

Estudio de la hidrogenación de ciclohexeno con nanopartículas de rodio estabilizadas en difosfinas quirales y co-estabilizadas con [1-pentil-4-pi]pf6

Gómez, Francis
Pereira, Mery
Quiñonez, Danisbeth
Hernández, Lisette
Dominguez-Quintero, Olgioy
Universidad Central de Venezuela
fbgr@hotmail.com

Fecha de recepción: 12 - 05 - 2016 Fecha de aceptación: 22- 06- 2016

Resumen

El estudio catalítico de nanopartículas de rodio estabilizadas en las difosfinas quirales (-) -2,3-O-dimetil-1,4-bis (difencilfosfino) butano (DIOP) y (-) -2, 3 – O – dimetilsilil -1, 4-bis (difencilfosfino) butano (DIOP-Si) y co-estabilizadas con el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-pentil-4-picolinio ([1-pentil-4-PI] PF6) en reacciones de hidrogenación de ciclohexeno (C₆H₁₂), revela que al aumentar parámetros como la presión de

hidrógeno, la relación sustrato-catalizador y el tiempo de reacción ocurre un aumento en el porcentaje de conversión; y al utilizar hexano como solvente en el medio de reacción el porcentaje de conversión disminuye. Al comparar ambos sistemas catalíticos, se pudo observar que las nanopartículas estabilizadas con DIOP mostraban una mayor actividad que las nanopartículas estabilizadas con DIOP-Si, esto es consecuencia de la superficie de los catalizadores, pues en el caso del DIOP, las nanopartículas de

rodio aunque se encuentran encapsuladas dentro del líquido iónico, están más cercana a la superficie de la cápsula del líquido iónico que las nanopartículas estabilizadas en DIOP-Si, característica revelada en los análisis de XPS de cada catalizador.

Palabras clave: Nanopartículas hidrogenación; ciclohexeno; difosfinas; Co-Estabilizadas

Study of hydrogenation of cyclohexen with rodium nanoparticles stabilized in chiral diphosphins and co-stabilized with [1-pentil-4-pi]pf

Abstract

The catalytic study of rhodium nanoparticles stabilized in chiral diphosphines (-)-2,3-O-dimethyl-1,4-bis(diphenylphosphine) butane (DIOP) and (-)-2,3-O-dimethylsilyl-1,4-bis(diphenylphosphine) butane (DIOP-Si) and co-stabilized with the 1-pentyl-4-pycolinium ([1-pentyl-4-PI]PF₆) ionic liquid hexafluorophosphate in cyclohexen (C₆H₁₂) hydrogenation re-

actions, reveals that by increasing parameters such as hydrogen pressure, substrate-catalyst ratio and reaction time there is an increase in the conversion rate; and by using hexane as a solvent in the reaction medium the conversion rate decreases. When comparing both catalytic systems, it could be observed that the DIOP-stabilized nanoparticles showed a higher activity than the DIOP-Si stabilized nanoparticles, this is a consequence of the surface of the

catalysts, because in the case of DIOP, the rhodium nanoparticles, although they are encapsulated inside the ionic liquid, are closer to the surface of the ionic liquid capsule than the DIOP-Si stabilized nanoparticles, a characteristic revealed in the XPS analysis of each catalyst.

Key words: Nanoparticles hydrogenation; cyclohexene; diphosphines; Co-Stabilized

Introducción

El estudio de sistemas catalíticos conformados por nanopartículas de rodio fue desarrollado por primera vez en 1983 por K.R. Januszkiewicz y H. Alper[1], desde entonces, distintos grupos de investigación han modificado las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, y/o químicas de nanopartículas metálicas con la finalidad de obtener nuevos materiales con propiedades únicas, así han logrado sintetizar nanopartícula de tamaños pequeños, estrecha distribución de tamaño y alta estabilidad mediante ligandos voluminosos, como por ejemplo, las fosfinas. Han Difei[2] y colaboradores sintetizaron catalizadores de nanopartículas de rodio soportadas sobre sílice modificada con ligandos ópticamente activos de fósforo, entre ellos el DIOP, observaron espectroscópicamente que la interacción formada por los ligandos de fósforo en las nanopartículas de Rh/SiO₂ es análoga a la coordinación de ligandos ópticamente activos de fósforo en los complejos de rodio.

Los líquidos iónicos son sales formadas por un anión y un catión, ambos asimétricos y de gran tamaño, por lo que las fuerzas atractivas anión-catión son más débiles que la de sales iónicas comunes, poseen un rango de temperaturas de fusión entre los -90°C hasta 100°C, por lo que sus propiedades son muy diferentes las de las sales fundidas. Estas propiedades atrajeron el estudio hacia estos compuestos como un nuevo medio líquido en donde efectuar reacciones, por lo que se han utilizado en los últimos años como solventes en algunas reacciones y como estabilizan-

tes en la síntesis de nanopartículas que han sido utilizadas como catalizadores en reacciones de hidrogenación de olefinas. Entre los trabajos realizados se encuentran el de Mehnert[3,4] que utilizó nanopartículas de rodio soportadas sobre: líquidos iónicos puros y sobre gel de sílice modificada con diversos líquidos iónicos como por ejemplo, [BMI](AlCl₃)_xCl, encontrando que las nanopartículas de rodio se encuentran más disponibles cuando son soportadas sobre el gel de sílice modificada con [BMI](AlCl₃)_xCl que con el líquido iónico puro. Roucoux [5] y colaboradores estudiaron la influencia de diferentes ligandos bipyridínicos como estabilizantes de nanopartículas de rodio empleando como solvente el líquido iónico [BMI]PF₆, consiguieron que los ligandos bipyridínicos no tuvieron influencia significativa en el tamaño de la nanopartícula pero sí en la estabilización y la eficiencia de la catálisis.

Las investigaciones antes descritas, se decide sintetizar nanopartículas de rodio estabilizadas en las difosfinas quirales (-)-2,3-O-dimetil-1,4-bis (difenilfosfino) butano (DIOP) y (-)-2,3-O-dimetilsilil-1,4-bis (difenilfosfino)butano (DIOP-Si) y co-estabilizadas con el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-pentil-4-picolinio [1-pentil-4-PI]PF₆ para estudiar su capacidad catalítica en reacciones de hidrogenación de ciclohexeno.

Objetivo

Estudiar el efecto del estabilizante difosfinico de nanopartículas de rodio (DIOP y DIOP-Si) co-estabilizadas en

el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-pentil-4-picolinio ([1-pentil-4-PI]PF₆) en reacciones de hidrogenación de ciclohexeno (C₆H₁₂).

Materiales y Métodos

Bajo condiciones de atmósfera inerte se colocaron en un autoclave tipo Parr el catalizador [Rh-(DIOP)/ [1-pentil-4-PI]PF₆, o, Rh-(DIOP-Si) / [1-pentil-4-PI]PF₆] y ciclohexeno bajo una relación sustrato catalizador determinada, se ajustaron las condiciones de presión de hidrógeno, agitación magnética y tiempo.

Al finalizar el tiempo de la catálisis, se separó el catalizador del medio de reacción por centrifugación. La nafta catalítica fue analizada mediante cromatografía de gases.

Resultados y discusión

Las tablas presentes a continuación muestran las condiciones de reacción bajo las cuales se llevaron a cabo las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno.

Reacción	Relación s/c	Solvente	P (psi)	t (h)	T(°C)	% conversión	TOF (h ⁻¹)
1	1000:1	-	250	2	25	91,57	474
2	1000:1	-	200	2	25	92,34	354
3	1000:1	-	150	2	25	85,13	454
4	1000:1	-	100	2	25	48,95	236
5	500:1	-	100	2	25	97,25	259
6	500:1	-	100	1,5	25	81,42	293
7	500:1	-	100	1	25	63,51	325
8	500:1	-	100	0,5	25	37,76	406
9	500:1	-	100	0,25	25	24,88	524
10	500:1	hexano	100	2	25	76,69	201

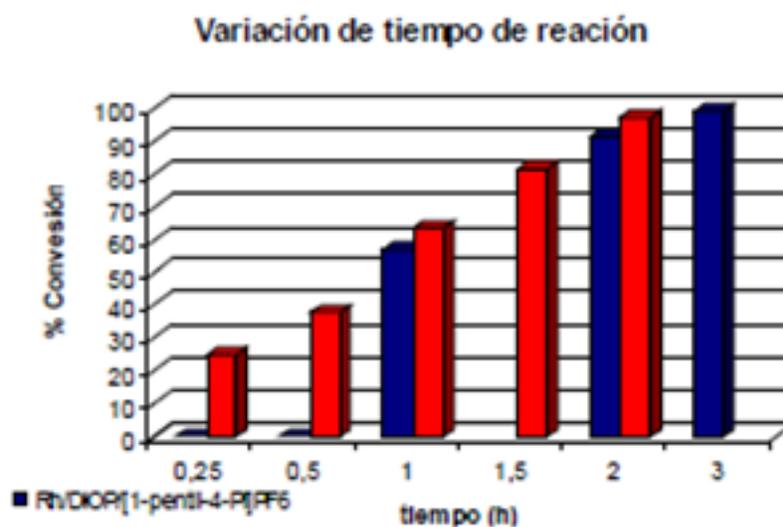
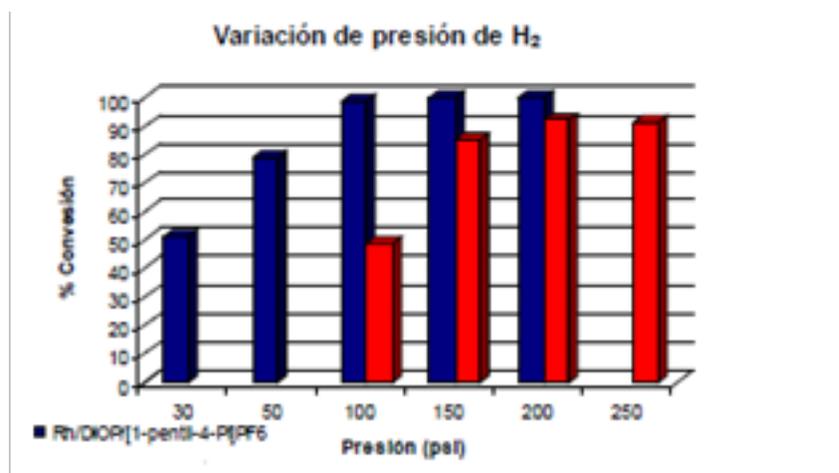
Tabla 1. Reacciones catalíticas de hidrogenación de ciclohexeno empleando como catalizador Rh/DIOP-Si/[1-pentil-4-PI]PF₆.

Reacción	Relación s/c	Solvente	P (psi)	t (h)		% conversión	TOF (h ⁻¹)
1	1000:1	-	200	3	25	100	383
2	1000:1	-	150	3	25	100	333
3	1000:1	-	100	3	25	98,92	374
4	1000:1	-	50	3	25	78,91	286
5	1000:1	-	30	3	25	51,25	178
6	1000:1	-	100	2	25	91,50	495
7	1000:1	-	100	1	25	56,74	523
8	1000:1	-	100	0,5	25	12,75	261
9	1000:1	-	100	0,25	25	5,36	203
10	1000:1	hexano	100	2	25	66,10	297
11	5000:1	-	100	2	25	22,00	651
12	10000:1	-	100	2	25	9,33	459

Tabla 2. Reacciones catalíticas de hidrogenación de ciclohexeno empleando como catalizador Rh/DIOP/[1-pentil-4-PI]PF₆.

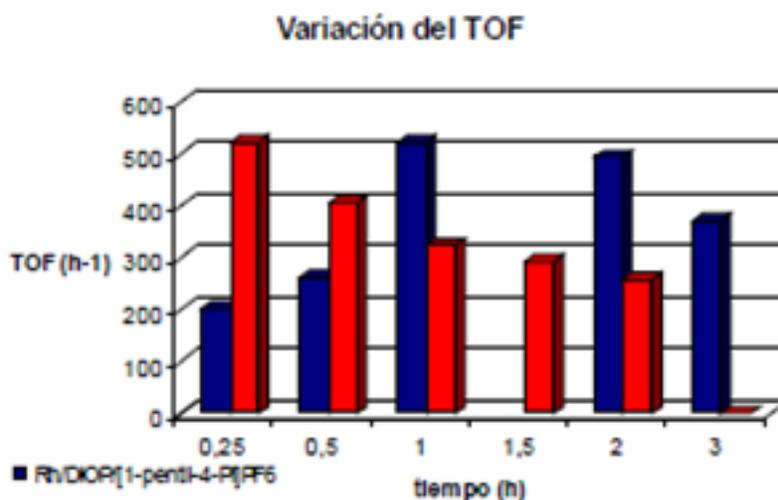
El estudio de la variación de presión de H₂ (Tabla 1, líneas 1-4 y Tabla 2, líneas 1-5) tal como se aprecia en la figura 1, mostró que al aumentar presión, aumenta la conversión de reacción y por lo tanto la actividad catalítica.

Figura 1. Gráfico de variación de presión de H₂ en función del % de conversión.



En la variación de tiempo de reacción (Tabla 1, líneas 5-9 y Tabla 2, líneas 5-9) se encontró una dependencia lineal con la actividad del catalizador, lo que implica que a mayor tiempo de reacción, mayor es la conversión obtenida (Figura 2).

Figura 2. Gráfico de variación de tiempo de reacción en función del % de conversión.



Los valores de TOF obtenidos para el catalizador Rh/DIOP/[1-pentil-4-PI]PF₆ muestran una distribución Gaussiana, mientras que para el catalizador Rh/DIOP-Si/[1-pentil-4-PI]PF₆ se observa una disminución en función del tiempo; lo cual indica que las nanopartículas estabilizadas en DIOP se activan a tiempos menores a 1 hora, y luego ocurre una desactivación del sistema catalítico a medida que la reacción se lleva a cabo en mayor tiempo y el catalizador con el estabilizante DIOP-Si se desactiva desde el comienzo de la reacción.

Al estudiar el efecto de la relación sustrato/catalizador (Tabla 1, líneas 4-5 y Tabla 2, líneas 6-11-12) se encontró que al disminuirla aumenta el porcentaje de conversión y aumenta el valor de la actividad catalítica del sistema. Como consecuencia de la mayor interacción sustrato-catalizador ó hidrógeno-catalizador.

Para el estudio del efecto del solvente en la reacción, se consideró un solvente aprótico, como hexano, (Tabla 1, línea 10 y Tabla 2, línea 10) el cual bajo las condiciones óptimas de reacción para

cada catalizador (Tabla 1, línea 5 y Tabla 2, línea 6), mostró que los porcentajes de conversión disminuyen en presencia de hexano, esto puede ser consecuencia de la generación de una interface que disminuya la velocidad de reacción y por ende el porcentaje de conversión, ó un efecto de dilución que afecte la interacción H₂-Rh.

Al combinar la representación gráfica de las concentraciones de las especies presentes en la reacción en función del tiempo, se tiene que:

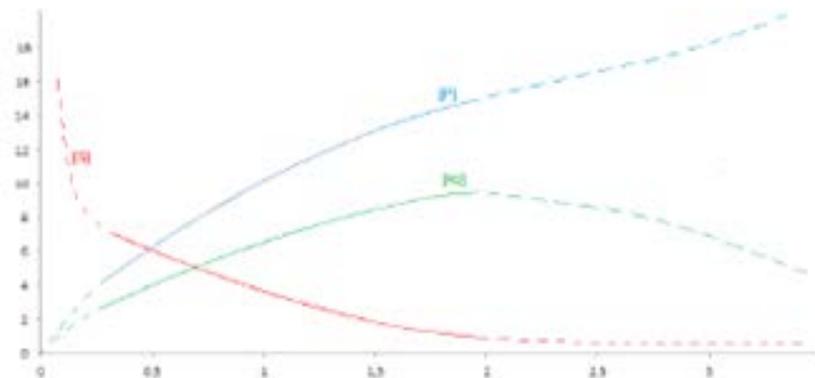


Figura 3. Cambios de concentración en reacciones consecutivas de primer orden.

De la figura anterior, se puede proponer que el mecanismo de reacción por el que se lleva a cabo las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno empleando los catalizadores sintetizados son reacciones consecutivas, donde la expresión de velocidad se encuentra definida de primer orden para la concen-

tración de ciclohexeno y de un orden más complicado para la concentración de hidrógeno.

Las reacciones consecutivas, se fundamentan en que para obtener el producto ocurren dos reacciones sucesivas, por lo que se genera un intermediario

en la primera reacción, el cual en la segunda reacción se transforma en el producto.

Según Gavre[6], en la primera reacción ocurre la formación de una especie activa, que luego forma el producto, es decir:

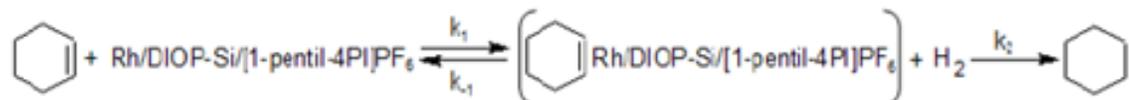


Figura 5. Mecanismo de reacción propuesto mediante la formación de un intermediario sustrato/catalizador.

De acuerdo a las investigaciones de Dyson [7], los líquidos iónicos son capaces de solubilizar el hidrógeno por lo que se propone el siguiente mecanismo:

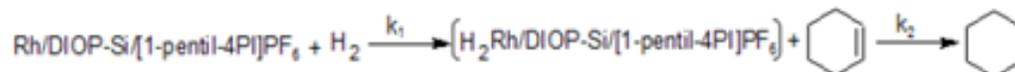


Figura 6. Mecanismo de reacción propuesto mediante la formación de un intermediario producto de la dilución del hidrógeno en el líquido iónico del catalizador.

Conclusiones

Los sistemas catalíticos de nanopartículas de rodio estabilizadas en DIOP-Si y DIOP y co-estabilizadas en el líquido iónico hexafluorofosfato de 1-pentil-4-picolinio, son eficaces para la hidrogenación de ciclohexeno, ya que bajo las condiciones óptimas encontradas, el nanocatalizador logra casi el 100% de conversión.

El estudio muestra dependencia de la presión de hidrógeno, concentración del sustrato (C₆H₁₂), relación sustrato/catalizador y del solvente.

El nanocatalizador estabilizado con DIOP resultó ser más activo que el estabilizado con DIOP-Si, ya que mediante los análisis de XPS de cada catalizador se encontró que el estabilizado con DIOP-Si esta más encapsulado por el líquido iónico.

La obtención del producto puede llevarse a cabo mediante reacciones sucesivas, proponiéndose como primer paso una reacción competitiva entre la formación de un intermediario sustrato/catalizador, o un intermediario producto de la dilución del hidrógeno en el líquido iónico del catalizador.

Referencias Bibliografías

N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coordination Chemistry Reviews*. 254, 1179–1218, (2010).

D. Han, X. Li, H. Zhang, Z. Liu, C. Li, *Journal of Catalysis*. 243. (2006).

Christian P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* 11, 50–56, (2005). E. Redel, J. Krämer, R. Thomann, C. Janiak, *Journal of Organometallic Chemistry*. 694, 1069–1075, (2009).

L. Bastien, A. Nowicki, Bourbigou, *Adv. Synth.Catal.* 350, 153-159, (2008).

Mukund Ghavre, Saibh Morrissey and Nicholas Gathergood. *Ionic Liquid: Applications and perspectives*. Cap. 15. Hydrogenation in Ionic Liquids. 331-392.(2011).

Paul J. Dyson, Gábor Laurenczy, C. André Ohlin, James Vallance, Thomas Welton. *Chem. Commun.* 2418–2419, (2003).