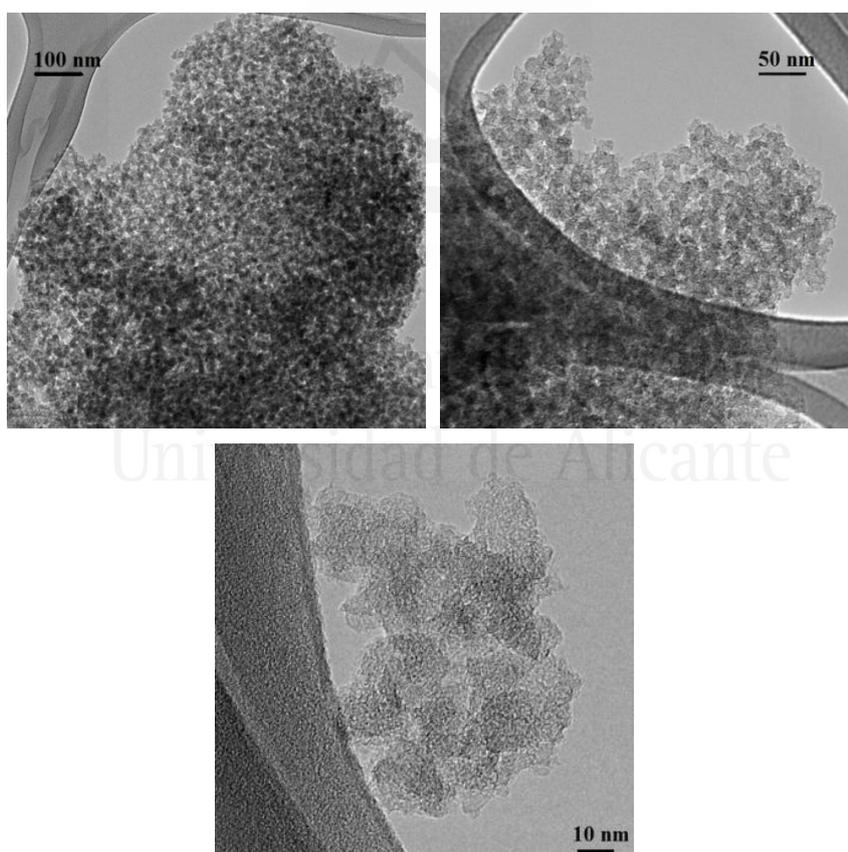


Figura 3. 17. Imágenes TEM del soporte CX10x.

3.3.3.2. Nanofibras de carbono

La Figuras 3.18 y 3.19 muestran, respectivamente, las imágenes SEM y TEM obtenidas para las nanofibras originales y oxidadas.

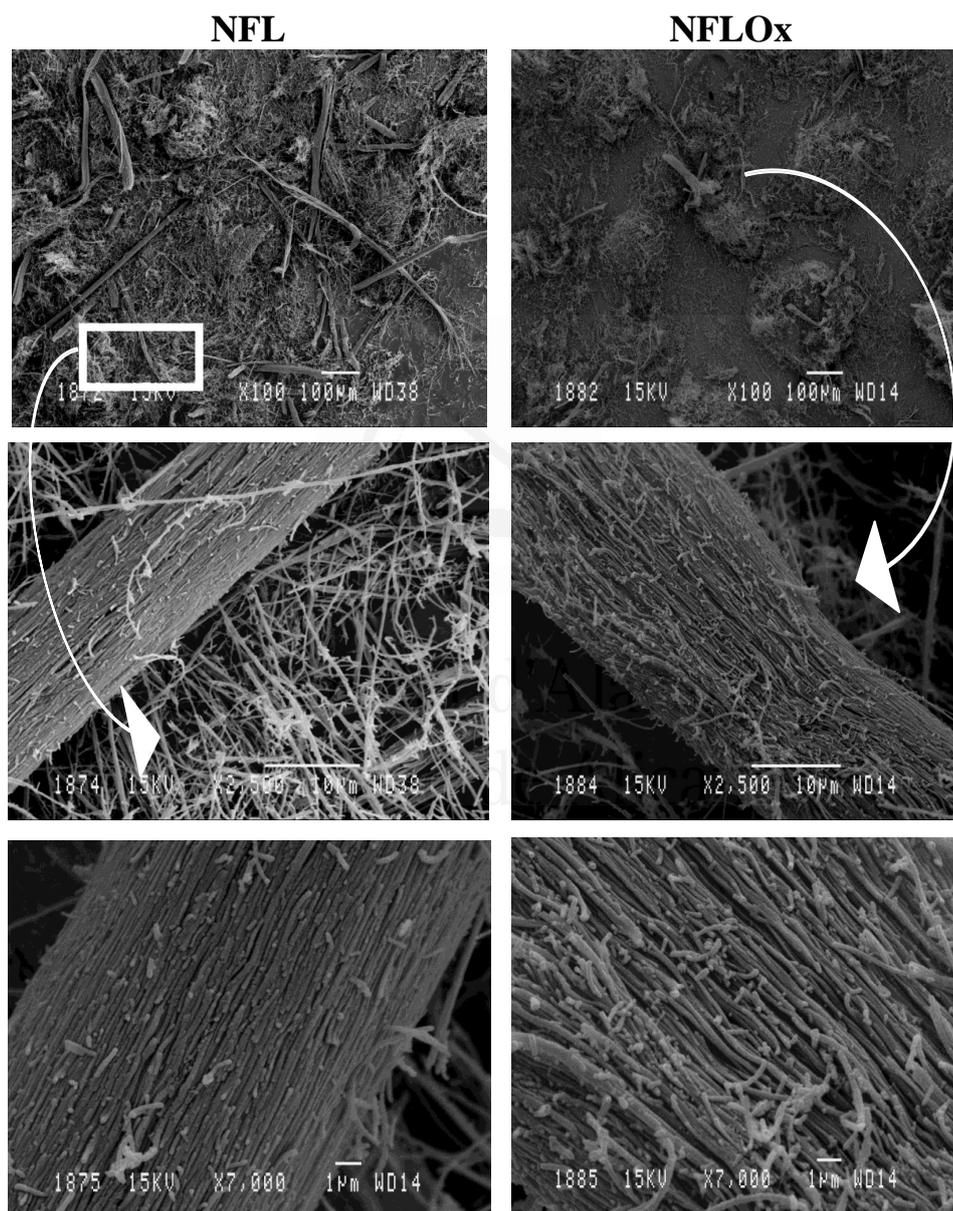


Figura 3. 18. Imágenes SEM de las nanofibras originales, NFL, y oxidadas, NFLOx.

Las imágenes SEM muestran que el tratamiento de oxidación empleado modifica muy ligeramente la morfología de las fibras, ya que se observa que algunas fibras oxidadas son algo más cortas. Se observa que la muestra presenta agrupaciones de varias nanofibras en paralelo.

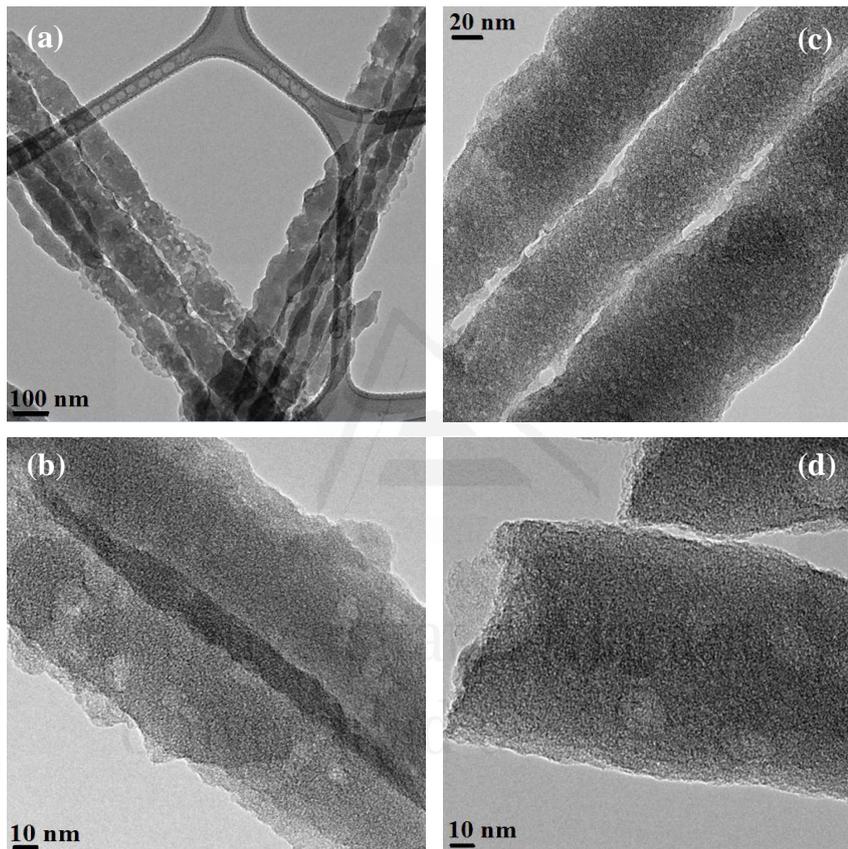


Figura 3. 19. Imágenes TEM de: a) y b) las nanofibras de carbono originales, NFL, y c) y d) oxidadas, NFLOx.

El análisis mediante TEM (Figura 3.19) muestra que las nanofibras son macizas (sin hueco interno) y con un diámetro medio individual que varía entre 50 y 100 nm, que no se ve afectado por el tratamiento de oxidación. Las fibras presentan algunas imperfecciones en las paredes, tanto en la muestra original como en la oxidada.

3.3.3.3. Monolito de carbono

En la Figura 3.20 se muestran imágenes TEM de las nanofibras de carbono oxidadas soportadas en el monolito, muestra MonoOx.

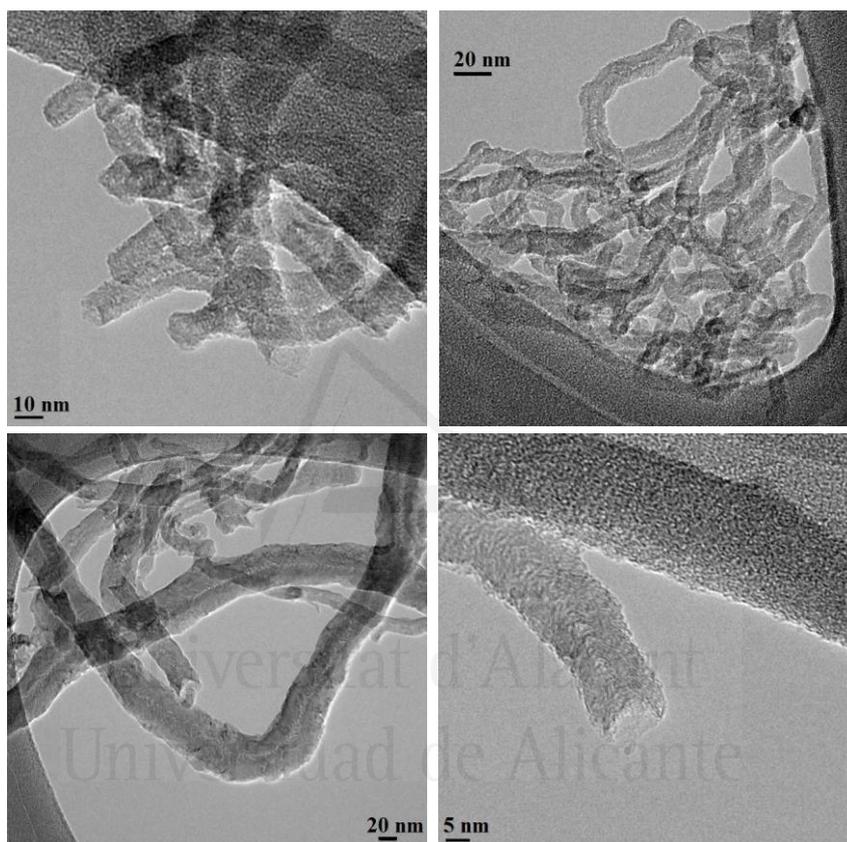


Figura 3. 20. Imágenes TEM de las nanofibras oxidadas, soportadas en el monolito de carbono, muestra MonoOx.

Las imágenes muestran que las nanofibras de carbono crecidas en la superficie del monolito tienen un diámetro medio bastante homogéneo (entre 10 y 20 nm). Se trata de nanofibras con estructura tipo espina de pescado.

La porosidad de estas nanofibras, en el intervalo de tamaño correspondiente a los mesoporos, está formada por los huecos que se forman debido al entrelazamiento de las nanofibras y la formación de haces.

3.4. Caracterización del complejo Rh(NN)Si

Como se ha indicado anteriormente, el complejo Rh(NN)Si ha sido sintetizado en nuestro laboratorio según el procedimiento descrito en el Capítulo 2, apartado 2.1.2. Un esquema de la molécula se encuentra en la Figura 3.1.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del complejo de Rh, para lo cual se han empleado las técnicas: espectroscopia FT-IR, análisis elemental y XPS.

3.4.1. Análisis mediante FT-IR

El espectro FT-IR obtenido se muestra en la Figura 3.21, en la que también se incluye la asignación de las señales [16].

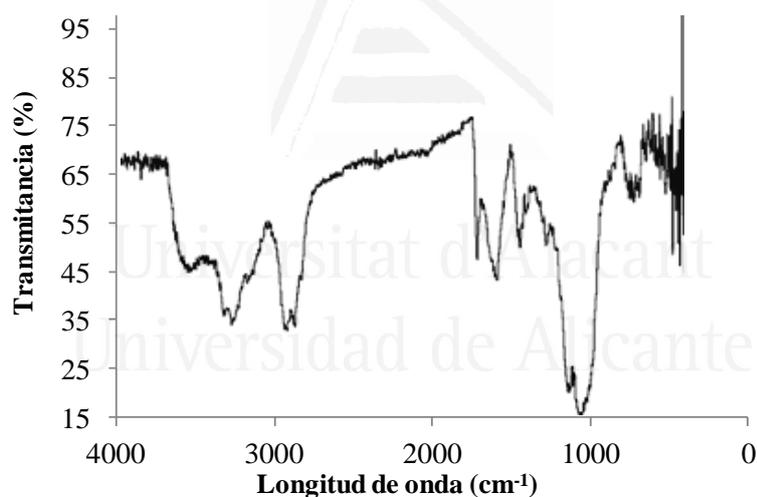


Figura 3. 21. Espectro FT-IR para el complejo Rh(NN)Si.

El espectro indica que el complejo obtenido presenta las características principales del complejo deseado. Además, cabe mencionar que es idéntico al obtenido en un trabajo anterior realizado en nuestro grupo [1].

Asignación de las señales del espectro del complejo Rh(NN)Si (cm^{-1}):

1080-	vibración Si-O
1300-	vibración C-N
1450-	vibración C=C
1590-	vibración Si-C
2880- 2940-	vibraciones asimétricas CH de la cadena alifática del ligando (NN)Si y del COD
3280-	vibraciones de los grupos N-H
3600-	banda ancha debida a la presencia de la humedad en la muestra

3.4.2. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental se muestran en la Tabla 3.6. Para su interpretación se han incluido los cálculos teóricos correspondientes al complejo Rh(NN)Si y a un hipotético complejo con dos ligandos diamina, denominado Rh{(NN)Si}₂.

Tabla 3. 6. Porcentaje en peso de nitrógeno, carbono e hidrógeno del complejo.

Muestra	N %	C %	H %
Complejo sintetizado	6.99	31.13	5.82
Rh(NN)Si teórico	5.40	37.08	6.22
Rh{(NN)Si}₂teórico	8.83	30.29	6.99

El análisis elemental indica que las proporciones de N, C y H no son exactamente las teóricas correspondientes al complejo Rh(NN)Si. Como posible explicación, se ha sugerido que el complejo sintetizado podría ser una mezcla del complejo deseado y de un complejo con dos ligandos diamina, Rh{(NN)Si}₂.

En la Figura 3.22 se muestra la estructura de este hipotético complejo. El complejo deseado se mostró en la Figura 3.1.

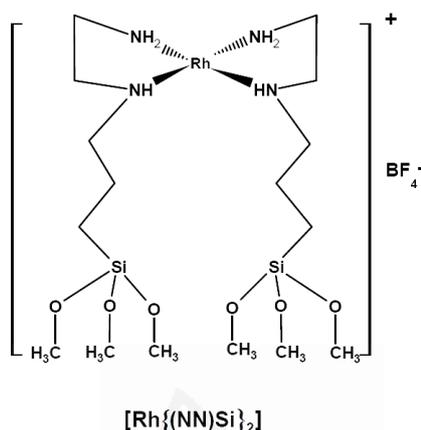


Figura 3. 22. Estructura química del complejo [Rh{(NN)Si}₂].

Aunque los datos de caracterización del complejo sintetizado no son del todo concluyentes, la interpretación del análisis elemental nos indica que se trata de una mezcla de los dos complejos señalados.

3.4.3. Análisis mediante XPS

En la Figura 3.23 se presentan los espectros XPS de Rh3d_{5/2}, N1s, y Si2p obtenidos para el complejo sintetizado, cuya nomenclatura mantendremos como Rh(NN)Si a pesar de los resultados comentados en el apartado anterior.

En la Tabla 3.7 se muestran las energías de ligadura de los elementos analizados y las relaciones atómicas más significativas.

También se han incluido las relaciones atómicas teóricas que corresponderían a los posibles complejos formados (el complejo diamina y el complejo con dos ligandos diamina) que se muestran en las Figuras 3.1 y 3.22.

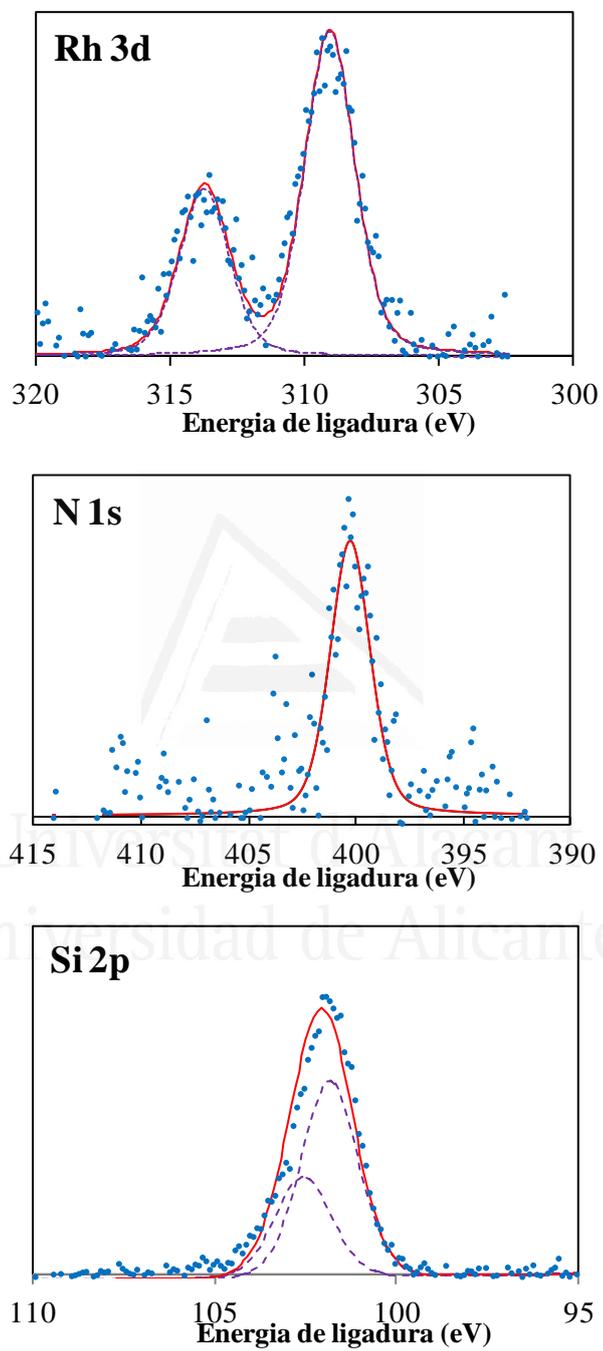


Figura 3. 23. Señales XPS del complejo Rh(NN)Si, Rh, N y Si.

Tabla 3. 7. Datos XPS del complejo preparado Rh(NN)Si.

Muestra	Energía de ligadura [eV]			Relaciones atómicas					
	Rh 3d _{5/2}	N1s	Si 2p _{3/2}	Rh/C	N/C	N/Rh	Si/Rh	Si/N	Si/C
Rh(NN)Si	309.1	400.3	102.2	0.04	0.12	3.1	1.9	0.74	0.11
Rh(NN)Si teórico	-	-	-	0.06	0.12	2	1	0.50	0.06
Rh{(NN)Si}₂ teórico	-	-	-	0.06	0.25	4	2	0.50	0.13

Las energías de ligadura de Rh3d_{5/2} y N1s en la muestra analizada corresponden a rodio(I) y a nitrógeno en aminas, respectivamente [17, 18], de acuerdo con la naturaleza del complejo esperado. La energía de ligadura de Si2p_{3/2} ha sido asignada a las especies Si-O y Si-C, de acuerdo con los enlaces del Si en el complejo [19].

Cabe destacar la relación N/Rh que es 3.1, intermedia entre los valores correspondientes a ambos complejos, lo que refuerza la idea de que se ha obtenido una mezcla de los dos complejos de Rh.

3.4.4. Dimensiones del complejo

Se ha considerado interesante estudiar las dimensiones moleculares de los complejos presentes en la muestra preparada, ya que esto ayudará a discutir su posible localización en la porosidad del soporte.

En la Figura 3.24 a) se muestra una vista en perspectiva del complejo Rh(NN)Si con las principales distancias interatómicas, mientras que en la Figura 3.24 b) se muestra la estructura del complejo bis-diamina.

Las dimensiones estimadas para estos complejos son como máximo de 12.5 Å de largo y 11.5 Å de ancho, lo que indica que son capaces de acceder a la microporosidad más ancha.

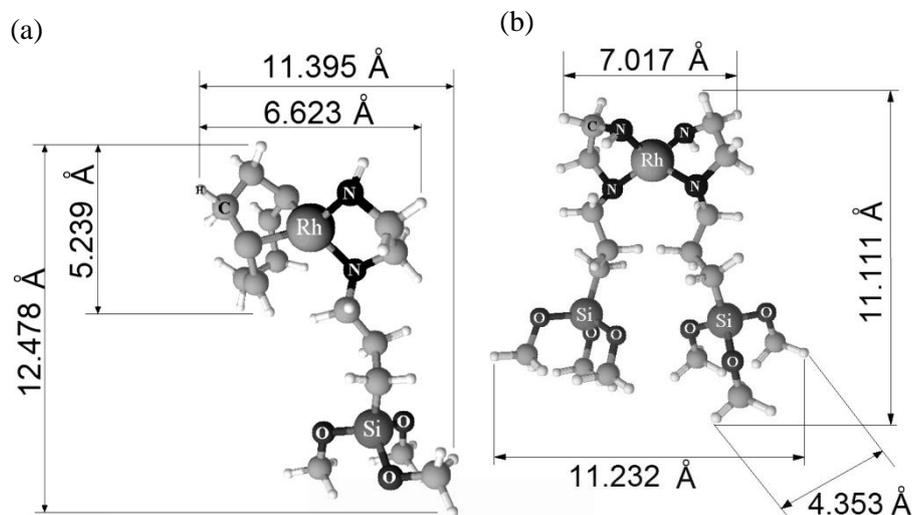


Figura 3. 24. Estructura molecular de los complejos (a) Rh(NN)Si y (b) [Rh{(NN)Si}₂].

3.5. Preparación de catalizadores

El anclaje del complejo Rh(NN)Si en los distintos soportes carbonosos (xerogeles de carbono CX1Ox, CX2Ox, CX3Ox; nanofibras de carbono NFLOx y monolito de carbono MonoOx), se realiza mediante la creación de un enlace covalente por reacción entre los grupos alcoxisilano del ligando y los grupos de tipo fenol de la superficie del soporte [2]. Este tipo de anclaje se representa en la Figura 3.25.

El procedimiento experimental para la preparación de estos catalizadores es el siguiente: los soportes oxidados (200 mg) se impregnan con una disolución del complejo Rh(NN)Si (20 mg, 0.038 mmol) en metanol (60 ml). Las cantidades empleadas corresponden a un 2% en peso de rodio (192 $\mu\text{mol/g}$). La mezcla se coloca a reflujo (363 K), en atmósfera inerte de argón y agitación constante (1100 rpm), durante 21 horas. A continuación el catalizador se recupera por filtrado y se lava con metanol en Soxhlet durante 24 horas para eliminar las especies débilmente adsorbidas. Después se seca a vacío sin calentamiento (24 horas). El análisis de la disolución de lavado ha mostrado que la proporción de rodio lixiviado ha sido pequeña, como máximo un 0.1% en peso de rodio (9 $\mu\text{mol/g}$).

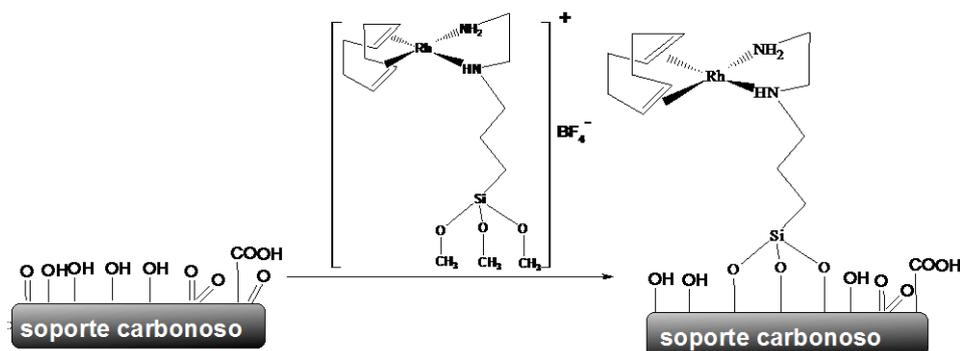


Figura 3. 25. Modelo de anclaje del complejo Rh(NN)Si en los soportes carbonosos.

Cabe señalar que en el caso del soporte MonoOx, el material original (ver imagen en Figura 2.7, Capítulo 2) se ha dividido en varios trozos y para la preparación del catalizador híbrido se ha empleado un trozo de 0.1623 g, en el cual hay 26.13 mg de nanofibras de carbono. Por lo tanto, la cantidad correspondiente del complejo Rh(NN)Si empleada ha sido de 2.6 mg (0.005 mmol), ya que la proporción complejo/soporte se establece respecto del material carbonoso.

Los catalizadores híbridos preparados se nombran añadiendo “-Rh” al nombre del soporte oxidado empleado: **CX1Ox-Rh**, **CX2Ox-Rh**, **CX3Ox-Rh**, **NFOx-Rh** y **MonoOx-Rh**.

3.6. Caracterización de catalizadores híbridos

3.6.1. Contenido en Rh y análisis elemental

El procedimiento utilizado para el análisis ICP-OES se ha descrito en el Capítulo 2, apartado 2.2.7. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla 3.8, donde se incluye la cantidad de rodio (% en peso) y el valor correspondiente en μmol de complejo por gramo de soporte ($\mu\text{mol/g}$). En el caso de los catalizadores preparados con los xerogeles de carbono se presentan datos correspondientes a dos preparaciones distintas, empleadas en la hidrogenación de ciclohexeno y de carvona, respectivamente.

Tabla 3. 8. Contenido en Rh (% en peso) de los catalizadores híbridos frescos.

Catalizador híbrido	Preparación 1 (muestras usadas en la hidrogenación de ciclohexeno)		Preparación 2 (muestras usadas en la hidrogenación de carvona)	
	% Rh en peso	$\mu\text{mol/g}$	% Rh en peso	$\mu\text{mol/g}$
CX10x-Rh	0.47	45	0.47	45
CX20x-Rh	0.46	44	0.50	48
CX30x-Rh	0.86	83	0.50	48
NFLOx-Rh	0.86	83	-	-
MonoOx-Rh	0.41	39	-	-

Los valores de la Tabla 3.8 indican que la cantidad de complejo que tiene el catalizador es menor que la cantidad máxima posible (192 μmol de complejo por gramo de soporte, correspondiente a un 2 % en peso rodio).

Para analizar mejor estos datos y tratar de explicarlos, se ha determinado la cantidad de nitrógeno presente en los catalizadores mediante el análisis elemental, resultando ser de aproximadamente 400 $\mu\text{mol/g}$. Como los soportes no tienen nitrógeno, se puede concluir que se ha anclado alrededor de 200 $\mu\text{mol/g}$ del ligando, lo que implica la reacción con unos 600 $\mu\text{mol/g}$ de grupos tipo fenol (suponiendo que se forman tres enlaces siloxano por cada mol de ligando anclado).

Si comparamos este valor con los datos de la Tabla 3.5, observamos que no todos los grupos superficiales tipo fenol se han utilizado en el proceso de inmovilización, posiblemente debido a que no todos son accesibles o no se encuentran lo suficientemente próximos para formar la disposición necesaria. Según estos datos, se habrían anclado 200 $\mu\text{mol/g}$ de ligando.

Así pues, la relación molar ligando/rodio es mayor que la que correspondería al complejo anclado (tanto si se trata del complejo Rh(NN)Si como del complejo Rh{(NN)Si}₂). Esto podría significar que se produce una cierta descomposición del complejo durante el proceso de anclaje.

3.6.2. Análisis mediante XPS

En la Tabla 3.9 se presentan los resultados del análisis XPS llevado a cabo con los catalizadores híbridos frescos.

Como referencia se incluyen los datos correspondientes al complejo sin soportar, Rh(NN)Si.

Tabla 3. 9. Datos XPS del complejo Rh(NN)Si y de los catalizadores híbridos.

Muestra	Energía de ligadura [eV]			Relaciones atómicas	
	Rh 3d _{5/2}	N1s	Si 2p _{3/2}	N/Rh	F
Rh(NN)Si	309.1	400.3	102.2	3.1	-
CX1Ox-Rh	309.4	400.6	-	6	16
CX2Ox-Rh	308.9	400.5	-	6	35
CX3Ox-Rh	308.7	-	-	-	4
NFLOx-Rh	309.7	399.8	102.2	4	5
MonoOx-Rh	-	401.0	103.4	-	4

La energía de ligadura de Rh 3d_{5/2} en los catalizadores híbridos corresponde a rodio(I) [17], lo que indica que el estado electrónico del Rh en el complejo prácticamente no se ha modificado por la heterogeneización.

La energía de ligadura observada para N1s es característica de nitrógeno en aminas y es similar al valor obtenido para el complejo homogéneo. Cabe mencionar que en algunas muestras no se han podido determinar ciertas energías de ligadura debido a la baja calidad de la señal.

Se observa que en el caso de los xerogeles de carbono, la relación N/Rh es alta (el valor esperado sería entre 2 y 4, teniendo en cuenta las dos moléculas mostradas en la Figura 3.24).

En trabajos anteriores [1, 4] se encontraron valores entre 1.5 y 2.5. El elevado valor de la relación N/Rh apoya una posible descomposición parcial del complejo, que ocurriría durante el proceso de anclaje, como se ha sugerido anteriormente y que explicaría la existencia de ligando amina sin coordinar en la superficie del soporte.

El factor F (calculado como el cociente entre la relación Rh/C determinada mediante XPS y mediante ICP ($F = \text{Rh}_{\text{XPS}}/\text{Rh}_{\text{ICP}}$)) puede dar información sobre la distribución del complejo en la superficie del soporte, y por lo tanto, se puede tener una idea sobre la localización del complejo en la porosidad de los soportes [1]. Teniendo en cuenta que el análisis XPS proporciona información superficial, un valor alto de F indica una localización más externa, ya que significa que la cantidad de rodio determinada mediante XPS es mayor que la cantidad total (determinada mediante ICP).

Para el catalizador MonoOx-Rh la señal del espectro en la zona de Rh3d es de muy baja intensidad, por ello las relaciones atómicas y el factor F se han calculado teniendo en cuenta el espectro del Rh3p, que ha mostrado una energía de ligadura a 499 eV, correspondiente al rodio(I).

Los valores de F revelan que los átomos de Rh están localizados más internamente en el caso de los catalizadores CX3Ox-Rh, MonoOx-Rh y NFLOx-Rh; mientras que para los catalizadores CX1Ox-Rh y CX2Ox-Rh con valores $F = 16$ y 35 , respectivamente, el Rh se encuentra localizado más externamente.

En un trabajo anterior donde se utilizó un carbón activado se obtuvieron valores de F entre 10 y 20 [4], mientras que se obtuvieron valores cercanos a 4 con nanotubos y nanofibras de carbono [1].

Una discusión más detallada sobre la relación de la localización del complejo y la porosidad característica del soporte se presentará más adelante.

Este análisis, basado en parte en los valores de F, indica que la porosidad del soporte ejerce un importante papel en la localización del complejo en la superficie del mismo.

3.6.3. Análisis mediante TEM

El análisis mediante TEM de los catalizadores frescos no ha mostrado la presencia de partículas metálicas, y por lo tanto, concuerda con los datos de XPS según los cuales los catalizadores frescos no contienen rodio(0).

En la Figura 3.26 se presentan, como ejemplo las imágenes correspondientes a los catalizadores CX1OxRh y CX2OxRh.

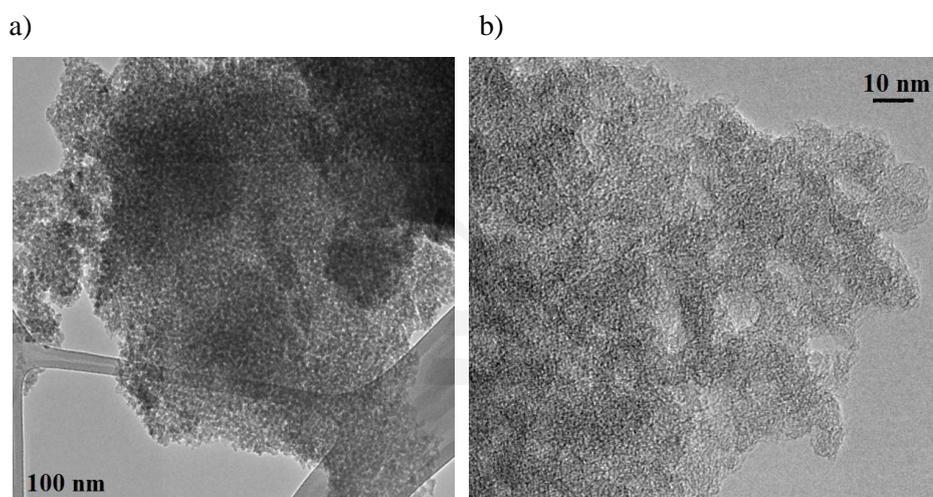


Figura 3. 26. Imágenes de TEM de dos catalizadores frescos: a) CX1Ox-Rh y b) CX2Ox-Rh.

3.6.4. Textura porosa

Las propiedades texturales de los catalizadores híbridos han sido analizadas mediante adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K.

En las Figuras 3.27 y 3.28 se comparan las isotermas de adsorción de N₂ de los catalizadores y de los soportes oxidados, para las muestras basadas en los xerogeles de carbono y en las nanofibras de carbono, respectivamente.

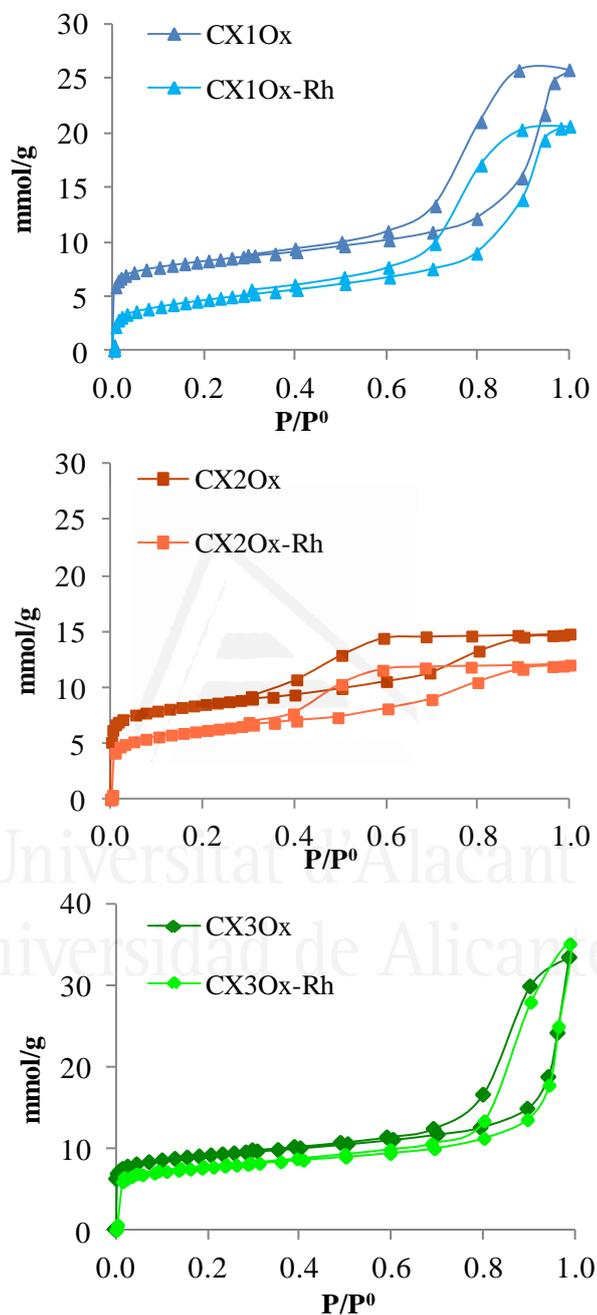


Figura 3. 27. Isothermas de N₂ de los xerogeles de carbono oxidados y de los catalizadores preparados con ellos.

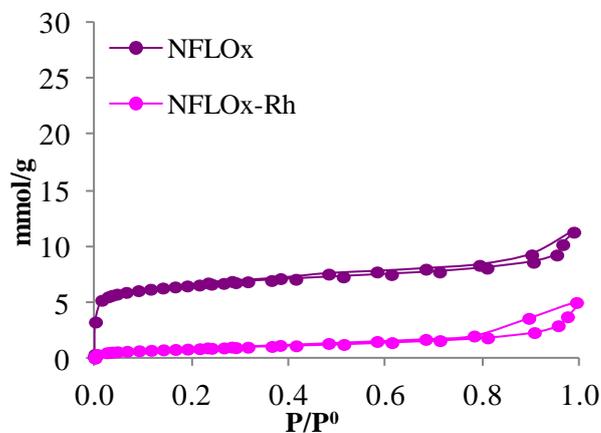


Figura 3. 28. Isotermas de N₂ del soporte NFLOx y del catalizador NFLOx-Rh.

Análogamente, en las Figuras 3.29 y 3.30 se comparan las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K de los soportes oxidados y de los catalizadores correspondientes, para las muestras basadas en los xerogeles de carbono y en las nanofibras de carbono, respectivamente.

Los resultados obtenidos muestran que el complejo anclado produce una disminución significativa en la capacidad de adsorción, y en particular en el volumen de microporos, de las muestras.

El efecto es menos importante en el caso del catalizador CX3Ox-Rh.

Las propiedades texturales de los catalizadores híbridos (superficie BET y volúmenes de poros) se han calculado como en el caso de los soportes, y se resumen en la Tabla 3.10.

Además, en la tabla se incluyen, por comparación, los datos correspondientes a los soportes oxidados.

Los datos muestran que, como ya se ha apuntado al observar las isotermas, hay una disminución apreciable en los volúmenes de microporos con la correspondiente disminución en la superficie específica, sin embargo la disminución en los volúmenes de mesoporos es más pequeña.

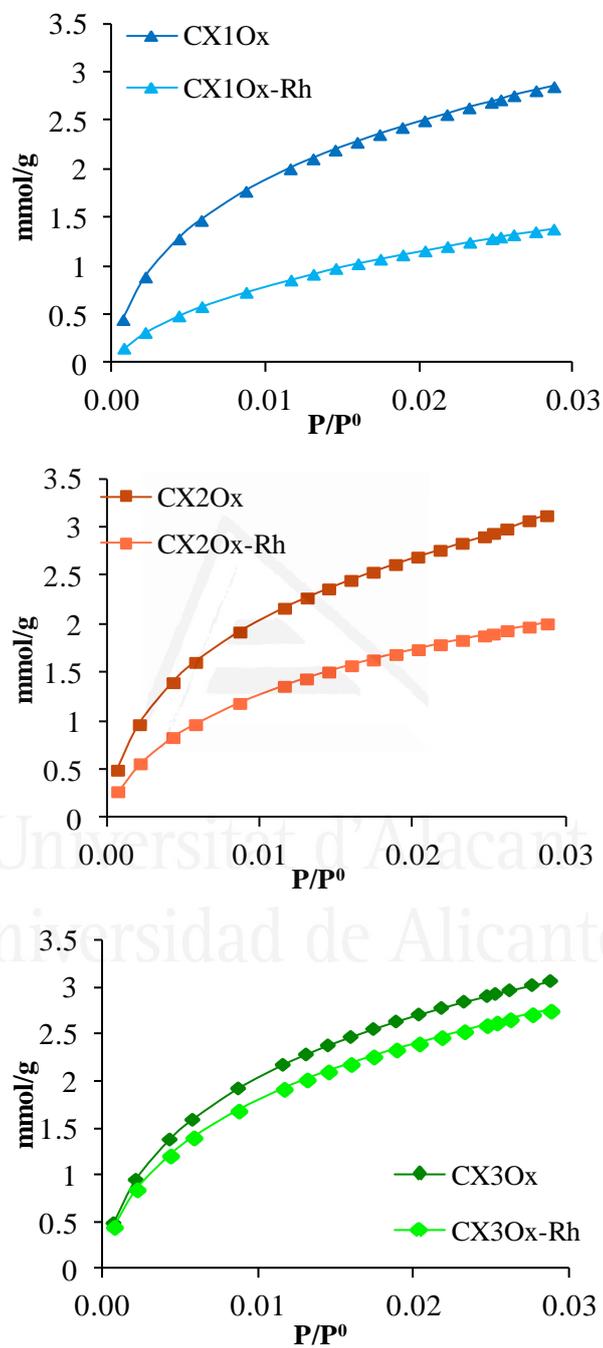


Figura 3. 29. Isotermas de CO₂ de los xerogeles de carbono oxidados y de los catalizadores preparados con ellos.

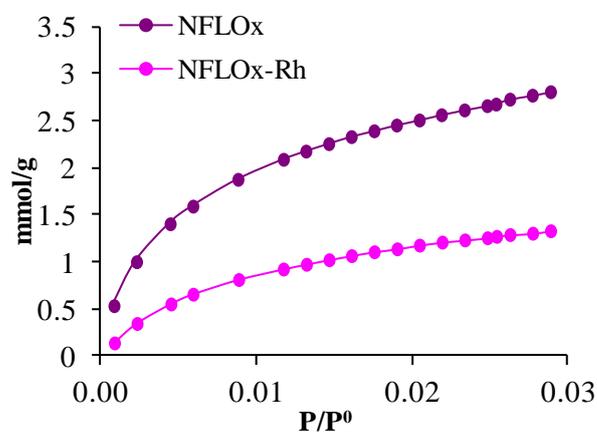


Figura 3. 30. Isotermas de CO₂ del soporte NFLOx y del catalizador NFLOx-Rh.

Tabla 3. 10. Propiedades texturales de los soportes oxidados y de los catalizadores híbridos.

Muestra	S _{BET} [m ² /g]	S _{ext} [m ² /g]	V _{μt} [cm ³ /g]	V _{μμ} [cm ³ /g]	V _{spμ} [cm ³ /g]	V _{meso} [cm ³ /g]
CX10x	587	228	0.280	0.22	0.05	0.59
CX10x-Rh	354	235	0.153	0.14	0.02	0.52
CX20x	596	235	0.286	0.24	0.04	0.22
CX20x-Rh	452	226	0.210	0.17	0.04	0.20
CX30x	647	225	0.310	0.24	0.06	0.65
CX30x-Rh	555	211	0.265	0.22	0.05	0.67
NFLOx	463	113	0.226	0.20	0.03	0.14
NFLOx-Rh	71	69	0.030	0.10	n.m.	0.11

También se han obtenido las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores híbridos mediante los métodos BJH y DFT [10, 11]. En la Figura 3.31 se presentan los resultados obtenidos aplicando el método BJH.

Se observa que la distribución de tamaño de mesoporos de los catalizadores híbridos es bastante similar a la de los soportes oxidados.

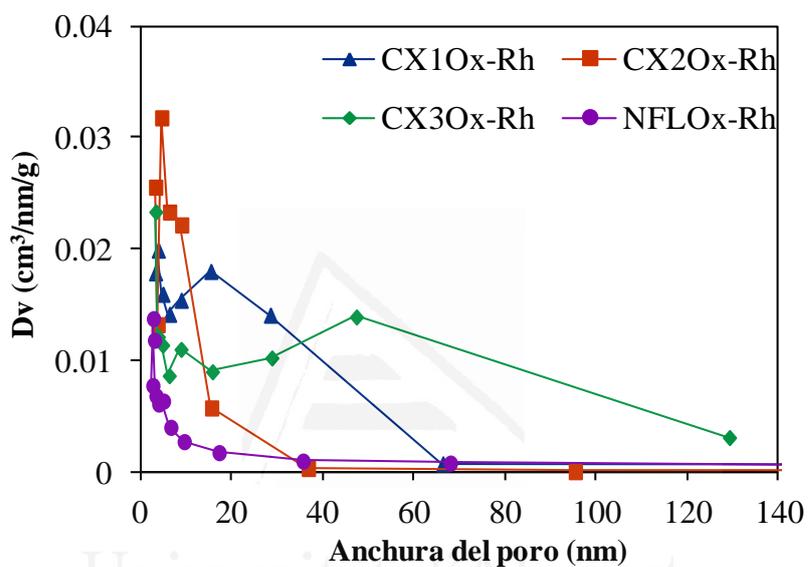


Figura 3. 31. Distribución de tamaño de poros según el método BJH.

En las Figuras 3.32 y 3.33 se presentan los resultados obtenidos aplicando el método DFT, comparados con los correspondientes a los soportes oxidados.

Los resultados muestran claramente el efecto del anclaje del complejo en la microporosidad de los soportes y se observa que el bloqueo de la microporosidad es menos acusado en la muestra CX3Ox-Rh.

Puesto que en todos los casos se observa que existe un cierto bloqueo de la microporosidad es posible concluir que el complejo se localiza en la entrada de los microporos.

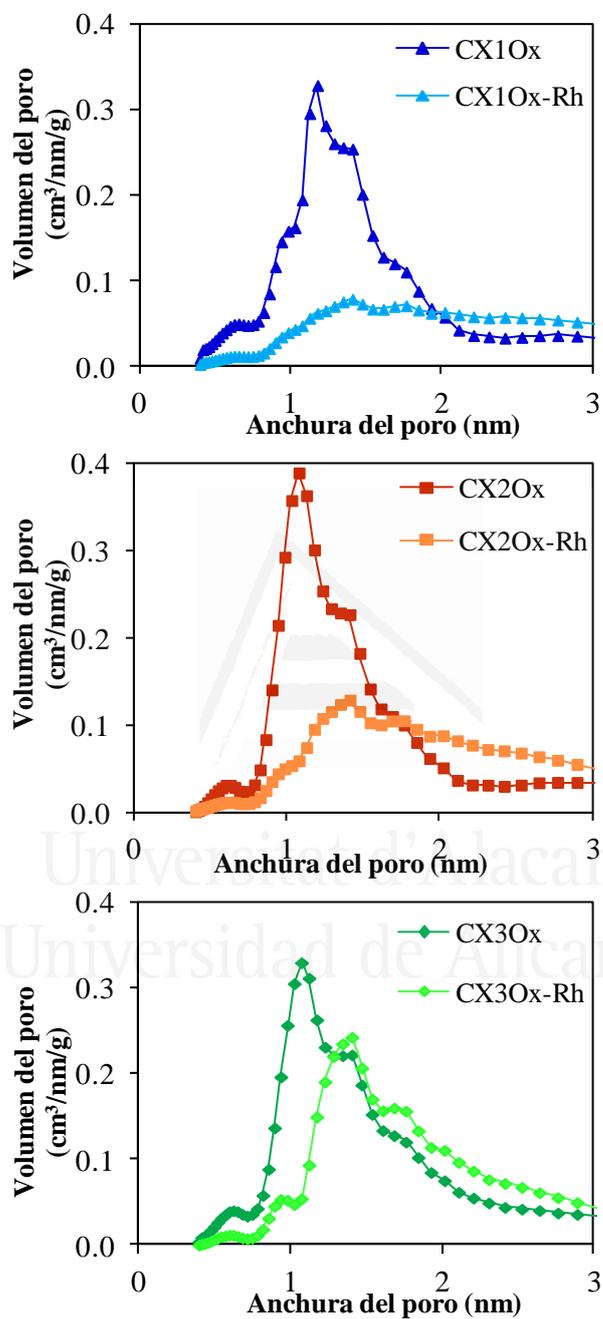


Figura 3. 32. Distribución de tamaño de poros según el método DFT, de los xerogeles de carbono oxidados y de los catalizadores preparados con ellos.

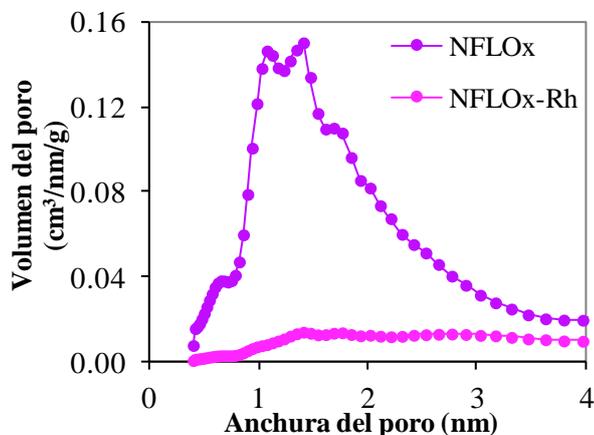


Figura 3. 33. Distribución de tamaño de poros según el método DFT, del soporte NFLOx y del catalizador NFLOx-Rh

A modo de resumen en la Figura 3.34 se recoge un histograma comparativo con los volúmenes de microporos estrechos, supermicroporos y mesoporos, de soportes y catalizadores. Se observa que el bloqueo de la porosidad afecta particularmente a los microporos (V_{μ} y $V_{s\mu}$). El efecto es más pronunciado en el caso del catalizador preparado con las nanofibras de carbono.

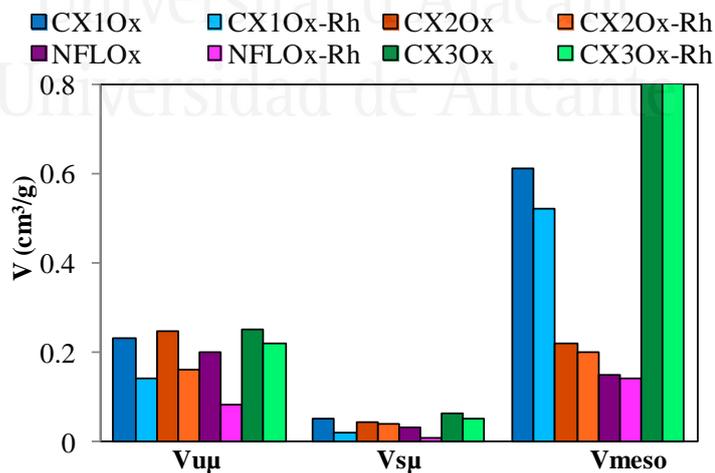


Figura 3. 34. Volúmenes de poro de los soportes y catalizadores.

Se ha tratado de encontrar una correlación entre el valor de F (Tabla 3.9) y la porosidad de los soportes y la modificación de ésta al introducir el complejo.

Los resultados muestran que en el caso de los xerogeles de carbono cuanto mayor es el tamaño medio de los mesoporos (Figura 3.8), más internamente está localizado el complejo. Por lo tanto, para los catalizadores preparados con los xerogeles de carbono, se puede concluir que las diferencias en el tamaño medio de los mesoporos entre las tres muestras influyen en la localización del complejo de Rh y que éste se encuentra más externamente localizado en el catalizador CX2Ox-Rh. Esto podría tener un efecto importante en la difusión de los reactivos y de los productos a través de la porosidad del catalizador, hacia y desde los centros activos, afectando a las propiedades catalíticas.

En el caso de las nanofibras, debido a su naturaleza eminentemente microporosa, la localización del complejo es bastante interna.

3.7. Conclusiones

Se ha llevado a cabo una caracterización detallada de los materiales de carbono elegidos para su aplicación como soporte en la preparación de catalizadores híbridos y se han alcanzado las siguientes conclusiones.

La textura porosa de los tres xerogeles de carbono (CX1, CX2 y CX3) es diferente. Son soportes distintos en cuanto al tamaño medio y volumen de mesoporos y a la estructura de la red de poros.

Las nanofibras de carbono NFL son principalmente microporosas y su estructura es maciza, sin hueco central.

Las nanofibras crecidas en el monolito de carbono presentan la estructura de espina de pescado.

El tratamiento de oxidación de los xerogeles de carbono y del monolito de carbono sólo produce una ligera modificación en las propiedades texturales, sin embargo, en la nanofibras de carbono genera un aumento importante en la capacidad de adsorción y del volumen de microporos.

El tratamiento de oxidación no afecta a la morfología de ninguno de los soportes.

Los soportes oxidados contienen la cantidad suficiente de grupos tipo fenol para llevar a cabo el anclaje de la cantidad deseada de complejo.

La caracterización del complejo de Rh sintetizado ha mostrado que la muestra obtenida es una mezcla de dos complejos con uno y dos ligandos diamina.

Se ha logrado con éxito la preparación de los catalizadores híbridos y se ha concluido lo siguiente.

El complejo de Rh mantiene su estado electrónico tras la heterogeneización.

El contenido en Rh de los catalizadores es inferior al deseado 2% en peso.

La localización del complejo en la porosidad de los soportes varía en función de las propiedades texturales de los mismos.

3.8. Bibliografía

- [1]. L. J. Lemus-Yegres, M. C. Román-Martínez, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea; *Effects of confinement in hybrid diamine-Rh complex-carbon catalysts used for hydrogenation reactions*, Microporous and Mesoporous Materials **109** (2008) 305-316.
- [2]. L. Lemus-Yegres, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, P. Serp, M. C. Román-Martínez; *Exploiting the surface -OH groups on activated carbons and carbon nanotubes for the immobilization of a Rh complex*, Carbon **44** (2006) 605-608.
- [3]. L. J. Lemus-Yegres, M. Pérez-Cadenas, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea; *Hybrid Rh catalysts prepared with carbon nanotubes of different inner diameter*, Microporous and Mesoporous Materials **139** (2011) 164-172.
- [4]. L. J. Lemus-Yegres, I. Such-Basáñez, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea; *Catalytic properties of a Rh-diamine complex anchored on activated carbon: Effect of different surface oxygen groups*, Applied Catalysis A: General **331** (2007) 26-33.
- [5]. P. V. Samant, F. Gonçalves, M. M. Freitas, M. F. Pereira, J. L. Figueiredo; *Surface activation of a polymer based carbon*, Carbon **42** (2004) 1321-1325.

- [6]. E. García-Bordejé, I. Kvande, D. Chen, M. Ronning; *Carbon Nanofibers Uniformly Grown on gamma-Alumina Washcoated Cordierite Monoliths*, *Advanced Materials* **18** (2006) 1589-1592.
- [7]. S. Armenise, M. Nebra, E. García-Bordejé, A. Monzón; *Functionalization of carbon nanofibers coated on cordierite monoliths by oxidative treatment*, *Studies in Surface Science and Catalysis* **175** (2010) 483.
- [8]. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska; *Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface-Area and Porosity (Recommendations 1984)*, *Pure and Applied Chemistry* **57** (1985) 603-619.
- [9]. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing; *Adsorption by powders & porous solids - Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London (1999).
- [10]. E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda; *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, *Journal of the American Chemical Society* **73** (1951) 373-380.
- [11]. *Pore Size Analysis by Gas Adsorption and the Density Functional Theory - Quantachrome Instruments*, <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=5189>
- [12]. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão; *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, *Carbon* **37** (1999) 1379-1389.
- [13]. S. Haydar, C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla, A. Perrard, J. P. Joly; *Regularities in the temperature-programmed desorption spectra of CO₂ and CO from activated carbons*, *Carbon* **38** (2000) 1297-1308.
- [14]. G. S. Szymanski, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski; *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon*, *Carbon* **40** (2002) 2627-2639.

- [15]. J. H. Zhou, Z. J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y. C. Dai, W. K. Yuan; *Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR*, Carbon **45** (2007) 785-796.
- [16]. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [17]. <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>
- [18]. D. Briggs, M. P. Seah; *Practical Surface Analysis*, John Willey & Sons, New York (1993).
- [19]. S. Contarini, B. A. De Angelis, C. Rizzo, S. P. Howlett; *Applied Surface Science*, **51** (1991) 117-183.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Capítulo **4**

Actividad catalítica de los catalizadores preparados
con el complejo $\text{Rh}(\text{NN})\text{Si}$

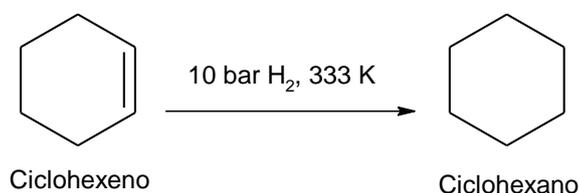
Capítulo 4.

Actividad catalítica de los catalizadores preparados con el complejo Rh(NN)Si

4.1. Introducción

En el capítulo 3 de esta memoria se han presentado la preparación y los resultados de la caracterización de catalizadores híbridos sintetizados mediante el anclaje del complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]\text{BF}_4$, que se abrevia como Rh(NN)Si, en distintos materiales carbonosos: xerogeles de carbono (catalizadores CX1Ox-Rh, CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh), nanofibras de carbono (catalizador NFLOx-Rh) y monolito de carbono (catalizador MonoOx-Rh). Se ha concluido que se ha logrado con éxito la preparación de los catalizadores híbridos en todos los soportes y que la localización del complejo en la porosidad de los soportes varía en función de las propiedades texturales de los mismos. Por tanto, disponemos de catalizadores híbridos diferentes en cuanto a la situación de la fase activa en el entramado poroso del soporte.

La verdadera utilidad de los catalizadores y el estudio del efecto de la distinta localización de la fase activa sobre las propiedades catalíticas sólo puede inferirse a partir de ensayos de actividad catalítica y para ello, se han seleccionado dos reacciones de hidrogenación: la hidrogenación de ciclohexeno y la hidrogenación de carvona. La hidrogenación de ciclohexeno es una reacción simple, como se observa en el esquema 4.1, que suele emplearse como reacción test ya que permite evaluar de manera sencilla diferencias de actividad entre los catalizadores.

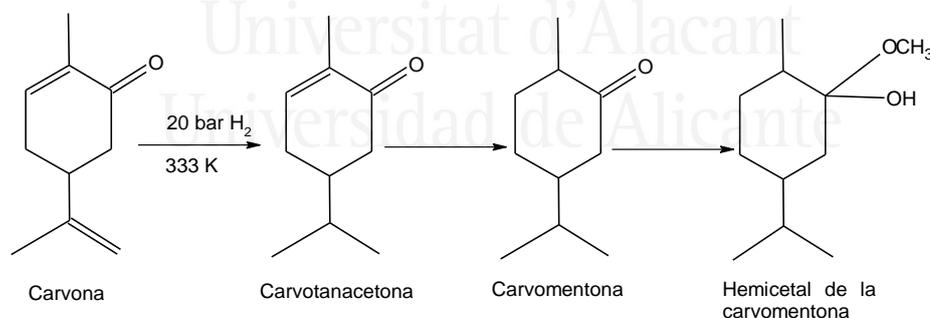


Esquema 4. 1. Hidrogenación de ciclohexeno.

La hidrogenación de carvona, en cambio, es de gran interés para el estudio de la selectividad de catalizadores debido a que es posible la hidrogenación de tres dobles enlaces distintos: el doble enlace C=C exocíclico, el doble enlace C=C endocíclico y el doble enlace C=O [1] (Esquema 4.2). De estos enlaces, el doble enlace exo (1,1-disustituido) se hidrogena con preferencia con respecto a una olefina trisustituida (el enlace endo) o a una cetona [2]. Aunque la hidrogenación de carvona puede dar varios productos, en el esquema 4.2 se muestran los que se han obtenido en este trabajo, especificando que se trata de transformaciones consecutivas. El producto hemiacetal se obtiene por combinación de la carvomentona con el disolvente (metanol).

Además de su interés como reacción para analizar la quimioselectividad de un catalizador, la hidrogenación de una molécula como la carvona responde a un importante reto de la investigación en procesos de química fina como es la hidrogenación selectiva de moléculas orgánicas polifuncionales.

La carvona es un terpeno presente en muchos aceites esenciales. Presenta un carbono asimétrico que determina sus propiedades organolépticas (el enantiómero *R* huele a hierbabuena mientras que el enantiómero *S* huele a comino). Además, los productos de la hidrogenación de la carvona tienen aplicación en síntesis orgánica.



Esquema 4. 2 Hidrogenación de carvona.

La hidrogenación de carvona se ha llevado a cabo principalmente con catalizadores heterogéneos de partículas mono o bimetálicas soportadas. Normalmente la fase activa principal son metales nobles como Pt, Pd o Rh,

modificados con Sn, Ge, Cu, etc. [1-7]. Como soportes se han empleado Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 y carbón activado. La reacción requiere generalmente tiempos muy largos para obtener conversiones elevadas (de unas 10 horas hasta incluso más de 45 horas). En el caso de catalizadores monometálicos de Pt soportado en SiO_2 , G. del Angel y col. [7] indican que la selectividad está directamente influida por el grado de dispersión de las partículas metálicas soportadas, así la carvotanacetona es el producto mayoritario si las partículas de Pt son grandes mientras que la carvomentona es el producto principal si el catalizador es muy disperso. Otros resultados de la bibliografía [5] muestran que la carvotanacetona es el producto mayoritario cuando se emplean catalizadores de Rh soportados en MgO , SiO_2 y TiO_2 , mientras que se obtiene una mezcla de varios productos utilizando catalizadores $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y una mayor selectividad, pero con menor actividad con un catalizador $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3].

En lo que respecta al uso de catalizadores híbridos en esta reacción, aparte de los trabajos realizados en nuestro grupo de investigación, se encuentra el publicado por Mastrorilli y col. [8]. En el trabajo se estudia un catalizador consistente en un complejo de rodio con ligando β -cetoestearato inmovilizado en un material polimérico. La conversión total de carvona (a 1 bar H_2 , 21 °C y S/C=160, en metanol) se alcanza en 6.5 horas, con una selectividad a carvotanacetona del 77%.

Como ya se ha indicado en la introducción del capítulo anterior, en trabajos previos se prepararon catalizadores por inmovilización del complejo Rh(NN)Si en varios materiales de carbono (carbones activados, fibras de carbono activado, telas de carbono activado, nanotubos de carbono y nanofibras de carbono) y se probaron en la hidrogenación de ciclohexeno y de carvona [9-12]. Se encontró que los catalizadores eran más activos que el complejo en fase homogénea y que la actividad aumentaba en ciclos de reacción sucesivos. Este efecto se atribuyó a modificaciones del complejo durante el primer ciclo de reacción [10-12], entre ellas la hidrogenación del ligando COD a lo largo del primer ciclo de reacción y su sustitución por moléculas del disolvente [10, 13]. Asimismo, se encontró un efecto importante de las propiedades texturales de los soportes, efecto positivo de la porosidad de ciertas dimensiones y del diámetro interno de los nanotubos, y de la química superficial, efecto negativo si la cantidad de grupos oxigenados, particularmente de tipo ácido carboxílico, era elevada.

Cabe mencionar los resultados del trabajo de L. Lemus-Yegres y col. [11, 12], ya que los catalizadores híbridos preparados por la inmovilización del complejo de rodio Rh(NN)Si en nanotubos de carbono de pared múltiple (NTOxD-Rh) y nanofibras de carbono (GANFOx-Rh), daban lugar a una conversión de carvona prácticamente total en 60 minutos y mostraban un comportamiento selectivo muy interesante. El catalizador NTOxD-Rh presentó una elevada selectividad hacia carvomentona (hasta 90 %), mientras que la selectividad del catalizador GANFOx-Rh era mayor hacia el primer producto de la reacción, la carvotanacetona.

La diferente selectividad y actividad de los catalizadores se justificó considerando que son diferentes tanto la proporción de complejo en las cavidades internas, como el diámetro de estas cavidades en el soporte: los nanotubos NTOxD tienen un diámetro interno homogéneo (entre 6-9nm), mientras que las muestra GANFOx contiene diferentes tipos de nanofibras: huecas (distribución heterogénea de diámetros, entre 5-60nm) y sin cavidades internas.

Puesto que las propiedades de los materiales de carbono tienen un gran efecto en el papel de éstos como soporte de catalizadores híbridos, en este capítulo se ha tratado de ampliar el trabajo realizado anteriormente para determinar la aplicabilidad de otros materiales de carbono.

4.2. Hidrogenación de ciclohexeno

El procedimiento experimental empleado para realizar los ensayos de actividad catalítica está descrito en el Capítulo 2, apartado 2.4.1. Las condiciones de reacción son las siguientes: 10 mL de disolución al 5% en volumen de ciclohexeno en metanol, con una relación S/C (moles de sustrato/moles de complejo de rodio) de 3000-3500:1, 10 bar de H₂, 333 K y agitación de 1100 rpm.

Previo a las medidas con los catalizadores híbridos se realizaron dos ensayos:

- sin catalizador (solo con sustrato y disolvente): se obtuvo una conversión de 8 % en 19 horas de reacción,
- con los soportes (soporte, sustrato y disolvente): se obtuvieron conversiones de alrededor del 5 % en unas 15 horas.

Estas pruebas indican que en ausencia del complejo de rodio, la conversión del sustrato es despreciable y que el soporte de forma independiente no tiene efecto alguno.

4.2.1. Primer ciclo de reacción

En la Figura 4.1 se muestran los perfiles de conversión de ciclohexeno en función del tiempo para el complejo en fase homogénea Rh(NN)Si y los catalizadores híbridos.

Estos perfiles se han obtenido mediante la monitorización del consumo de hidrógeno, empleando el equipamiento descrito en el Capítulo 2, apartado 2.4.1.

Cabe mencionar que la conversión final se comprobó mediante análisis cromatográfico y que los perfiles de conversión son coherentes con el consumo de H₂ registrado durante la reacción.

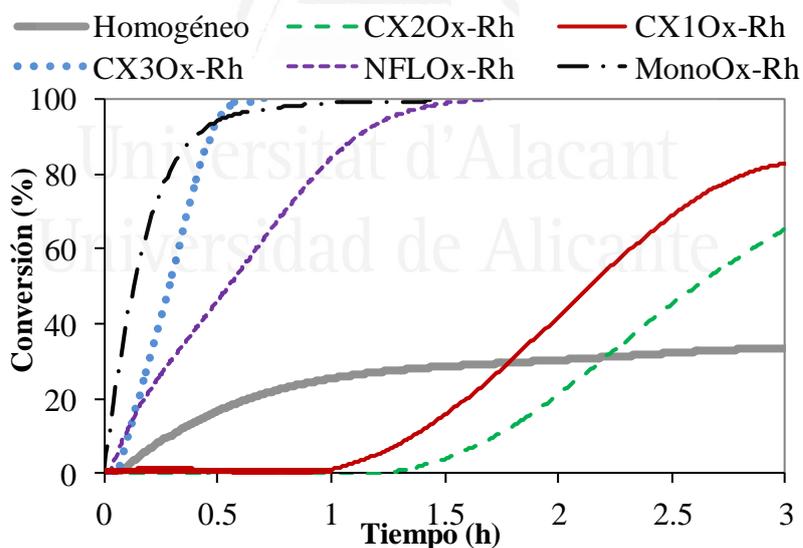


Figura 4. 1. Conversión de ciclohexeno frente a tiempo para el complejo homogéneo Rh(NN)Si y los catalizadores híbridos estudiados.

En la Figura 4.1 se observa que, en el tiempo de reacción del experimento, con todos los catalizadores híbridos se consigue una conversión de ciclohexeno mayor que con el complejo en fase homogénea. Por otro lado, los distintos catalizadores preparados presentan comportamientos catalíticos bastante diferentes. Considerando que el contenido en fase activa de los catalizadores híbridos es similar, a excepción de los catalizadores CX3Ox-Rh y NFLOx-Rh (Tabla 3.8), podemos comparar directamente los perfiles de conversión.

Los perfiles de conversión de la Figura 4.1 muestran que los catalizadores CX1Ox-Rh y CX2Ox-Rh presentan un tiempo de inducción de aproximadamente una hora. Contrariamente, los catalizadores CX3Ox-Rh y MonoOx-Rh presentan una velocidad de reacción muy alta desde los primeros instantes de reacción. En el primer caso podría deberse a su mayor contenido en rodio, pero en el segundo tendrá que ver con la propia configuración del catalizador. Volviendo sobre el tema del período de inducción, como se indica en la bibliografía [14, 15], cuando se emplea un catalizador de rodio que contiene una diolefina (como COD o norbornadieno (NBD)), suelen observarse estos fenómenos. Este período de inducción se explica por el hecho de que para tener la forma activa del catalizador, el ligando COD debe hidrogenarse y salir de la esfera de coordinación. Los periodos de inducción son más visibles en las reacciones de hidrogenación más lentas.

Se han publicado varios trabajos sobre este tema [13-15], incluyendo experimentos como el seguimiento de la conversión del COD en comparación con la conversión de la olefina proquiral; o la hidrogenación del catalizador antes de la adición del sustrato y el uso de catalizadores sin COD (diolefina). Los experimentos han mostrado que los períodos de inducción son el resultado de la hidrogenación simultánea de la olefina proquiral y de la diolefina que forma parte del catalizador (o de su precursor). El empleo de ligandos diolefina es común para aumentar la estabilidad en la síntesis y para la manipulación del catalizador sin dificultades.

Para poder hacer una comparación más adecuada del comportamiento de los catalizadores se han calculado valores de TOF (*turn-over frequency*): mol de ciclohexeno convertido por mol de Rh (en el catalizador fresco) y por segundo. Así, en la Tabla 4.1 se presentan los datos de conversión y TOF. Para comparar la actividad excluyendo el tiempo de inducción, se ha determinado la

pendiente máxima de las curvas mostradas en la Figura 4.1. Estos resultados se presentan también en la Tabla 4.1.

Tabla 4. 1. Resultados de actividad del complejo homogéneo y de los catalizadores híbridos.

Muestra	Conversión [%]	TOF [s ⁻¹]	Pendiente _{max} [ml/h]
Homogéneo Rh(NN)Si^[a]	33	0.08	40
CX1Ox-Rh^[a]	80	0.29	75
CX2Ox-Rh^[a]	70	0.24	55
CX3Ox-Rh^[b]	99	1.18	290
NFLOx-Rh^[b]	58	0.47	100
MonoOx-Rh^[b]	96	1.15	320

[a] Conversión y TOF calculados a 180 minutos; [b] Conversión y TOF calculados a 40 minutos.

Como muestran los datos de la Tabla 4.1, el valor de TOF es notablemente más alto para los catalizadores híbridos que para el complejo en fase homogénea. La mayor actividad de los catalizadores híbridos indica que el soporte tiene un efecto positivo en las propiedades catalíticas de los catalizadores. Una posible explicación de este efecto podría estar relacionada con el confinamiento de las especies activas en la porosidad del soporte. Como se ha observado también en trabajos previos [11,16], cuando el complejo metálico está inmovilizado en un soporte poroso, los reactivos se encuentran confinados en la proximidad de las moléculas activas, aumentando la actividad catalítica.

Comparando la actividad de los catalizadores híbridos se encuentran diferencias considerables y puede establecerse el siguiente orden: CX2Ox-Rh < CX1Ox-Rh < NFLOx-Rh < CX3Ox-Rh < MonoOx-Rh.

El análisis de estas diferencias se hará en el apartado 4.4.

4.2.2. Reutilización

La reutilización de los catalizadores híbridos se ha estudiado siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.4.1.1. Brevemente, el catalizador se separa del medio de reacción por filtración, y tras el lavado con disolvente fresco, se usa nuevamente en otro ciclo de reacción en las mismas condiciones.

En la Figura 4.2 se muestran los perfiles de conversión frente al tiempo en los ciclos sucesivos llevados a cabo con los catalizadores: a) CX1Ox-Rh, b) CX2Ox-Rh, c) CX3Ox-Rh, d) NFLOx-Rh y e) MonoOx-Rh.

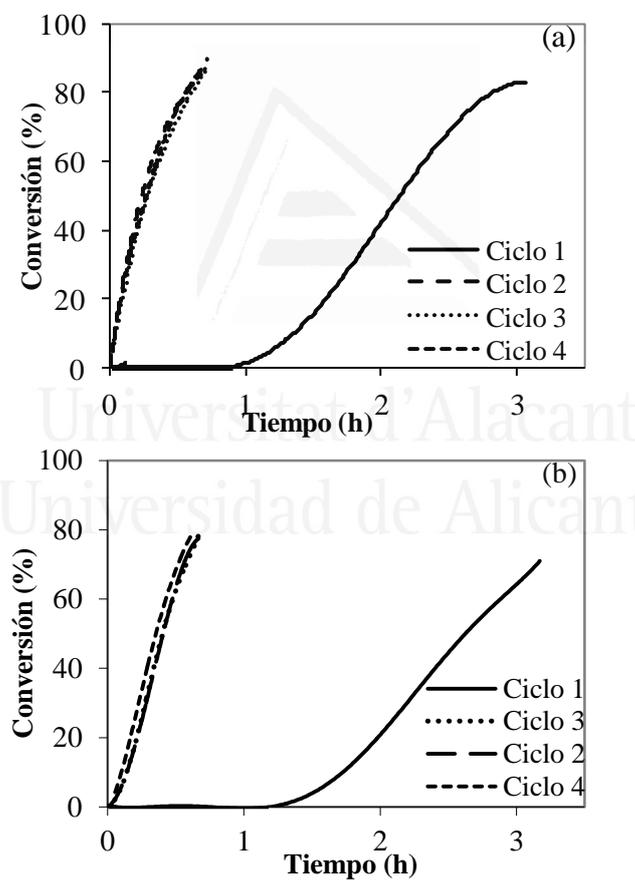


Figura 4.2. Conversión de ciclohexeno en ciclos sucesivos de los catalizadores: a) CX1Ox-Rh, b) CX2Ox-Rh (cont.)

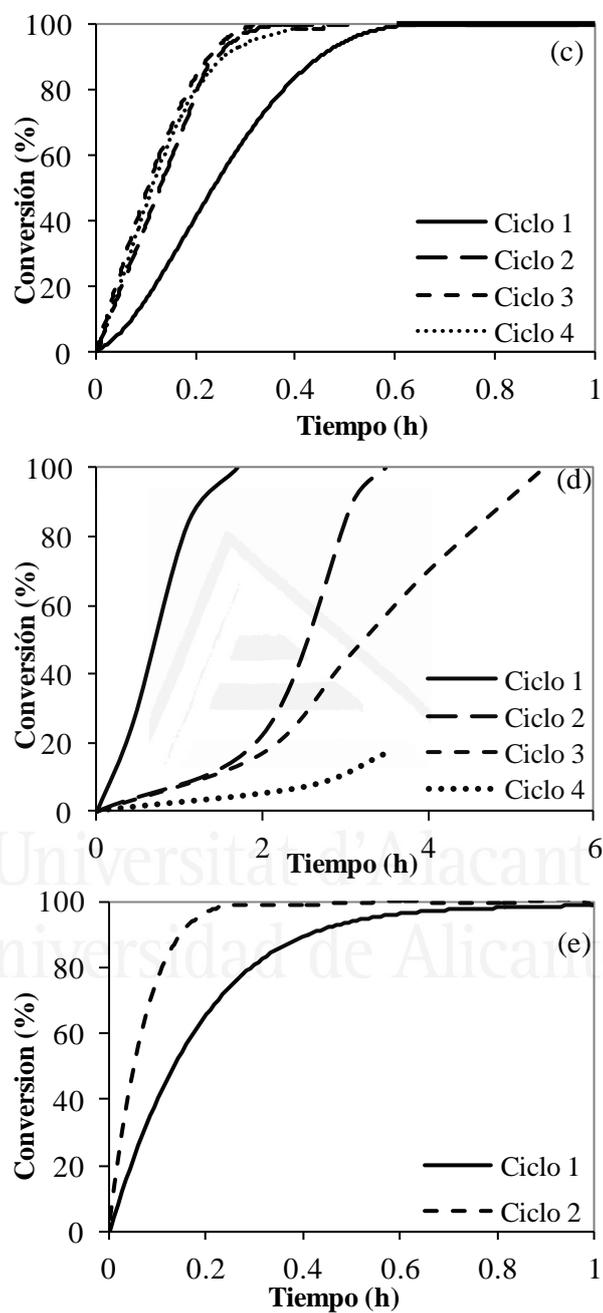


Figura 4. 2. (cont.) Conversión de ciclohexeno en ciclos sucesivos de los catalizadores: c) CX3Ox-Rh, d) NFLOx-Rh, e) MonoOx-Rh.

En primer lugar hay que destacar que en el segundo ciclo de reacción y consecutivos no se observa, para ningún catalizador, tiempo de inducción y además, con la excepción del catalizador NFLOx-Rh, la actividad catalítica aumenta notablemente.

En el caso de los catalizadores que emplean como soportes los xerogeles de carbono (Figura 4.2 a), b), c)), se observa que en todos los casos, la hidrogenación es mucho más rápida en los ciclos siguientes al primero y que a partir del segundo ciclo la muestra se comporta de forma similar. El catalizador MonoOx-Rh también es más activo en el segundo ciclo de reacción que en el primero.

En cuanto al catalizador preparado con las nanofibras de carbono, NFLOx-Rh (Figura 4.2 d)), se observa una tendencia completamente diferente, con la disminución de la actividad catalítica en los ciclos sucesivos de reacción.

En la Tabla 4.2 se recogen los datos de actividad expresados como TOF (s^{-1}) calculado a 50 % de conversión. Se incluyen además el tiempo correspondiente y la pendiente máxima, en tres ciclos consecutivos. Las diferencias entre estos datos y los de la Tabla 4.1, se deben a que están calculados con valores de conversión diferentes.

Estos datos muestran que las características del soporte tienen un efecto considerable en las propiedades de los catalizadores híbridos. Todos los catalizadores híbridos preparados, excepto el NFLOx-Rh, presentan un aumento significativo del TOF en los ciclos sucesivos de reacción. Las variaciones de la actividad catalítica después del primer ciclo se pueden atribuir a modificaciones del complejo metálico en las condiciones de reacción empleadas, las cuales conducen a la formación de especies distintas.

El aumento de la actividad y la desaparición del tiempo de inducción han sido observados en trabajos previos [10] y esto se ha atribuido a cambios en la esfera de coordinación del metal, por la hidrogenación del ligando ciclooctadieno. En cuanto a la pérdida de actividad observada en el caso del catalizador NFLOx-Rh, se podría atribuir a modificaciones del catalizador o al lixiviado del complejo metálico.

Por esta razón, la caracterización de los catalizadores usados es esencial para la comprensión del comportamiento y funcionamiento de los catalizadores.

Tabla 4. 2. Actividad de los catalizadores híbridos para la hidrogenación de ciclohexeno en tres ciclos consecutivos.

Muestra	Ciclo	TOF [s ⁻¹]*	Tiempo [min]*	Pendiente _{max} [ml/h]
CX1Ox-Rh	1	0.26	126	75
	2	1.86	18	152
	3	1.87	18	158
CX2Ox-Rh	1	0.22	150	55
	2	0.96	32	95
	3	1.63	21	137
CX3Ox-Rh	1	1.59	15	290
	2	4.34	8	375
	3	4.90	7	396
NFOx-Rh	1	0.48	35	100
	2	0.20	150	92
	3	0.09	180	31
MonoOx-Rh	1	2.38	10	320
	2	4.77	5	700

* calculado a conversión 50 %

4.2.3. Caracterización de los catalizadores usados

4.2.3.1. Contenido en Rh

Se ha determinado la cantidad de Rh existente en los catalizadores usados en los distintos ciclos de reacción de hidrogenación siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 2.3.7 del Capítulo 2, que emplea la técnica ICP como forma de análisis.

Los resultados obtenidos han mostrado que, en general, los catalizadores usados en la hidrogenación de ciclohexeno no presentan un lixiviado significativo (<10 %). El catalizador CX3Ox-Rh se puede considerar una

excepción, ya que pasa de un contenido en Rh del 0.86 % en peso (Tabla 3.8) a un 0.5 % Rh en peso tras su uso. Sin embargo, este catalizador tenía un contenido inicial de Rh superior al del resto de muestras. De hecho en una segunda preparación del mismo se obtuvo un contenido menor.

Hay que señalar que el lixiviado en el caso del catalizador MonoOx-Rh es muy bajo, sólo se pierde un 4 % del rodio inicial.

4.2.3.2. Análisis mediante XPS

Los catalizadores usados tras varios ciclos de reacción, se han analizado mediante XPS. En la Tabla 4.3 se presentan los valores de energía de ligadura determinados.

Tabla 4. 3. Datos de XPS de los catalizadores híbridos usados.

Muestra	Energía de ligadura (eV)		Rh(0)/Rh(I)
	Rh 3d _{5/2}	N1s	
CX1Ox-Rh	309.5 (53% Rh(I)) 307.5 (47% Rh(0))	400.4	0.89
CX2Ox-Rh	309.9 (74% Rh(I)) 307.5 (26% Rh(0))	400.5	0.35
CX3Ox-Rh	309.9 (60% Rh(I)) 307.8 (40% Rh(0))	-	0.66
NFLOx-Rh	309.6 (52% Rh(I)) 307.5 (48% Rh(0))	399.9	0.92
MonoOx-Rh	-	400.9	

Los espectros de Rh3d_{5/2} han mostrado dos valores de energía de ligadura distintos: uno cercano a 309.6 eV, correspondiente a rodio(I), mientras que el otro se encuentra alrededor de 307.5 eV y se debe a la presencia de rodio(0) [17, 18]. El rodio en este estado debe haberse formado durante la reacción.

En cuanto al espectro de N1s, en los casos en que se observa, aparece con una energía de ligadura de unos 399.9-400.9 eV, que se asigna a nitrógeno en aminas [19].

La relación Rh(0)/Rh(I) indica que coexisten especies de rodio diferentes, por tanto no podemos asignar la actividad catalítica a una única especie. Sin embargo, parece posible que la reducción del complejo de rodio y la formación de partículas metálicas, podría explicar el comportamiento más activo de los catalizadores en el segundo y siguientes ciclos de reacción.

Cabe destacar que en trabajos previos empleando el mismo complejo diamina en varios materiales de carbono, no se ha observado la reducción del complejo a rodio(0) [11]. Además, como se observa en la Tabla 4.3, la proporción de rodio reducido depende del tipo de soporte. Por lo tanto, la naturaleza del material de carbono empleado como soporte juega un papel importante no sólo en la localización del complejo (debido a su porosidad y química superficial) sino también fomentando o dificultando su reducción.

4.2.3.3. Análisis mediante TEM

Al igual que se hizo con los catalizadores híbridos frescos (Figura 3.26), se han analizado con TEM los catalizadores usados. En las Figuras 4.3 a 4.7 se presentan algunos ejemplos de micrografías. Las fotos incluyen dos magnificaciones.

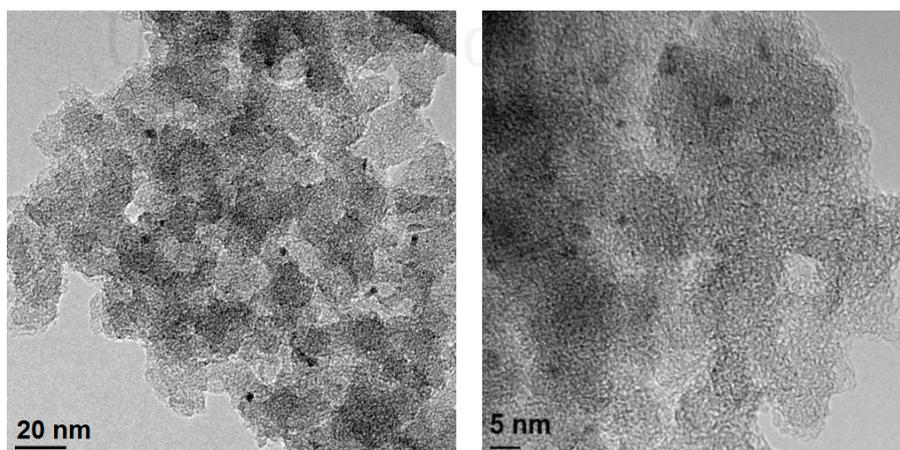


Figura 4. 3. Imágenes TEM del catalizador CX10x-Rh usado.

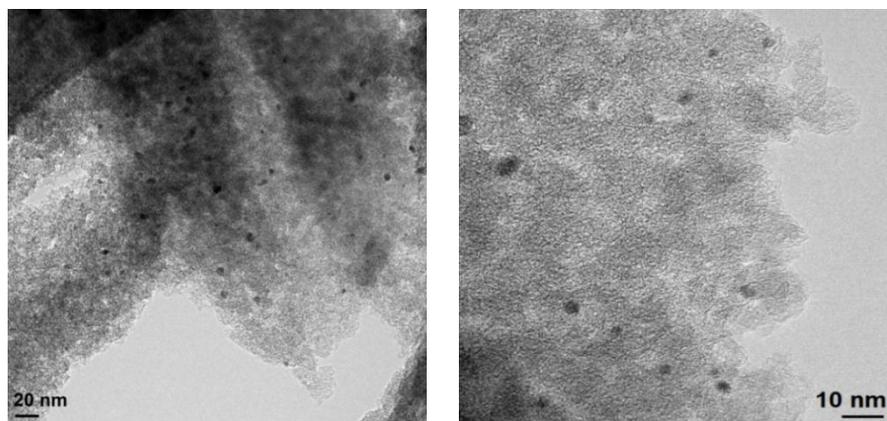


Figura 4. 4. Imágenes TEM del catalizador CX2Ox-Rh usado.

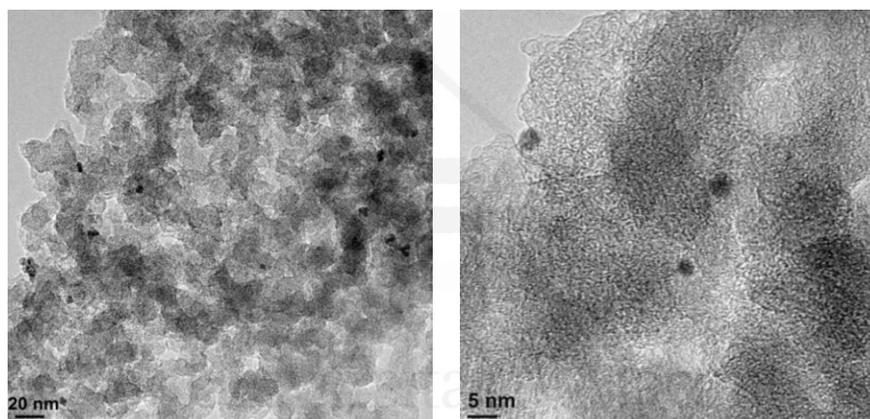


Figura 4. 5. Imágenes TEM del catalizador CX3Ox-Rh usado.

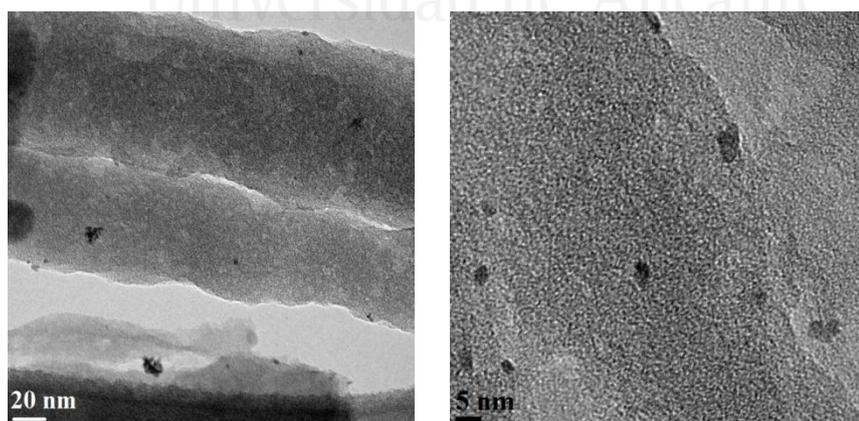


Figura 4. 6. Imágenes TEM del catalizador NFLOx-Rh usado.

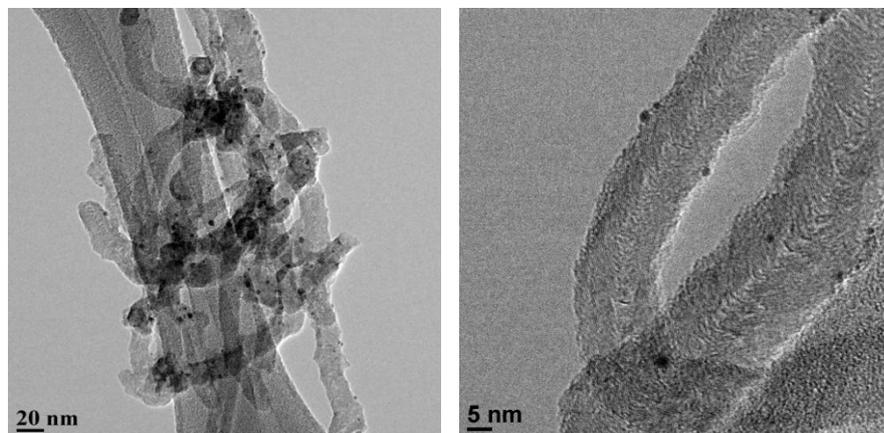


Figura 4. 7. Imágenes TEM del catalizador MonoOx-Rh usado.

Las imágenes de TEM muestran que en todos los catalizadores usados se han formado nanopartículas que, de acuerdo con los resultados de XPS, deben ser de rodio metálico. Hay que recordar que en los catalizadores frescos no se observaron partículas metálicas (Figura 3.26).

En el caso de los catalizadores preparados con los xerogeles de carbono, las partículas formadas son similares, en general de tamaño entre 2 y 5 nm (tamaño máximo 8 nm), aunque las muestras no son muy homogéneas puesto que se han encontrado zonas con más partículas y zonas con muy pocas partículas.

En el catalizador NFLOx-Rh se observa que las partículas son de mayor tamaño, con una media de entre 5 y 15 nm (tamaño máximo 20 nm), mientras que en el catalizador MonoOx-Rh se encuentran las partículas más pequeñas, con un tamaño entre 1 y 4 nm (tamaño máximo de 5 nm).

En la Figura 4.8 a), b) y c) se muestran las distribuciones del tamaño de las partículas para el catalizador CX2Ox-Rh que sirve como ejemplo de los tres catalizadores soportados sobre xerogeles de carbono, el catalizador NFOx-Rh y el catalizador MonoOx-Rh, respectivamente.

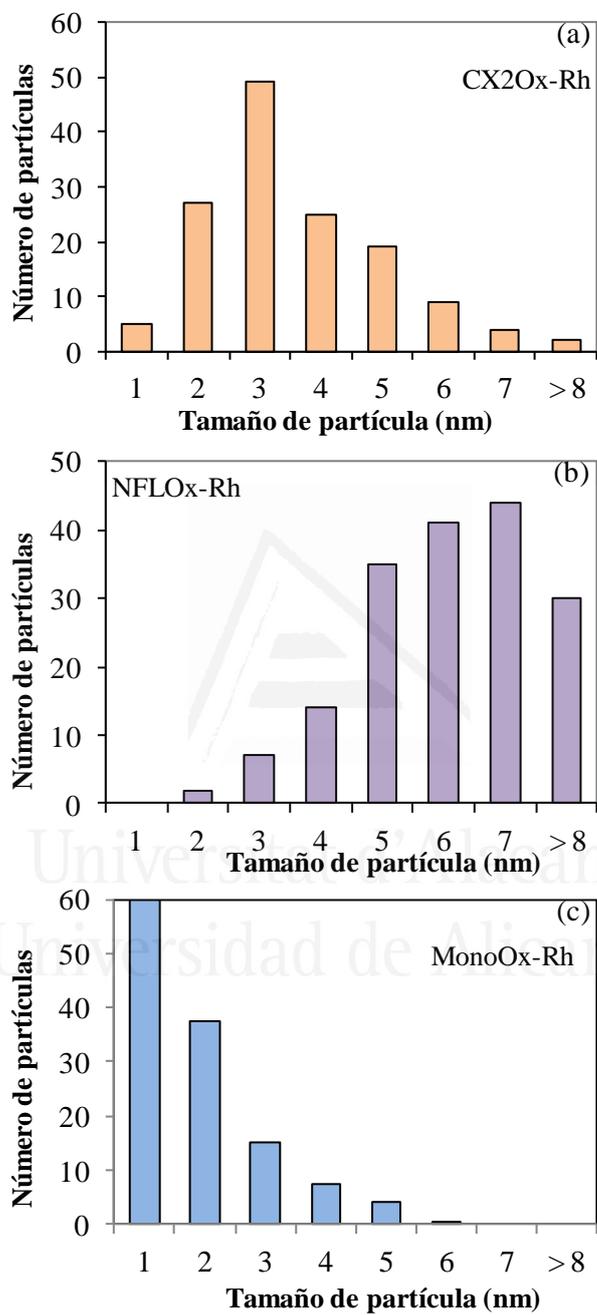


Figura 4. 8. Distribución del tamaño de las partículas en los catalizadores: a) CX2Ox-Rh, b) NFLOx-Rh, c) MonoOx-Rh.

A la vista de los resultados, podemos considerar que las partículas de Rh desarrolladas en estos catalizadores son efectivas en la hidrogenación de ciclohexeno, y además que su tamaño influye en dicha actividad. Es decir, la pérdida de actividad catalítica en ciclos consecutivos del catalizador NFLOx-Rh podría justificarse por el mayor tamaño de partículas de Rh.

Para confirmar esta hipótesis se realizó un tratamiento de reducción en uno de los catalizadores y se determinó su actividad catalítica.

4.2.4. Estudio de un catalizador híbrido reducido

Teniendo en cuenta que durante la reacción ocurre la reducción de rodio(I) a rodio(0) se ha considerado interesante reducir una muestra de catalizador híbrido fresco y una vez reducido, probarlo en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno. Concretamente, se ha reducido una muestra del catalizador CX1Ox-Rh en atmósfera de H_2 ($p = 10$ bar), a 383 K, durante 4 horas. La muestra reducida se ha probado en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno en las condiciones habituales (333 K, 10 bar H_2).

En la Figura 4.9 se muestra la evolución de la reacción seguida mediante el consumo de hidrógeno correspondiente al catalizador previamente reducido así como el perfil obtenido con el catalizador híbrido original CX1Ox-Rh en el segundo ciclo de reacción.

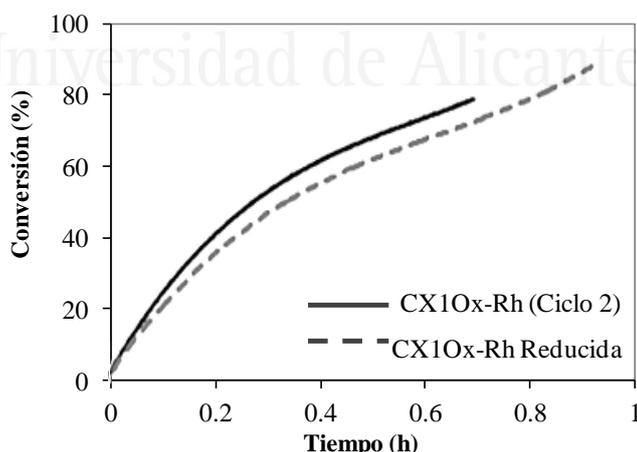


Figura 4. 9. Consumo de H_2 del catalizador CX1Ox-Rh reducido y del segundo ciclo del catalizador CX1Ox-Rh original.

Se puede observar que la muestra sometida al tratamiento de reducción tiene una actividad similar a la del catalizador original en el segundo ciclo catalítico.

Además, hay que señalar que la muestra reducida se ha sometido a ciclos de reacción sucesivos, y no ha habido variación de su actividad catalítica. La caracterización de la muestra reducida mediante TEM ha mostrado la presencia de partículas metálicas pequeñas, bien distribuidas, con un tamaño entre 1-4 nm. Por lo tanto, este resultado indica que el aumento de actividad a partir del segundo ciclo de reacción se puede explicar por la formación, durante la reacción, de partículas metálicas pequeñas.

La formación de partículas de Rh metálico posiblemente se inicia al comienzo del primer ciclo de reacción y por lo tanto, sin descartar otros efectos, las diferencias entre los catalizadores en el primer ciclo y la existencia de periodos de inducción podrían estar también relacionadas con la velocidad de reducción del complejo en cada soporte. De acuerdo con los resultados, en los catalizadores híbridos CX1Ox-Rh y CX2Ox-Rh la formación de las partículas metálicas posiblemente es más lenta que en el caso de los demás catalizadores.

Como se ha comentado anteriormente, en los trabajos previos [11] no se ha detectado la formación de partículas metálicas, lo que nos indica que la reducción del complejo metálico está influida por la naturaleza del soporte de carbono empleado, siendo favorecida o bien impedida en función del tipo de soporte carbonoso utilizado.

A la vista de estos resultados, cabe destacar el catalizador preparado con el monolito de carbono (MonoOx-Rh). Además de poseer la mayor actividad catalítica, este catalizador ha resultado ser el más estable en las condiciones de reacción (con un lixiviado del 4 %).

Junto con las excelentes propiedades catalíticas, hay que mencionar, que este catalizador (MonoOx-Rh) presenta otras ventajas, en comparación con los preparados con soportes pulverulentos. Dichas ventajas son: la fácil manipulación del catalizador, la inmediata separación del medio de reacción y la resistencia mecánica.

4.3. Hidrogenación de carvona

La hidrogenación de carvona se ha estudiado para los catalizadores preparados con los xerogeles de carbono. Las condiciones de reacción empleadas (indicadas previamente en el Capítulo 2, apartado 2.3.1) se describen a continuación de forma resumida: 20 bar H_2 , 333 K, disolución 5 % en volumen de carvona (0.5 mL, 3.2 mmol) en metanol (9.5 ml), y 30 mg de catalizador. La relación S/C ha sido de 2500:1 en el caso de los catalizadores híbridos y 1000:1 en el caso del complejo usado en fase homogénea.

4.3.1. Primer ciclo catalítico

En la Figura 4.10 se presenta el consumo de H_2 que se produce durante la reacción de hidrogenación de carvona realizada con el catalizador CX1Ox-Rh y con el complejo Rh(NN)Si en fase homogénea.

El complejo Rh(NN)Si en fase homogénea presenta una actividad muy baja: 2.6 % de conversión de carvona al cabo de 24 h de reacción. El producto obtenido ha sido principalmente carvotanacetona (selectividad = 98 %) (ver Esquema 4.2).

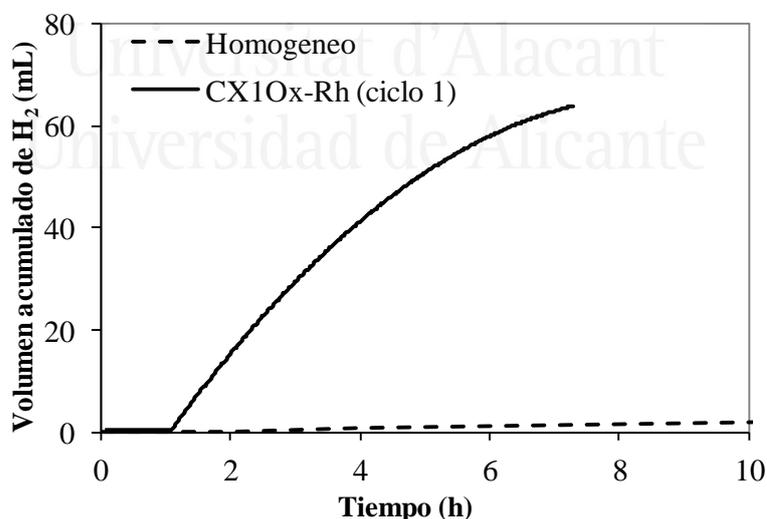


Figura 4. 10. Consumo de H_2 durante la hidrogenación de carvona empleando el catalizador CX1Ox-Rh y el complejo Rh(NN)Si en fase homogénea.

Se puede observar que en esta reacción el complejo homogéneo y el catalizador híbrido son mucho menos activos que en la hidrogenación de ciclohexeno (Figura 4.1) y que la diferencia entre la actividad catalítica del catalizador híbrido y del complejo en fase homogénea es más pronunciada, siendo el primero significativamente más activo.

Como en el caso de la hidrogenación de ciclohexeno, el perfil del consumo de H_2 muestra la presencia de un tiempo de inducción, de aproximadamente una hora, al principio de la reacción. De acuerdo con los comentarios del apartado anterior este período de inducción puede relacionarse tanto con la hidrogenación y eliminación del ligando COD (ciclooctadieno) de la esfera de coordinación del complejo, como con la potencial formación de rodio(0) en las condiciones de reacción.

Puesto que la hidrogenación de carvona ocurre de acuerdo con la secuencia mostrada en el Esquema 4.2, el consumo de hidrógeno corresponde a las sucesivas hidrogenaciones. Por tanto, para hacer un mejor seguimiento de la reacción y estudiar tanto la conversión de carvona como la formación de los distintos productos, se han realizado experimentos deteniendo la reacción a distintos tiempos. Los puntos experimentales se han obtenido empleando en cada reacción una porción del catalizador fresco.

En la Figura 4.11 a), b) y c) se muestran los resultados obtenidos con los catalizadores híbridos CX1Ox-Rh, CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh, respectivamente (observar que la escala de tiempo (eje x) es diferente).

Los catalizadores CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh son considerablemente más activos que el catalizador CX1Ox-Rh. Se puede concluir que el catalizador híbrido CX3Ox-Rh es el más activo en la hidrogenación de carvona, al igual que en la hidrogenación de ciclohexeno. La interpretación de este comportamiento se presentará en el apartado 4.4.

Los datos de la Figura 4.11 muestran asimismo que los catalizadores estudiados tienen diferente selectividad, siendo el CX1Ox-Rh el menos selectivo.

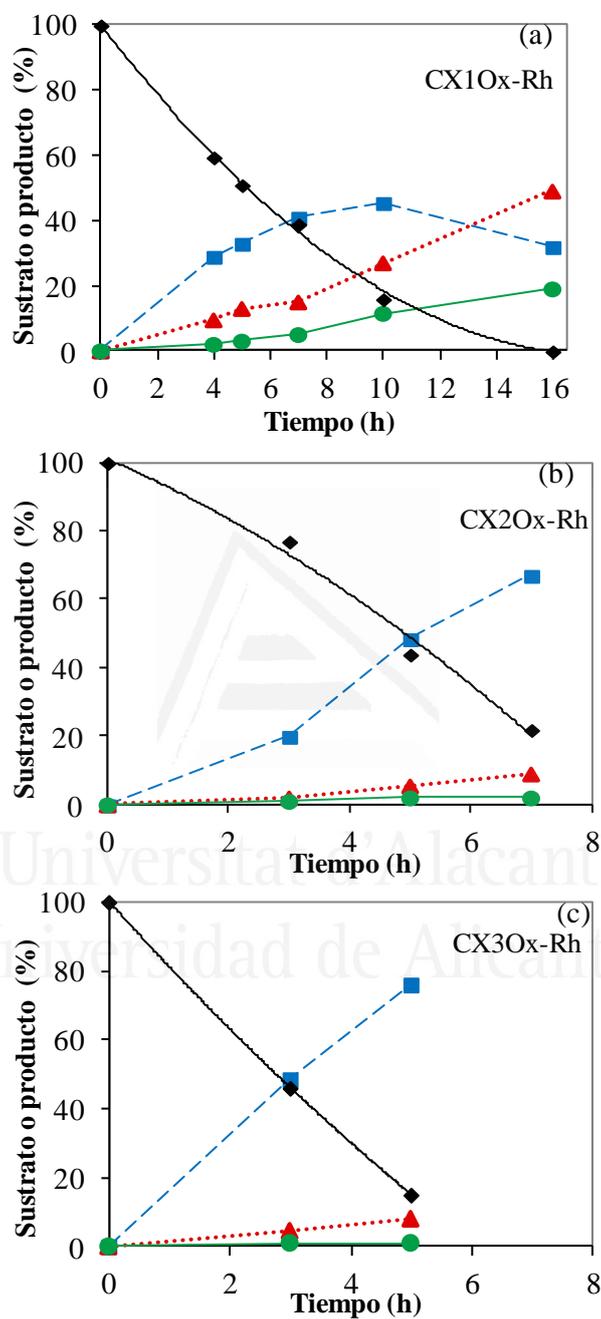


Figura 4. 11. Actividad catalítica y selectividad de: a) CX10x-Rh, b) CX20x-Rh, c) CX30x-Rh. ♦ carvona, ■ carvotanacetona, ▲ carvomentona, ● hemicetal

Como se observa en la curvas de la Figura 4.11 a), con el catalizador CX1Ox-Rh desde el inicio de la reacción tienen lugar los tres procesos: hidrogenación del sustrato original, carvona, hacia carvotanacetona; hidrogenación de carvotanacetona hacia carvomentona; y la reacción de esta última con el disolvente (metanol) para dar un hemiacetal, por lo tanto estos procesos sucesivos pueden competir en los centros activos. Contrariamente, en los otros dos catalizadores el proceso es mucho más selectivo hacia la formación de carvotanacetona.

En la Tabla 4.4 se muestran los valores de conversión de carvona a 5 horas de reacción y los datos de TOF (capítulo 2).

Tabla 4. 4. Resultados de actividad catalítica del complejo homogéneo y de los catalizadores híbridos, en la hidrogenación de carvona a 5 horas.

Muestra	Conversión [%]	TOF _C [s ⁻¹] ^[a]	TOF _H [s ⁻¹] ^[b]
Homogéneo	0.45	0.0005	0.0005
CX1Ox-Rh	50	0.06	0.09
CX2Ox-Rh	56	0.07	0.07
CX3Ox-Rh	85	0.10	0.11

[a] calculado como mol de carvona convertido por mol de Rh y por segundo

[b] calculado como moles de H₂ consumidos por mol de Rh y por segundo

Puesto que el catalizador, además de hidrogenar el sustrato también está siendo activo en las hidrogenaciones sucesivas, para estimar mejor la actividad del catalizador se propone calcular el valor de TOF como moles de H₂ gastados por mol de rodio y por segundo (TOF_H). Este dato también se incluye en la Tabla 4.4. Se observa que el TOF_H del catalizador CX1Ox-Rh es mayor que el del catalizador CX2Ox-Rh, de forma que la secuencia de actividad es CX3Ox-Rh > CX1Ox-Rh > CX2Ox-Rh, semejante a la que se encuentra en la hidrogenación de ciclohexeno.

Como se ha mencionado en el apartado 4.1, esta reacción permite un buen análisis de la selectividad de los catalizadores. En la Tabla 4.5 se presenta la distribución de productos obtenida a 30 % de conversión y a 5 horas de reacción. Los datos a 5 horas de reacción se presentan también de forma gráfica en la Figura 4.12.

Tabla 4. 5. Selectividad de los catalizadores híbridos en la hidrogenación de carvona, en el primer ciclo de reacción.

Muestra	Distribución de productos de reacción [%]					
	A 30% de conversión			A t = 5h		
	CT	CM	HC	CT	CM	HC
CX10x-Rh	75	23	2	67	28	5
CX20x-Rh	89	8	3	87	10	3
CX30x-Rh	89	9	2	90	9	1

CT-carvotanacetona, CM-carvomentona, HC-hemicetal de la carvomentona.

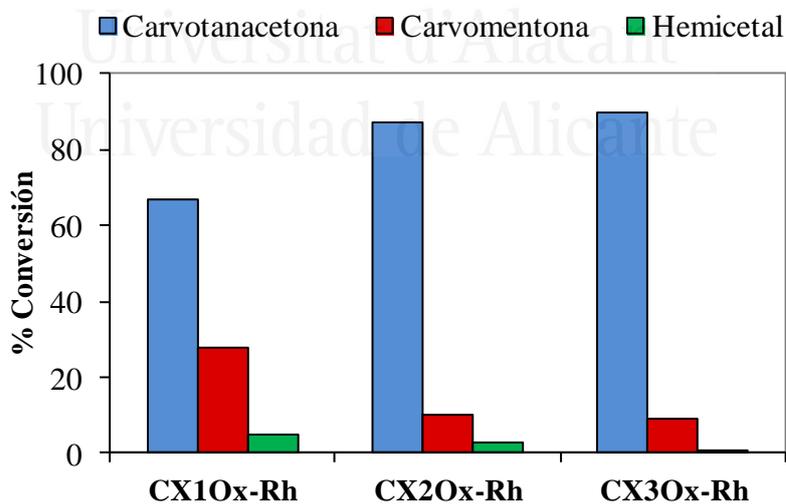


Figura 4. 12. Distribución de los productos de la hidrogenación de carvona a 5 horas de reacción.

Los datos presentados en la Tabla 4.5 y en la Figura 4.12 muestran diferencias en la selectividad de los tres catalizadores: los catalizadores: CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh son más selectivos hacia la cetona insaturada (carvotanacetona, CT), mientras que el catalizador CX1Ox-Rh es menos selectivo y produce una proporción importante de la cetona saturada (carvomentona, CM). La producción del hemiacetal es bastante pequeña en todos los casos.

El análisis de este distinto comportamiento se realiza en el apartado 4.4.

4.3.2. Reutilización

La reutilización de los catalizadores se ha estudiado siguiendo el mismo procedimiento empleado en la reacción de ciclohexeno: filtrado en aire del catalizador tras el ciclo de reacción, lavado y uso en un nuevo ciclo de reacción en las mismas condiciones.

En las Figuras 4.13 a), b) y c) se muestra el consumo de H₂ registrado durante los ciclos sucesivos de reacción realizados con los catalizadores CX1Ox-Rh, CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh, respectivamente.

Se destaca un comportamiento mucho más activo en el segundo ciclo, con la desaparición del tiempo de inducción, al igual que se observó en el caso de la hidrogenación de ciclohexeno. Esto indica que se produce una activación del catalizador durante el primer ciclo catalítico.

También se han realizado experimentos deteniendo la reacción a distintos tiempos y midiendo tanto la conversión de carvona como la formación de los distintos productos de reacción en el segundo ciclo catalítico.

En las Figuras 4.14 a), b) y c) se muestran los resultados de porcentajes de sustrato y productos obtenidos en el segundo ciclo de reacción con los catalizadores híbridos CX1Ox-Rh, CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh, respectivamente.

Como podemos observar, a partir de las todas las figuras, en el segundo ciclo los tres catalizadores presentan mayor actividad que en el primer ciclo y además, cabe destacar que en el segundo ciclo aún se muestra de forma más acusada la diferencia en selectividad del catalizador CX1Ox-Rh.

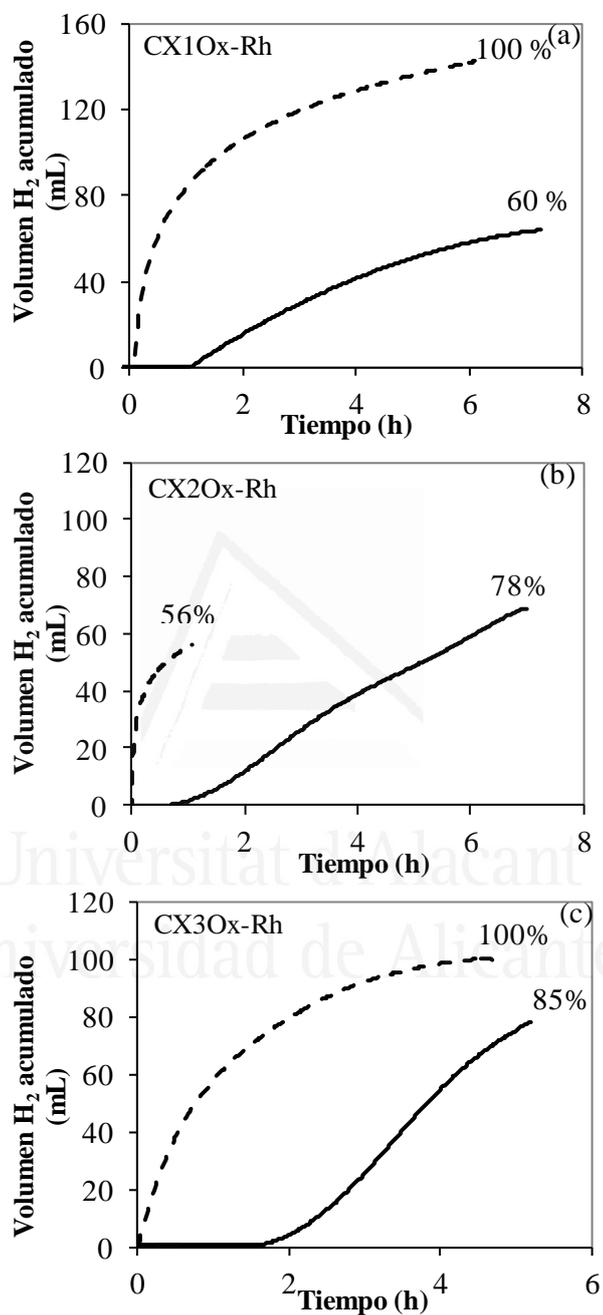


Figura 4. 13. Curvas de consumo de H₂ en la hidrogenación de carvona en dos ciclos sucesivos, para: a) CX1Ox-Rh, b) CX2Ox-Rh; c) CX3Ox-Rh (línea continua – primer ciclo, línea punteada – segundo ciclo).

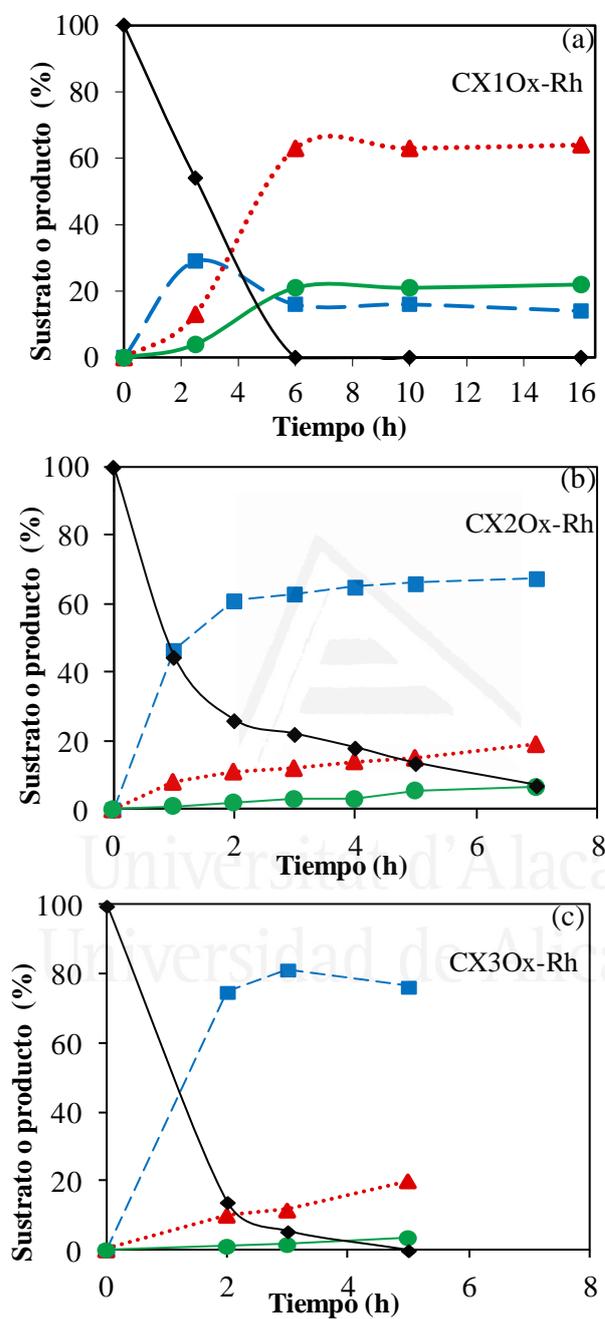


Figura 4. 14. Actividad catalítica en el segundo ciclo: a) CX1Ox-Rh, b) CX2Ox-Rh, c) CX3Ox-Rh. \blacklozenge carvona, \blacksquare carvotanacetona, \blacktriangle carvomentona, \bullet hemicetal.

La actividad catalítica en el segundo ciclo se compara mediante el valor de TOF_H (moles de H_2 consumidos por mol de Rh y por segundo).

Los resultados correspondientes a 2 horas de reacción se presentan en la Tabla 4.6, donde se incluyen también los valores de conversión. Para una mejor comparación se han incluido también los datos del primer ciclo.

Tabla 4. 6. Resultados de actividad catalítica de los catalizadores híbridos en la hidrogenación de carvona a 2 horas de reacción.

Muestra	Ciclo 1		Ciclo 2	
	Conversión [%]	TOF_H [s^{-1}]	Conversión [%]	TOF_H [s^{-1}]
CX1Ox-Rh	20	0.09	38	0.16
CX2Ox-Rh	17	0.05	75	0.27
CX3Ox-Rh	36	0.12	86	0.29

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en el segundo ciclo de reacción se observa un aumento de actividad, más acentuado en el caso de los catalizadores CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh; aumento reflejado tanto en los valores de conversión como de TOF_H .

En la Figura 4.15 se presenta, la distribución de los productos obtenidos en el segundo ciclo de reacción para cada catalizador a $t = 5$ horas. Por comparación se presentan también los datos obtenidos en el primer ciclo de reacción.

Estos datos indican que en el segundo ciclo de reacción los catalizadores CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh siguen siendo muy selectivos hacia la carvotanacetona, mientras que la selectividad del catalizador CX1Ox-Rh hacia la carvomentona ha aumentado notablemente.

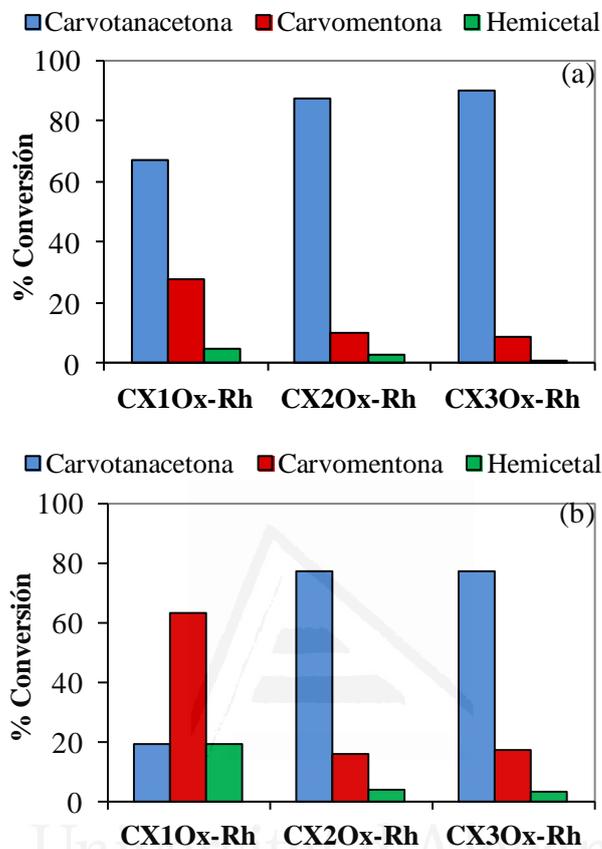


Figura 4. 15. Distribución de los productos de la hidrogenación de carvona, en el primer ciclo (a) y en el segundo ciclo de reacción (b).

Con el catalizador CX10x-Rh, que presenta una selectividad totalmente distinta a la de los otros catalizadores, se ha realizado un tercer ciclo de reacción. Los datos obtenidos se muestran en la Figura 4.16, donde se incluyen también los datos del segundo ciclo de reacción.

Se ha encontrado que la actividad se mantiene alta, en 5 horas de reacción se alcanza una conversión de 98 % ($\text{TOF} = 0.12 \text{ s}^{-1}$); y que la selectividad hacia carvomentona es incluso algo mayor que en el ciclo anterior (CM 76 % y CA 4 %, valores calculados a conversión 98 %, ver Figura 4.16).

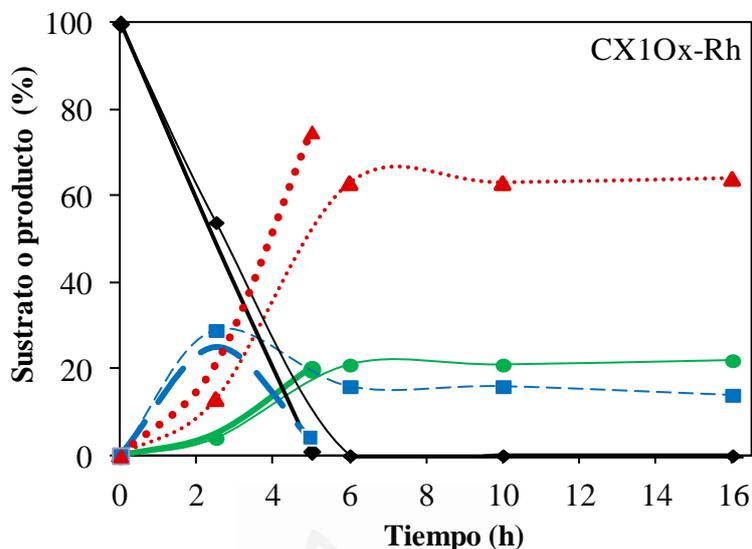


Figura 4. 16. Comparación de la actividad catalítica del segundo (línea fina) y tercer ciclo (línea gruesa), del catalizador CX10x-Rh. ♦ Carvona, ■ Carvotanacetona, ▲ Carvomentona, ● Hemicetal

4.3.3. Caracterización de los catalizadores usados

Teniendo en cuenta que en la hidrogenación de carvona se utiliza una presión de hidrógeno mayor y el tiempo de reacción es más largo, se ha considerado adecuado realizar también la caracterización de los catalizadores usados en esta reacción.

4.3.3.1. Contenido en Rh

El contenido en Rh en las muestras se ha determinado según el procedimiento descrito en el apartado 2.3.7 del Capítulo 2, que emplea la técnica ICP como forma de análisis.

Los catalizadores CX10x-Rh y CX20x-Rh presentan un lixiviado <10 %, mientras que el catalizador CX30x-Rh muestra un lixiviado mayor, inicialmente presentaba un contenido en Rh de 0.5 % en peso, quedando tras los dos ciclos de reacción con 0.3 % Rh en peso.

Los resultados obtenidos son similares a los mostrados tras la hidrogenación de ciclohexeno.

4.3.3.2. Análisis mediante XPS

Los espectros de Rh3d_{5/2} muestran una energía de ligadura a 309.7-309.9 eV, correspondiente a rodio(I), pero también a 307.6-307.8 que se debe a la presencia de rodio(0). Es decir, también en este caso se produce la reducción parcial del complejo durante la reacción [17].

En cuanto al espectro de N1s, en los casos en que se observa, la energía de ligadura es de unos 400.0-400.9 eV, que se asigna a nitrógeno en aminas, según la bibliografía [19].

En la Tabla 4.7 se presentan los valores de energía de ligadura de Rh3d_{5/2} y N1s, y la relación Rh(0)/Rh(I) determinados para los catalizadores híbridos usados en la reacción de hidrogenación de carvona.

Tabla 4. 7. Datos de XPS de los catalizadores híbridos usados en la hidrogenación de carvona.

Muestra	Energía de ligadura (eV)		Rh(0)/Rh(I)
	Rh 3d _{5/2}	N1s	
CX10x-Rh	309.7 (49% Rh(I)) 307.6 (51% Rh(0))	400.9	1.04
CX20x-Rh	309.9 (43% Rh(I)) 307.6 (57% Rh(0))	400.0	1.32
CX30x-Rh	309.9 (59% Rh(I)) 307.8 (41% Rh(0))	-	0.70

Por lo tanto, como se ha observado en el caso de la hidrogenación de ciclohexeno, la formación de partículas metálicas, durante el primer ciclo

catalítico podría justificar el aumento de actividad a partir del segundo ciclo de reacción.

Para los catalizadores CX1Ox-Rh y CX2Ox-Rh las relaciones Rh(0)/Rh(I) son mayores en los catalizadores usados en la hidrogenación de carvona que en los usados en la hidrogenación de ciclohexeno (Tabla 4.3) mientras que para el catalizador CX3Ox-Rh es muy similar.

Los primeros resultados podrían justificarse teniendo en cuenta que las condiciones de reacción son más severas en el caso de la hidrogenación de carvona (mayor presión de hidrógeno y tiempo de reacción más largo).

4.3.3.3. *Análisis mediante TEM*

Mediante la técnica TEM se ha podido observar la presencia de partículas en los catalizadores usados en la hidrogenación de carvona, lo que está de acuerdo con la presencia de Rh(0) determinada por XPS.

En la Figuras 4.17 y 4.18 se muestran, respectivamente, micrografías TEM y la distribución de tamaños de partículas obtenidos para el catalizador CX1Ox-Rh. En las Figuras 4.19 y 4.20 se muestra la información análoga correspondiente al catalizador CX3Ox-Rh.

Estos datos muestran que en el catalizador CX1Ox-Rh hay una distribución muy homogénea de las partículas metálicas (Figura 4.17) con un tamaño medio de 3 nm (Figura 4.18); mientras que en el catalizador CX3Ox-Rh las partículas metálicas se encuentran distribuidas de forma más heterogénea (Figura 4.19), y el tamaño medio es algo superior, principalmente por la existencia de una mayor proporción de partículas de mayor tamaño (8-10 nm) (Figura 4.20).

De acuerdo con las imágenes TEM, la proporción de partículas es claramente mayor en el catalizador CX1Ox-Rh. Esto está de acuerdo con que en este catalizador la relación Rh(0)/Rh(I) es superior (Tabla 4.7), aunque quizás no lo suficiente para explicar las diferencias en la cantidad de partículas. Por ello, también se puede sugerir que en el catalizador CX3Ox-Rh existe una proporción de Rh(0) que no forma partículas “observables”.

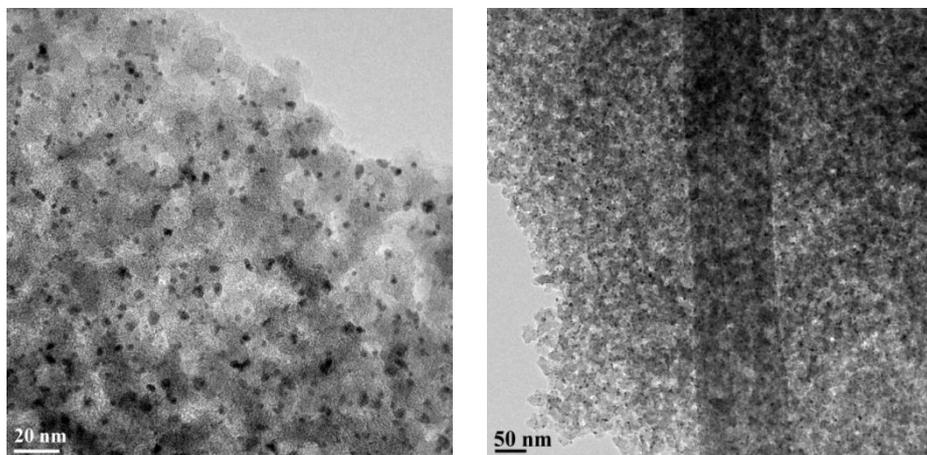


Figura 4. 17. Imágenes TEM del catalizador CX10x-Rh usado.

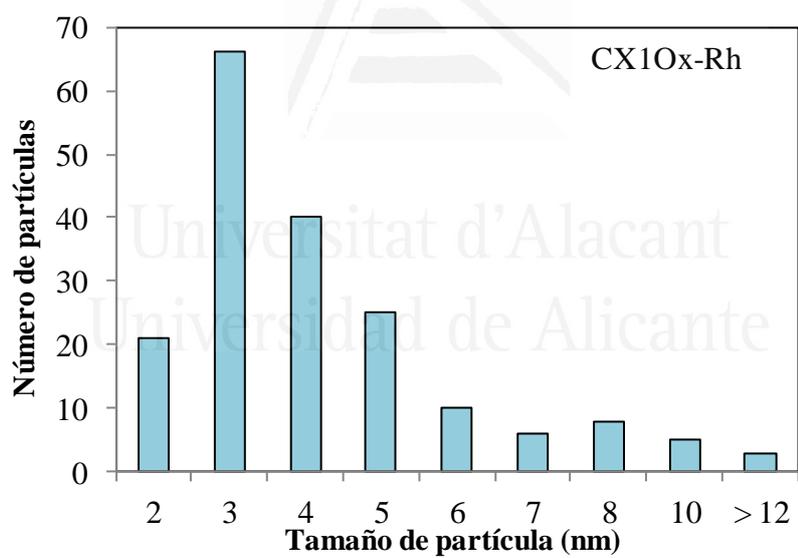


Figura 4. 18. Distribución del tamaño de partículas del catalizador CX10x-Rh usado.

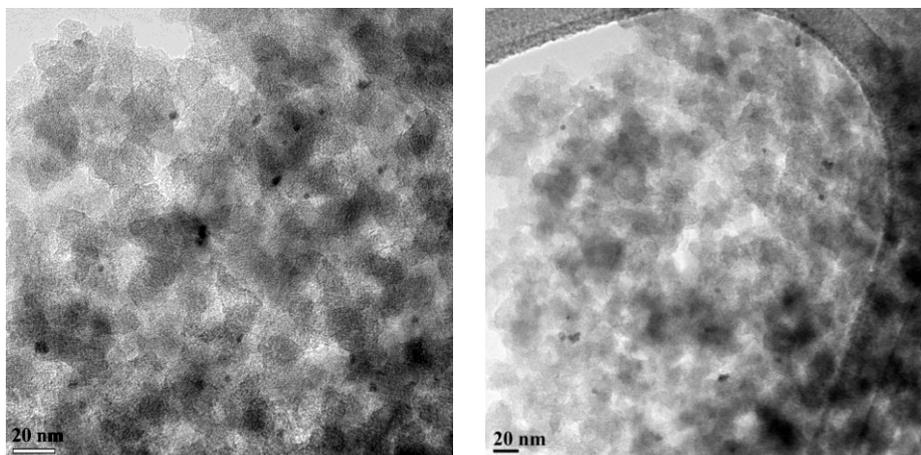


Figura 4.19. Imágenes TEM del catalizador CX3Ox-Rh usado.

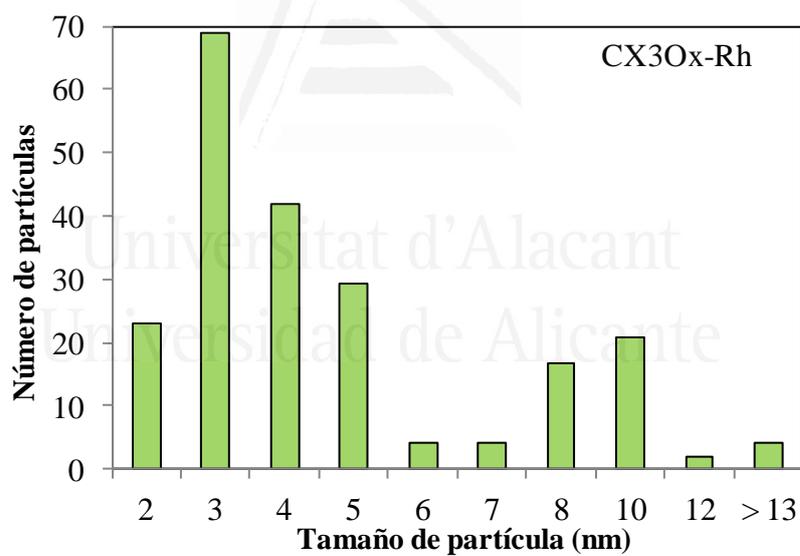


Figura 4.20. Distribución del tamaño de partículas del catalizador CX3Ox-Rh usado.

4.4. Interpretación de los resultados de actividad y selectividad

En el caso de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno, estudiada con cinco catalizadores distintos, se ha tratado de correlacionar la actividad en el primer ciclo de reacción con la localización del complejo respecto de la porosidad del soporte. Así, en la Figura 4.21 se ha representado el valor de TOF (Tabla 4.1) frente al factor F ($F=Rh_{XPS}/Rh_{ICP}$) (Tabla 3.9). Se observa una cierta relación inversa entre ambos parámetros, lo que permite proponer que una localización más interna (F más pequeño) del complejo metálico lleva a una mayor actividad. Esto puede explicarse considerando que en una ubicación más interna el efecto del confinamiento es más pronunciado.

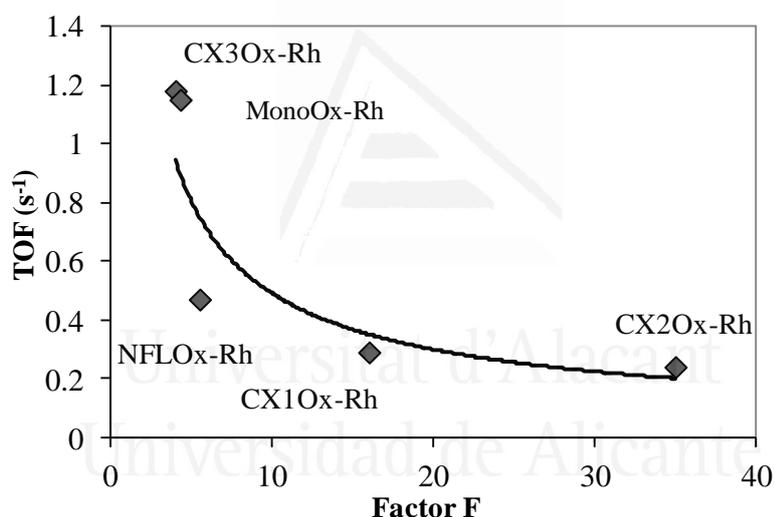


Figura 4.21. Variación de la velocidad de hidrogenación de ciclohexeno, expresada como TOF (s^{-1}), con el factor F (Rh_{XPS}/Rh_{total}).

Si consideramos exclusivamente los catalizadores preparados con los xerogels de carbono, las diferencias de actividad observadas pueden, además, explicarse por la distinta mesoporosidad de los soportes. Asumiendo que el complejo anclado se encuentra en un estado similar en los tres catalizadores, se encuentra que la actividad del catalizador aumenta al aumentar el tamaño medio de mesoporos de los catalizadores (6, 15 y 47 nm para CX2Ox-Rh,

CX1Ox-Rh y CX3Ox-Rh, respectivamente, determinado como se indica en el Capítulo 3). Esto podría indicar que aunque en todos los casos el complejo está localizado a la entrada de los microporos, al aumentar el tamaño medio de mesoporos se reducen las limitaciones difusionales para el acceso del reactivo hasta el centro activo.

En el segundo ciclo de reacción, en el cual los catalizadores ya contienen probablemente una cierta proporción de rodio(0), además del efecto anterior hay que considerar la proporción de rodio(0) y la dispersión de las partículas formadas. En todos los casos, excepto el del catalizador NFOx-Rh, la actividad es mayor en el segundo ciclo, lo que se atribuye a la presencia de rodio(0); puesto que la tendencia en orden de actividad se mantiene, se supone que el estado de la fase activa es similar. La menor actividad del catalizador que constituye la excepción se justifica, principalmente, por la menor dispersión de las partículas metálicas que se han formado.

En la hidrogenación de carvona hay que explicar tanto diferencias en actividad como en selectividad. Como en la hidrogenación de ciclohexeno, en este caso se encuentra que el catalizador CX3Ox-Rh es el más activo y se atribuye, principalmente, a un efecto positivo de la porosidad del soporte CX3Ox, con un diámetro medio de mesoporos mayor, ya que en este catalizador usado, la proporción de rodio(0) es menor. Parece claro que la porosidad con un tamaño medio de mesoporos mayor está relacionada con una actividad mayor ya que disminuyen las limitaciones difusionales para el acceso de los reactivos hacia la fase activa. Este efecto será tanto más notable cuanto mayor sea la velocidad intrínseca de la reacción. Por ello, el efecto de la porosidad es menos acusado en la hidrogenación de carvona que en la hidrogenación de ciclohexeno.

La distinta selectividad de estos catalizadores en la hidrogenación de carvona se podría justificar teniendo en cuenta las diferencias en la forma y en la estructura de los poros que presentan los soportes y las diferencias observadas en el tamaño de partícula.

El estudio de las propiedades texturales de los tres xerogeles de carbono empleados ha mostrado diferencias significativas en la estructura de la red de poros de estos soportes (Capítulo 3, diferencias en los ciclos de histéresis en las isothermas de adsorción de N₂ a 77K). Con la información disponible es difícil hacer una descripción precisa de la estructura porosa particular de estos materiales que ayude a justificar los resultados de actividad y selectividad. Así

pues, partiendo de los resultados de actividad y selectividad, se tratará de indicar cuáles son las características de la porosidad que permitirían explicar los resultados.

Puesto que la formación de los distintos productos tiene lugar de forma consecutiva, hay que considerar que para que se hidrogene la carvotanacetona (producto de la hidrogenación directa de la carvona) es necesario que ésta permanezca en el entorno de la fase activa el tiempo suficiente. También es determinante la naturaleza de la fase activa, en este caso si se trata del complejo original o especies reducidas. Y si hay partículas, el efecto de la dispersión de las mismas.

Los resultados obtenidos muestran que en el catalizador CX1Ox-Rh, la hidrogenación de la carvotanacetona ocurre con mayor facilidad. Considerando un efecto de la porosidad se puede proponer que en el soporte CX1Ox, la localización de la fase activa es tal que el producto de la hidrogenación del doble enlace exocíclico de la carvona (carvotanacetona, más voluminosa que la primera), puede permanecer en el entorno del catalizador y sufrir hidrogenación. El caso contrario (aplicable a los catalizadores CX2Ox-Rh y CX3Ox-Rh) sería aquel en el cual el producto formado, por cuestiones estéricas no queda en el entorno del catalizador y difunde hasta el seno de la disolución. Es decir, en este caso, la porosidad de los soportes puede dar lugar a restricciones a la hora de convertir la carvotanacetona en carvomentona. La carvona puede acceder a ciertos poros en los que la carvotanacetona puede sufrir restricciones de movimiento que dificulten la posterior hidrogenación del doble enlace endocíclico o la difusión del producto desde la porosidad del material hacia el seno de la disolución.

Este efecto de la porosidad se había propuesto anteriormente [11, 12] para explicar el importante efecto del tamaño de poro de los soportes y en particular del diámetro interno de distintos nanotubos y nanofibras de carbono.

Sin embargo, en los catalizadores estudiados en este trabajo, también hay que tener en cuenta que se ha encontrado que el tamaño medio de las partículas formadas es distinto. Como se ha indicado anteriormente, el tamaño medido de las partículas observadas por TEM es menor en el catalizador CX1Ox-Rh y de acuerdo con los comentarios presentados en la introducción y basados en la bibliografía [7], la selectividad en la hidrogenación de carvona depende del grado de dispersión de las partículas metálicas: con partículas grandes y poco

dispersas, el producto principal es la carvotanacetona; mientras que la carvomentona es el producto principal en catalizadores con partículas metálicas altamente dispersas. Por tanto, este razonamiento también es coherente con los datos de selectividad obtenidos.

Así mismo en varias reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados [20-24], se encuentra que las partículas grandes son más activas que las partículas pequeñas puesto que los sitios activos en las partículas pequeñas, compuestos por átomos con bajo número de coordinación, se desactivan con mayor facilidad por la fuerte adsorción de las moléculas de hidrocarburos. Por otro lado, si la interacción de la carvotanacetona con las partículas metálicas es más fuerte se produce en mayor medida la reducción de los dos dobles enlaces.

4.5. Conclusiones.

Los catalizadores híbridos preparados mediante el anclaje del complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]\text{BF}_4$ en diferentes materiales de carbono son más activos en la hidrogenación de ciclohexeno y en la hidrogenación de carvona que el mismo complejo en fase homogénea. Sin embargo, sufren modificaciones en las condiciones de reacción de manera que se produce la reducción parcial del complejo de rodio. Este fenómeno parece estar relacionado con la naturaleza del soporte ya que no se había observado previamente en catalizadores similares preparados con otros materiales de carbono.

La formación de partículas de rodio pequeñas y estables en los catalizadores preparados con los xerogeles de carbono da lugar a un aumento de la actividad tras el primer ciclo en las dos reacciones estudiadas.

El catalizador NFLOx-Rh da la mayor actividad en el primer ciclo de la hidrogenación de ciclohexeno, que se explica por una localización interna del complejo junto con la reducción del mismo. Sin embargo, la sinterización de las partículas formadas desactiva el catalizador en ciclos sucesivos.

El catalizador preparado con el monolito de carbono ha mostrado una elevada actividad y estabilidad; ofreciendo además, ventajas en comparación con los preparados con soportes pulverulentos (la fácil manipulación del catalizador, la inmediata separación del medio de reacción y resistencia mecánica).

En general, la naturaleza y propiedades de los materiales de carbono, empleados como soporte, tienen un importante efecto en las modificaciones que sufre el complejo de rodio anclado durante la reacción. Por otro lado, la porosidad del soporte y el tamaño de las partículas de rodio(0) formadas son los factores que determinan la actividad y selectividad del catalizador.

4.6. Bibliografía

- [1]. S. R. de Miguel, M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, E. L. Jablonski, O. A. Scelza; *Effect of the support in Pt and PtSn catalysts used for selective hydrogenation of carvone*, *Catalysis Today* **66** (2001) 289-295.
- [2]. B. El Ali; *Reactions of Olefins and Dienes*, McGraw-Hill (2009), KFUPM Faculty.
- [3]. C. I. Melo, R. Bogel-Lukasik, M. G. da Silva, E. Bogel-Lukasik; *Advantageous heterogeneously catalysed hydrogenation of carvone with supercritical carbon dioxide*, *Green Chemistry* **13** (2011) 2825-2830.
- [4]. G. C. Torres, S. D. Ledesma, E. L. Jablonski, S. R. de Miguel, O. A. Scelza; *Hydrogenation of carvone on Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts*, *Catalysis Today* **48** (1999) 65-72.
- [5]. R. Gomez, J. Arredondo, N. Rosas, G. D. Angel; *Selective Carvone Hydrogenation on Rh Supported Catalysts*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **59** (1991) 185-191.
- [6]. R. Meléndrez, G. Del Angel, V. Bertin , M.A. Valenzuela, Barbier J; *Selective hydrogenation of carvone and o-xylene on Pd-Cu catalysts prepared by surface redox reaction*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **157** (2000) 143-149.
- [7]. G. Del Angel, R. Meléndrez, V. Bertin, J. M. Dominguez, P. Marecot, J. Barbier; *Selective Hydrogenation of Carvone on Pt and Pt-Au Catalysts*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **78** (1993) 171-178.
- [8]. P. Mastrorilli, A. Rizzuti, G. P. Suranna, C. F. Nobile; *Supported rhodium catalysed hydrogenation reactions under mild conditions*, *Inorganica Chimica Acta* **304** (2000) 17-20.

- [9]. L. Lemus-Yegres, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea, P. Serp, M. C. Román-Martínez; *Exploiting the surface -OH groups on activated carbons and carbon nanotubes for the immobilization of a Rh complex*, Carbon **44** (2006) 605-608.
- [10]. L. J. Lemus-Yegres, I. Such-Basáñez, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea; *Catalytic properties of a Rh-diamine complex anchored on activated carbon: Effect of different surface oxygen groups*, Applied Catalysis A: General **331** (2007) 26-33.
- [11]. L. J. Lemus-Yegres, M. C. Román-Martínez, I. Such-Basáñez, C. Salinas-Martínez de Lecea; *Effects of confinement in hybrid diamine-Rh complex-carbon catalysts used for hydrogenation reactions*, Microporous and Mesoporous Materials **109** (2008) 305-316.
- [12]. L. J. Lemus-Yegres, M. Pérez-Cadenas, M. C. Román-Martínez, C. Salinas-Martínez de Lecea; *Hybrid Rh catalysts prepared with carbon nanotubes of different inner diameter*, Microporous and Mesoporous Materials **139** (2011) 164-172.
- [13]. A. Börner, D. Heller; *The economic use of precious chiral diphosphine ligands - DuPHOS and its rhodium(I) COD and NBD complexes*, Tetrahedron Letters **42** (2001) 223-225.
- [14]. U. Nagel, J. Albrecht; *The enantioselective hydrogenation of N-acyl dehydroamino acids*, Topics in Catalysis **5** (1998) 3-23.
- [15]. A. Preetz, H. J. Drexler, C. Fischer, Z. Dai, A. Börner, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Thede, D. Heller; *Rhodium-complex-catalyzed asymmetric hydrogenation: transformation of precatalysts into active species*, Chemistry **14** (2008) 1445-1451.
- [16]. S. Pariente, P. Trens, F. Fajula, F. Di Renzo, N. Tanchoux; *Heterogeneous catalysis and confinement effects. The isomerization of 1-hexene on MCM-41 materials*, Applied Catalysis A: General **307** (2006) 51-57.
- [17]. D. Briggs, M.P. Seah; *Auger and X-Ray Photoelectrons Spectroscopy*, John Wiley and Sons (1990)
- [18]. C. Kunz, E. E. Koch, G. K. Wertheim, H. Hochst, L. Ley, M. Campagna, M. Cardona, P. Steiner, R. A. Pollak, S. Hufner, W. D.

- Grobman, Y. Baer, en "Topics in Applied Physics", Vol. 27, L. Ley, M. Cardona (Eds.), (1979), 147
- [19]. <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>
- [20]. J. Barbier, J. Barrault, C. Bouchoule, D. Duprez, C. Montassier, G. Pérot; *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier (1993).
- [21]. J. P. Boitiaux, J. Cosyns, E. Robert; *Liquid phase hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on palladium, platinum and rhodium catalysts. Part I: kinetic study of 1-butene, 1,3-butadiene and 1-butyne hydrogenation on platinum*, Applied Catalysis **32** (1987) 145-168.
- [22]. J. P. Boitiaux, J. Cosyns, E. Robert; *Liquid phase hydrogenation of unsaturated hydrocarbons on palladium, platinum and rhodium catalysts. Part II: kinetic study of 1-butene, 1,3-butadiene and 1-butyne hydrogenation on rhodium; comparison with platinum and palladium*, Applied Catalysis **32** (1987) 169-183.
- [23]. M. Boudart, H. S. Hwang; *Solubility of hydrogen in small particles of palladium*, Journal of Catalysis **39** (1975) 44-52.
- [24]. R. Pitchai, S. S. Wong, N. Takahashi, J. B. Butt, J. Burwell, J. B. Cohen; *PdSiO₂: III. Activity and selectivity patterns for methylcyclopropane hydrogenolysis and cyclopentane exchange with deuterium: Comparison with PtSiO₂*, Journal of Catalysis **94** (1985) 478-490.



Capítulo **5**

Preparación, caracterización y actividad catalítica de catalizadores preparados con el complejo RhDuphos

Capítulo 5.

Preparación, caracterización y actividad catalítica de catalizadores preparados con el complejo RhDuphos

5.1. Introducción

La catálisis asimétrica es una metodología muy eficaz para la preparación de enantiómeros puros, de gran interés en la industria de la denominada química fina (farmacéutica, cosmética, agroquímica etc.) [1, 2]. Por ello, la investigación en este campo en el ámbito de las reacciones catalizadas ha aumentado significativamente, lográndose en muchos casos una alta enantioselectividad y eficiencia [3-5]. Por este motivo, se han desarrollado muchos ligandos quirales, así como sus complejos con metales de transición para utilizarlos en catálisis homogénea asimétrica [6, 7].

Sin embargo, la catálisis homogénea asimétrica no ha sido implantada con gran profusión en los procesos industriales, principalmente debido a que los procesos de purificación del producto y separación del catalizador son generalmente complicados, muy tediosos y demandan muchos esfuerzos, limitando la separación y recuperación del catalizador del medio de reacción y su posterior reciclaje. Además, debido al alto coste del metal y de los ligandos quirales, es deseable e imprescindible para las producciones de gran escala que la separación y recuperación de los mismos sea sencilla y con bajo coste.

Una alternativa para superar los inconvenientes indicados es la inmovilización del catalizador. Para que un catalizador quiral inmovilizado sea eficiente, es necesario que reúna las siguientes propiedades: buena actividad, elevada enantioselectividad, estabilidad, facilidad de recuperación y posibilidad de reutilización.

No obstante, la heterogeneización de catalizadores homogéneos se enfrenta a varios problemas. Entre ellos destacan la pérdida de actividad catalítica en comparación con el proceso en fase homogénea, debido a la accesibilidad restringida hacia los sitios activos, y una baja estabilidad del sistema por lixiviado del complejo metálico. Además, la estructura del complejo quiral

puede verse fácilmente afectada por la interacción con el soporte, llevando a una pérdida importante de las propiedades enantioselectivas del catalizador. De acuerdo con los comentarios anteriores, la elección del soporte y del método de inmovilización son cruciales para el diseño de un catalizador quiral heterogeneizado, y tienen una influencia significativa en el comportamiento de los catalizadores.

En el Capítulo 1 de esta memoria se han descrito varios métodos de inmovilización de complejos metálicos, que, en general, se clasifican en dos grupos: anclaje covalente o no-covalente. El primero resulta más atractivo debido a la robustez del catalizador, sin embargo requiere un mayor esfuerzo en la síntesis de los catalizadores, ya que se necesita modificar químicamente el complejo para llevar a cabo el anclaje al soporte. Por otra parte, la inmovilización mediante anclaje no-covalente, por adsorción o interacciones electrostáticas, es mucho más sencilla, pero debido a que las interacciones son menos fuertes conduce a catalizadores menos robustos y por lo tanto, se favorece el lixiviado del complejo.

A pesar de estas dificultades, se siguen realizando esfuerzos importantes para la mejora del método de inmovilización de catalizadores homogéneos quirales, con el objetivo de obtener un catalizador quiral heterogeneizado eficiente.

Este capítulo se dedica al estudio de la inmovilización, en distintos soportes carbonosos, de un complejo quiral comercial, que pertenece a la familia de catalizadores DUPHOS. Se trata de catalizadores altamente eficientes para la hidrogenación asimétrica de varios acetamidoacrilatos sustituidos y acetatos enólicos, proporcionando productos de alto exceso enantiomérico. Cabe mencionar que la familia de catalizadores DUPHOS, junto con la familia de los BPE, han sido desarrolladas por Burk y col. [8, 9] a partir de los correspondientes ligandos quirales.

En la Figura 5.1 se presenta de forma esquemática la obtención de complejos de rodio con ligandos de tipo DUPHOS y varios ejemplos de catalizadores comerciales.

Concretamente, el presente trabajo trata sobre la inmovilización del complejo quiral *tetrafluoroborato de 1,2-Bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)benceno (ciclooctadieno)rodio(I)* ((1), Figura 5.1), que abreviamos como RhDuphos, empleando dos tipos distintos de soportes carbonosos: nanotubos y xerogeles de carbono.

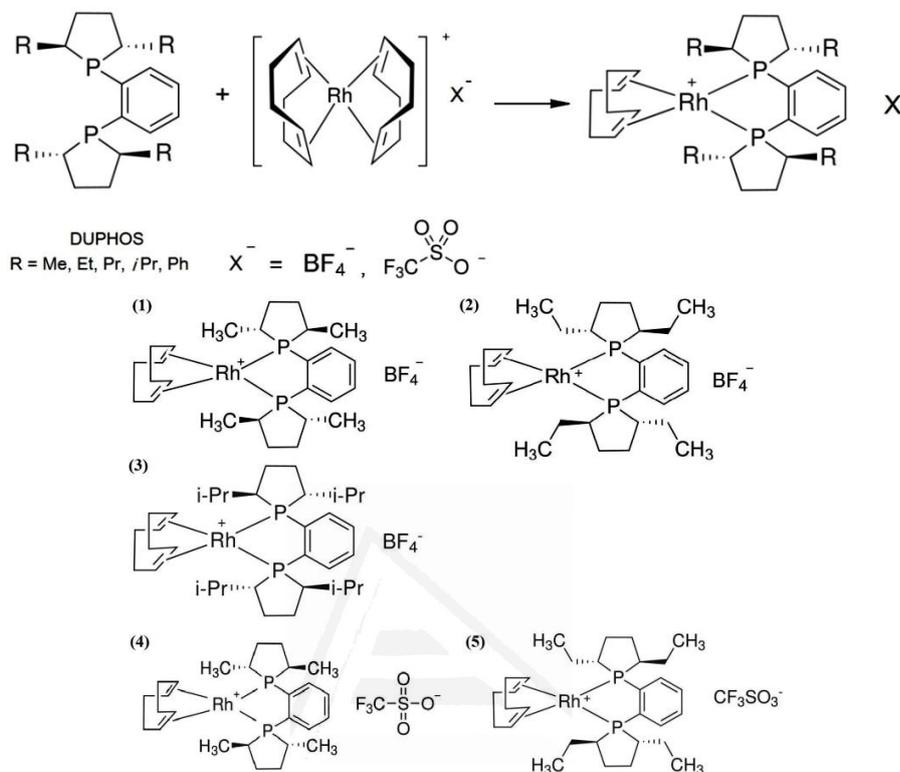


Figura 5. 1. Familia de catalizadores DUPHOS.

En la Figura 5.2 se muestra el modelo molecular del catión RhDuphos donde se representan las dimensiones del mismo.

Para llevar a cabo la inmovilización del complejo RhDuphos en los materiales de carbono, y preparar así catalizadores híbridos, se han empleado dos estrategias:

- *interacciones de tipo electrostático* entre el complejo metálico catiónico y los grupos superficiales del soporte,
- *interacción π - π* entre el anillo aromático del complejo y la estructura aromática de la superficie de los nanotubos de carbono.

En el primer caso se requiere funcionalizar la superficie de los soportes, principalmente con grupos de tipo carboxílico, mientras que en el segundo caso es necesario que la superficie sea apolar y, por tanto, libre de grupos oxigenados.

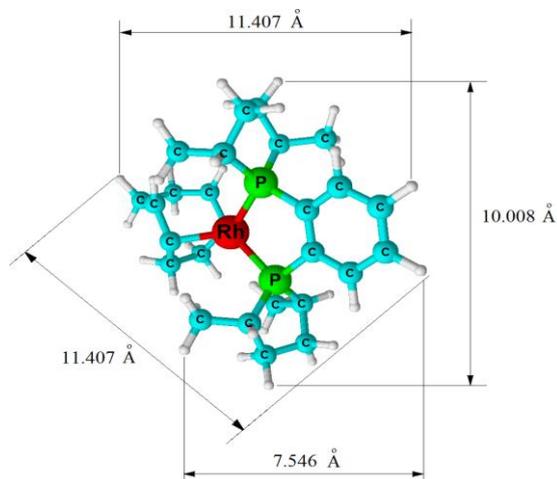


Figura 5. 2. Modelo molecular de catión complejo RhDuphos y estimación de sus dimensiones.

5.2. Preparación de catalizadores

5.2.1. Soportes

La descripción de los nanotubos y xerogeles de carbono empleados como soporte se presentó en el Capítulo 2, apartado 2.1.1. A continuación se describen los tratamientos específicos a los que han sido sometidos estos dos tipos de soporte para modificar la química superficial como se ha indicado anteriormente.

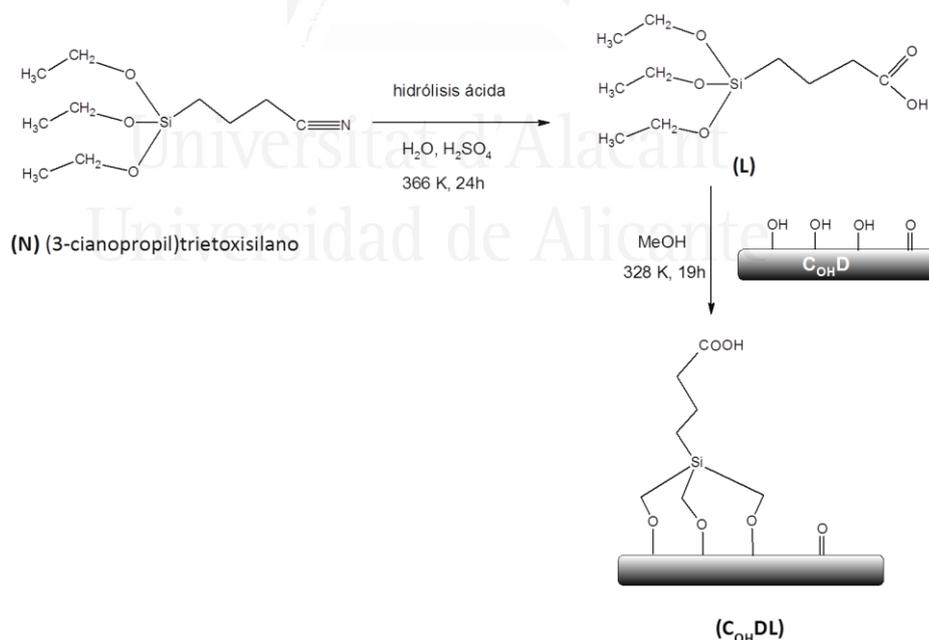
Nanotubos de carbono:

- Soporte **CDS**, son los nanotubos CD (muestra comercial C, sometida a un tratamiento de desmineralización, ver Capítulo 2, apartado 2.1.1.3) oxidados con disolución de persulfato amónico, como se indica a continuación [10, 11]. El soporte se pone en contacto con una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en H_2SO_4 1M (10 mL/g), manteniéndose en agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas. El soporte tratado se lava con agua destilada hasta eliminar todos los sulfatos, lo cual se comprueba haciendo un ensayo cualitativo en las

aguas de lavado con BaCl_2 . A continuación, se seca en la estufa a 373 K durante 2 horas.

- Soporte **CDtt**, son los nanotubos CD (ver Capítulo 2) sometidos a un tratamiento térmico en atmósfera inerte para eliminar los grupos oxigenados superficiales. El procedimiento y las condiciones de dicho tratamiento son las siguientes: en un reactor de cuarzo en forma de U, con placa porosa, se introducen los nanotubos CD y se tratan térmicamente en flujo de helio (57 mL/min), utilizando una rampa de calentamiento 10 K/min, hasta 1173 K, manteniendo esta temperatura durante 12 horas.
- Soporte **C_{OH}DL**, son los nanotubos C_{OH}D (descritos en el Capítulo 2) funcionalizados con grupos ácido carboxílico de cadena larga, con el objetivo de tener los grupos funcionales capaces de anclar al complejo alejados de la superficie del soporte.

En el Esquema 5.1 se muestra el procedimiento correspondiente a este tipo de funcionalización y seguidamente se describe con detalle.



Esquema 5. 1. Funcionalización de los nanotubos C_{OH}D con ácidos carboxílico de cadena larga.

La molécula (*3-cianopropil*)trietoxisilano (denominada **(N)**) se somete a hidrólisis ácida, mediante el procedimiento descrito en la bibliografía [12], para la transformación del grupo nitrilo en un grupo carboxílico (que actuará como punto de anclaje del complejo). Para ello, se colocan en un matraz 3 mL de la molécula **(N)** en 0.78 mL de agua destilada, en agitación a temperatura ambiente. Posteriormente se añaden 0.96 mL de H₂SO₄ (95-98 %) gota a gota y lentamente, puesto que la temperatura no debe subir más de 333-343 K. Después se inicia el calentamiento a temperatura de reflujo, 366 K, durante 24 h y con agitación constante, después se deja enfriar a temperatura ambiente. Se observa la separación de las dos fases: la fase orgánica (fase superior) conteniendo el producto final denominado **(L)** y la fase acuosa (fase inferior) conteniendo un precipitado blanco, el bisulfato amónico NH₄HSO₄ formado. El anclaje de la molécula **L** en el soporte C_{OH}D se lleva a cabo mediante la formación de un enlace covalente tipo siloxano por reacción con los grupos de tipo fenol existentes en la superficie del soporte. Para ello, se añade 1 mL (6 mmol/g) del ligando **(L)** a 5 mL de MeOH anhidro, en atmosfera inerte y se deja en agitación. A continuación, a la disolución se añaden 200 mg del soporte y la mezcla se deja a 328 K durante unas 19 horas. El soporte funcionalizado obtenido se filtra y se seca en vacío durante toda la noche.

Xerogeles de carbono:

- Xerogeles de carbono **CX1** y **CX2** originales. Las propiedades químicas y texturales de estos dos soportes se han descrito en el Capítulo 3, apartado 3.3.
- Soporte **CX2S**, que es el xerogel de carbono **CX2** oxidado con disolución de persulfato amónico en las mismas condiciones indicadas en el caso de los nanotubos de carbono CDS.

En Figura 5.3 se presenta un esquema con el resumen de los soportes previamente descritos.

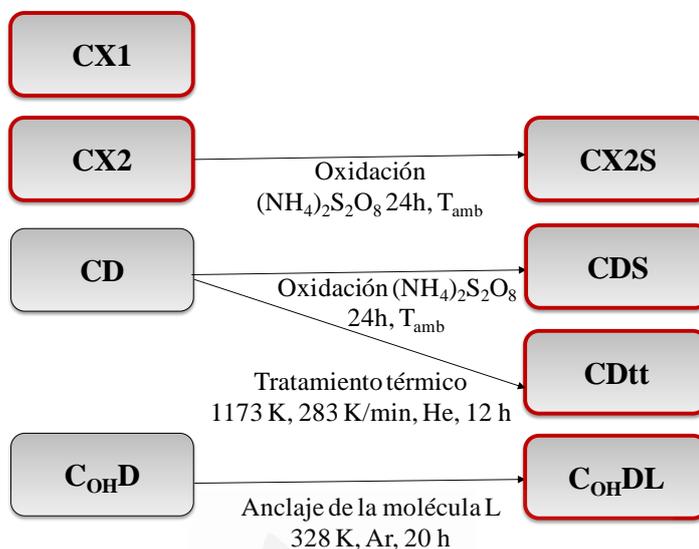


Figura 5. 3. Soportes empleados en la preparación de catalizadores con el complejo RhDuphos.

5.2.2. Inmovilización del complejo

La preparación de los catalizadores híbridos se realiza en un equipo Schlenk de acuerdo con el siguiente procedimiento experimental: se ponen en contacto 200 mg del soporte (previamente desgasificado en vacío a 373 K durante 3 h) con una disolución del complejo RhDuphos (20 mg, 0.033 mmol) en 5 mL de metanol anhidro. La disolución se deja en agitación a 328 K en atmósfera inerte durante 32 h. A continuación, el disolvente se elimina por decantación y se lava el sólido varias veces con disolvente fresco (10 x 5 mL).

Finalmente, el catalizador obtenido se seca en vacío a temperatura ambiente y se guarda en atmósfera de argón.

Por este procedimiento se puede obtener un porcentaje máximo de 1.7% en peso de rodio en los catalizadores.

En la Figura 5.4 se muestra un esquema que recoge los distintos catalizadores preparados, con su nomenclatura, más una figura que representa el tipo de inmovilización previsto.

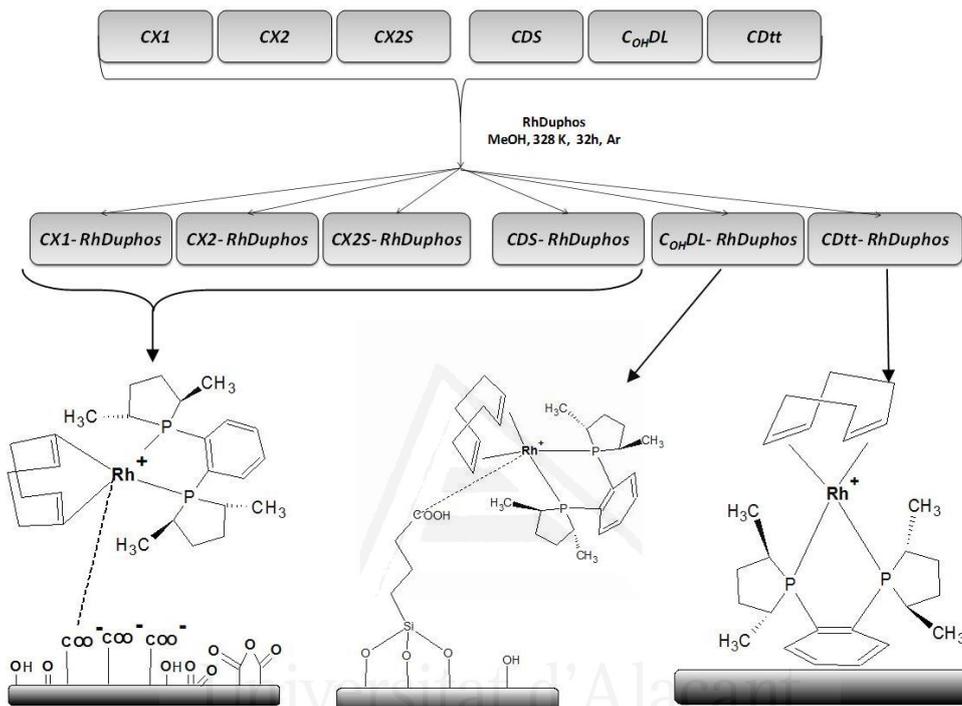


Figura 5. 4. Nomenclatura y esquema del anclaje en los catalizadores híbridos preparados con el complejo RhDuphos.

5.3. Caracterización de soportes

5.3.1. Química superficial

En la Figuras 5.5, 5.6 y 5.7 se presentan los distintos perfiles de evolución de CO y CO₂ obtenidos para los soportes CDS, CDtt, C_{OH}DL y CX2S.

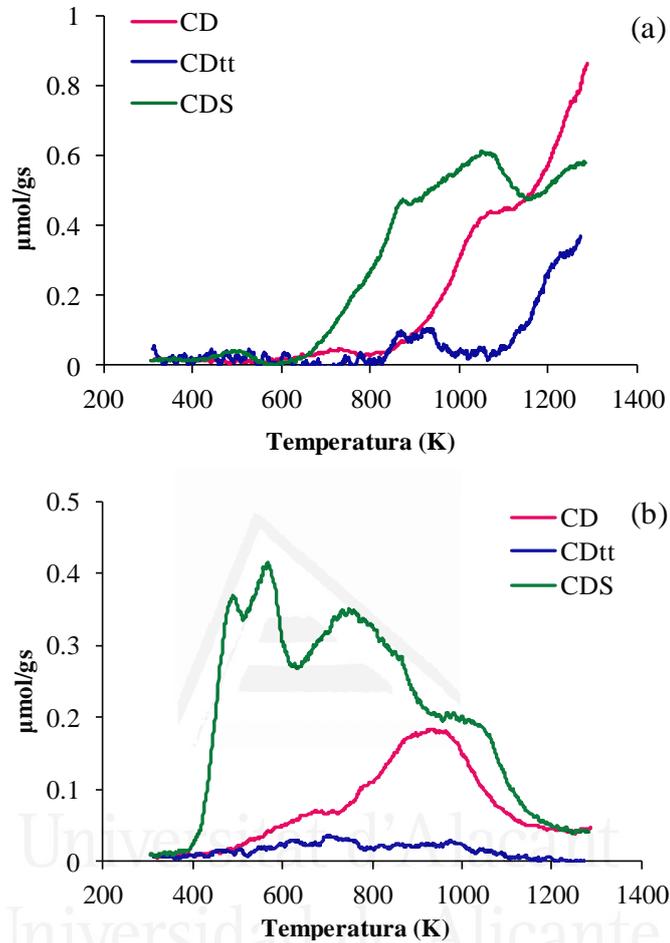


Figura 5. 5. Perfiles de desorción: a) CO y b) CO₂, de las muestras CD, CDtt y CDS.

En la Figura 5.5 se han incluido también los perfiles de desorción de la muestra CD a partir de la cual se han preparado los soportes CDS y CDtt. Se observa claramente que el tratamiento de oxidación crea una importante cantidad de grupos superficiales y que el tratamiento térmico consigue eliminar en gran medida los que tenía la muestra original.

En la Figura 5.6 se comparan los perfiles de desorción de CO y CO₂ obtenidos para las muestras C_{OH}D y C_{OH}DL. Se observa que en la segunda hay menos grupos que descomponen como CO que en la original, lo que podría

justificarse por la reacción de los grupos de tipo fenol con la molécula (L) (Esquema 5.1).

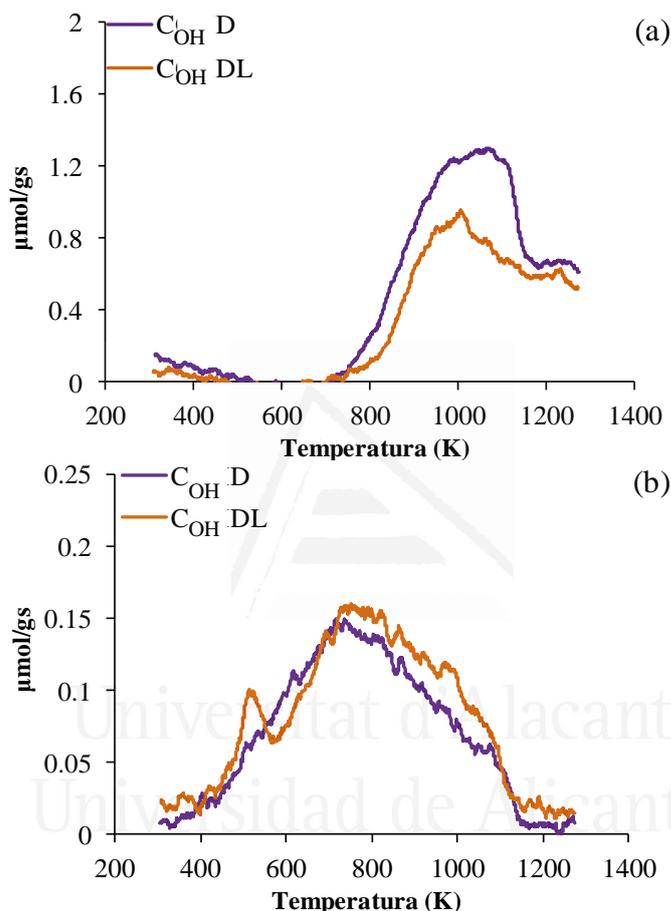


Figura 5. 6. Perfiles de desorción de: a) CO y b) CO_2 ; de las muestras $\text{C}_{\text{OH}}\text{D}$ y $\text{C}_{\text{OH}}\text{DL}$.

En lo que respecta a la cantidad de grupos que descomponen como CO_2 se observa que tras la funcionalización con (L) la variación es ligera y sólo destaca la creación puntual de un tipo de grupos (grupos carboxilo) que descomponen a unos 550 K.

En la Figura 5.7 se presentan los perfiles de DTP obtenidos para los xerogeles de carbono CX1, CX2 y CX2S.

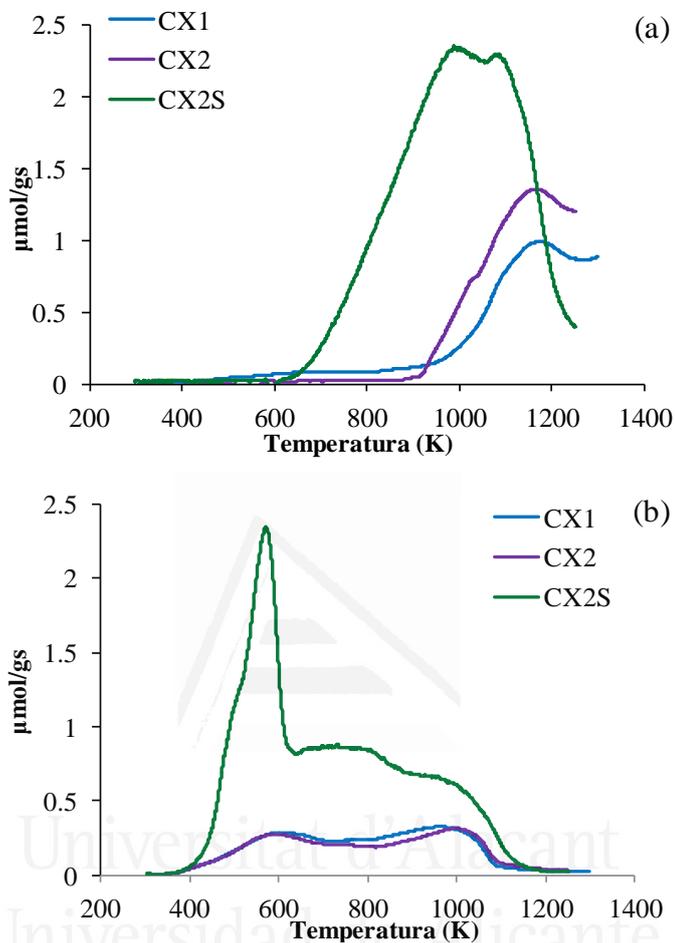


Figura 5. 7. Perfiles de desorción de: a) CO y b) CO₂ de las muestras CX1, CX2 y CX2S.

Como muestra la Figura 5.7, los xerogeles de carbono CX1 y CX2 presentan una química superficial parecida, mientras que en la muestra CX2S se produce un aumento importante de la oxidación superficial. Cabe destacar la formación de grupos que descomponen como CO₂ y entre ellos la creación de grupos de tipo carboxilo, que se generan de forma bastante selectiva.

En la Tabla 5.1 se presentan los datos de química superficial, expresados como cantidad de CO y CO₂ producida (en $\mu\text{mol/g}$) y de oxígeno total (en % en

peso). También se presentan las cantidades de grupos de tipo fenol y ácido carboxílico determinadas mediante la deconvolución de los perfiles de desorción de CO y CO₂, respectivamente, utilizando un procedimiento similar al descrito en el apartado 3.3.2. Asimismo, se incluyen los datos correspondientes a los soportes CX1 y CX2, y también de las muestras CD y C_{OH}D a partir de las que se han preparado los soportes empleados en este trabajo. Los datos de los xerogeles originales se han presentado y comentado previamente en el Capítulo 3.

Tabla 5. 1. Química superficial de los soportes empleados.

Muestra	CO [μmol/g]	CO ₂ [μmol/g]	O [%]	Fenol [μmol/g]*	Carboxílico [μmol/g]*
CD	575	218	1.6	18	21
CDS	835	605	3.3	118	279
CDtt	67	44	0.2	21	0
C_{OH}D	1359	306	3.2	989	47
C_{OH}DL	911	271	2.3	615	73
CX1	860	505	3.0	38	180
CX2	1067	474	3.2	210	185
CX2S	2514	1777	9.7	1446	779

* *cuantificación a partir de la deconvolución de los perfiles de desorción de CO (para fenoles) y CO₂ (para grupos de tipo carboxílico)*

Como se observa en los datos de la Tabla 5.1, el tratamiento de oxidación con persulfato de amonio produce un importante desarrollo de grupos oxigenados de tipo carboxílico y fenol. Este tratamiento es mucho más efectivo en el caso del xerogel de carbono CX2S en comparación con los nanotubos CDS. Sin embargo, en estos últimos se desarrolla una mayor proporción de grupos carboxílicos que de grupos de tipo fenol. En todo caso, el efecto del tratamiento es menos acusado en los nanotubos de carbono lo que está de acuerdo con la menor reactividad de este material [13].

5.3.2. Textura porosa

En la Figura 5.8 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K obtenidas para los soportes CDS y CDtt, y como referencia se incluye la isoterma correspondiente a la muestra CD.

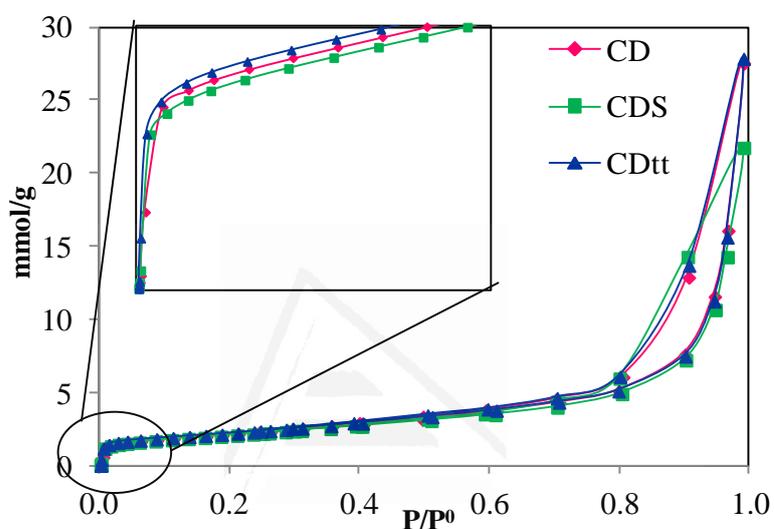


Figura 5. 8. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, de las muestras CD, CDS y CDtt.

Como se puede observar, las modificaciones de la química superficial de la muestra CD afectan muy poco a sus propiedades texturales.

En la Figura 5.9 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K obtenidas para el xerogel de carbono original, CX2, y oxidado, CX2S.

Se observa que el efecto del tratamiento de oxidación da lugar a una ligera disminución de la capacidad de adsorción, que podría explicarse considerando que los grupos superficiales que se forman con el tratamiento de oxidación pueden bloquear parte de la porosidad.

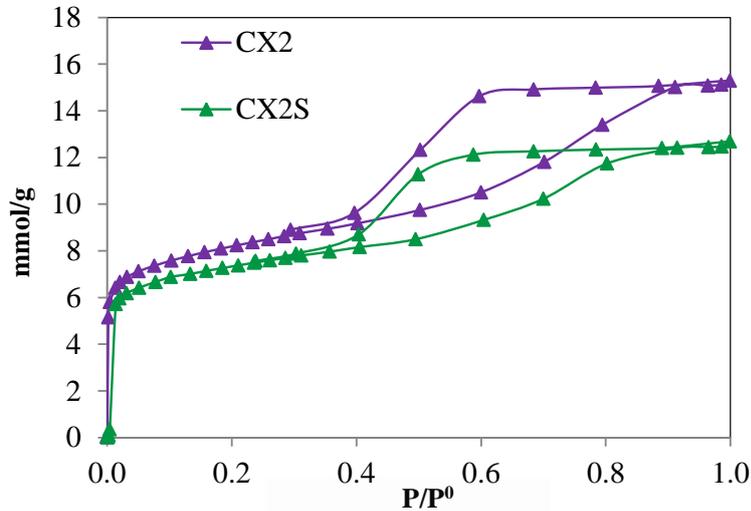


Figura 5. 9. Isotermas de adsorción de N₂ a 77 K, de las muestras CX2 y CX2S.

En Tabla 5.2 se recogen los datos de superficie específica (BET), superficie externa y distribución de volúmenes de poro calculados para las muestras estudiadas. Estos parámetros se han calculado de la manera que se indica en el Capítulo 2 de esta memoria. Los resultados muestran, como ya se ha comentado, que la variación de las propiedades texturales, como resultado de los tratamientos realizados, es muy ligera. Esto indica que con estas muestras es posible analizar de forma independiente el efecto de modificar la química superficial.

Tabla 5. 2. Propiedades texturales de los materiales carbonosos.

Muestra	S _{BET} [m ² /g]	S _{ext} [m ² /g]	V _{μt} [cm ³ /g]	V _{μi} [cm ³ /g]	V _{μj} [cm ³ /g]	V _{meso} [cm ³ /g]
CD	173	160	0.07	0.04	0.03	0.54
CDS	165	158	0.07	0.04	0.02	0.52
CDtt	174	159	0.07	0.04	0.03	0.54
CX2	593	255	0.28	0.23	0.05	0.24
CX2S	526	198	0.25	0.20	0.05	0.18

5.4. Caracterización de los catalizadores híbridos

5.4.1. Contenido en rodio Rh

Para determinar la cantidad de rodio presente en los catalizadores se han empleado el procedimiento y la técnica (ICP) descritos en el Capítulo 2, apartado 2.3.7. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.3. Como muestran estos datos, la cantidad de complejo anclado es, en todos los casos, menor que la máxima posible (correspondiente a 1.7% en peso de rodio).

Tabla 5. 3. Contenido en Rh (% en peso) de los catalizadores híbridos frescos.

Muestra	% Rh (en peso)
CDS-RhDuphos	0.60
C_{OH}DL-RhDuphos	0.74
CDtt-RhDuphos	1.01
CX1-RhDuphos	0.61
CX2-RhDuphos	0.41
CX2S-RhDuphos	0.33

En el caso de que el anclaje del complejo tenga lugar por interacción electrostática con grupos carboxílicos, y considerando que la interacción es de una molécula de complejo por grupo, la cantidad de éstos necesaria para anclar la cantidad máxima disponible de complejo es de 165 $\mu\text{mol/g}$. Esta cantidad de grupos se encuentra en los soportes CDS, CX1, CX2 y CX2S (Tabla 5.1); sin embargo no se consigue anclar todo el rodio disponible lo que hace pensar que puede haber problemas de accesibilidad y sobre todo, que pueden no encontrarse todos ellos con una carga negativa expuesta.

En la muestra C_{OH}DL-RhDuphos donde la cantidad de grupos carboxílicos existentes en la superficie del soporte es inferior (73 $\mu\text{mol/g}$, ver Tabla 5.1) se puede anclar un máximo de 0.75 % en peso de Rh (73 $\mu\text{mol/g}$). Como se observa, la cantidad de Rh anclada ha sido de 0.74 % en peso, indicando que posiblemente todos los grupos carboxílicos son accesibles.

Por otro lado, si consideramos el anclaje por interacción π - π (catalizador CDtt-RhDuphos), se observa que una superficie libre de grupos superficiales permite el anclaje de una mayor cantidad de complejo gracias a la interacción del anillo aromático del complejo con la estructura aromática de la superficie de los nanotubos de carbono. Comparando lo que ocurre con los soportes CX2 y CX2S se deduce que el desarrollo de grupos superficiales en la superficie del soporte no contribuye al anclaje de una mayor cantidad de complejo.

5.4.2. Textura porosa

En el caso del catalizador CDS-RhDuphos también se han analizado las propiedades texturales con el objetivo de obtener información sobre la localización del complejo en la porosidad del soporte. En la Figura 5.10 se muestran las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K del soporte CDS y del catalizador CDS-RhDuphos. Se ha añadido, como inserción una ampliación de las isotermas en el intervalo de presiones relativas bajas. Se observa que el anclaje del complejo sólo da lugar a una ligera modificación de la microporosidad.

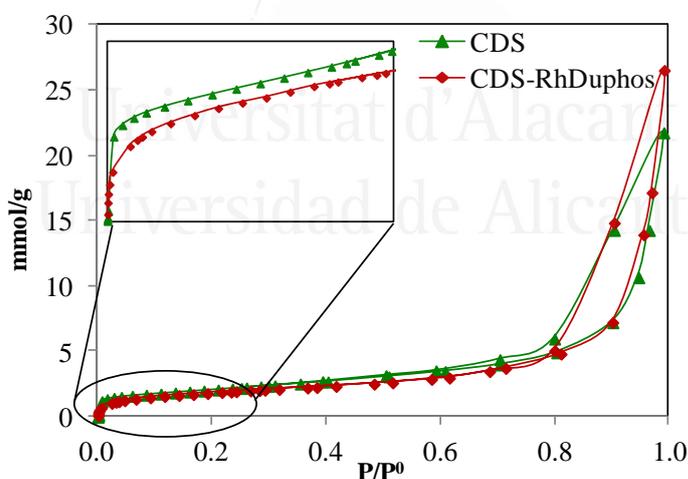


Figura 5. 10. Isotermas de adsorción de N_2 , de las muestras CDS y CDS-RhDuphos.

En la Tabla 5.4 se presentan los datos de superficie específica (BET) y los volúmenes de poros determinados a partir de las isotermas de adsorción de N_2 (77 K) y CO_2 (273 K) del soporte oxidado y del catalizador híbrido.

Tabla 5. 4. Propiedades texturales del soporte CDS y del catalizador CDS-RhDuphos.

Muestra	S_{BET} [m ² /g]	S_{ext} [m ² /g]	$V_{\mu t}$ [cm ³ /g]	$V_{\mu\mu}$ [cm ³ /g]	$V_{s\mu}$ [cm ³ /g]	V_{meso} [cm ³ /g]
CDS	165	158	0.07	0.04	0.02	0.52
CDS-RhDuphos	148	123	0.06	0.03	0.02	0.52

Los perfiles de distribución de tamaño de poros, determinados mediante el método BJH (Figura 5.11), han mostrado que al anclar el complejo RhDuphos tiene lugar una cierta disminución del volumen de mesoporos estrechos (entre 2 y 6 nm); lo que nos puede indicar, teniendo en cuenta las dimensiones moleculares del complejo (ver Figura 5.2), que el mismo se localiza en este tipo de porosidad (intervalo ampliado en la Figura 5.11).

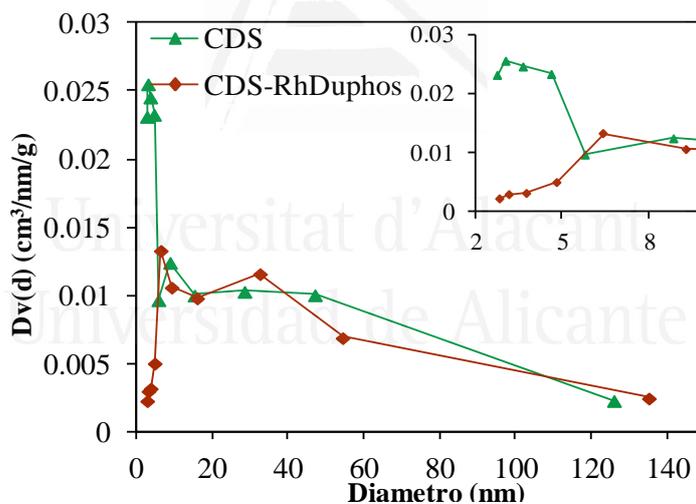


Figura 5. 11. Distribución de tamaño de poros de las muestras CDS y CDS-RhDuphos.

5.4.3. Análisis mediante XPS

En las Figuras 5.12 a 5.15 se presentan los espectros de XPS de Rh3d_{5/2} y P2p obtenidos para el complejo RhDuphos y para los catalizadores híbridos preparados.

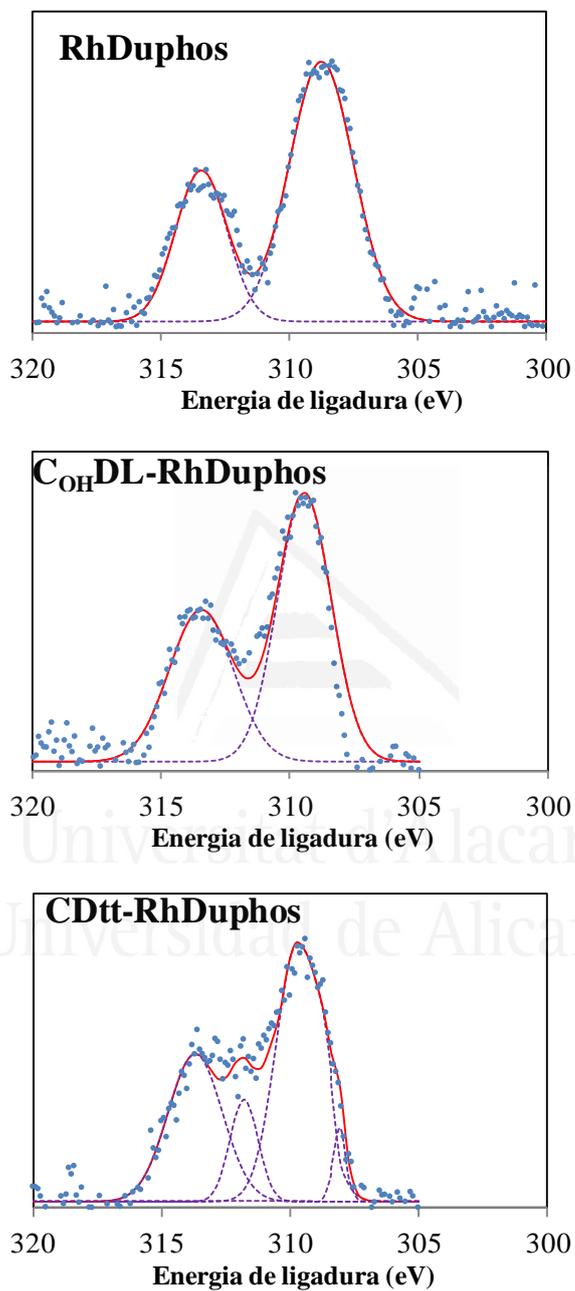


Figura 5. 12. Espectros XPS Rh_{3d_{5/2}} de RhDuphos y de catalizadores preparados con nanotubos de carbono.

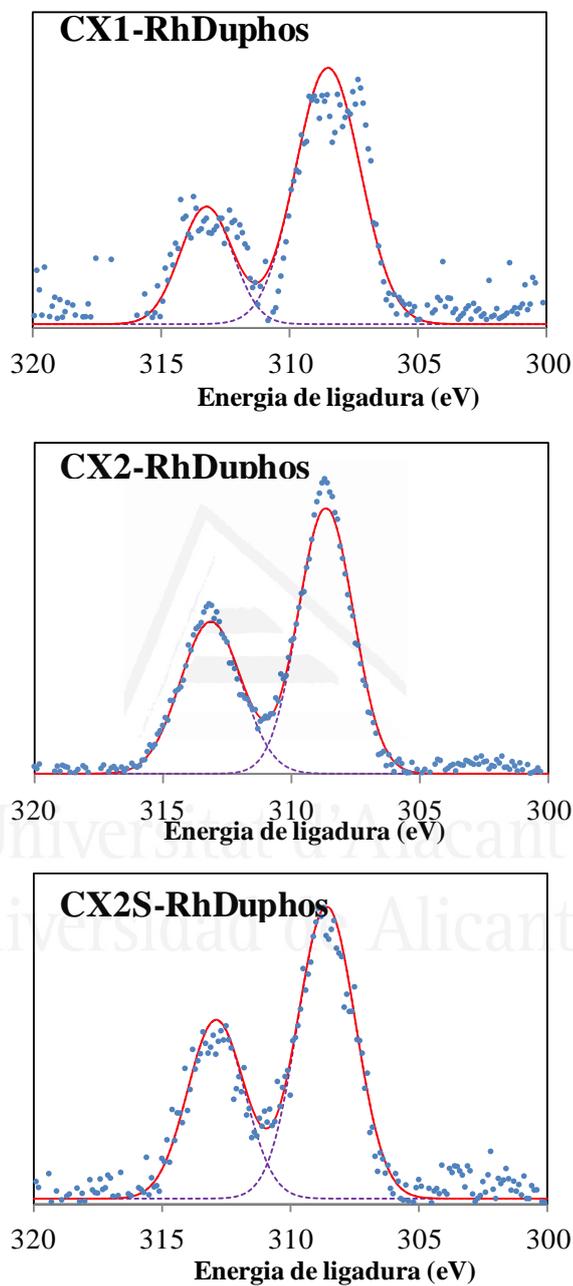


Figura 5. 13. Espectros XPS Rh_{3d_{5/2}} de los catalizadores preparados con xerogeles de carbono.

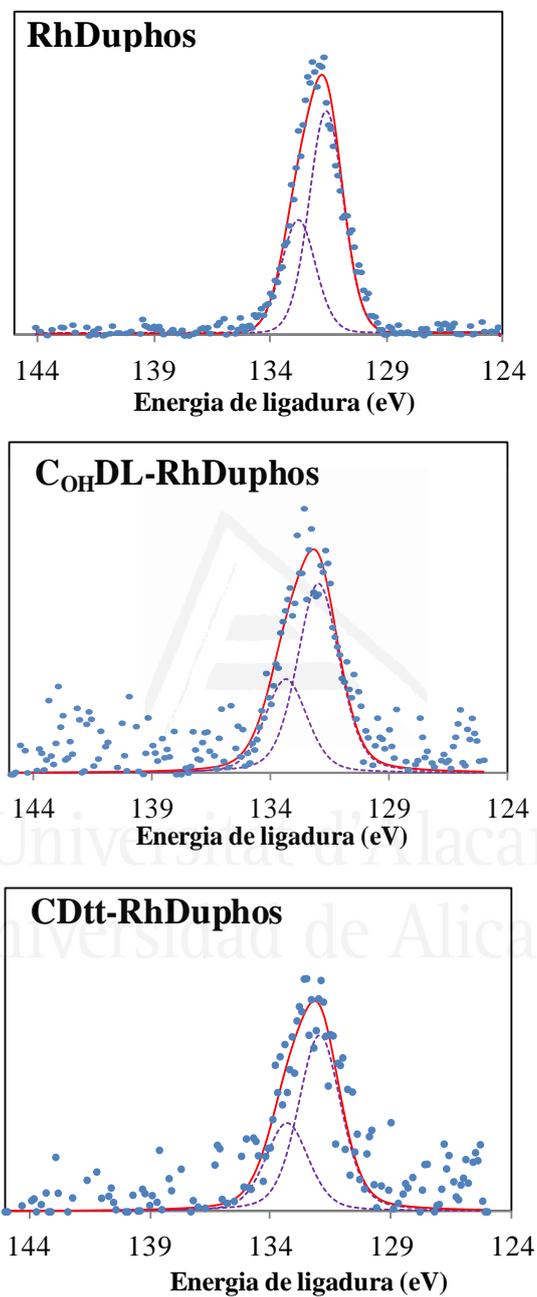


Figura 5. 14. Espectros XPS P2p de RhDuphos y de catalizadores preparados con nanotubos de carbono.

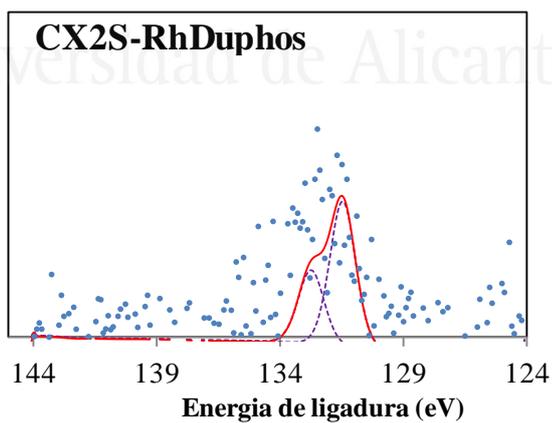
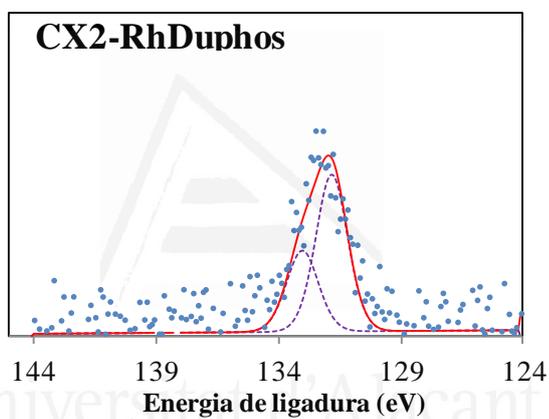
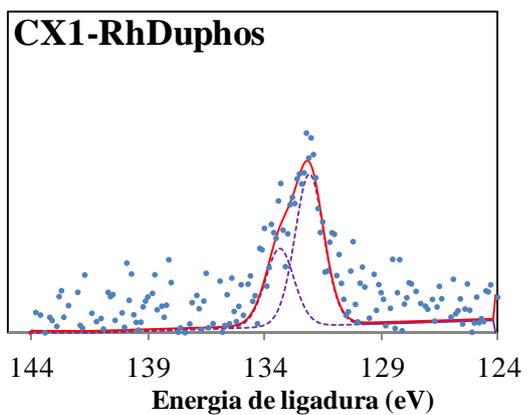


Figura 5. 15. Espectros XPS P2p de los catalizadores preparados con xerogel de carbono.

Los espectros XPS de Rh3d_{5/2} y de P2p de los catalizadores no presentan cambios significativos con respecto a los espectros análogos del complejo RhDuphos. La forma y la posición de los picos se mantienen constantes, indicando que tras el anclaje del complejo no se registran cambios en el estado de oxidación de estos elementos.

Cabe señalar que en el caso del catalizador CDtt-RhDuphos, en el espectro de rodio se observa la presencia de un pequeño hombro, a una energía de ligadura de 307.9 eV, correspondiente a rodio(0), por lo tanto no se puede descartar la presencia de una cierta cantidad de rodio metálico en la muestra.

En la Tabla 5.5 se recogen los resultados del análisis de los espectros XPS presentados en las Figuras 5.12 a 5.15. Además, se incluyen las relaciones atómicas P/Rh y Rh/C y el factor F (definido en el Capítulo 3).

Tabla 5. 5. Datos XPS de los catalizadores híbridos frescos.

Muestra	Energías de ligadura [eV]		Relaciones atómicas		
	Rh 3d _{5/2}	P 2p	P/Rh	Rh/C	F
RhDuphos	308.81	131.6	2	-	-
C_{OH}DL-RhDuphos	309.20	131.9	0.7	0.002	3
CDtt-RhDuphos	309.70 (80%) 307.90 (20%)	131.9	1.5	0.001	2
CX1-RhDuphos	308.47	132.0	0.4	0.010	10
CX2-RhDuphos	308.81	131.8	0.2	0.016	25
CX2S-RhDuphos	308.47	131.5	0.3	0.010	20

Los valores de energía de ligadura para Rh 3d_{5/2} corresponden a rodio(I), con posible interacción con oxígeno [14]; sin embargo, como se ha comentado anteriormente, en la muestra CDtt-RhDuphos aparece una contribución a una energía de 307.9 eV, correspondiente a rodio(0), indicando la presencia en una proporción de 20 % de rodio reducido.

La energía de ligadura de P2p (131.6-131.9 eV) corresponde a fosfinas, lo que permite descartar la oxidación de esta especie (el fósforo oxidado aparece a 132.9 eV). Esto indica que el complejo mantiene su estado electrónico tras la inmovilización.

Sin embargo, se observa que la relación atómica P/Rh es menor que la correspondiente al complejo puro, lo que puede indicar una modificación o una rotura parcial del complejo durante el proceso de anclaje. Sólo en el caso del catalizador CDtt-RhDuphos parece que la esfera de coordinación con dos fosfinas se mantiene en gran medida.

Como se observa en la Tabla 5.5, el factor F es sólo ligeramente superior a la unidad en el caso de las muestras preparadas con nanotubos de carbono. Esto puede indicar que la distribución del complejo en el soporte es bastante homogénea.

En cambio, en el caso de las muestras preparadas con los xerogeles de carbono el valor de F es elevado y, por tanto, puede considerarse que en las mismas hay una mayor concentración superficial del complejo (localizado en la zona externa del soporte accesible a la radiación).

Comparando entre sí estos catalizadores se deduce que la localización del complejo es algo más interna en el soporte CX1 comparado con el soporte CX2; lo que se atribuye al distinto tamaño medio de poro de los soportes (15 nm en CX1 y 6 nm en CX2). Cabe recordar que el complejo de rodio presenta dimensiones de alrededor de 1-1.2 nm, de acuerdo con el modelo molecular representado en la Figura 5.2.

5.4.4. Análisis mediante TEM

Para apoyar los datos obtenidos mediante el análisis XPS, los catalizadores frescos se han caracterizado mediante TEM.

En la Figura 5.16 se muestran, como ejemplo, las imágenes TEM de los catalizadores CX2-RhDuphos, C_{OH}DL-RhDuphos y CDS-RhDuphos; mientras que en la Figura 5.17 se muestran varias imágenes del catalizador CDtt-RhDuphos.

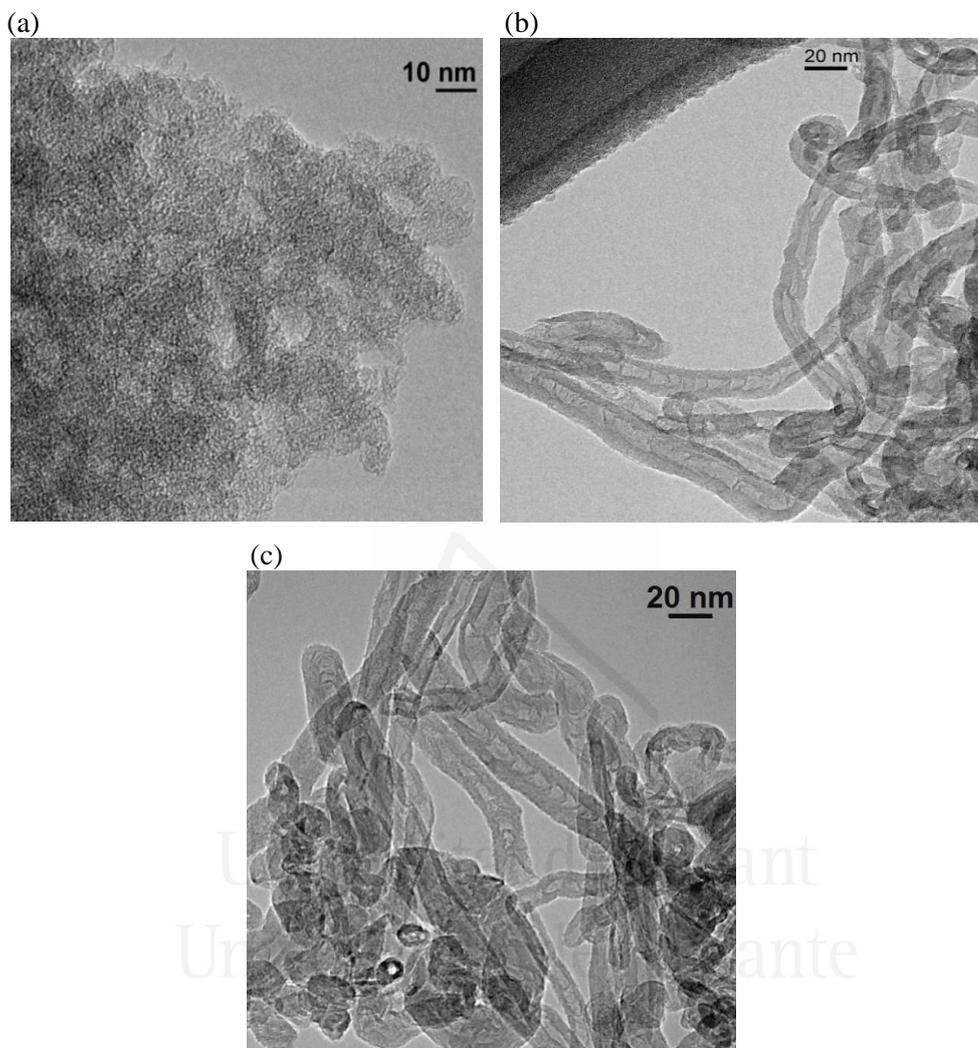


Figura 5. 16. Imágenes TEM de los catalizadores híbridos frescos: a) CX2-RhDuphos, b) CoHDL-RhDuphos, c) CDS-RhDuphos.

De la observación de las Figuras 5.16 y 5.17 se puede deducir que en todos los catalizadores (excepto el catalizador CDtt-RhDuphos) los tratamientos de oxidación o térmicos realizados no producen modificaciones de los soportes y la introducción del complejo RhDuphos tampoco da lugar a ninguna variación en las imágenes. Es decir, se puede considerar que el catalizador contiene moléculas del complejo bien distribuidas.

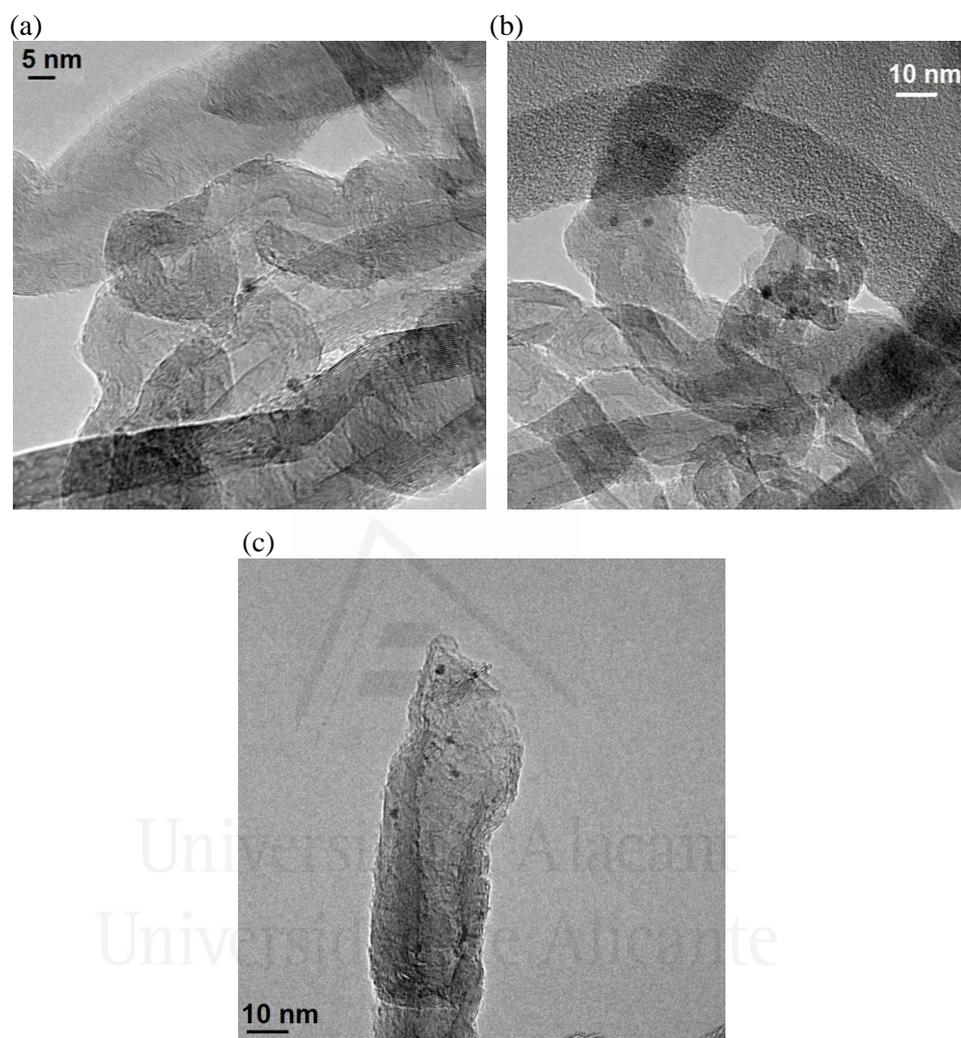
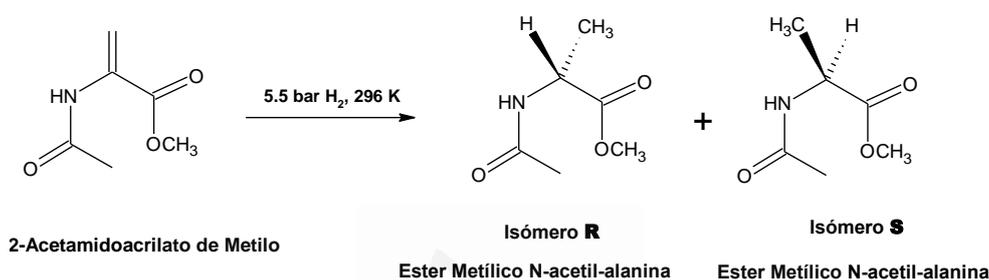


Figura 5. 17. Imágenes TEM del catalizador híbrido fresco CDtt-RhDuphos.

En el caso del catalizador CDtt-RhDuphos, se observan algunas partículas metálicas muy pequeñas, con un tamaño medio de 2 nm (Figura 5.17), que corroboran los datos obtenidos del XPS. Este comportamiento nos indica que en este soporte y mediante este tipo de inmovilización, el complejo de rodio es muy susceptible a la reducción.

5.5. Actividad catalítica de los catalizadores híbridos

Los catalizadores se han probado en la reacción de hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo, abreviado AAM, la cual se muestra en el Esquema 5.2.



Esquema 5. 2. Hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo.

El procedimiento experimental para llevar a cabo las pruebas de actividad catalítica se describió en el Capítulo 2, apartado 2.4.1. Brevemente, las condiciones de reacción empleadas son: presión 5.5 bar de H₂, temperatura ambiente (296 K), agitación 1100 rpm; introduciendo en el reactor 30 mg de catalizador y la cantidad necesaria de sustrato AAM, en 7 mL de metanol anhidro, para conseguir una relación S/C entre 300 y 400.

Previo a las medidas con los catalizadores híbridos se realizó una prueba sin emplear catalizador pero manteniendo el resto de las condiciones. En este caso se alcanzó una conversión del sustrato de 60 % en 43 horas, con un exceso enantiomérico (e.e. %) (hacia el isómero S) de 5 %. El cálculo de ambos parámetros se describe en el Capítulo 2.

En la Tabla 5.6 se presentan los resultados de actividad obtenidos en el primer ciclo de reacción empleando el catalizador homogéneo y los catalizadores híbridos.

Tabla 5. 6. Actividad catalítica en el primer ciclo de reacción.

Muestra	% Rh	Tiempo [h]	Conversión [%]	e.e. [%R]	TOF [s ⁻¹]	S/C
RhDuphos	1.70	2.2	100	100	0.031	250
CDS-RhDuphos	0.60	10	45	100	0.006	400
C_{OH}DL-RhDuphos	0.74	22	50	100	0.002	300
CDtt-RhDuphos	1.01	3	100	4.5	0.020	300
CX1-RhDuphos	0.61	22	64	100	0.002	300
CX2-RhDuphos	0.41	22	50	100	0.003	400
CX2S-RhDuphos	0.33	22	27	100	0.002	400

Al observar los datos de la Tabla 5.6, en primer lugar hay que señalar que el complejo RhDuphos es bastante activo y muy selectivo hacia el isómero R. La mayoría de los catalizadores híbridos son notablemente menos activos que el complejo RhDuphos en fase homogénea, pero mantienen la elevada enantioselectividad.

El catalizador CDtt-RhDuphos presenta un comportamiento particular, ya que es muy activo pero muy poco enantioselectivo, con el e.e., del isómero R, sólo del 4.5%. Este comportamiento puede explicarse considerando que el catalizador contiene pequeñas partículas metálicas (sin propiedades enantioselectivas) (de acuerdo con el análisis TEM, Figura 5.17 y los resultados de XPS, Tabla 5.5). Sin embargo, puesto que gran parte del complejo no se ha reducido (% Rh(0) = 20 %) no se puede descartar que la interacción π - π entre el anillo aromático del complejo y la superficie del soporte (con una estructura aromática de las láminas de grafeno que constituyen los nanotubos de carbono), de lugar a una modificación de la estructura del complejo que produzca un cambio en su configuración haciéndolo más rígido, con la consiguiente pérdida de enantioselectividad.

Los catalizadores CDS-RhDuphos y C_{OH}DL-RhDuphos son menos activos que el anterior, pero son altamente enantioselectivos hacia el isómero R. Comparando los dos resultados se puede concluir que el hecho de tener los

grupos carboxílicos alejados de la superficie no tiene un efecto apreciable sobre la velocidad de reacción.

Centrándonos en los catalizadores preparados con xerogeles de carbono, se observa que los catalizadores CX2-RhDuphos y CX1-RhDuphos presentan una actividad similar, mientras que el preparado con el soporte oxidado, CX2S-RhDuphos, da lugar a una menor conversión que su análogo CX2-RhDuphos en el mismo tiempo de reacción. Sin embargo, teniendo en cuenta las diferencias en el contenido en Rh (datos de TOF) se concluye que presentan una actividad similar.

Por otro lado, si se compara la actividad de las muestras CX2S-RhDuphos y CDS-RhDuphos, se observa que el catalizador preparado con los nanotubos de carbono es más activo.

Antes de pasar a una interpretación más completa de estos resultados se va a proceder a exponer los resultados de reutilización de los catalizadores y del estudio de las muestras usadas, ya que proporcionan información sobre posibles modificaciones del estado del complejo soportado, tanto cualitativa como cuantitativamente.

5.6. Reutilización

En las Figuras 5.18 y 5.19 se presentan datos de conversión y exceso enantiomérico (%R) en ciclos sucesivos de reacción obtenidos con los catalizadores preparados con los nanotubos de carbono y con los xerogeles de carbono, respectivamente.

En todos los casos los datos corresponden a 22 horas de reacción, excepto en el del catalizador CDtt-RhDuphos, con el que los ciclos han sido de 3 h el primero y de 4 horas el segundo.

A partir de los datos de la Figura 5.18 se observa que los catalizadores preparados por interacciones electrostáticas con los nanotubos de carbono (CDS-RhDuphos y C_{OH}DL-RhDuphos), sufren una importante pérdida de actividad y selectividad en los ciclos sucesivos.

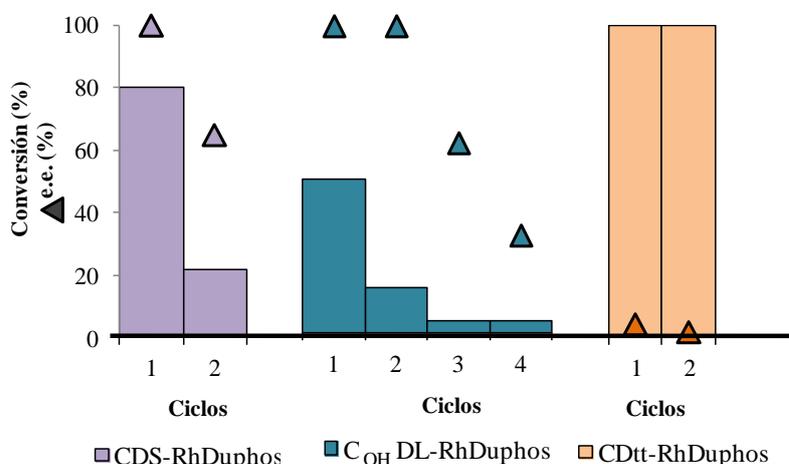


Figura 5. 18. Actividad catalítica y e.e. (% R) de los catalizadores híbridos preparados con los nanotubos de carbono en ciclos consecutivos de reacción.

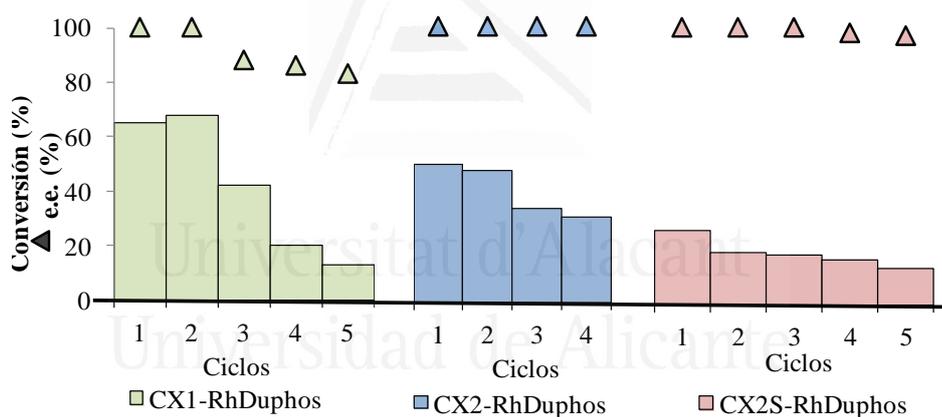


Figura 5. 19. Actividad catalítica y e.e. (% R) de los catalizadores híbridos preparados con los xerogeles de carbono en ciclos consecutivos de reacción.

Los catalizadores preparados con los xerogeles de carbono sufren una cierta pérdida de actividad al ser reutilizados, sin embargo conservan una buena enantioselectividad (Figura 5.19). El catalizador CX1-RhDuphos, con una conversión inicial elevada, sufre una importante disminución de actividad (comparando los datos del último ciclo y del primero, la disminución de conversión es de un 80 %). Con los catalizadores preparados con los soportes CX2 y CX2S, dicha disminución es menor (alrededor de 38 %, aunque se parte

de una conversión inicial menor). La pérdida de conversión observada podría estar relacionada con el lixiviado del complejo. Este aspecto se ha analizado tras determinar la cantidad de rodio que queda en el catalizador después de cada ciclo. Estos datos, que se presentan y se discuten en el apartado siguiente, se han utilizado para calcular la actividad como TOF y comparar el comportamiento de los catalizadores en ciclos sucesivos.

En las Figuras 5.20 y 5.21 se presentan los valores de TOF calculados para los catalizadores preparados con los nanotubos de carbono y con los xerogels de carbono, respectivamente.

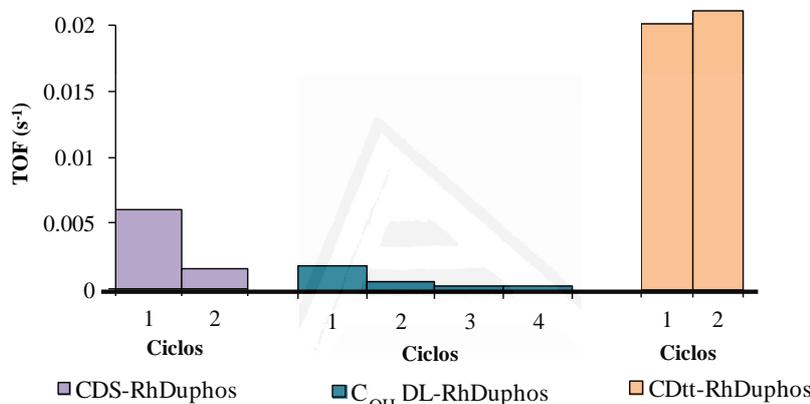


Figura 5. 20. Actividad catalítica, expresada como TOF (s⁻¹), de los catalizadores preparados con los nanotubos de carbono.

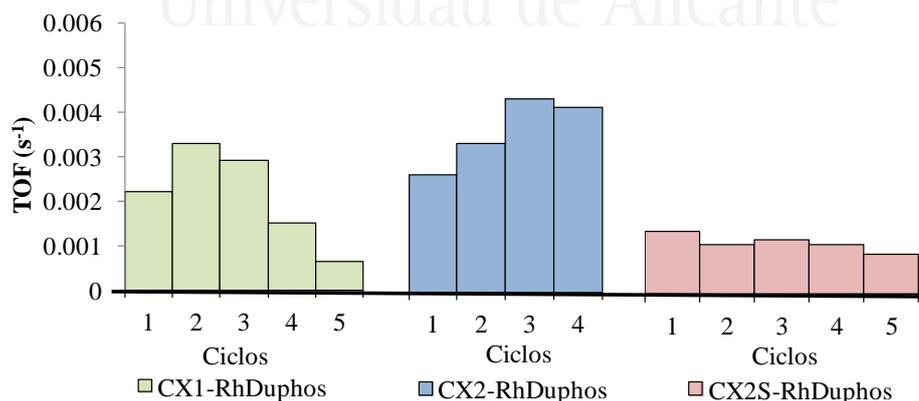


Figura 5. 21. Actividad catalítica, expresada como TOF (s⁻¹), de los catalizadores preparados con los xerogels de carbono.

Los datos de las Figuras 5.20 y 5.21 muestran que los catalizadores CDS-RhDuphos, C_{OH}DL-RhDuphos y CX1-RhDuphos se desactivan en los ciclos sucesivos de reacción. En cambio, los catalizadores CDtt-RhDuphos, CX2-RhDuphos y CX2S-RhDuphos no pierden actividad por mol de Rh presente en los mismos al ser reutilizados.

Por lo tanto, cabe destacar que junto con el lixiviado, la desactivación del catalizador tiene también un papel importante en la actividad de varios de los catalizadores preparados.

Con el objetivo de determinar si la especie lixiviada es activa en la reacción, se ha medido la actividad catalítica de la disolución separada tras el primer ciclo de reacción.

Para ello, se ha extraído con la jeringa el medio de reacción (tras la sedimentación del catalizador), se ha colocado en otro reactor y se ha realizado un nuevo test catalítico en las mismas condiciones. En todos los casos, la actividad medida en estas condiciones ha sido despreciable (< 3% conversión en 22 horas). Este análisis indica que las especies lixiviadas no son activas, lo que permite descartar que la actividad medida cuando se emplean los catalizadores híbridos sea debida a un proceso de catálisis homogénea por la presencia de complejo activo lixiviado.

Teniendo en cuenta que el catalizador CX2S-RhDuphos resulta ser muy enantioselectivo y estable en ciclos sucesivos, pero presenta valores de conversión bastante modestos en un test de 22 horas, se ha estudiado su comportamiento a tiempos de reacción más largos y en dos ciclos consecutivos.

Los resultados obtenidos, de conversión y exceso enantiomérico (e.e. %), a distintos tiempos de reacción se presentan en la Figura 5.22, tras el primer ciclo de reacción (Figura 5.22 a) y tras el segundo ciclo catalítico (Figura 5.22 b).

Se observa que la conversión aumenta notablemente con el tiempo, de manera que es posible alcanzar una conversión elevada. El catalizador sigue manteniendo una elevada enantioselectividad, aunque ésta va disminuyendo ligeramente con el tiempo.

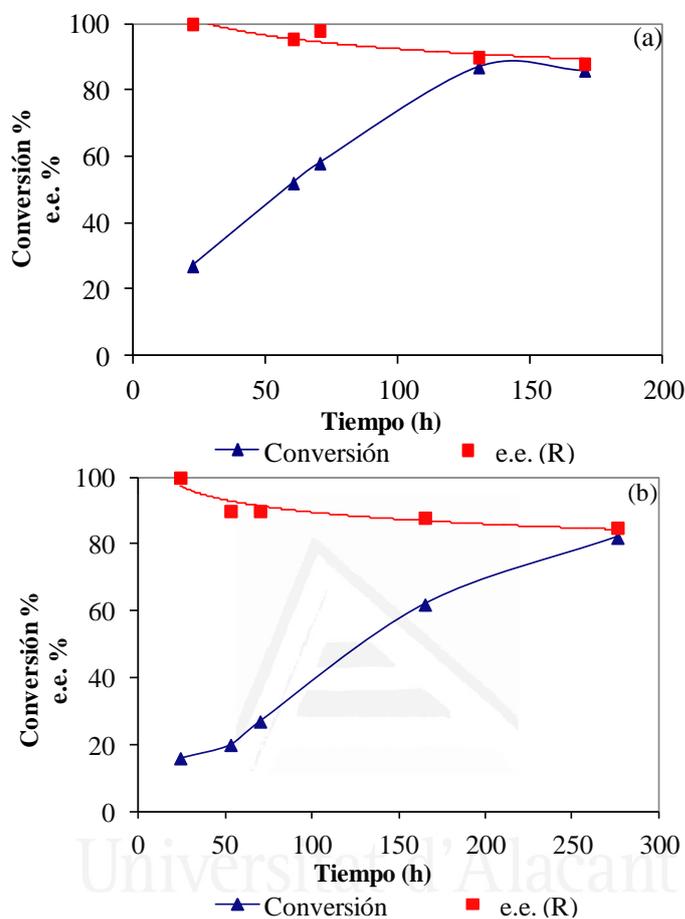


Figura 5. 22. Actividad catalítica y e.e. de CX2S-RhDuphos: a) ciclo 1, b) ciclo 2.

5.7. Caracterización de los catalizadores usados

5.7.1. Contenido en Rh

Se ha determinado la cantidad de rodio que queda en el catalizador tras cada uno de los ciclos de reacción realizados. Esto permite calcular el porcentaje de lixiviado. Los resultados se muestran en la Tabla 5.7.

Tabla 5. 7. Contenido en Rh (% en peso) de los catalizadores híbridos usados.

Muestra	Utilización	Rh[% en peso]	Lixiviado total [%]
CDS-RhDuphos	Inicial	0.60	-
	tras ciclo 1	0.46	26 %
	tras ciclo 2	0.44	
C_{OH}DL-RhDuphos	Inicial	0.74	-
	tras ciclo 1	0.50	43 %
	tras ciclo 2	0.42	
CDtt-RhDuphos	Inicial	1.01	-
	tras ciclo 1	0.48	70 %
	tras ciclo 2	0.30	
CX1-RhDuphos	Inicial	0.61	-
	tras ciclo 1	0.41	55 %
	tras ciclo 2	0.29	
	tras ciclo 3	0.27	
	tras ciclo 4	0.26	
CX2-RhDuphos	Inicial	0.41	-
	tras ciclo 1	0.27	70 %
	tras ciclo 2	0.14	
	tras ciclo 3	0.14	
	tras ciclo 4	0.14	
CX2S-RhDuphos	Inicial	0.33	-
	tras ciclo 1	0.26	30 %
	tras ciclo 2	0.22	
	tras ciclo 3	0.22	
	tras ciclo 4	0.22	

Como muestran los datos de la Tabla 5.7, en general, la pérdida de Rh es mayor al pasar del primero al segundo ciclo y del segundo al tercero y luego los catalizadores parecen estabilizarse.

En la Figura 5.23 se representa la variación relativa de la cantidad de rodio al pasar de un ciclo al siguiente para los catalizadores preparados con los nanotubos de carbono (Figura 5.23 a) y con los xerogeles de carbono (Figura 5.23 b).

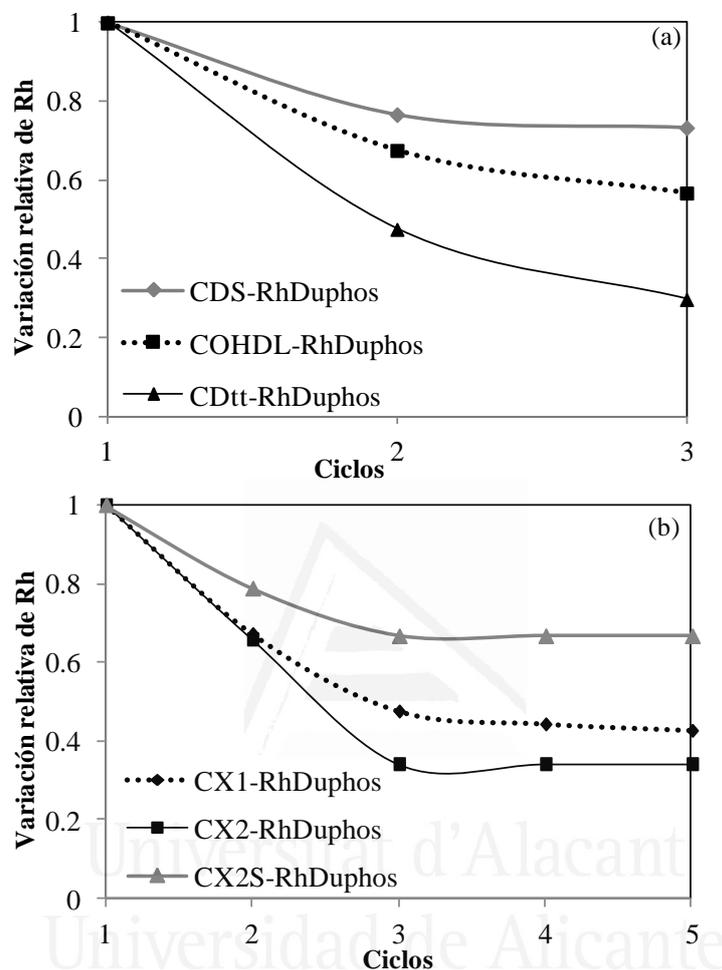


Figura 5. 23. Variación relativa de la cantidad de rodio, tras varios ciclos catalíticos.

Los datos de la Tabla 5.7 y de la Figura 5.23 muestran que el grado de lixiviado total es distinto para los distintos catalizadores.

Hay un claro efecto positivo en los soportes tratados con persulfato de amonio, con altos contenidos en grupos carboxílicos, ya que los catalizadores CDS-RhDuphos y CX2S-RhDuphos son los que presentan un menor lixiviado.

En el caso de las pruebas catalíticas a tiempo de reacción más largo realizadas con el catalizador CX2S-RhDuphos, se ha encontrado que el lixiviado se mantiene en valores relativamente bajos, 13% tras el primer ciclo de reacción (170 horas), y 2% tras el segundo ciclo de reacción (276 horas). Por tanto, este catalizador es adecuado para obtener elevados valores de conversión y enantioselectividad en tiempos largos de reacción.

5.7.2. Análisis mediante XPS

A continuación se presentan los espectros de XPS obtenidos para los catalizadores usados.

El análisis se ha realizado en los catalizadores tras el primer ciclo de reacción, excepto en el caso del catalizador CDtt-RhDuphos, que se ha analizado tras el segundo ciclo. En cada caso, y con el propósito de comparación, se incluyen los espectros de los catalizadores frescos.

En las Figuras 5.24 se presentan los espectros XPS de Rh3d_{5/2} de los catalizadores C_{OH}DL-RhDuphos y CDtt-RhDuphos.

Los resultados de la Figura 5.24 a) indican que en el catalizador C_{OH}DL-RhDuphos el estado del rodio no se ha modificado tras el uso y que, aunque se produce una pérdida de complejo por lixiviado, por otro lado hay un ligero aumento de la proporción de rodio superficial.

En el caso del catalizador CDtt-RhDuphos (Figura 5.24 b), el rodio que queda (0.3% en peso) no es accesible al análisis, de manera que puede suponerse que el catalizador es poco homogéneo, con zonas más ricas en partículas y complejo de rodio; y zonas muy pobres en rodio.

En la Figura 5.25 se presentan los perfiles XPS de Rh3d_{5/2} obtenidos para los catalizadores preparados con los xerogeles de carbono. También en este caso se puede concluir que el estado electrónico del rodio no cambia.

En el caso del catalizador CX1-RhDuphos se observa que la intensidad de las señales en el catalizador usado es mayor que en el fresco, a pesar de que el primero contiene menos rodio. Esto puede interpretarse considerando que en el catalizador usado la localización de este elemento es mucho más superficial.

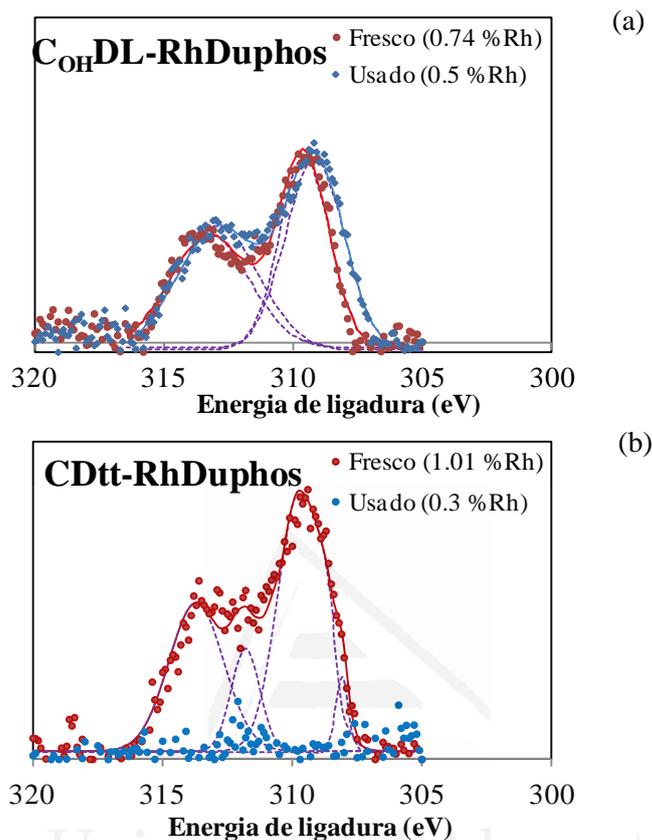


Figura 5. 24. Espectros XPS de Rh_{3d_{5/2}} para los catalizadores: a) C_{OH}DL-RhDuphos y b) CDtt-RhDuphos.

En cambio, el espectro obtenido para el catalizador CX2-RhDuphos muestra una importante disminución de la intensidad de las señales, que está justificada por la notable pérdida de complejo por lixiviado.

En el catalizador CX2S-RhDuphos las señales correspondientes al catalizador usado son ligeramente menos intensas, lo cual está de acuerdo con la disminución moderada del contenido en rodio.

En la Tabla 5.8 se recogen los datos del análisis XPS de los catalizadores híbridos usados.

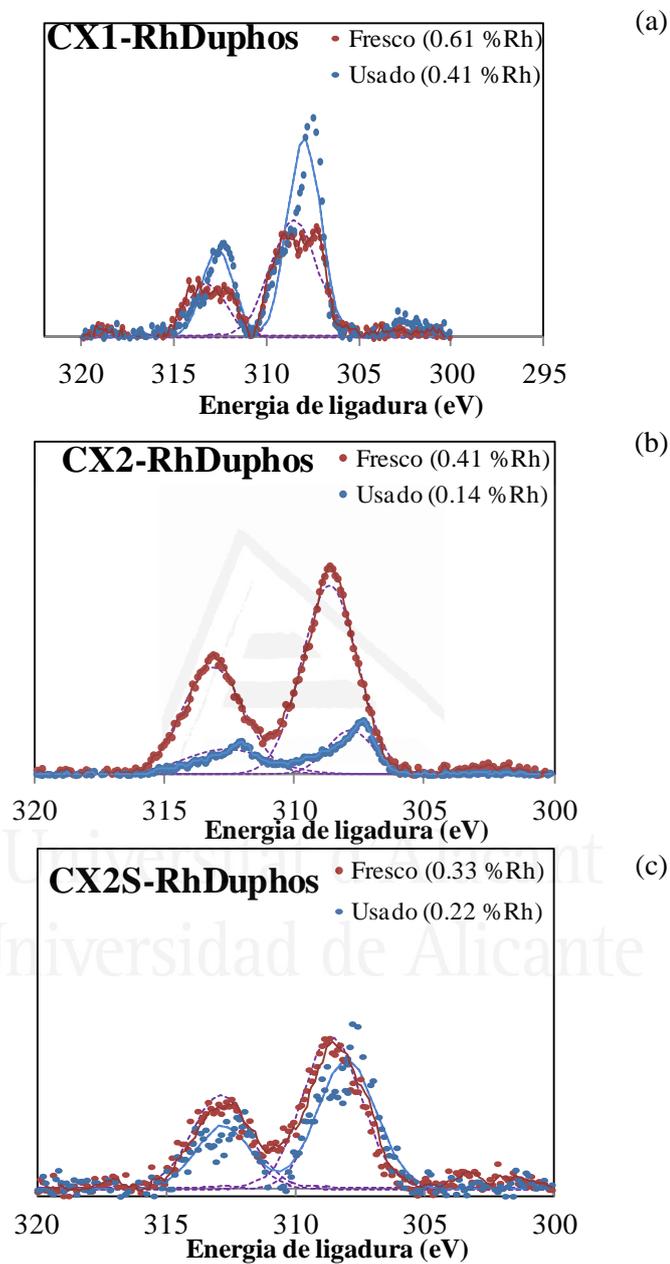


Figura 5. 25. Espectros XPS de $Rh3d_{5/2}$ para los catalizadores basados en xerogeles de carbono, frescos y usados: a) CX1-RhDuphos; b) CX2-RhDuphos; c) CX2S-RhDuphos.

Tabla 5. 8. Datos XPS de los catalizadores híbridos usados.

Muestra	Energías de ligadura [eV]		Relaciones atómicas		
	Rh 3d _{5/2}	P 2p	P/Rh	Rh/C	F
C_{OH}DL-RhDuphos	309.2	132.1	0.24	0.003	5
CDtt-RhDuphos	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
CX1-RhDuphos	308.0	132.1	0.12	0.010	16
CX2-RhDuphos	307.8	n.d	0.09	0.019	67
CX2S-RhDuphos	308.3	131.7	0.22	0.008	22

* n.d – no-detectado

Se observa que tras el uso de los catalizadores híbridos en los distintos ciclos de reacción, no se registran cambios significativos en los valores de las energías de ligadura con respecto a los valores obtenidos con los catalizadores frescos. Por tanto, puede concluirse que no se producen cambios en el estado de oxidación de rodio y de fósforo es decir, la reducción del rodio y la oxidación del fósforo se pueden descartar.

En cuanto a la relación atómica P/Rh (Tabla 5.8), se observa que ésta disminuye cuando el catalizador se usa, lo que puede indicar que la coordinación del rodio se modifica durante la reacción y puede ser causa de desactivación del catalizador.

El factor F (Tabla 5.8), comparado con los valores obtenidos para los catalizadores frescos (Tabla 5.5), revela una localización más externa del complejo en el caso de los catalizadores usados CX1-RhDuphos y CX2-RhDuphos. En los demás casos la variación es muy ligera.

5.7.3. Análisis mediante TEM

En la Figura 5.26 se muestran, como ejemplo, las imágenes TEM de los catalizadores C_{OH}DL-RhDuphos, CX1-RhDuphos y CX2S-RhDuphos usados en varios ciclos de reacción.

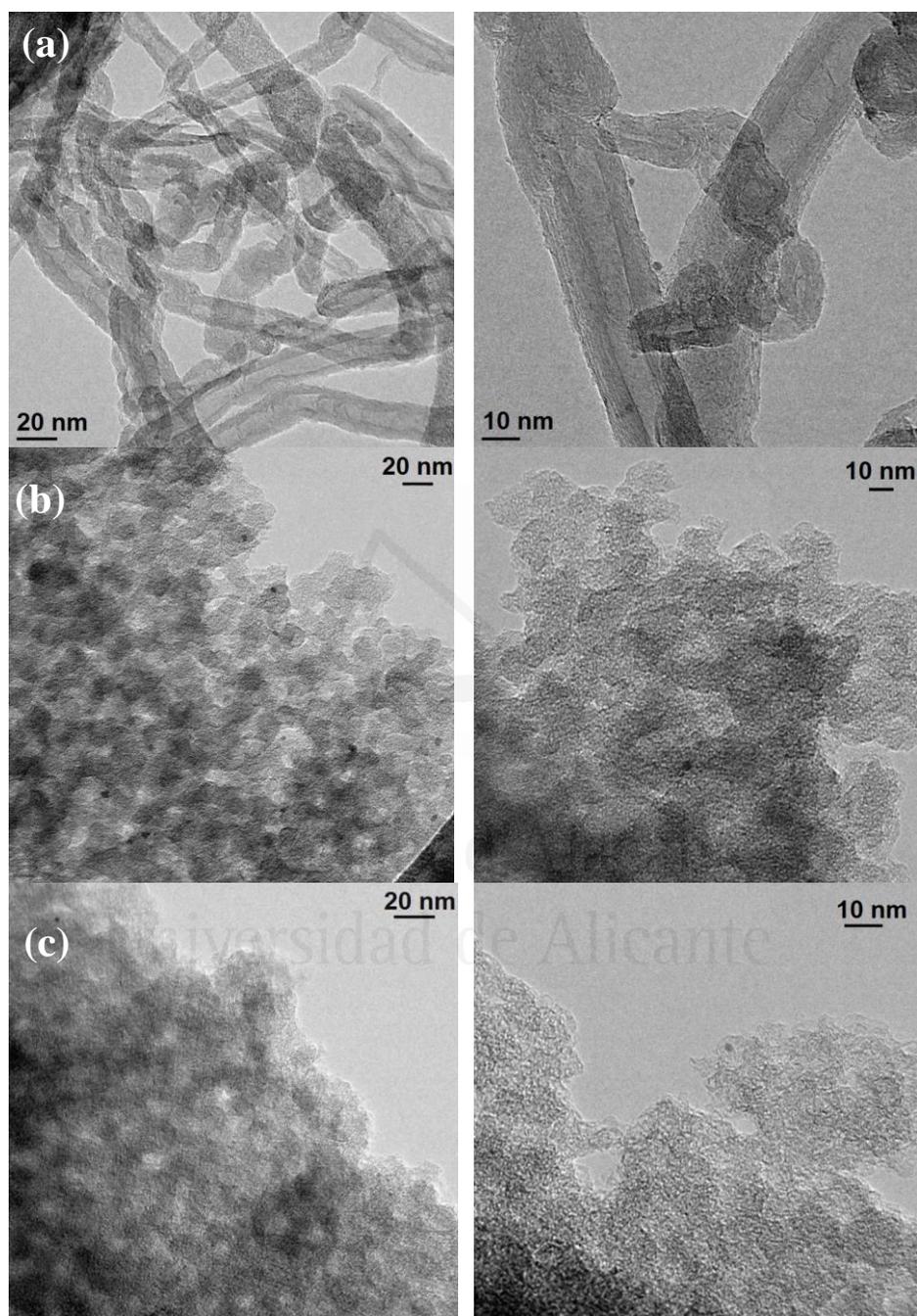


Figura 5. 26. Imágenes TEM de catalizadores usados: a) C_{OH}DL-RhDuphos, b) CX1-RhDuphos, c) CX2S-RhDuphos.

Como se puede observar, tras varios ciclos de reacción (más de 80 horas de reacción) las muestras presentan la formación de partículas metálicas. Teniendo en cuenta que tras el primer ciclo de reacción no se ha detectado rodio(0) mediante XPS (Tabla 5.8), se puede proponer que el proceso de reducción del complejo metálico ocurre lentamente durante la reacción, de manera que tras varios ciclos de reacción se aprecia la presencia de partículas metálicas.

En relación con esto cabe mencionar que un estudio TEM realizado en la muestra CDS-RhDuphos usada 30 horas no revela la presencia de partículas metálicas.

Cabe destacar el caso del catalizador CX2S-RhDuphos donde apenas encontramos partículas metálicas, justificando los altos valores de enantioselectividad mantenidos durante ciclos y periodos muy largos de reacción.

5.8. Ensayos adicionales para reducir el lixiviado

Además de todo el trabajo experimental descrito en los puntos anteriores se han realizado algunos ensayos para determinar si es posible reducir el lixiviado que ocurre en estos catalizadores. Aunque no se trata de un trabajo extenso, se ha considerado interesante dejar constancia en la memoria del mismo, ya que podría ser de interés para un trabajo futuro. En concreto se han estudiado los siguientes aspectos: uso de otros disolventes como medio de reacción y una modificación del modo de anclaje del complejo.

A continuación se describen los ensayos realizados y los resultados obtenidos.

5.8.1. Uso de otros disolventes como medio de reacción

Se ha considerado la posibilidad de que empleando un disolvente menos polar que el metanol podría reducirse la afinidad del complejo soportado (complejo catiónico) por el disolvente, evitando así el lixiviado.

En primer lugar se ha probado la actividad del complejo RhDuphos en fase homogénea en distintos disolventes, manteniendo el resto de condiciones de reacción ($S/C=250-300$). En la tabla 5.9 se presentan los resultados obtenidos.

Se incluyen como referencia los datos correspondientes a la reacción en metanol.

Tabla 5. 9. Propiedades catalíticas del complejo RhDuphos en la hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo, en fase homogénea, en distintos disolventes.

Disolvente	Tiempo [h]	Conversión [%]	e.e. [%]
MeOH	2.2	100	100
CH₂Cl₂	4	0	0
EtOAc	3	0	0
THF	5	2	100
Dietiléter	5	3.5	100
EtOAc+MeOH(4:1)	3	8	100

Como muestran los datos, la actividad del complejo RhDuphos (e incluso la enantioselectividad en muchos casos) es mucho menor en disolventes distintos del metanol. En algunos casos, como en EtOAc (acetato de etilo) y dietiléter, se han observado incluso problemas de solubilidad del complejo.

A pesar de estos resultados se ha decidido estudiar el comportamiento de un catalizador híbrido en otros disolventes. En la Tabla 5.10 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5. 10. Actividad y e.e. del catalizador C_{OH}DL-RhDuphos en varios disolventes.

Catalizador	Disolvente	Tiempo [h]	Conversión [%]	e.e. [%]
CD_{OH}L-RhDuphos	MeOH	22	73	100
	CH ₂ Cl ₂	22	0	0
	Dietiléter	24	0	0
	EtOAc+MeOH (4:1)	63	53	85

Como se observa en los datos de la Tabla 5.10, con la mezcla de acetato de etilo y metanol se consiguen valores de conversión y enantioselectividad aceptables aunque más bajos que en metanol. Sin embargo, tras las 63 horas de reacción el lixiviado de rodio fue sólo del 4% (frente al 43% que se produce tras dos ciclos en metanol (44 h)). Por tanto, estos datos indican que es posible mejorar la estabilidad del sistema frente al lixiviado pero que esto implica una solución de compromiso con una menor actividad.

Cabe mencionar que en otros estudios [15, 16], se encontró una dependencia significativa del lixiviado de rodio con la polaridad del disolvente en el que se lleva a cabo la hidrogenación; aunque con efectos importantes sobre las propiedades enantioselectivas de los catalizadores. Simons y col. [15] que emplearon en su estudio catalizadores quirales preparados por inmovilización no-covalente del complejo RhDuphos en soportes tipo aluminosilicatos mesoporosos (AITUD-1), mostraron que el disolvente tiene una influencia significativa en la enantioselectividad, variando entre 98 % (utilizando metanol) y 75 % (con el 2-propanol). Variación justificada por la interacción entre el soporte y el complejo, que varía para los diferentes disolventes.

Además, el lixiviado significativo (17 % de la cantidad total) observado en el caso del MeOH como disolvente, se consiguió reducir hasta un 0.4 %, utilizando el 2-propanol.

5.8.2. Modificación del método de anclaje del complejo

Tomando como base la experiencia en el anclaje del complejo Rh(NN)Si (Capítulos 3), se ha planteado llevar a cabo la inmovilización del complejo RhDuphos a partir del mismo.

Se trataría de añadir el ligando MeDuphos al complejo que se encuentra inmovilizado mediante un enlace covalente. De este modo se lograría tener el complejo anclado más fuertemente y se evitaría el lixiviado.

En la Figura 5.27 se muestra el esquema de esta propuesta.

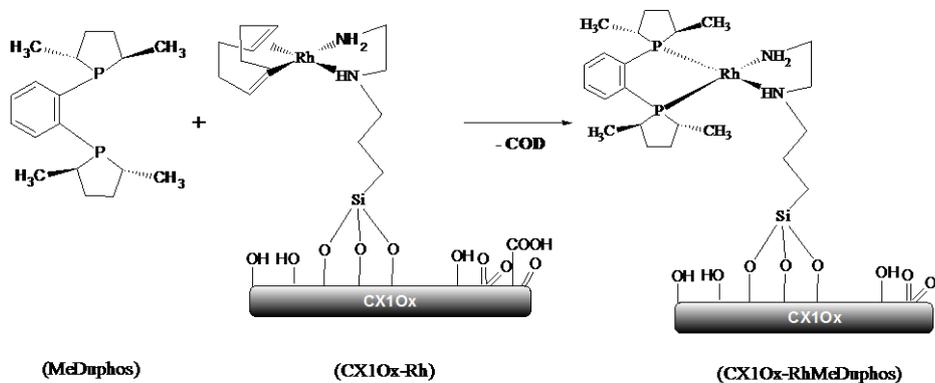


Figura 5. 27. Esquema del enlace covalente del complejo quiral MeDuphos.

Se han realizado medidas de actividad catalítica en fase homogénea (complejo Rh(NN)Si + MeDuphos) y con un catalizador híbrido (CX10x-Rh + MeDuphos). En fase homogénea también se ha probado la variante de combinar el ligando (NN)Si y el complejo Rh Duphos (Figura 5.28).

Las condiciones de reacción empleadas han sido similares a las utilizadas en este capítulo y descritas en el apartado 5.5.

Antes del inicio de la reacción y con el objetivo de facilitar la formación in situ del complejo deseado, la mezcla se ha mantenido a 25°C durante 14 horas a 5.5 bar de H₂.

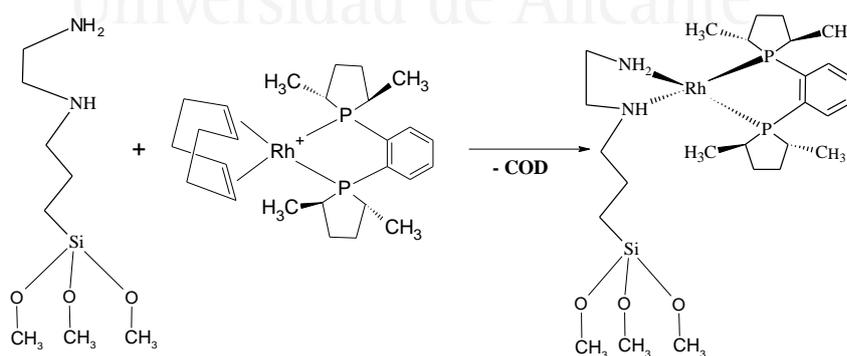


Figura 5. 28. Método propuesto para la modificación del complejo RhDuphos.

En la Tabla 5.11 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 5. 11. Resultados de actividad y selectividad de los catalizadores en fase homogénea y de los catalizadores híbridos preparados.

Catalizador	Tiempo [h]	Conversión [%]	ee [% R]
Rh(NN)Si + MeDuphos (proporción 1:4)	24	0.6	51*
LigandoNN + RhDuphos (proporción 2:1)	5	2	21
CX1Ox-Rh(NN)Si + MeDuphos	24	13	31

* Resultado sujeto a mucho error, debido a la baja conversión

Como muestran los resultados de la Tabla 5.11, la metodología empleada para preparar un complejo con los ligandos Duphos y diamina (NN)Si, que permitiera la inmovilización covalente del complejo RhDuphos, no ha dado resultados positivos. En los dos ensayos realizados en fase homogénea se ha observado un precipitado al final de la reacción, lo que podría significar que el complejo formado no es soluble y justificaría la falta de actividad.

En el catalizador soportado se logra una conversión algo superior, aunque se puede afirmar que el catalizador es bastante distinto de la especie que se pretendía obtener.

5.9. Recuperación del complejo de Rh usado en fase homogénea

Puesto que el complejo RhDuphos tiene un comportamiento excelente en fase homogénea, y el principal problema para su uso es la recuperación del catalizador del medio de reacción, además de buscar fórmulas para una inmovilización eficiente, se ha considerado interesante estudiar su recuperación del medio de reacción por adsorción.

En concreto se ha realizado un test sobre la adsorción del complejo RhDuphos, a partir del medio de reacción, en los nanotubos de carbono CD y CDtt. Se trata de determinar si es posible separar el complejo del medio de reacción sin que se pierda producto.

El procedimiento seguido se describe a continuación.

La disolución del reactor, después de una reacción en fase homogénea del complejo RhDuphos en la hidrogenación del AAM (en las condiciones habituales y obteniendo conversión y e.e. del 100%), se dividió en dos partes iguales (3 mL cada una) y se introdujeron en dos viales separados. A cada vial se añadieron 20 mg de nanotubos de carbono. La mezcla se mantuvo en contacto por un periodo de 40 horas (sin agitación), tras el cual se determinó la cantidad de rodio y de producto (isómero R del éster metílico de la N-acetilalanina) en la disolución.

En la Figura 5.29 se presenta un esquema, donde se indican los resultados obtenidos.

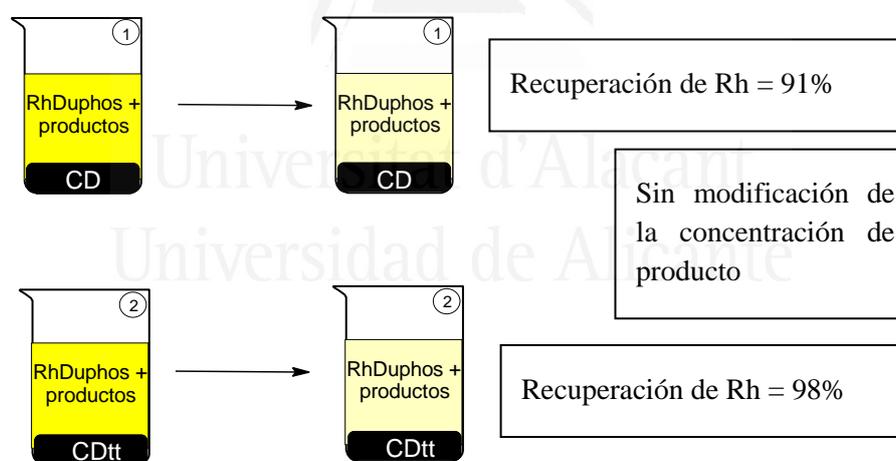


Figura 5. 29. Recuperación del RhDuphos del medio de reacción, por adsorción en nanotubos de carbono.

Este ensayo preliminar indica que se podría desarrollar un método para separar el catalizador del medio de reacción y, al menos, evitar la contaminación del

producto. Para determinar una posible reutilización del catalizador recuperado se tendría que estudiar el estado de la especie adsorbida y un procedimiento para su desorción.

5.10. Conclusiones

Al estudiar el anclaje del complejo quiral tetrafluoroborato de *1,2-bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)benceno-(ciclooctadieno)rodio(I)* (abreviado RhDuphos) en nanotubos y xerogeles de carbono, cuya química superficial se ha modificado para favorecer bien las interacciones de tipo electrostático o interacciones de tipo π - π , se alcanzan las siguientes conclusiones.

El complejo mantiene su estado electrónico tras su inmovilización en todos los catalizadores (excepto el CDtt-RhDuphos), lo que permite descartar la oxidación de las fosfinas, sin embargo, se produce una cierta modificación de la esfera de coordinación del complejo. En el catalizador CDtt-RhDuphos, el complejo sufre una reducción parcial.

El desarrollo de grupos superficiales en la superficie del soporte no contribuye al anclaje de una mayor cantidad de complejo mediante interacciones de tipo electrostático, sin embargo produce una interacción más fuerte que dificulta el lixiviado.

La estrategia de desarrollar grupos carboxílicos alejados de la superficie del soporte no mejora la actividad ni la estabilidad del catalizador híbrido, aunque se mantiene la enantioselectividad.

La estrategia de promover interacciones π - π para el anclaje del complejo no ha conducido a resultados satisfactorios ya que se ha conseguido un catalizador muy activo, CDtt-RhDuphos, pero muy poco enantioselectivo. La pérdida de enantioselectividad se explica por el desarrollo de partículas metálicas y por la fuerte adsorción que probablemente cambia la configuración del complejo.

Los catalizadores híbridos son menos activos que el complejo RhDuphos en fase homogénea, pero los catalizadores CX2-RhDuphos y CX2S-RhDuphos son reutilizables manteniendo una actividad considerable y una alta enantioselectividad.

Por tanto, la inmovilización mediante interacciones electrostáticas en un xerogel de carbono funcionalizado con persulfato amónico, CX₂S, es un sistema adecuado para la preparación de catalizadores quirales heterogeneizados.

El lixiviado del complejo de rodio, durante la reacción puede disminuirse drásticamente utilizando disolventes distintos del metanol, pero tiene el inconveniente de disminuir la actividad.

Los ensayos para la recuperación del complejo de rodio, usado en fase homogénea, mediante la adsorción del mismo en nanotubos de carbono indican que podría desarrollarse un método adecuado para ello.

5.11. Bibliografía

- [1]. H. U. Blaser; *Enantioselective catalysis in fine chemicals production*, Chemical Communications, (2003) 293-296.
- [2]. H. U. Blaser, F. Spindler, M. Studer; *Enantioselective catalysis in fine chemicals production*, Applied Catalysis A: General **221** (2001) 119-143.
- [3]. T. P. Yoon, E. N. Jacobsen; *Privileged Chiral Catalysts*, Science **299** (2003) 1691-1693.
- [4]. I. Ojima; *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley, New York, **2** (2000).
- [5]. E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto; *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin (1999).
- [6]. Parshall G. W.; *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, (1992).
- [7]. C. Masters; *Homogeneous transition-metal catalysis: a gentle art*, Chapman and Hall, New York (1981).
- [8]. M. J. Burk; *C₂-symmetric bis(phospholanes) and their use in highly enantioselective hydrogenation reactions*, Journal of the American Chemical Society **113** (1991) 8518-8519.
- [9]. M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow; *Preparation and use of C₂-symmetric bis(phospholanes): production of .alpha.-*

- amino acid derivatives via highly enantioselective hydrogenation reactions*, Journal of the American Chemical Society **115** (1993) 10125-10138.
- [10]. C. Moreno-Castilla, M. A. Ferro-García, J. P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marín, J. Rivera-Utrilla; *Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments*, Langmuir **11** (1995) 4386-4392.
- [11]. C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, A. Mueden; *The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(NH_4)_2S_2O_8$* , Carbon **35** (1997) 1619-1626.
- [12]. Sanders D., Truong T., Sewalt V.; *Simultaneous Recovery And Continuous Extraction of Substantially Pure Carboxylic Acids And Ammonium Salts From Acid Hydrolysis Reaction Mixtures (Patent Nr. WO/2007/082087)*, (2007).
- [13]. H. T. Gomes, P. V. Samant, P. Serp, P. Kalck, J. L. Figueiredo, J. L. Faria; *Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications*, Applied Catalysis B: Environmental **54** (2004) 175-182.
- [14]. <http://www.lasurface.com/accueil/index.php> .
- [15]. C. Simons, U. Hanefeld, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, T. Maschmeyer; *Noncovalent Anchoring of Asymmetric Hydrogenation Catalysts on a New Mesoporous Aluminosilicate: Application and Solvent Effects*, Chem. Eur. J. **10** (2004), 5829 – 5835.
- [16]. C. Simons, *Chemoenzymatic cascade processes for sustainable organic synthesis*, PhD Thesis, Delft University, (2007).



Chapter 6

Preparation, characterization and activity of chiral
diphosphine-Rh hybrid catalysts

Chapter 6

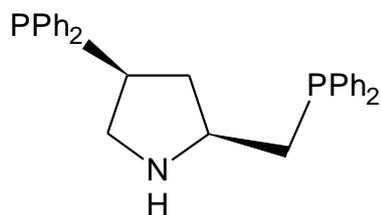
Preparation, characterization and activity of chiral diphosphine-Rh hybrid catalysts

6.1. Introduction

The results presented in Chapter 5 show that the immobilization of the RhDuphos complex by non-covalent interactions is a methodology, in general, not robust enough. Although satisfactory results have been obtained with some catalysts, in general, leaching constitutes a serious drawback. Also, the attempts to anchor the RhDuphos complex by covalent bond have not given satisfactory results. Because of that, we have turned to the preparation over chiral diphosphine hybrid catalysts by covalent anchorage in order to achieve a robust immobilization, but using a different preparative strategy. It must be pointed out that the covalent anchorage of a chiral catalyst is a very demanding task because of the high chemical and steric sensitivity of the reactants involved and, moreover, because it requires a well-designed preparative methodology [1, 2].

In the present study, chiral diphosphine ligands have been synthesized in order to have suitable functionalities to perform a covalent bond with the support; and the support surface has been, as well, functionalized with the same purpose. Once the ligands are tethered on the support surface, the anchored chiral complex has been prepared from a rhodium complex precursor by ligand substitution. This was one of the options described in Chapter 1 (Figure 1.4).

In particular, this chapter is dedicated to the preparation of hybrid catalysts consisting of chiral diphosphine rhodium complexes immobilized on carbon nanotubes. The chiral ligand has the general structure shown in Figure 6.1 and it is known as PPM ((*2S,4S*)-4-diphenylphosphino-2-diphenylphosphinomethyl pyrrolidine) (Section 1.3).



(PPM)

Figure 6.1. Structure of the PPM ligand.

As mentioned, the diphosphine chiral ligand must contain a suitable functionality for anchoring and therefore, the synthesis of a BPPM ligand (*(2S,4S)*-*N*-butoxycarbonyl-4-diphenylphosphino-2-diphenylphosphino methylpyrrolidine, containing the group (-NCOO-*t*-Bu) (Figure 6.2), necessary to do the grafting on the support surface by means of a covalent bond, is proposed [1].

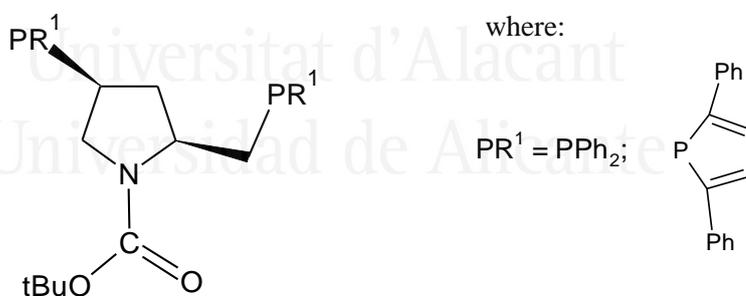


Figure 6.2. Structure of the BPPM ligand.

Both chiral ligands, PPM and BPPM, have attracted much interest in the rhodium(I) catalyzed asymmetric hydrogenation of olefins and ketones [1,3], and α -amino acids are obtained in very high purity with the BPPM ligand [4].

Also, PPM is, as well, known to be an excellent starting material for the synthesis of various N-substituted diphosphines [4-6].

As already mentioned, when such enantioselective catalysts are immobilized on solid supports, the resulting catalysts combine the advantages of both homogeneous (selectivity, tuneability and homogeneous sites) and heterogeneous (recovery and separation) catalysts [1, 3, 8]. Therefore, the immobilization of enantioselective homogeneous catalysts is a highly desirable goal.

6.2. Oxidation of carbon nanotubes

6.2.1. Oxidation treatments

The carbon nanotubes used in this work are multiwall carbon nanotubes (MWNT), prepared at the “Laboratoire de Chimie de Coordination” (LCC), in Toulouse, France.

This support is briefly described in Chapter 2, where a picture of its original aspect is also shown. As indicated there, the original sample (CNT) was submitted to a purification treatment, carried out with a H₂SO₄:H₂O mixture (50:50) under reflux, in order to remove the metallic particles used as catalysts in the synthesis (CNTP).

The purified carbon nanotubes were oxidized by treatment with a nitric acid solution (65 wt.%), 100 mL solution per gram of carbon, at 413 K, under stirring, for 4 hours.

Afterwards, the mixture was left to cool down and filtered, followed by washing with cold distilled water (5 times). The sample was then dried in the oven, at 393 K, for two days.

The oxidized carbon nanotubes are called **CNTF**.

The surface carboxylic groups produced by the oxidation treatment were further transformed into acyl chloride groups by treatment with SOCl₂ according to the following procedure: under inert atmosphere (N₂), sample CNTF was mixed with SOCl₂ (approximately 40 mL per gram of sample), and the mixture was kept at reflux temperature (353 K) and constant stirring for 24

hours. Then, it was cooled down and the liquid was removed under vacuum. The solid was vacuum dried during the night at room temperature and stored under inert atmosphere to avoid hydrolysis of the acyl chloride functionalities.

After this treatment, the support was named **CNTCl**.

The two-step support oxidation is schematically depicted in Figure 6.3.

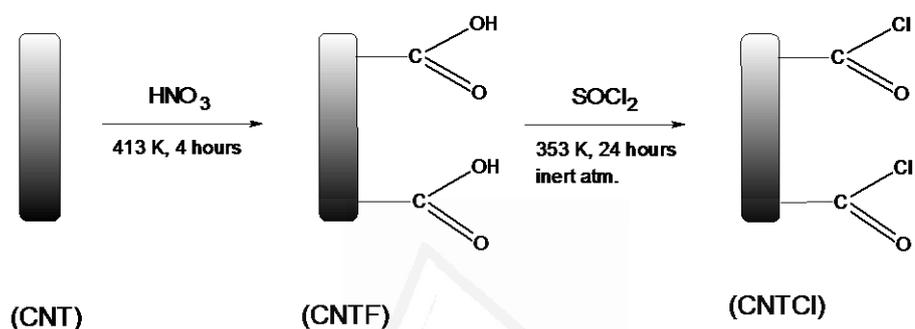


Figure 6.3. Functionalization of the carbon nanotubes.

6.2.2. Characterization of oxidized carbon nanotubes

6.2.2.1. TEM analysis

Figure 6.4 shows some images of the purified carbon nanotubes. The purified carbon nanotubes are characterized by homogeneous outer and inner diameter: 20-25 nm and 7-10 nm, respectively. They could be classified as MWNT with bamboo like structure.

6.2.2.2. Textural properties

The textural properties of the original and oxidized carbon nanotubes were analyzed by gas adsorption: N_2 at 77 K and CO_2 at 273 K.

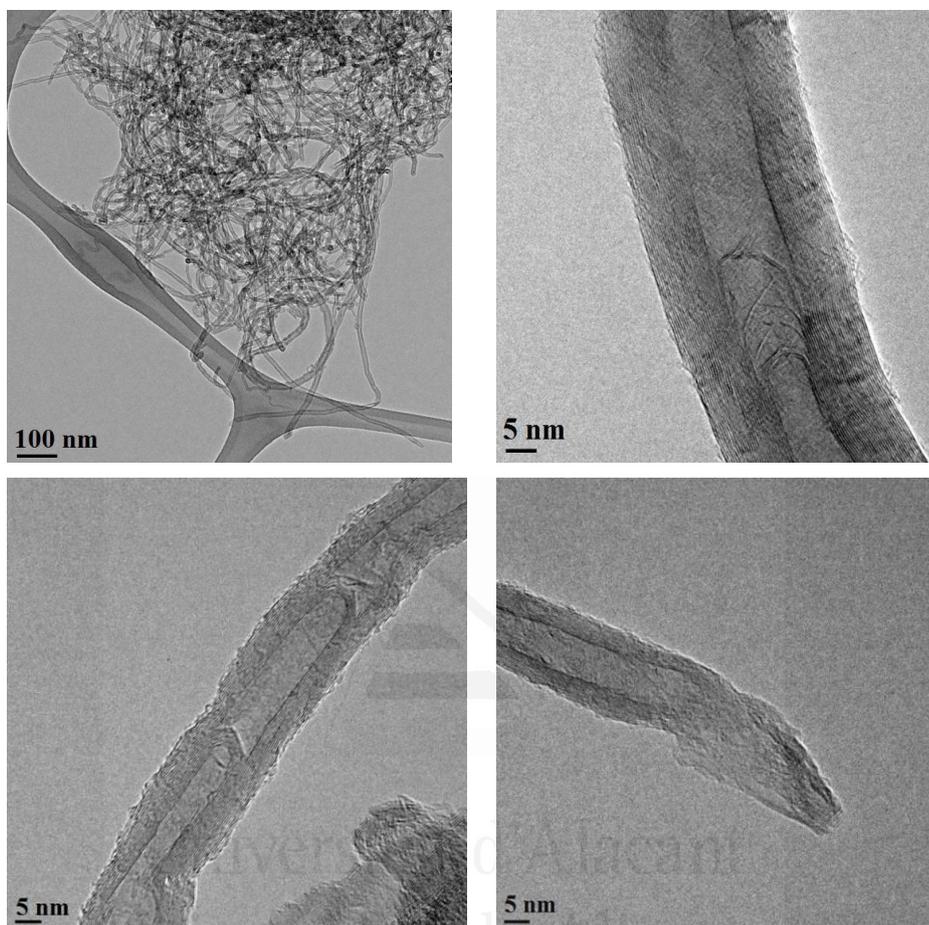


Figure 6.4. TEM images of sample CNTP.

Figure 6.5 shows the N_2 adsorption isotherms obtained for samples CNT and CNTF.

These isotherms are type IIb according to the subdivision of the IUPAC classification presented by Rouquerol et al. [9] and they are usually obtained for aggregates of plate-like particles and are indicative of capillary condensation. It is considered that the porosity of the multiwall nanotubes (MWNT) consists mainly of the inner hollow cores and pores formed by bundles of nanotubes [10-12]. The presence of hysteresis can be related to the presence of pores with both ends open [13, 14].

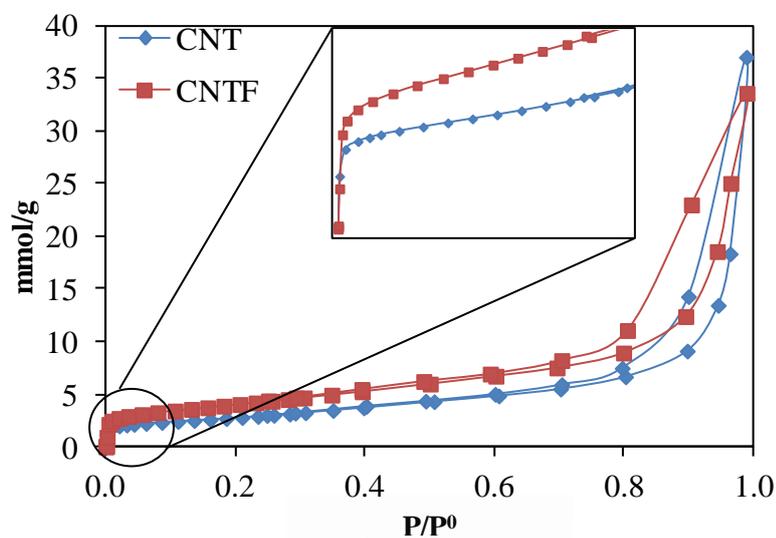


Figure 6.5. N_2 adsorption isotherms at 77 K of samples CNT and CNTF.

Sample CNTF, previously purified and later oxidized with HNO_3 solution, shows a certain increase of the adsorption capacity compared to the original sample (depicted in Figure 6.5) due to some porosity development upon those treatments.

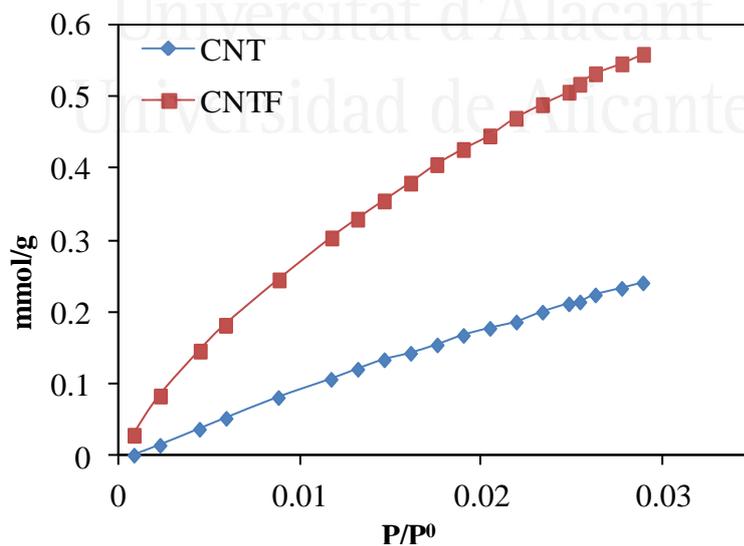


Figure 6.6. CO_2 adsorption isotherms at 273 K of the CNT and CNTF samples.

Figure 6.6 shows the CO₂ adsorption isotherms at 273 K, which reveals that the narrow porosity has been noticeably developed.

Table 6.1 includes the surface area and porosity parameters corresponding to the original CNT and oxidized carbon nanotubes CNTF.

Table 6.1. Textural properties of the original and oxidized carbon nanotubes.

Sample	S_{BET} [m ² /g]	S_{ext} [m ² /g]	$V_{\mu\text{t}}$ [cm ³ /g]	$V_{\text{n}\mu}$ [cm ³ /g]	$V_{\text{s}\mu}$ [cm ³ /g]	V_{meso} [cm ³ /g]
CNT	222	193	0.09	0.041	0.047	0.54
CNTF	323	309	0.13	0.070	0.061	0.73

S_{BET} -BET surface area, S_{ext} - external surface, $V_{\mu\text{t}}$ - total micropore volume, $V_{\text{n}\mu}$ - narrow micropore volume, $V_{\text{s}\mu}$ - supermicropore volume, V_{meso} - mesopore volumen (calculated between 0.2-0.97 P/P^0).

As described in Chapter 2, the total micropore volume has been determined by applying the Dubinin–Radushkevich (DR) equation to the N₂ isotherm. A similar calculation on the CO₂ adsorption data gives the volume of the narrower micropores. The volume of supermicropores is determined by the subtraction $V_{\mu\text{t}}-V_{\text{n}\mu}$. Finally, mesopore volumes have been calculated as the difference in N₂ adsorption from 0.2 to 0.97 P/P^0 expressed as liquid [15, 16].

Data in Table 6.1 show that the purification and oxidation treatments produce an increase of the BET surface area and of the pore volumes in the whole range of porosity.

Regarding mesoporosity, the pore size distribution was determined by the BJH method (Figure 6.7).

This analysis shows the presence in both samples of a bimodal distribution with small mesopores (about 3 nm) and larger pores between 10 and 100 nm.

Although the mesopore volume is higher in the oxidized sample; there is not a significant modification of the pore size distribution due to the purification and oxidation treatments.

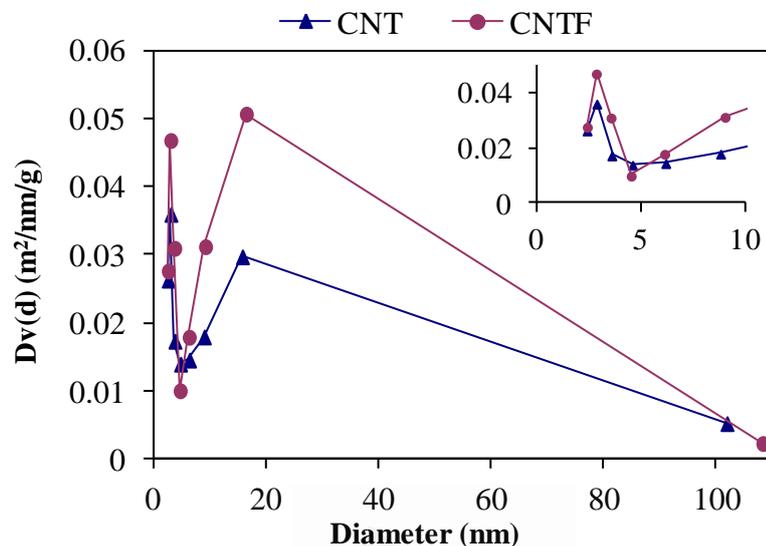


Figure 6.7. Pore size distribution (BJH) of the original (CNT) and oxidized supports (CNTF).

6.2.2.3. Thermogravimetric analysis

Samples CNT, CNTP and CNTF were analyzed by thermogravimetry (TG) with the purpose of studying their reactivity in air and to determine the ash content (related with impurities).

In the thermobalance, the samples were heated, at 10 K/min, up to 1273 K in synthetic air flow (100 mL/min). Figure 6.8 shows the obtained thermograms.

The reactivity of samples CNT and CNTP is similar and considerably low, however some differences are observed for the oxidized sample CNTF corresponding to oxygen groups decomposition as it will be shown later.

Regarding ash content, the original CNT sample has a 6.35 wt %, that is reduced to 2.82 wt.% after the purification treatment and to 0.92 wt.% after the oxidation treatment (with HNO₃), (sample CNTF).

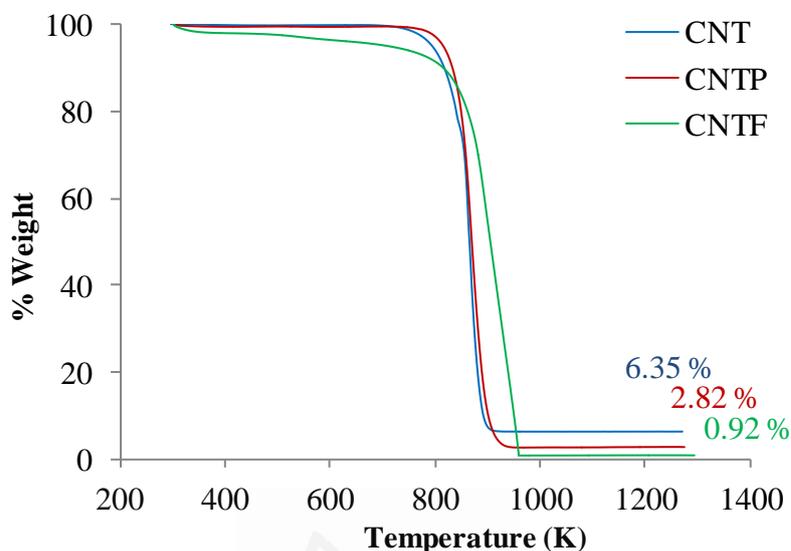


Figure 6. 8. Thermogravimetric curves obtained for samples CNT, CNTP and CNTF.

6.2.2.4. Surface chemistry

To analyze the effect of different treatments on the surface chemistry of the carbon nanotubes, the samples have been characterized by temperature programmed desorption (TPD) and thermogravimetry (TG).

The experiments were carried out in a thermobalance coupled to a mass spectrometer. The samples were heated at 20 K/min up to 1300 K in a He flow (20 mL/min).

Figures 6.9 and 6.10 show the CO and CO₂ evolution profiles obtained for samples CNT, CNTP, CNTF and CNTCl.

As observed, the purification treatment produces no significant changes in the surface chemistry of the supports (only a slight decrease of groups which decompose as CO).

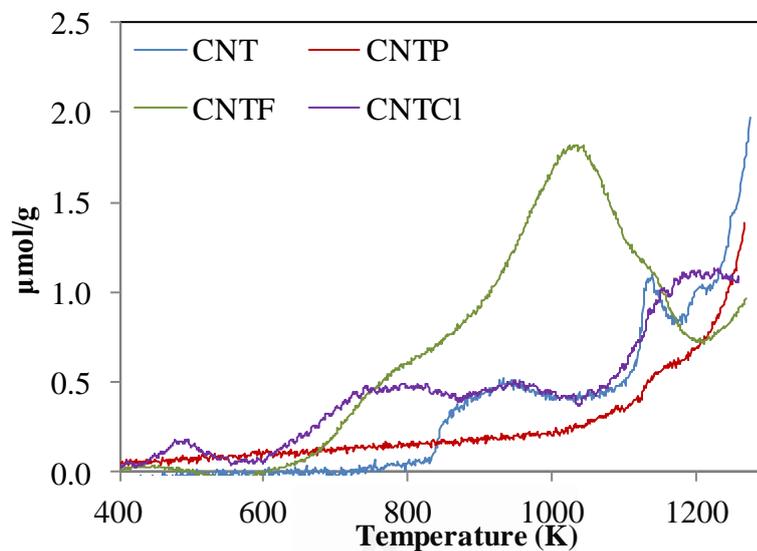


Figure 6.9. CO desorption profile in TPD experiments, of the original, purified and functionalized carbon nanotubes.

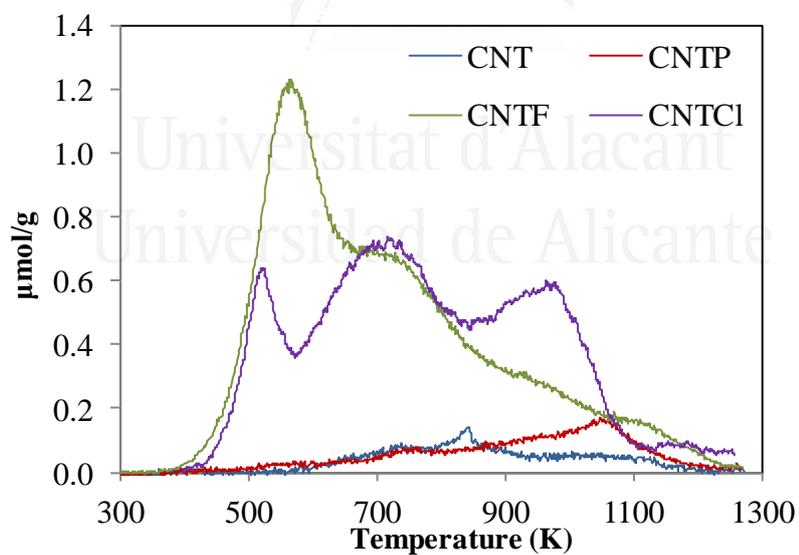


Figure 6.10. CO₂ desorption profile in TPD experiments, of the original, purified and functionalized carbon nanotubes.

However, the oxidation treatment with nitric acid produces an important amount of surface oxygen groups, and the further treatment with SOCl_2 leads to a significant reduction in the evolution of both CO and CO_2 . The quantification of the TPD profiles as amount of CO and CO_2 evolved (in $\mu\text{mol/g}$) and the calculated oxygen weight percentage are shown in Table 6.2.

The amount of carboxylic acid groups (necessary to create the $-\text{COCl}$ functionalities for the covalent bond with the diphosphine ligands) has been determined by deconvolution of the CO_2 evolution profile, considering that this kind of groups decompose between 400 K and 623 K [17, 18].

Table 6.2. Quantification of TPD profiles.

Sample	CO [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	CO_2 [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	O [%]	Carboxylic acid [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]
CNT	847	100	1.7	0
CNTP	697	150	1.6	0
CNTF	1742	1076	6.2	425
CNTCI	533	870	3.6	126

CO and CO_2 evolved, oxygen weight percentage, and amount of carboxylic acid type groups (calculated by deconvolution of the CO_2 desorption profile).

Figure 6.11 shows the deconvoluted CO_2 TPD profiles for the CNTF and CNTCI samples, including the experimental data and the Gaussian deconvolution. It can be observed that after the acylation treatment, the amount of carboxylic acid groups (first peak) is considerably reduced (Table 6.2 includes the quantification), indicating that the transformation of the carboxylic acid occurs.

The thermogravimetric profiles obtained simultaneously with the TPD measurements are presented in Figure 6.12.

The total weight loss of sample CNTF, 1.5 mg, agrees with the amount of desorbed molecules as CO and CO_2 , observed by TPD.

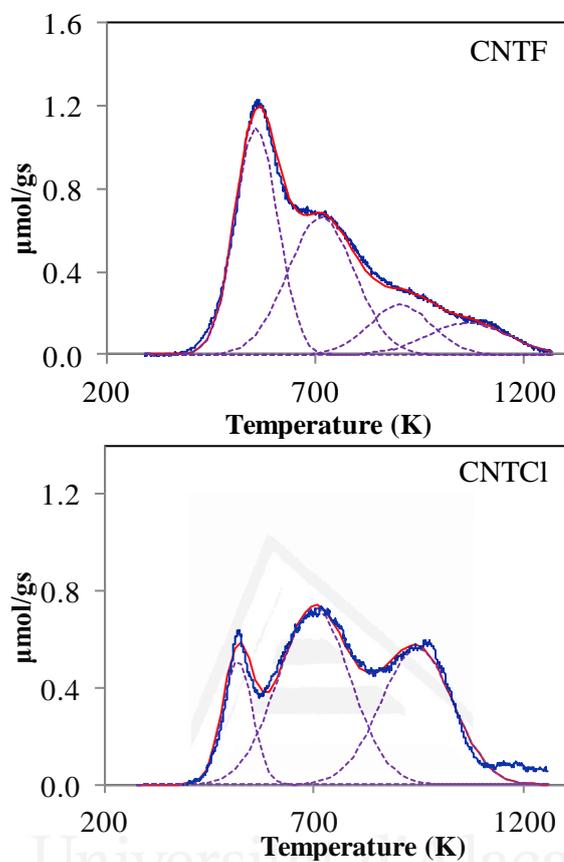


Figure 6.11. Deconvoluted CO₂ profile for samples: a) CNTF and b) CNTCI. Experimental data (blue line), envelope (red line) and fitting curves (dotted lines).

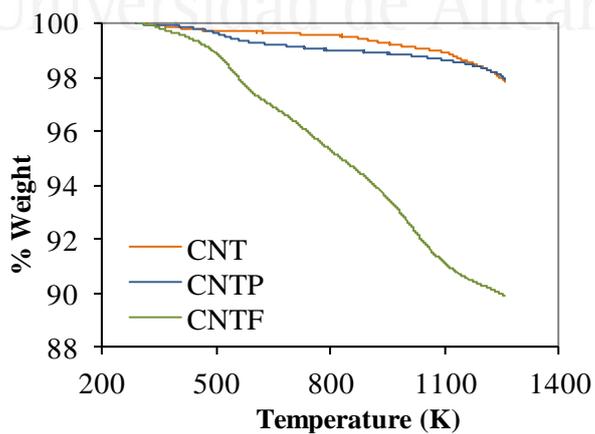


Figure 6.12. Thermogravimetric profiles in He, for CNT, CNTP and CNTF samples.

6.2.2.5. FT-IR analysis

Figure 6.13 shows the FT-IR spectra obtained for samples CNTF and CNTCl.

The spectra of both samples show the peak at 1567 cm^{-1} , assigned to C=C stretching, which originates from the inherent structure of carbon nanotubes and also the peaks at 1720 and 1200 cm^{-1} arising from C=O and C-O stretching, respectively, indicating the existence of carboxyl groups, visible in both samples. The spectrum of sample CNTCl, additionally exhibits a peak at 1760 cm^{-1} corresponding to the acetyl chloride.

It is noticeable the intensity decrease of the peak at 3450 cm^{-1} corresponding to O-H stretch from carboxylic acid groups in sample CNTCl. This observation together with the variation of the band at 1200 cm^{-1} , are indicative of the transformation of carboxylic acid groups. The appearance of a characteristic peak at 592 cm^{-1} , corresponding to C-Cl stretch in acetyl chloride, confirms the formation of acyl chloride groups. These data allow confirming that the transformation of carboxylic type groups into acyl chloride groups has occurred. However, in agreement with the TPD data, not all the COOH groups were converted, as the corresponding peaks are still present in the spectrum of sample CNTCl.

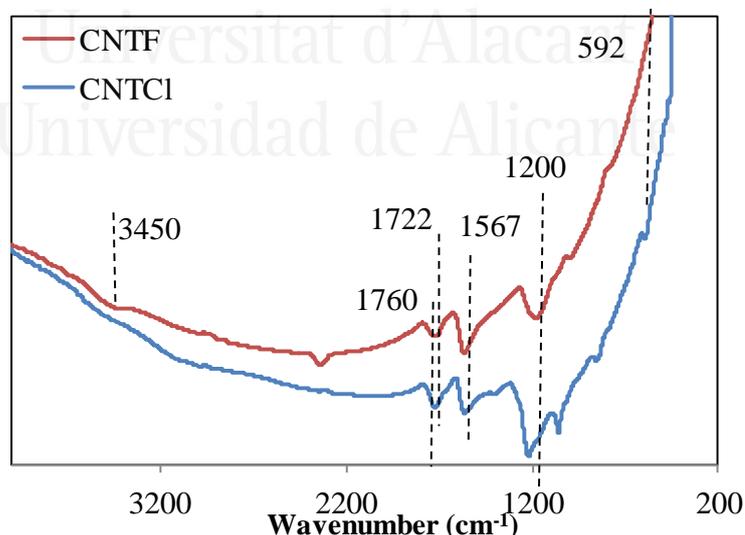


Figure 6.13. FT-IR spectra of CNTF and CNTCl samples.

Signals assignment, according to bibliographic data [19-21]:

592 cm^{-1}	C-Cl stretch (acetyl chloride)
1200 cm^{-1}	C-O stretching (carboxyl groups COOH)
1567 cm^{-1}	C=C bond (in the CNTs structure)
1720 cm^{-1}	C=O stretching (carboxyl groups COOH)
1760 cm^{-1}	carbonyl C=O stretch (acetyl chloride)
3450 cm^{-1}	OH stretch (carboxylic acid)

6.3. Preparation of the chiral diphosphine ligands

6.3.1. Synthetic procedure

Two different chiral diphosphine ligands were synthesized: *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-(2*S*,4*S*)-4-diphenylphosphino-2-[(diphenylphosphino)methyl]pyrrolidine, abbreviated **BPPM** (Figure 6.14 a) and *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-(2*S*,4*S*)-4-(2,5-diphenylphosphole)-2-(2,5-diphenylphosphole)methylpyrrolidine, abbreviated **R-BPPM** (Figure 6.14 b), according to the bibliographic synthetic procedure [22, 23].

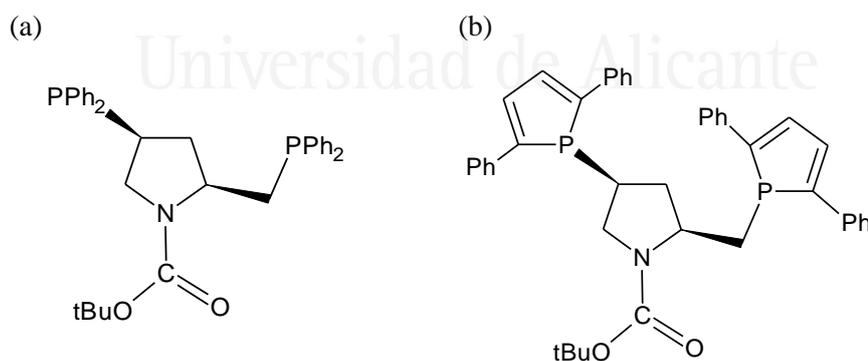


Figure 6.14. Structure of the chiral diphosphine ligands: a) BPPM and b) R-BPPM.

All manipulations and preparations were strictly performed under inert atmosphere (N_2) using standard Schlenk techniques; necessary because the diphosphine ligands are highly susceptible to oxidation. Furthermore, all solvents used were dried and distilled prior to use.

The synthesis of the chiral diphosphine ligand **BPPM** has several steps that are schematically shown in Figure 6.15.

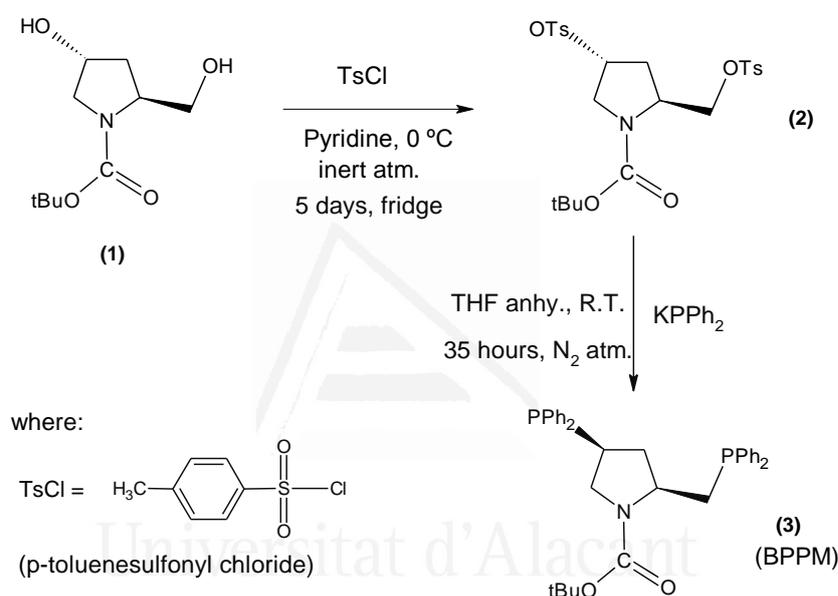


Figure 6.15. Synthesis of the BPPM chiral ligand.

The procedure can be described as follows: 0.5 g (2.30 mmol) of the starting compound *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-4-hydroxy-*L*-prolinol (**1**) were introduced in a flask and cooled to 273.15 K and, under inert atmosphere, 13.3 mL of dry pyridine (previously dried overnight, by adding NaOH) were added. After pyridine addition, and under vigorous stirring, 1.32 g (7 mmol) of recrystallized p-toluenesulfonyl chloride (TsCl) was added in one portion.

Recrystallization of TsCl was performed in order to remove impurities and it was carried out by dissolving TsCl in a minimum volume of $CHCl_3$, that allowed the removal of impurities by filtration, and then, petroleum ether was added to further precipitate all other impurities. Then, after a second filtration,

the solvent was concentrated by evaporation using a rotary evaporator and the remaining liquid was left under vacuum, at room temperature, until the formation of the white crystals of recrystallized TsCl.

Once added the recrystallized TsCl, the mixture was stored in the refrigerator (≈ 278 K) for 5 days. The mixture was then cooled to 273.15 K, and 30 mL of water were added dropwise with stirring. A white powder precipitated (compound **2** in Figure 6.15) which was filtered, washed with distilled water (3 x 2 mL) and dried under vacuum for 30 minutes. The filtrate was recrystallized, with a minimum amount of absolute ethanol, at reflux (351 K). The recrystallization process is observed at room temperature, and is completed with an ice bath.

Compound **2** is *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-4-hydroxy-*L*-prolinol Di-*p*-toluenesulfonate. An image of the obtained product is shown in Figure 6.16.

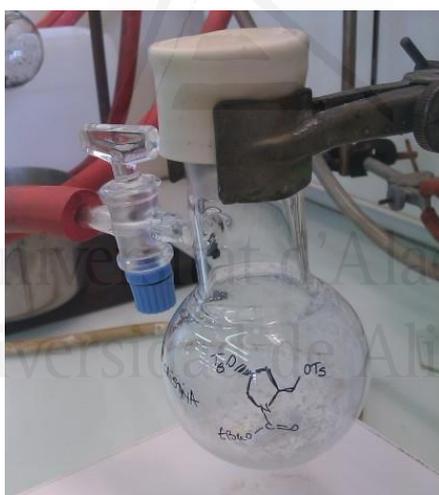


Figure 6.16. Photography of the prepared compound *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-4-hydroxy-*L*-prolinol Di-*p*-toluenesulfonate.

For the next step, 0.85 g (1.6 mmol) of compound **2** were added to 10 mL of anhydrous tetrahydrofuran (THF) under inert atmosphere.

Then, the solution was added dropwise, via cannula, to 8.53 mL (4.26 mmol) of a solution of potassium diphenylphosphide 0.5 M in THF. The solution

changed its color, from intense red to orange (Figure 6.17), indicating the formation of the anion $[\text{PPh}_2]^-$. The mixture was allowed to stir at room temperature for 35 hours, maintaining the inert atmosphere.



Figure 6.17. Photography of the intermediate step in the synthesis of the BPPM ligand.

Next, the solution was treated with 6 mL of methanol to destroy the anion excess, and the reaction took place with a color change of the solution, from orange to yellow. The mixture was then filtered under inert atmosphere; and the filter cake was washed with anhydrous toluene.

The filtrate was concentrated under vacuum until the formation of a yellow viscous precipitate. The remaining oil was crystallized from 9 mL of anhydrous ethanol, and stored under inert atmosphere in the refrigerator for 48 hours, giving the BPPM diphosphine ligand (**3** in Figure 6.15), that was purified several times by different washings: with pentane (2x5 mL), CH_2Cl_2 /pentane mixture (4x4mL, 50:50), followed by a purification using a CH_2Cl_2 /pentane mixture (8x8 mL, 50:50) and passing the solution through an Al_2O_3 bed.

The synthesis of the chiral diphosphine ligand **R-BPPM** (Figure 6.14 b) has, as well, several steps that are schematically presented in Figure 6.18. The experimental procedure is described next.

Like in the synthesis of ligand BPPM, the starting compound is *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-4-hydroxy-*L*-prolinol from which compound **2** is obtained as already described.

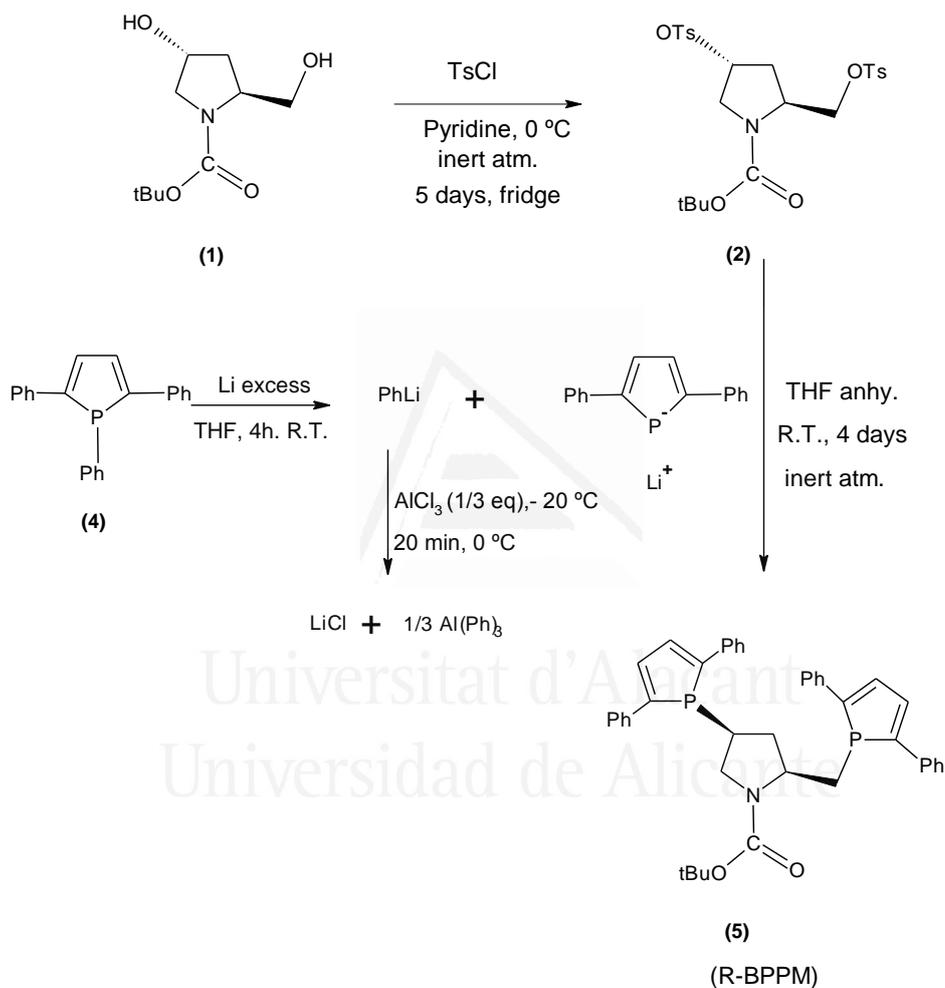


Figure 6.18. Synthesis of the R-BPPM chiral ligand.

Separately, 708 mg (2.27 mmol) of 1,2,5-triphenylphosphole (Figure 6.18 (4)) were dissolved in 10 mL anhydrous THF, and under inert atmosphere and stirring, an excess of lithium foil (100 mg) was added at room temperature.

The color change of the solution, from bright yellow to dark red, indicates the formation of the 2,5-diphenylphosphole anion. The mixture was left stirring for 4 hours, at room temperature.

In order to destroy the phenyl lithium formed during the reaction, the solution was treated as follows. First, the remaining lithium foil was removed by transferring the solution (via cannula) to a Schlenk tube (flask), avoiding the air exposure of the solution (the disposal of the lithium foil requires to destroy it with ethanol).

Afterwards, the solution was cooled to 253.15 K (using a liquid N₂-acetone mixture bath) for about 15 minutes, while maintaining the inert atmosphere (Figure 6.19). Then, 0.1 g (0.7566 mmol, that corresponds to 1/3 equivalent) of AlCl₃ was added to the chilled solution and after replacing the liquid N₂/acetone bath by an ice bath, stirring was continued for 20 minutes.



Figure 6.19. Photography of an intermediate step in the synthesis of the chiral R-BPPM ligand.

The solution, free of PhLi, was added dropwise (via cannula) to a stirred solution of 0.45 g (0.853 mmol) of the recrystallized tosylate ligand (Figure

6.18 (2), previously prepared, in 5 mL of anhydrous toluene. The mixture was stirred, at room temperature, for 4 days.

Afterwards, the mixture was concentrated in vacuum and the **R-BPPM** ligand was obtained as a yellow-orange oily product. Product extraction was carried out with a mixture CH_2Cl_2 /pentane, several times; purification was performed using the same mixture and passing the solution (via cannula) through an Al_2O_3 bed (Figure 6.20), maintaining the inert atmosphere.



Figure 6.20. Purification of the R-BPPM ligand.

6.3.2. Characterization of the diphosphine ligands

The two chiral diphosphine ligands synthesized, BPPM and R-BPPM, and the tosylate precursor for their preparation, have been characterized by NMR.

The ^1H NMR data (^1H (CDCl_3): δ 1.4 (s, 9H), 2.2 (m), 2.5 (s, 6H), 3.2-3.8 (m), 3.9-4.4 (m), 4.9-5.2 (m), 7.3-7.9 (m, 8H)) of the tosylate precursor (*N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-4-hydroxy-*L*-prolinol Di-*p*-toluenesulfonate) are consistent with those reported in the literature [23-25].

The *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-(2*S*,4*S*)-4-diphenylphosphino-2-[(diphenyl phosphino)methyl]pyrrolidine (**BPPM**) and *N*-(*tert*-Butoxy carbonyl)-(2*S*,4*S*)-4-(2,5-diphenylphosphole)-2-(2,5-diphenyl phosphole)methyl]pyrrolidine (**R-BPPM**) diphosphine ligands were characterized by ^{31}P NMR.

The ^{31}P NMR spectrum of **BPPM** shows two singlets at $\delta = -22.57$ and $\delta = -14.94$ ppm for the two non-equivalent phosphorus atoms, according to previously reported data [26].

For the R-BPPM ligand, the chemical shifts of the two phosphorus atoms are in the same field ($\delta = -13.30$ and $\delta = -7.69$ ppm).

6.4. Tethering of the diphosphine ligands on the functionalized carbon nanotubes

6.4.1. Experimental procedure

The prepared chiral ligands were covalently anchored on the functionalized carbon nanotubes CNTCl. The experimental procedure used has been described previously by A. Nazih and D. Heissler [27]. Figure 6.21 schematically shows the immobilization procedure of the BPPM ligand on the carbon nanotubes (CNTCl).

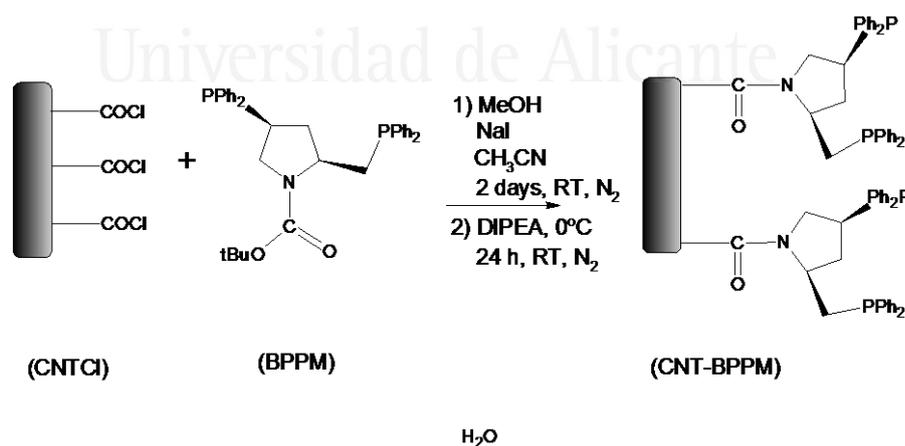


Figure 6.21. Immobilization of the BPPM ligand on the functionalized carbon nanotubes.

Prior to their use, all the reactants (MeOH, CH₃CN, HCl, NaHCO₃, EtOH and Et₂O) were degassed in order to avoid the ligands oxidation. Degasification was a purging process, consisting of bubbling N₂ gas through the solvent for 1 hour at room temperature.

All manipulations were strictly performed under inert atmosphere and handling of CNTCl was carried out in a glove box (under inert atmosphere), to hinder hydrolysis of the acyl chloride functionalities.

The functionalized carbon nanotubes (CNTCl) (0.45 g), were added to a solution containing the BPPM diphosphine ligand (0.768 g, 1.38 mmol), MeOH (0.5 mL) and anhydrous NaI (0.19 g, 1.3 mmol) in CH₃CN (6 mL). The weight ratio BPPM_{ligand}/CNTCl corresponds to 1.7. The mixture was stirred for 2 days at room temperature. Then, N,N-diisopropylethylamine (DIPEA) (0.44 mL, 2.5 mmol) was added at 273 K, and the mixture was stirred for 24 hours at room temperature.

This methodology is based on two main steps: a deprotection step (removal of the t-butoxycarbonyl group, or BOC group, from the BPPM ligand structure), followed by the acylation of this intermediate amine with the acyl chloride groups (existing at the surface of the carbon nanotubes), in the presence of DIPEA, as a base. As the cleavage of the BOC group of the BPPM ligand takes place with hydrogen chloride, generated in situ by reaction of the acyl chloride groups with methanol, two equivalents of sodium iodide dissolved in acetonitrile were added to generate hydrogen iodide from hydrogen chloride, in order to improve the yield of the deprotection step [27].

Finally, 9 mL of degassed HCl (10 wt % aq.) were added to the solution to neutralize the base in excess. Afterwards, the solid was separated by filtration under inert atmosphere and it was washed with a saturated aqueous solution of sodium hydrogen carbonate, NaHCO₃ (10 mL), with ethanol (2 x 10 mL) and with diethyl ether (4 x 10 mL). The sample was dried and stored under argon, and it was named **CNT-BPPM**.

Tethering of the R-BPPM ligand was carried out in the same way (Figure 6.22).

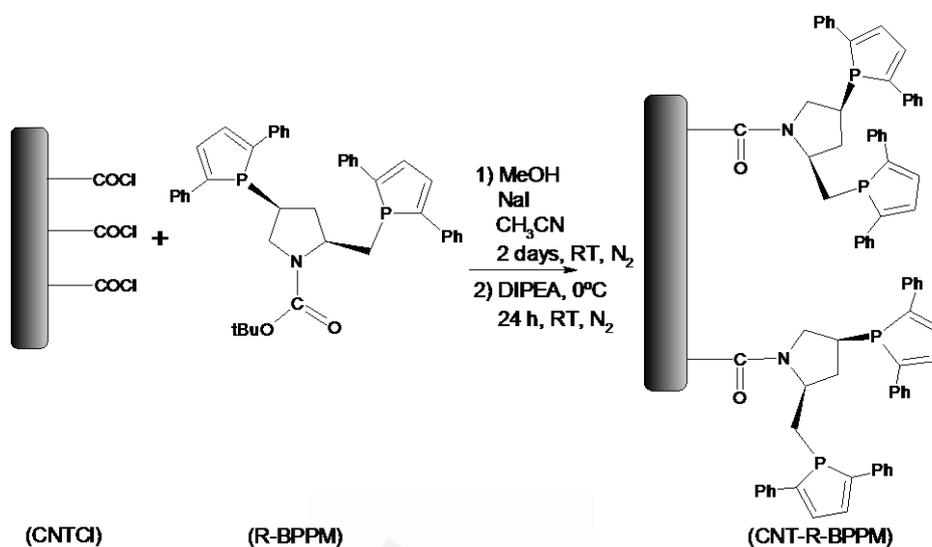


Figure 6.22. Immobilization of the R-BPPM ligand on the functionalized carbon nanotubes.

In this case, the amount of support used was lower and thus, also the amount of other reactants: 0.072 g of the functionalized carbon nanotubes (CNTCl), 0.072 g (0.110 mmol) of the R-BPPM biphosphine ligand, 0.1 mL of MeOH, 0.03 g (0.21 mmol) of NaI in 3 mL of CH₃CN, and 0.07 mL (0.4 mmol) of DIPEA (N,N-diisopropylethylamine). The weight ratio R-BPPM_{ligand}/CNTCl corresponds to 1. The sample was named **CNT-R-BPPM**.

6.4.2. Characterization of the CNT tethered diphosphine ligands

Figures 6.23 and 6.24 show the XPS spectra obtained for the carbon nanotubes-tethered diphosphine samples, CNT-BPPM and CNT-R-BPPM.

Furthermore, XPS data corresponding to the spectra of Figures 6.23 and 6.24 are compiled in Table 6.3.

For comparison purposes, data for the ligand PPM have been also included.

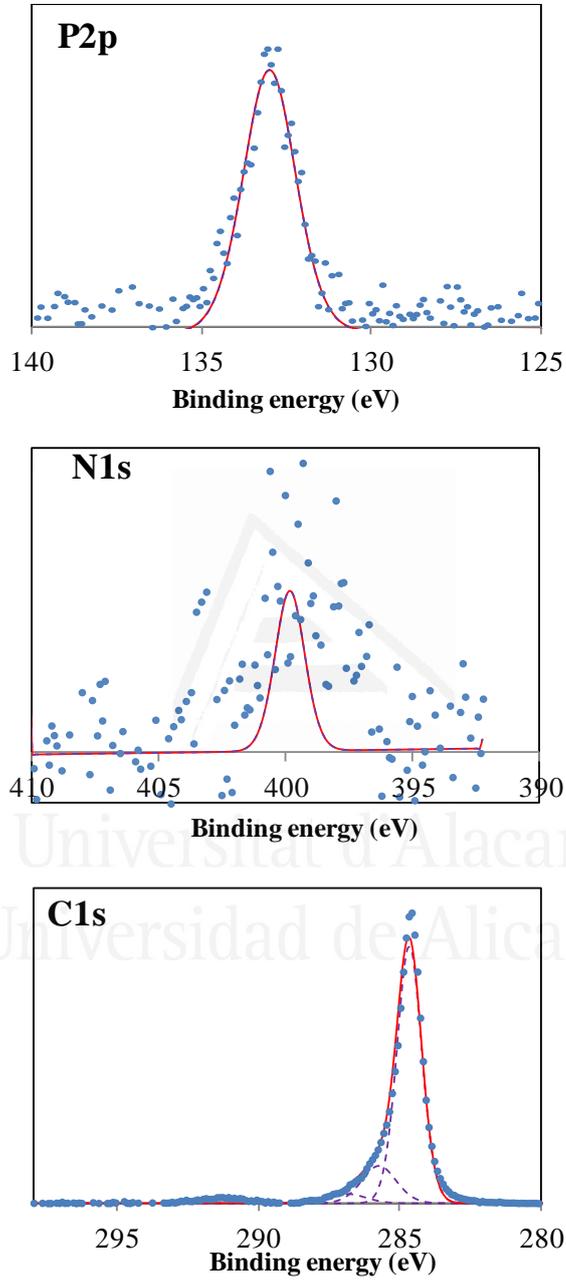


Figure 6.23. XPS P2p, N1s and C1s spectra obtained for sample CNT-BPPM. .

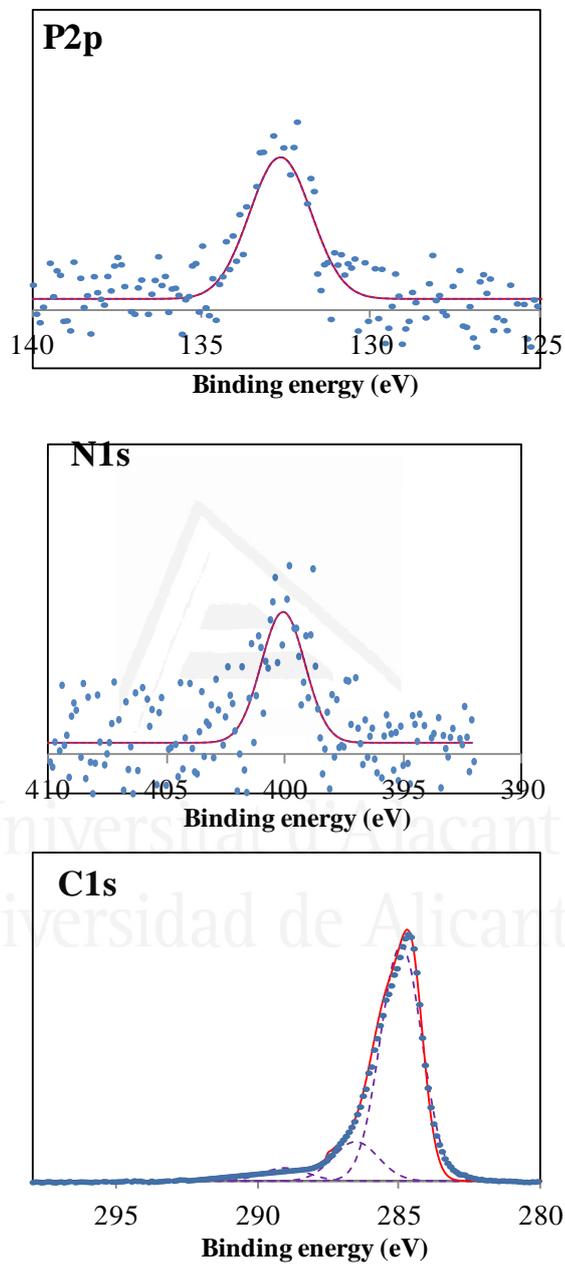


Figure 6.24. XPS P2p, N1s and C1s spectra obtained for sample CNT-R-BPPM.

Table 6.3. XPS data of the CNT-tethered diphosphine ligands.

Sample	Binding energy [eV]			Atomic Ratio	
	P 2p	N 1s	C 1s	P/N	P/C
PPM	130.8	399.0	284.7	2.3	0.077
CNT-BPPM	133.0	399.8	284.6	2.7	0.006
CNT-R-BPPM	132.4	400.0	284.5	1.3	0.004

It can be observed that the binding energy of P2p (132.4-133.09 eV) in the carbon tethered diphosphines is higher than in the PPM ligand. This can be interpreted as a partial oxidation of phosphines upon the anchorage procedure or as a change in the binding energy due to interaction with the support surface [28, 29]. In any case, it must be mentioned that phosphines could have been modified during the preparation of the samples for the XPS measurements and even during measurements. The binding energy found for N1s (around 400 eV) is characteristic of nitrogen in amine form [30] and the ratio P/N is close to the expected one (P/N=2).

In the case of CNT-R-BPPM sample, atomic ratios are lower; this could be a consequence of the larger error in the measurements due to the smaller amount of ligand tethered. The P/C ratio of PPM is also close to the theoretical one and as expected is much lower in the CNT tethered ligands.

6.5. Preparation of hybrid catalysts

6.5.1. Preparation procedure

For the synthesis of the chiral hybrid catalysts, *di(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I) tetrafluoroborate* complex ($[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$) was immobilized on the two carbon nanotubes-tethered diphosphine samples: CNT-BPPM and CNT-R-BPPM. A scheme showing the preparation of the anchored rhodium diphosphine complex is presented in Figure 6.25.

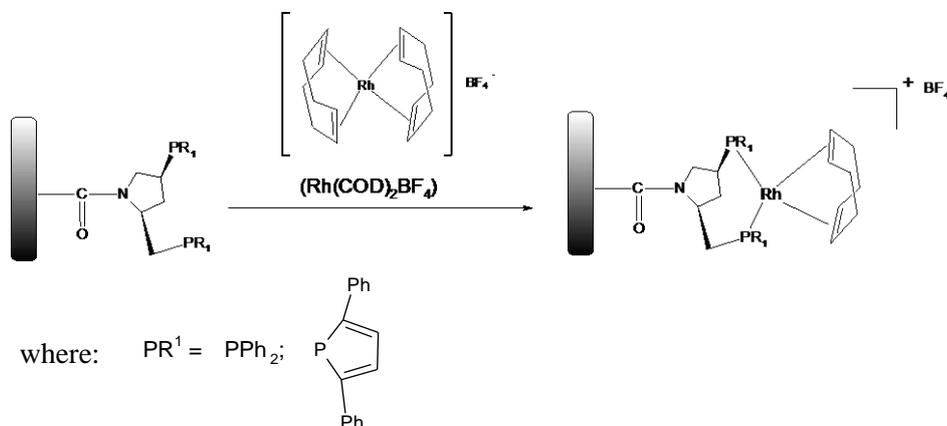


Figure 6.25. Immobilization of the $[Rh(COD)_2]BF_4$ complex on the carbon nanotube-tethered diphosphine samples.

The procedure for the preparation of the anchored rhodium diphosphine complex was: 200 mg of sample CNT-BPPM were impregnated with an anhydrous dichloromethane solution (7 mL) containing 15 mg of $[Rh(COD)_2]BF_4$ (0.037 mmol). These amounts correspond to 2 wt% rhodium on the solid catalyst. The mixture was stirred at room temperature for 24 hours in inert atmosphere, and then, the catalyst was filtered (under inert atmosphere, via cannula) and washed first with a mixture of CH_2Cl_2 /pentane (50:50) (3x8 mL) and then with CH_2Cl_2 (5x5 mL). Subsequently, the catalyst (named **CNT-BPPM-Rh**) was dried under inert atmosphere at room temperature (24 h).

For the preparation of the catalyst with sample CNT-R-BPPM, the amounts used were: 50 mg of CNT-R-BPPM, and 5 mL of anhydrous dichloromethane containing 4 mg of the $[Rh(COD)_2]BF_4$ complex (0.01 mmol). The catalyst was named **CNT-R-BPPM-Rh**.

6.5.2. Characterization of hybrid catalysts

6.5.2.1. Rhodium content

The rhodium amount determined by ICP-OES in the CNT-BPPM-Rh fresh catalysts is 1.05 wt% (145 μ mol of complex per gram of sample), and 0.6 wt% (83 μ mol of complex per gram of sample) for catalyst CNT-R-BPPM-Rh.

6.5.2.2. XPS analysis

Figures 6.26 and 6.27 show the XPS spectra obtained for catalysts CNT-BPPM-Rh and CNT-R-BPPM-Rh. The previously shown spectra of samples CNT-BPPM and CNT-R-BPPM have been also included for comparison.

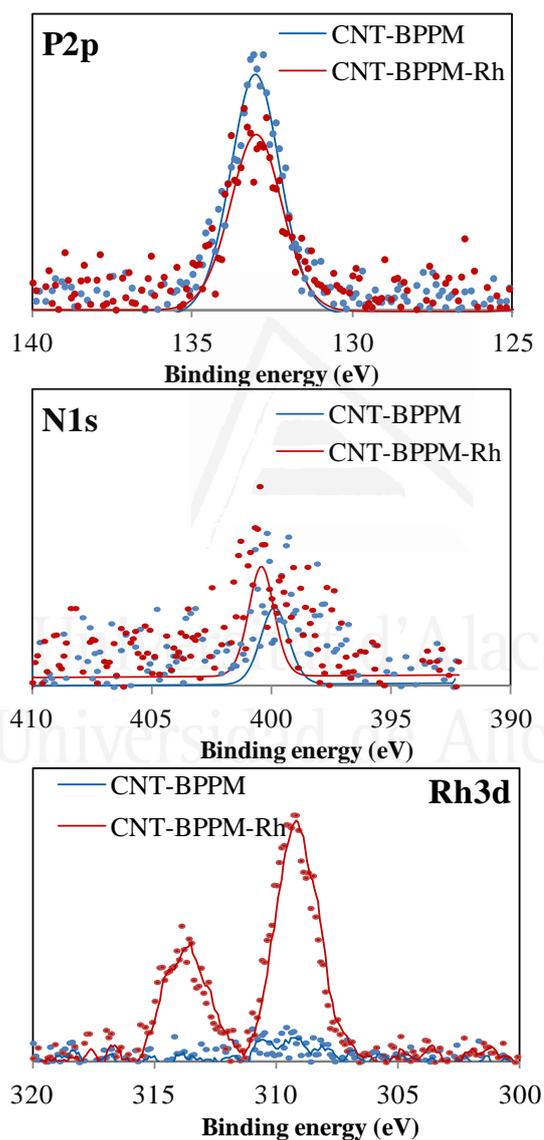


Figure 6. 26. XPS P2p, N1s and Rh3d spectra of samples CNT-BPPM and CNT-BPPM-Rh

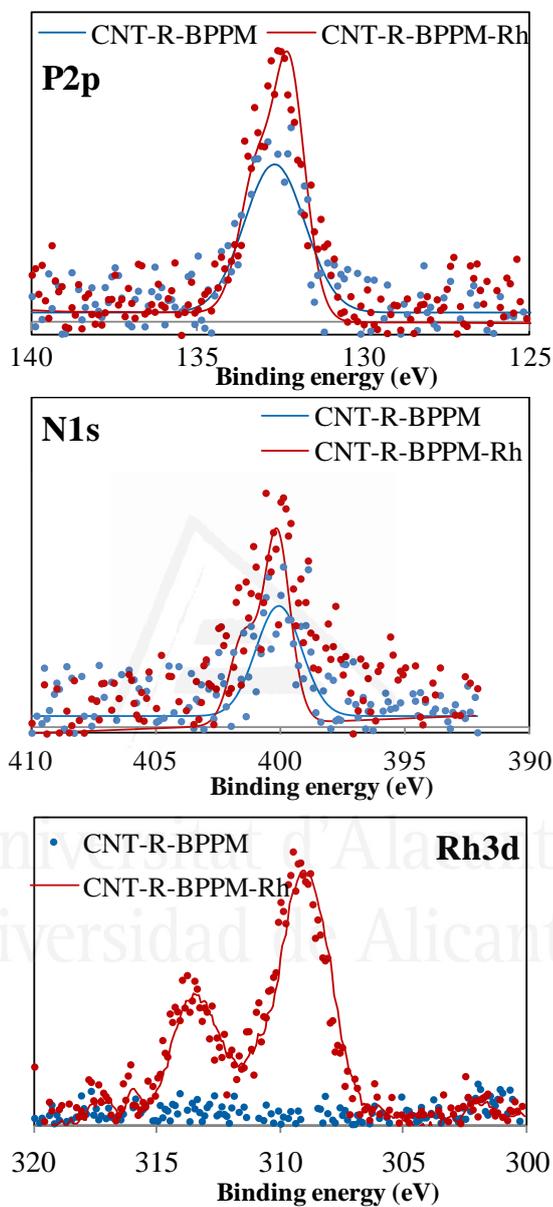


Figure 6.27. XPS P2p, N1s and Rh3d spectra obtained for samples CNT-R-BPPM and CNT-R-BPPM-Rh.

XPS parameters are shown in Table 6.4

They include the binding energy (eV) of Rh 3d_{5/2}, P2p, N1s and C1s, and the representative atomic ratios. Data corresponding to ligand PPM are also presented.

Table 6.4. XPS data of the carbon-tethered diphosphine and hybrid catalysts.

Sample	Binding energy [eV]				Atomic Ratio		
	P 2p	N 1s	C 1s	Rh 3d	P/N	P/C	Rh/P
PPM	130.8	399.0	284.7	-	2.3	0.077	-
CNT-BPPM	133.0	399.8	284.6	-	2.7	0.006	-
CNT-BPPM-Rh	132.9	400.3	284.5	308.5	1.5	0.005	0.7
CNT-R-BPPM	132.4	400.0	284.5	-	1.3	0.004	-
CNT-R-BPPM-Rh	132.2	400.1	284.6	309.1	0.9	0.004	1.1

It can be observed that the binding energies of P2p and N1s almost do not change upon rhodium coordination.

The binding energy of Rh3d_{5/2} corresponds to rhodium(I), indicating that the electronic state of rhodium in the complex is not modified upon heterogenization.

The Rh/P ratio, higher than the theoretic value (0.5), can be interpreted considering the presence of rhodium not coordinated to the phosphine ligands.

6.6. Catalytic activity tests

6.6.1. Hydrogenation of methyl 2-acetamidoacrylate

The hydrogenation of methyl 2-acetamidoacrylate (MAA) was carried out in a stainless steel Parr reactor, under the following conditions: 5.5 bar H₂ pressure, room temperature (296 K), 1100 rpm, along with 80 mg (0.560 mmol) of MAA substrate, in 7 mL anhydrous methanol. The S/C ratio will be specified for each test. This reaction was chosen for comparison purposes with the RhDuphos immobilized catalysts (Chapter 5).

The experimental procedure for the catalytic tests and for catalyst reutilization was previously described in detail in Chapter 2, section 2.3.1, using the same conditions as the ones used in Chapter 5.

Figure 6.28 shows a schematic representation of this reaction.

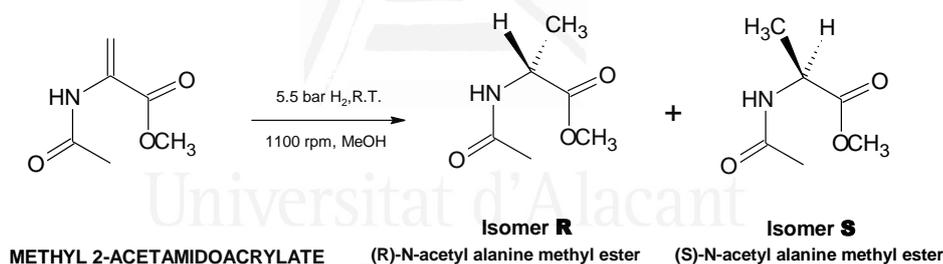


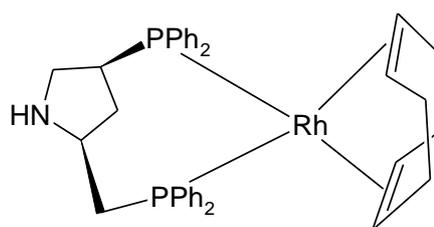
Figure 6.28. Hydrogenation of methyl 2-acetamidoacrylate (MMA).

The stability of the heterogeneous catalyst under reaction conditions was tested performing a run under reaction conditions but without the presence of the substrate.

Homogeneous catalytic tests were performed with the rhodium complex [Rh(COD)₂]BF₄ (4 mg, 10 μmol) and with the diphosphine rhodium complex, [Rh(COD)PPM]BF₄ (3.5 mg, 4.7 μmol), (Figure 6.29), under the same conditions and maintaining the S/C ratio.

The homogeneous catalyst [Rh(COD)PPM]BF₄ was prepared by adding 2.3 mg (5 μmol) of PPM ligand to a methanol solution containing 1.9 mg (4.7

μmol) of $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$. The solution was stirred for 1 hour at room temperature and inert atmosphere, followed by the addition of 175 mg (1.2 mmol) of MAA substrate and then, the catalytic reaction in the same experimental conditions was started.



$\text{Rh}(\text{COD})\text{PPM}$

Figure 6.29. Diphosphine complex $[\text{Rh}(\text{COD})\text{PPM}]^+\text{BF}_4^-$.

Table 6.5 collects activity data, expressed as conversion (%) and selectivity data expressed as e.e. (%), see Chapter 2 for the calculation procedure.

Table 6.5. Activity and e.e. results for MMA hydrogenation.

Catalyst	Time [h]	Conversion [%]	e.e. [%R]	S/C
$[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$	42	90	-1	140
$[\text{Rh}(\text{COD})\text{PPM}]\text{BF}_4$	2	20	7	250
CNT-BPPM-Rh	4	38	17	200
CNT-R-BPPM-Rh	4	100	16	120

First, it has to be mentioned that the homogeneous chiral catalyst $[\text{Rh}(\text{COD})\text{PPM}]\text{BF}_4$ is not very selective for this reaction, contrarily to RhDuphos (Table 5.6). In comparison the hybrid catalysts give an acceptable activity and they are more selective than the homogeneous complex (Table

6.5). The higher selectivity obtained with the hybrid catalysts, could be justified by the fact that in the case of the hybrid catalyst, the amine group of the BPPM chiral ligand is acylated, giving enhanced chiral induction, compared to the free amine group of the homogeneous catalyst PPM; consistent with data reported in the literature [22, 31].

The hybrid catalysts were tested in several consecutive catalytic runs. Figure 6.30 shows conversion (%) and e.e. (%) data obtained.

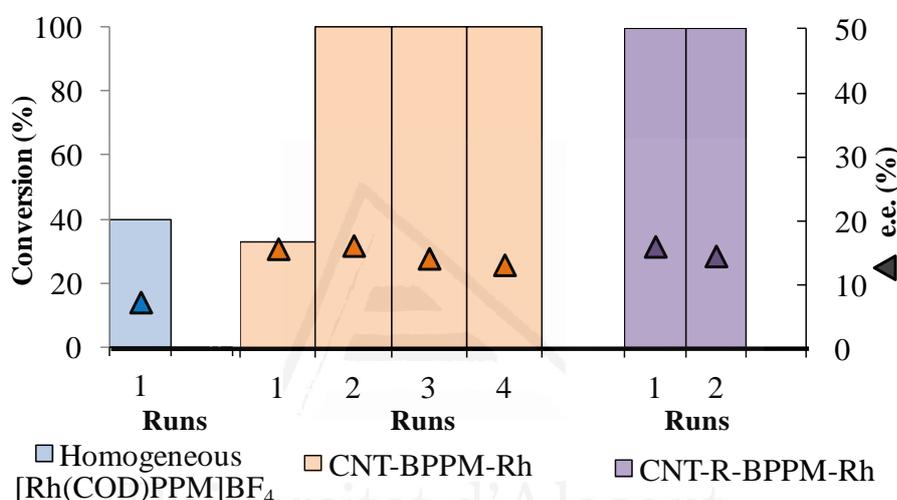


Figure 6.30. Conversion and e.e. (%R) of homogeneous complex and hybrid catalysts in consecutive reaction runs, at 4 hours reaction time.

Data of Figure 6.30 show that the catalyst can be reused without loss of activity and only a slight selectivity decrease in consecutive runs. Furthermore, in the case of catalyst CNT-BPPM-Rh it has been found that it becomes more active after having been used. For this reason, characterization of the used catalysts is of great importance to understand the behavior of the catalysts. The higher conversion given by catalyst CNT-R-BPPM-Rh in the first run is probably due to the lower S/C ratio.

It is worth mentioning that once a catalytic run is finished, and after catalyst sedimentation, the liquid phase was removed and it was used for a new reaction under the same conditions, by adding fresh substrate. The results showed that some conversion occurs, much lower than with the hybrid catalyst

(three times lower), but selectivity was really low, it did not exceed 4 % e.e. in all cases.

The obtained results compared with those corresponding to the immobilized RhDuphos ligand (Chapter 5), indicate that catalysts prepared with the BPPM and R-BPPM ligands are clearly less selective than RhDuphos in the hydrogenation of MAA. Because of that it was considered interesting to test the prepared catalysts in a different asymmetric hydrogenation, in which a higher enantioselectivity could be obtained.

6.6.2. Hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid (ACA)

The prepared hybrid catalysts have been also tested in the asymmetric hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid (ACA). This reaction has been selected because, according to the literature, the Rh-BPPM catalyst gives a high enantioselectivity [22]. Beside this, the asymmetric hydrogenation of ACA is a standard reaction, frequently used to yield the N-acetyl derivative of the essential amino acid phenylalanine, a constituent of the commercial sweetener “aspartame”.

Figure 6.31 shows a scheme of the hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid (ACA).

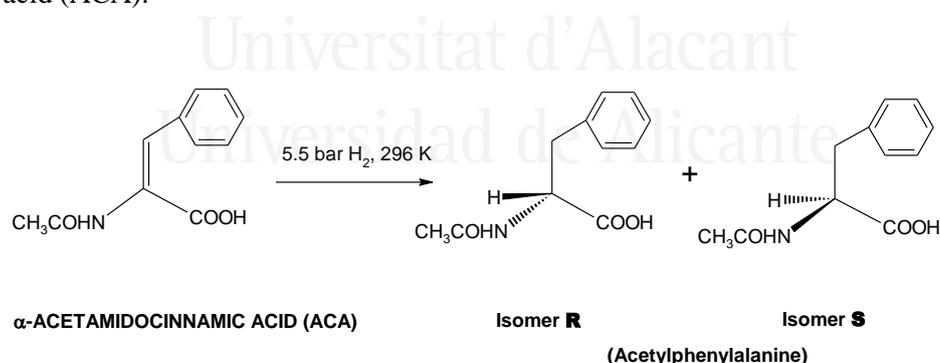


Figure 6.31. Scheme of the hydrogenation of the α -acetamidocinnamic acid (ACA).

The experimental procedure and the reaction conditions are similar to those used for the hydrogenation of methyl 2-acetamidoacrylate (MMA), presented in detail in Chapter 2, section 2.3.1.

It must be mentioned however that product analysis is much more complex as it requires a previous derivatization process in order to convert the products to their methyl esters, using a boron trifluoride-methanol solution ($\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$), before the GC analysis [32]. A detailed explanation of the experimental procedure developed for this analysis is presented in Chapter 2.

Catalytic results are presented in Table 6.6, where data of the homogeneous reaction, obtained from the literature [22], are also included for comparison purposes. The catalyst of reference [22] was obtained in situ by reaction of the dimer complex $[\text{Rh}(1,5\text{-hexadiene})\text{Cl}]_2$ with the BPPM ligand.

Table 6.6. Conversion and ee in the hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid.

Catalyst	Run [cycle]	Time [h]	Conversion [%]	e.e. [%R]	S/C
(S,S)-BPPM-Rh*	1	20	100	91	100
CNT-BPPM-Rh	1	24	75	63	200
CNT-R-BPPM-Rh	1	24	71	54	200

*Data for this catalyst are taken from the literature [22].

It can be observed that in this case, the hybrid catalysts give a good conversion level and also an acceptable enantioselectivity; indicating that the hybrid catalysts obtained by this procedure, could be effective for the hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid.

It must be mentioned that in the reaction from which literature data of Table 6.6 was obtained, a certain amount of triethylamine (TEA) was added. As reported in the literature [7, 22, 23], in several cases addition of triethylamine (TEA) showed a remarkable effect on the enantioselectivity. The reason of this effect of TEA is not fully understood at the moment, but it seems clear that it is positive. This leads to study in the future the improvement of the catalysts prepared in this work by using some additives like TEA.

6.7. Characterization of used catalysts

6.7.1. Rhodium content

The amount of Rh remaining in the catalysts after their use in several catalytic runs of methyl 2-acetamidoacrylate (MMA) hydrogenation was analyzed by ICP. The results showed that leaching is relatively low (less than 15 %), similar in both catalysts (CNT-BPPM-Rh and CNT-R-BPPM-Rh).

6.7.2. TEM analysis

Figures 6.32 and 6.33 present some examples of the micrographs obtained for the used hybrid catalyst (CNT-BPPM-Rh), after 3 and 5 runs of methyl 2-acetamidoacrylate (MMA) hydrogenation, respectively.

TEM images show the presence of metallic nanoparticles in the used catalysts and this indicates that the reduction of the rhodium complex to Rh(0) takes place in these conditions ((Rh(0) was not observed in the fresh catalysts (Table 6.4)). The particles formed are very small, size between 1 and 3 nm, and no agglomeration of the particles occurs even after 5 catalytic runs. However, the samples are not very homogeneous, since particle-rich areas and areas with very few particles were observed.

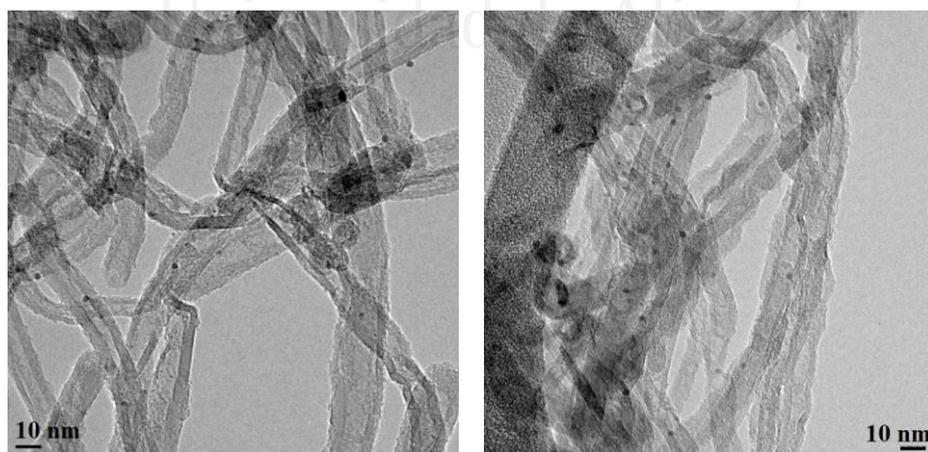


Figure 6.32. TEM images of the used catalyst CNT-BPPM-Rh, after 3 catalytic runs.

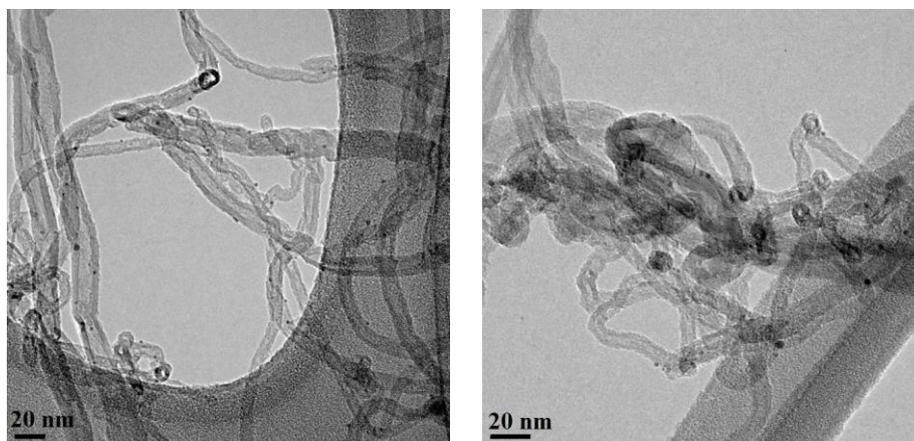


Figure 6.32. (cont) TEM images of used catalyst CNT-BPPM-Rh, after 3 catalytic runs

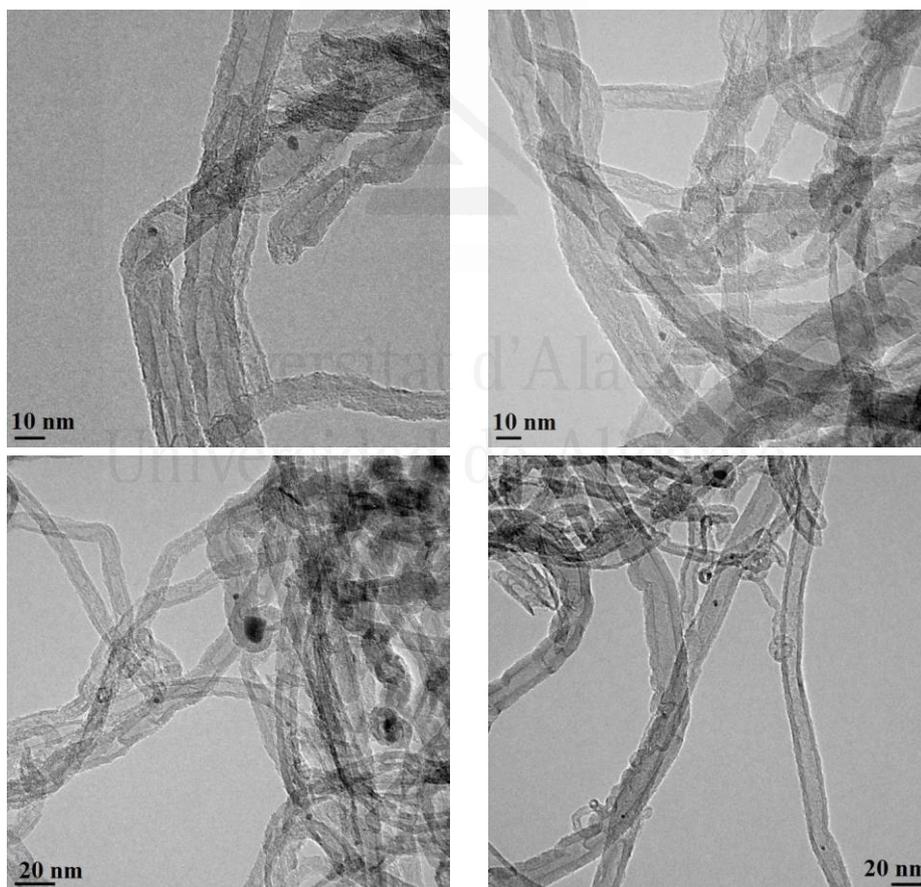


Figure 6.33. TEM images of the used catalyst CNT-BPPM-Rh, after 5 catalytic runs.

Therefore, the reduction of the rhodium complex and the formation of the metallic particles could be behind the activity increase in the second and consecutive reaction runs. However it is surprising that the enantioselectivity does not decrease, indicating that the presence of the metallic particles in the surroundings of the chiral ligands does not hinder the selective properties of the catalyst.

6.8. Conclusions

A preparative strategy for hybrid catalysts, consisting in the synthesis and tether of the diphosphine ligands BPPM and R-BPPM on carbon nanotubes, followed by the formation of an anchored rhodium complex has been designed and developed.

The hybrid catalysts show an acceptable activity in the hydrogenation of methyl 2-acetamidoacrylate (MAA), with a modest enantioselectivity, but they are fully reusable.

Leaching was low and although metallic particles were formed, the e.e. did not decrease in consecutive runs.

The hybrid catalysts showed a very good activity for the hydrogenation of α -acetamidocinnamic acid (ACA) and an acceptable enantioselectivity, however slightly lower than a similar catalyst in homogeneous phase.

This means that the hybrid catalysts prepared by this way can be further developed to be more efficient.

6.9. Bibliography

- [1]. D. E. De Vos, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs; *Chiral catalyst immobilization and recycling*, Wiley-VCH (2000)
- [2]. P. McMorn, G. J. Hutchings; *Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilisation of homogeneous catalysts*, *Chemical Society Reviews* **33** (2004) 108-122.

- [3]. E.N.Jacobsen, A.Pfaltz, H.Yamamoto; *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin (1999).
- [4]. I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, T. Suzuki, M. Yatabe, T. Tanaka; *Synthesis of chiral dipeptides by means of asymmetric hydrogenation of dehydro dipeptides*, *The Journal of Organic Chemistry* **47** (1982) 1329-1334.
- [5]. C. Yang, Y. T. Wong, Z. Li, J. J. Krepinsky, G. Jia; *Synthesis of Cyclodextrin-Functionalized(2S,4S)-(-)-4-(Diphenylphosphino)-2-(diphenylphosphinomethyl) pyrrolidine Ligands and Their Rhodium and Platinum Complexes*, *Organometallics* **20** (2001) 5220-5224.
- [6]. T. Malmström, C. Andersson; *Enantioselective hydrogenation in water catalysed by rhodium phosphine complexes bound to polyacrylic acid*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **139** (1999) 259-270.
- [7]. I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda; *Asymmetric hydrogenation of prochiral olefins catalyzed by rhodium complexes with chiral pyrrolidinodiphosphines. Crucial factors for the effective asymmetric induction*, *The Journal of Organic Chemistry* **45** (1980) 4728-4739.
- [8]. J.Halpern; in "Asymmetric synthesis", *Chiral catalysis*, Vol. 5, J.D.Morrison Ed, Academic Press, New York (1985)
- [9]. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing; *Adsorption by powders & porous solids - Principles, Methodology and Applications*, Academic Press (1999).
- [10]. S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki, T. Uematsu, K. Kaneko; *Capillary Condensation of N₂ on Multiwall Carbon Nanotubes*, *The Journal of Physical Chemistry B* **102** (1998) 4689-4692.
- [11]. F. Li, Y. Wang, D. Wang, F. Wei; *Characterization of single-wall carbon nanotubes by N₂ adsorption*, *Carbon* **42** (2004) 2375-2383.
- [12]. Q. H. Yang, P. X. Hou, S. Bai, M. Z. Wang, H. M. Cheng; *Adsorption and capillarity of nitrogen in aggregated multi-walled carbon nanotubes*, *Chemical Physics Letters* **345** (2001) 18-24.
- [13]. S. J. Gregg, K.S.W.Sing; *Adsorption, surface area, and porosity*, Academic Press, New York, (1982).

- [14]. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, M. Thommes; *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, (2004)
- [15]. M. M. Dubinin; *Chemistry and Physics of Carbon*, P. Walker, ed, Dekker, New York **2** (1966)
- [16]. F. Rodríguez-Reinoso, A. Linares-Solano; *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, **21** (1988).
- [17]. G. S. Szymanski, Z. Karpinski, S. Biniak, A. Swiatkowski; *The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon*, Carbon **40** (2002) 2627-2639.
- [18]. J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfão; *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon **37** (1999) 1379-1389.
- [19]. M. A. Atieh, O. Y. Bakather, B. A.-Tawbini, A. A. Bukhari, F. A. Abuilaiwi, M. B. Fettouhi; *Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on the Removal of Lead from Water*, Bioinorganic Chemistry and Applications **2010** (2010) 1-9.
- [20]. L. Rodríguez Pérez; *New catalytic systems based on carbon nanotubes supported ionic liquid phase*, University of Toulouse (2009).
- [21]. C. Zhao, L. Ji, H. Liu, G. Hu, S. Zhang, M. Yang, Z. Yang; *Functionalized carbon nanotubes containing isocyanate groups*, Journal of Solid State Chemistry **177** (2004) 4394-4398.
- [22]. K. Achiwa; *Asymmetric hydrogenation with new chiral functionalized bisphosphine-rhodium complexes*, Journal of the American Chemical Society **98** (1976) 8265-8266.
- [23]. G. L. Baker, S. J. Fritschel, J. R. Stille, J. K. Stille; *Transition-metal-catalyzed asymmetric organic synthesis via polymer-attached optically active phosphine ligands. Preparation of amino acids in high optical yield via catalytic hydrogenation*, The Journal of Organic Chemistry **46** (1981) 2954-2960.

- [24]. K. J. Stanger, J. W. Wiench, M. Pruski, R. J. Angelici; ³¹P NMR and IR characterization of enantioselective olefin and arene hydrogenation catalysts containing a rhodium–chiral phosphine complex tethered on silica, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **195** (2003) 63-82.
- [25]. J. D. Chen, F. A. Cotton; *Chiroptical properties of a compound containing a metal-metal quadruple bond. Synthesis, structure, and spectra of .beta.-Mo₂Cl₄(S,S-bppm)₂, where S,S-bppm is (2S,4S)-N-(tert-butoxycarbonyl)-4-(diphenylphosphino)-2-[(diphenylphosphino)methyl] pyrrolidine*, *Inorganic Chemistry* **29** (1990) 1797-1802.
- [26]. G. Parrinello, J. K. Stille; *Asymmetric hydroformylation catalyzed by homogeneous and polymer-supported platinum complexes containing chiral phosphine ligands*, *Journal of the American Chemical Society* **109** (1987) 7122-7127.
- [27]. A. Nazih, D. Heissler; *One-pot Conversion of t-Butyl Carbamates to Amides with Acyl Halide-Methanol Mixtures*, *Synthesis* **2002** (2002) 203-206.
- [28]. J. M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero; *HEMP-derived activated carbon fibers by chemical activation with phosphoric acid*, *Fuel* **88** (2009) 19-26.
- [29]. E. Guillén, R. Rico, J. M. López-Romero, J. Bedia, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero; *Pd-activated carbon catalysts for hydrogenation and Suzuki reactions*, *Applied Catalysis A: General* **368** (2009) 113-120.
- [30]. <http://www.lasurface.com/accueil/index.php>
- [31]. T. Malmström, C. Andersson; *A novel chiral water-soluble phosphine ligand based on a water-soluble acrylic acid salt*, *Chemical Communications* (1996) 1135-1136.
- [32]. C. Pérez, S. Pérez, G. A. Fuentes, A. Corma; *Preparation and use of a chiral amine ruthenium hydrogenation catalyst supported on mesoporous silica*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **197** (2003) 275-281.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo **7**

Conclusiones generales

Capítulo 7

Conclusiones generales

En esta tesis doctoral se ha logrado preparar catalizadores híbridos quirales y no quirales, mediante la inmovilización de complejos de rodio en distintos materiales carbonosos.

1. En una primera etapa se investigó la preparación de catalizadores híbridos utilizando un sistema conocido, concretamente empleando el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]\text{BF}_4$, que se abrevia Rh(NN)Si. Esto ha permitido enfocar el estudio hacia un mejor entendimiento del papel que desempeña el soporte. En este sentido se ha podido concluir:

- a) Los materiales de carbono estudiados: xerogeles de carbono, nanofibras de carbono y un monolito de carbono, poseen propiedades muy distintas en cuanto a la textura porosa y morfología.
- b) Los tratamientos de oxidación realizados a los soportes carbonosos, generan la cantidad suficiente de grupos tipo fenol, necesarios para llevar a cabo el anclaje del complejo de Rh, mediante un enlace covalente entre su funcionalidad trimetoxisilano ($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) y los grupos tipo fenol desarrollados en la superficie del soporte.
- c) Los catalizadores híbridos obtenidos son más activos que el complejo en fase homogénea, tanto en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno y como de carvona.
- d) La reducción parcial del complejo durante la reacción, conducente a la formación de nanopartículas de Rh(0) estables, está relacionada con la naturaleza del soporte, y da lugar a un aumento de actividad a partir del primer ciclo de reacción.

e) Existe una relación entre la actividad catalítica y la localización del complejo en el entramado poroso del soporte, siendo mayor en el caso de una localización más interna, donde el efecto del confinamiento es más pronunciado.

f) Las diferencias en selectividad entre los catalizadores están relacionadas tanto con la estructura porosa del soporte como con el tamaño y la dispersión de las partículas metálicas formadas.

2. En la segunda etapa de la investigación, se abordó la preparación de catalizadores híbridos quirales con nanotubos de carbono y xerogeles de carbono. El complejo inmovilizado ha sido el comercial RhDuphos y se han empleado distintos métodos de inmovilización electrostáticas e interacciones tipo π - π y mediante enlace covalente.

También se han anclado mediante enlace covalente ligandos difosfina quirales y se ha preparado con ellos un catalizador híbrido de Rh. Se ha llegado a las siguientes conclusiones:

a) El anclaje del complejo comercial RhDuphos, mediante interacciones electrostáticas da mejores resultados que el anclaje por interacciones π - π .

b) Los catalizadores híbridos quirales son menos activos que el complejo en fase homogénea (RhDuphos), aunque se ha logrado preparar un catalizador que consigue mantener la actividad y enantioselectividad durante varios ciclos de reacción.

c) La estrategia diseñada para el anclaje covalente de complejos de rodio con ligandos difosfina en nanotubos de carbon, consistente en la funcionalización del soporte con grupos cloruro de acilo, su reacción posterior con dos ligandos difosfina BPPM y R-BPPM y finalmente la formación de los complejos de rodio, conduce con éxito a la preparación de catalizadores híbridos quirales.

d) Los catalizadores híbridos así preparados, presentan una actividad aceptable en la hidrogenación de 2-acetamidoacrilato de metilo y han

sido reutilizables, pero con una enantioselectividad modesta. Estos catalizadores se han mostrado más eficaces en la hidrogenación del ácido α -acetamidocinámico, donde muestran una mayor actividad y enantioselectividad, en las mismas condiciones suaves de reacción.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Abreviaturas

Å	Ångström
AAM	α -acetamidoacrilato de metilo
ACA	ácido α -acetamidocinámico
BINAP	2,2'-Bis(Difenilfosfino)-1,1'-Binaftil
BJH	método Barret-Joyner-Halenda
BOC	grupo tert-butoxicarbonilo
BPE	1,2-Bis[2,5-dimetilfosfolano]etano
BPPM	complejo quirral bisfosfina (2S,4S)-1-tert-butoxicarbonil-4-difenilfosfino-2-(difenilfosfinometil) pirrolidina
C	nanotubos de carbono (Chengdu Organic Chemicals Co)
CD	nanotubos de carbono desmineralizados con HCl (Chengdu Organic Chemicals Co)
CDS	nanotubos de carbono desmineralizados y oxidados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
CDtt	nanotubos de carbono desmineralizados tras el tratamiento térmico (He 1173 K)
CM	carvomentona
CNFs	nanofibras de carbono
CNT	nanotubos de carbono (Laboratoire de Chimie de Coordination, LCC)
CNTCl	nanotubos de carbono de LCC, purificados, oxidados y tratados con SOCl_2

CNTF	nanotubos de carbono de LCC, purificados y oxidados (con HNO ₃)
CNTP	nanotubos de carbono de LCC, purificados
COD	ciclooctadieno
C _{OH}	nanotubos de carbono con grupos hidroxilo en la superficie (Chengdu Organic Chemicals Co)
C _{OH} D	nanotubos de carbono con grupos hidroxilo en la superficie desmineralizados con HCl (Chengdu Organic Chemicals Co)
C _{OH} DL	nanotubos de carbono con grupos hidroxilo, desmineralizados y funcionalizados con grupos ácido carboxílico de cadena larga (L)
CT	carvotanacetona
Cv	carvona
CVD	deposición química (catalítica) en fase vapor
CX	xerogeles de carbono
CXS	xerogeles de carbono oxidados con (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
DFT	método Teoría del Funcional de la Densidad (“Density Functional Theory”)
DIOP	ligando (4S,5S)-4,5-Bis(difenilfosfinometil)-2,2-dimetil-1,3-dioxolano
DIPAMP	ligando 1,2-bis[(o-metoxifenil)fenilfosfino]etano
DIPEA	N,N-diisopropiletilamina
DTP	Desorción a Temperatura Programada
DUPHOS	Nombre de una familia de ligandos quirales
DWCNT	nanotubos de carbono de pared doble
e.e. (%)	exceso enantiomérico (%)
Et ₂ O	dietiléter (éter etílico)

EtOAc	acetato de etilo
EtOH	etanol
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
HC	hemicetal de la carvomentona
ICP-OES	Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L-DOPA	precursor metabólico de la dopamina (medicamento en la enfermedad de Parkinson), L-3,4 dihidroxifenilalanina
LCC	« Laboratoire de Chimie de Coordination », Toulouse
MeOH	metanol
Mono	monolito de carbono (Instituto de Carboquímica, Zaragoza)
MWCNT	nanotubos de carbono multipared
NBD	norbornadieno
NFL	nanofibras de carbono (de lignina)
PPM	complejo quirál bisfosfina (((2S,4S)-4-difenilfosfino-2-difenilfosfinometilpirrolidina)
PTA	ácido fosfotúngstico (Phosphotungstic acid)
R-BPPM	complejo quirál difosfina (2S,4S)-1-tert-butoxicarbonil-4-(2,5-difenil-fosfole)-2-(2,5-difenil-fosfole)metil pirrolidina
Rh(NN)Si	complejo de rodio diamina, [Rh(COD)(NH ₂ (CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ -Si(OCH ₃) ₃)]BF ₄
Rh{(NN)Si} ₂	complejo de rodio con dos ligandos diamina
RhDuphos	complejo tetrafluoroborato de 1,2-Bis((2R,5R)-2,5-dimetilfosfolano)benceno(ciclooctadieno)rodio(I)
S _{BET}	área superficial del sólido (superficie específica BET)

SEM	microscopía electrónica de barrido
Sext	área superficial externa
SSTTI	Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante
SWCNT	nanotubos de carbono de pared simple
TEA	trietilamina
TEM	microscopía electrónica de transmisión
TG	termogravimetría
THF	tetrahidrofurano
TOF	turn-over frequency
TsCl	cloruro de p-toluenosulfonilo
TT	tricloruro de triazina (2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina)
V _{meso}	volumen de mesoporos
VOsalen	complejo tipo “vanadilo salen”
V _{sμ}	volumen de microporos anchos o supermicroporos
V _μ	volumen de microporos estrechos
V _{μt}	volumen de microporos totales
XPS	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

