

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS A BASE DE RODIO Y SU
APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HIDROFORMILACIÓN DE EUGENOL,
4-ALILANISOL Y TRANS-ANETOL**

CATALINA TRUJILLO OSPINA



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADEMICO DE QUIMICA
SANTIAGO DE CALI
2013**

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS A BASE DE RODIO Y SU
APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HIDROFORMILACIÓN DE EUGENOL,
4-ALILANISOL Y TRANS-ANETOL**

CATALINA TRUJILLO OSPINA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Química**

Director

JULIÁN DIEL URRESTA ARAGÓN

Doctor en Química Aplicada

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADEMICO DE QUIMICA
SANTIAGO DE CALI
2013**

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado “Síntesis de catalizadores heterogéneos a base de rodio y su aplicación en la reacción de hidroformilación de eugenol, 4-alilanol y trans-anetol”, ha sido aprobado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad del Valle para otorgar el título de Química a CATALINA TRUJILLO OSPINA identificada con cédula de ciudadanía No. 67.031.242 de Cali.

JULIÁN URRESTA ARAGÓN, PhD.

Director

ALBERTO BOLAÑOS RIVERA, PhD.

Jurado

AGRADECIMIENTOS

A mi madre, por todo su apoyo incondicional y amor a lo largo de mi vida y específicamente de mi carrera; por ser mi fuente de inspiración de estudio constante.

A mi grupo de investigación LICAP (Laboratorio de Investigación en Catálisis Aplicada a Procesos) de la Universidad del Valle, y en especial a mi director Julián Urresta por permitirme ser parte de su laboratorio, por su gran apoyo y enseñanza permanente.

Al profesor Alberto Bolaños por permitirme el desarrollo experimental de esta investigación en su laboratorio y a Fernando Cuenú por su orientación durante el proceso.

A la Universidad del Valle por su excelencia académica y en específicamente al Programa Académico de Química por la calidad del plantel profesional.

A mis amigos y compañeros de carrera, por su apoyo y vivencias en este camino; Mauricio Cerón, Alfonso Marmolejo, Gilmer Mosquera, Jessica Ruiz, Lizeth Escobar, María Fernanda Aguilar, Edward Ramírez.

A Lucho y Carlos del laboratorio de espectroscopía por la toma y asesoría oportuna de espectros.

A todos los profesores del Departamento de Química, y los laboratorios de investigación, de cada uno de ellos aprendí y reforcé mi amor por esta linda ciencia.

Al Laboratorio de Aguas Residuales de EMCALI, por permitirme desarrollar mi práctica profesional y la toma de espectrometría de masas.

RESUMEN

La catálisis es una ciencia crucial para el desarrollo de la industria química, ya que más del 80% de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren el empleo de un catalizador por lo menos en una etapa de un catalizador. Hay que decir también, que los productos sintetizados mediante procesos catalíticos son muy variados, tanto en su naturaleza química como en la cantidad producida y su costo por unidad de peso.

En este trabajo de investigación se sintetizaron complejos de rodio de la forma $\text{RhCl}_2(\text{COD})(\text{N-het})_2$ con ligandos (2, 3 y 4 aminopiridinas) y posteriormente se procedió a su heterogenización, utilizando para ello sílice activada como soporte. Finalmente se estudió el comportamiento y la selectividad de cada catalizador en reacciones de hidroformilación del eugenol, trans-anetol y 4-alilanol.

Dicha síntesis se realizó a partir del tricloruro de rodio (III), posteriormente se unió a los diferentes ligandos, para finalmente ser anclado a un sólido de sílice previamente activado con etanol absoluto, caracterizándose por medio de diferentes técnicas espectroscópicas como la espectroscopia RMN para sólidos, infrarrojo, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y área superficial. Finalmente la reacción de hidroformilación se realizó en fase heterogénea en un reactor tipo Parr con las condiciones óptimas de temperatura, presión, tiempo y relación catalizador/sustrato. El desarrollo de cada reacción se controló por cromatografía de gases para así determinar la actividad y selectividad de cada complejo sintetizado.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Síntesis y caracterización de complejos de rodio con ligandos N-heterocíclicos y ligandos cíclicos anclados a sílice activada para su aplicación en reacciones de hidroformilación de eugenol, trans-anetol y 4-alilanol.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar y anclar catalizadores a base de rodio con ligandos n-heterocíclicos (2, 3 y 4 aminopiridinas) y el ligando cíclico (1, 5 ciclooctadieno) en un sólido heterogéneo como la sílice.
- Establecer las mejores condiciones de temperatura, presión, tiempo, solvente y relación catalizador-sustrato de los catalizadores empleados.
- Determinar el comportamiento de la actividad y la selectividad de éstos catalizadores en reacciones de hidroformilación de eugenol, trans-anetol y 4-alilanol.
- Identificar y caracterizar por medio de técnicas como IR, RMN en sólidos, DRX, SEM y medición del área superficial por el método de BET, el comportamiento del catalizador y de los productos de la reacción de hidroformilación.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1 HIDROFORMILACIÓN	9
3. ANTECEDENTES	12
3.1 CATALIZADORES SOPORTADOS	13
3.2 RODIO, RUTENIO Y COBALTO	15
3.3 HIDROFORMILACIÓN DE ALQUENOS	15
4. PARTE EXPERIMENTAL	22
4.1 REACTIVOS	22
4.2 GASES	22
4.3 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	22
4.3.1 Síntesis de 3-aminopropilsilica (Silica activada)	22
4.3.2 Síntesis del Precursor $[\text{RhCl}(\text{1,5-COD})]_2$	22
4.3.3 Síntesis de los Catalizadores $\text{RhCl}(\text{COD})\text{-2ampy}$, 3-ampy, 4-ampy	23
4.3.4 Anclaje del Catalizador Homogéneo a la Sílice Activada	23
4.4 REACCIÓN DE HIDROFORMILACIÓN	23
4.5 INSTRUMENTACIÓN	24
4.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido	24
4.5.2 Difracción de Rayos X	25
4.5.3 Reactores Tipo Parr	25

4.5.4	Cromatografía de Gases	25
4.5.5	Cromatografía de Gases Acoplado a Masas	26
5.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	27
5.1	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	27
5.1.1	Síntesis del Precursor	27
5.1.2	Síntesis de los Catalizadores Homogéneos	27
5.1.3	Óxido de Silicio	28
5.1.4	Oxido de Silicio Activado	32
5.1.5	Heterogenización de los catalizadores homogéneos	36
5.2	ACTIVIDAD CATALÍTICA	41
5.2.1	Hidroformilación del Eugenol	42
5.2.2	Hidroformilación del 4-Alilanol	43
5.2.3	Hidroformilación de Trans-Anetol	44
5.2.4	Reutilización de catalizadores en la reacción del Eugenol.	46
6.	ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS	51
	CONCLUSIONES	56
	REFERENCIAS	58
	PUBLICACIONES	61
	ANEXO I	63
	ANEXO II	70
	ANEXO III	73
	ANEXO IV	74

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Propiedades físicas de soportes comerciales comunes.	7
Tabla 2. Rampa empleada para la cuantificación de los productos de hidroformilación del eugenol, trans-anetol y 4-alilanol en CG.	26
Tabla 3. Frecuencias vibracionales del SiO ₂ en el IR.	30
Tabla 4. Frecuencias vibracionales del SiO ₂ activado en el IR.	35
Tabla 5. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado.	37
Tabla 6. Presencia cualitativa de elementos en el complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado.	40
Tabla 7. Presencia cualitativa de elementos en el complejo RhCl(COD)-3-ampy soportado.	40
Tabla 8. Presencia cualitativa de elementos en el complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado.	40
Tabla 9. Resultados obtenidos en la hidroformilación del Eugenol a 5 horas de reacción.	42
Tabla 10. Resultados obtenidos en la hidroformilación del 4-alilanol a 5 horas de reacción.	43

Tabla 11. Resultados obtenidos en la hidroformilación del trans-anetol a 5 horas de reacción.	44
Tabla 12. Resultados obtenidos en la hidroformilación del trans-anetol a 24 horas de reacción.	45
Tabla 13. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 5 horas, catalizador RhCl(COD)-2-ampy-soportado.	46
Tabla 14. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 24 horas, catalizador RhCl(COD)-2-ampy-soportado.	47
Tabla 15. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 5 horas, catalizador RhCl(COD)-3-ampy-soportado.	48
Tabla 16. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 24 horas, catalizador RhCl(COD)-3-ampy-soportado.	48
Tabla 17. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 5 horas, catalizador RhCl(COD)-4-ampy-soportado.	49
Tabla 18. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 24 horas, catalizador RhCl(COD)-4-ampy-soportado.	49

Tabla 19. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-2-ampy en el IR.	68
Tabla 20. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado en el IR.	68
Tabla 21. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-3-ampy en el IR.	69
Tabla 22. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-3-ampy Soportado en el IR.	69
Tabla 23. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-4-ampy en el IR.	69
Tabla 24. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado en el IR.	70

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Camino de reacción para una reacción homogénea y catalizada por un sólido.	6
Figura 2. Triángulo de diseño de un catalizador sólido.	8
Figura 3. Esquema general de una reacción de hidroformilación.	10
Figura 4. Ruta mecanística para los procesos de hidroformilación.	17
Figura 5. Ciclo catalítico para la carbonilación de metanol en la producción de ácido acético.	18
Figura 6. Adición oxidativa (ADOX) e inserción migratoria (I.M) para la carbonilación de metanol en presencia del complejo catalítico de Rh.	19
Figura 7. Hidroformilación de alilbencenos y propenilbencenos.	20
Figura 8. Hidroformilación de linalol usando el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})_3]$ en presencia de fosfinas.	20
Figura 9. Estructura del complejo $\text{RhCl}(\text{COD})\text{-4-ampy}$	28
Figura 10. Unidad estructural SiO_4 .	29
Figura 11. Red tridimensional infinita SiO_2 .	29

Figura 12. Modos ópticos transversales, TO en SiO ₂ en el espectro de absorción de IR.	31
Figura 13. Espectro Infrarrojo para el SiO ₂ .	32
Figura 14. Estructura del agente sililante, 3-aminopropiltrimetoxisilano.	33
Figura 15. Mecanismo de fijación de la 3-aminopropiltrimetoxisilano en la superficie del óxido de silicio.	34
Figura 16. Espectro Infrarrojo del SiO ₂ activado.	35
Figura 17. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado	37
Figura 18. Microscopías electrónicas de los complejos heterogéneos. a: RhCl(COD)-2-ampy soportado. b: RhCl(COD)-3-ampy soportado. c: RhCl(COD)-4-ampy soportado.	39
Figura 19. Reacción de Hidroformilación de Eugenol(a). b ₁ : (E)-2-metoxi-4-(prop-1-en-1-yl)fenol, b ₂ : 4-alil-2-metoxifenol, 1: 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal (alfa). 2: 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal (beta). 3: 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil)butanal (lineal).	42
Figura 20. Reacción de Hidroformilación del 4-alilanol (c). 1: 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal. 2: 4-(4-metoxifenil)butanal. 3: p-propilanol. 4: p-propenilanol.	43
Figura 21. Reacción de Hidroformilación del transanetol(d). 1: 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal. 2: 4-(4-metoxifenil)butanal.	44

Figura 22. Cromatograma de la hidroformilación de Eugenol con RhCl(COD)(2-ampy)soportado en 10 ml Benceno, 80°C, 20/20 bar (H ₂ /CO), 5h.	50
Figura 23. Patrón de fragmentación del aldehído 4-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-butanal.	52
Figura 24. Patrón de formación del ion molecular de la fragmentación del eugenol	53
Figura 25. Fragmentación del aldehído 2-(4-Hidroxi-3-metoxybencil)-propanal.	54
Figura 26. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-2-ampy	64
Figura 27. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado.	65
Figura 28. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-3-ampy	66
Figura 29. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-3-ampy soportado	67
Figura 30. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-4-ampy	68
Figura 31. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado.	69
Figura 32. Espectro de microscopía electrónica de barrido del complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado	73

Figura 33. Espectro de microscopía electrónica de barrido del complejo RhCl(COD)-3-ampy soportado.	73
Figura 34. Espectro de microscopía electrónica de barrido del complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado	73
Figura 35. Cromatograma de la reacción del eugenol con RhCl(COD)-2-ampy soportado	73
Figura 36. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-2-ampy soportado. Tiempo de retención 10.59 minutos.	74
Figura 37. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-2-ampy soportado. Tiempo de retención 10.90 minutos.	75
Figura 38. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-2-ampy soportado. Tiempo de retención 11.43 minutos.	75
Figura 39. Cromatograma de la reacción del eugenol con RhCl(COD)-3-ampy soportado.	76
Figura 40. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-3-ampy soportado. Tiempo de retención 10.59 minutos.	76

Figura 41. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-3-ampy soportado.

Tiempo de retención 10.90 minutos.

77

Figura 42. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-3-ampy soportado.

Tiempo de retención 11.42 minutos.

77

1. INTRODUCCIÓN

La catálisis es un fenómeno clave en las transformaciones químicas. La importancia de los procesos catalíticos se puede resumir en dos hechos: ninguna forma de vida existiría sin enzimas, y la sociedad moderna no hubiese alcanzado el grado de desarrollo que posee sin los catalizadores.¹

Las reacciones catalíticas se utilizan desde la antigüedad; por ejemplo la fermentación del azúcar para producir etanol es una reacción catalizada por enzimas (biocatalizada), que se ha utilizado siempre para la producción del vino. Sin embargo, el desarrollo científico de la catálisis empezó hace solo 200 años y su importancia ha ido creciendo hasta la actualidad.

La importancia de la catálisis en la industria química queda patente si se tiene en cuenta que el 75% de los productos químicos se obtiene con la ayuda de un catalizador. Muchos compuestos intermedios orgánicos necesarios para la producción de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos, tintes, resinas y pigmentos solo pueden ser fabricados mediante procesos catalíticos.

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación en la que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y homogéneos.² Los procesos heterogéneos son aquellos en los que catalizador, reactivos y/o productos se encuentran en distintas fases. Generalmente el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos y/o gases.

Los catalizadores homogéneos poseen un mayor grado de dispersión que los heterogéneos ya que, en teoría, cada átomo puede ser individualmente activo, mientras que en catálisis heterogénea solo los átomos de la superficie pueden

presentar actividad. Debido al alto grado de dispersión, los catalizadores homogéneos presentan una mayor actividad por masa de fase activa. La elevada movilidad de las moléculas en la mezcla de reacción da lugar a más colisiones. Además, los reactivos se pueden aproximar a los centros catalíticamente activos desde cualquier dirección, y la reacción en uno de los centros no impide que se produzcan otras en los centros vecinos. Esto permite el uso de bajas concentraciones de catalizador y condiciones de reacción suaves. Sin embargo, la mayor desventaja que presentan los catalizadores homogéneos radica en la dificultad de separarlos de los productos. En los procesos de catálisis heterogénea los catalizadores se separan del sistema automáticamente (por ejemplo en la reacciones en fase gaseosa en reactores en lecho fijo), o son separados por métodos simples tales como el filtrado o el centrifugado.

La hidroformilación representa una ruta importante para obtener aldehídos y alcoholes que son difíciles de obtener por rutas sintéticas convencionales. En la década pasada estas reacciones catalíticas han tenido un especial atractivo y han sido muy utilizadas en diversas áreas de la química debido a que en muchas ocasiones se puede controlar la quimio, regio y estereoselectividad de ellas.³

Así, por medio de la heterogenización de catalizadores a base de rodio con ligandos n-heterocíclicos (2, 3 y 4 aminopiridinas) y el ligando cíclico (1, 5 ciclooctadieno) se busca determinar el comportamiento de la actividad y la selectividad de estos catalizadores en reacciones de hidroformilación de eugenol, trans-anetol y 4-alilanol.

2. MARCO TEORICO

Berzelius fue el primero en definir el término catálisis en 1836 para explicar varias reacciones de descomposición y transformación. Entonces se pensaba que los catalizadores poseían determinados poderes que influenciaban en la afinidad de las sustancias químicas. En 1895 Ostwald formula la definición de catalizador que actualmente conocemos: “Un catalizador es aquella sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin afectar su situación de equilibrio”.

Atendiendo a la naturaleza de la sustancia responsable de la actividad catalítica, se distinguen habitualmente los siguientes tipos de catálisis:

- Molecular: la cual designa sistemas catalíticos donde el catalizador está constituido por especies moleculares idénticas. Por ejemplo, el complejo de Rh en una reacción de hidroformilación; la catálisis por enzimas es otro ejemplo de la catálisis molecular.
- En superficie: en esta, la catálisis tiene lugar en los átomos superficiales de un sólido. A menudo, los átomos de la superficie tienen propiedades diferentes, y se organizan en agrupaciones (o sitios activos) de varios tipos, lo que la distingue de la catálisis molecular. Por ejemplo, el V_2O_5 que cataliza la oxidación de SO_2 a SO_3 en el proceso Phillips. La catálisis por catalizadores homogéneos soportados en un sólido se incluye también en esta categoría.
- Autocatálisis: se da en los sistemas donde un producto de la reacción actúa como catalizador y se observa experimentalmente que la velocidad de reacción pasa por un máximo a medida que el reactante se consume. Algunas reacciones bioquímicas son autocatalíticas.

Al principio se creía que los catalizadores se mantenían inalterables durante los procesos; sin embargo, hoy en día se sabe que los catalizadores forman enlaces químicos con los reactivos durante los procesos catalíticos. En teoría un catalizador

ideal no se consume durante el proceso, pero en la práctica los resultados son diferentes.⁴

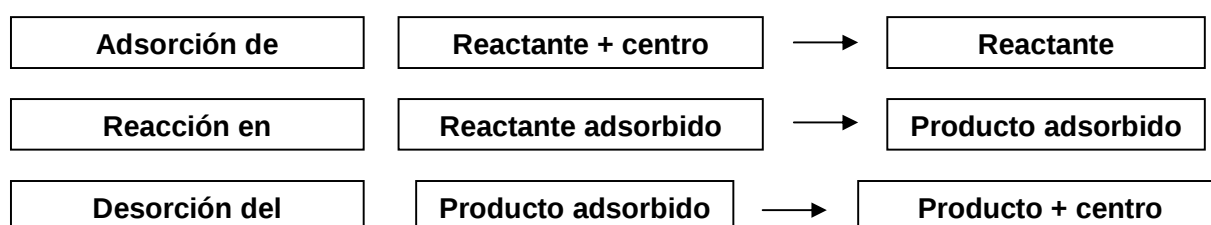
Aparte de acelerar las reacciones, los catalizadores tienen otra propiedad muy importante: pueden influir en la selectividad de las reacciones químicas, de manera que se pueden obtener productos completamente diferentes a partir de un determinado precursor al cambiar el sistema catalítico. El catalizador puede estar en la misma fase que los reactantes, o no y este hecho permite clasificar la catálisis en homogénea, heterogénea y enzimática.

En la catálisis homogénea, el catalizador está en la misma fase que, al menos, uno de los reactantes. Hay sistemas catalíticos homogéneos con reacciones en fase líquida o gaseosa. En otros, ambas fases están presentes. Las reacciones catalíticas homogéneas suelen ser selectivas y con rendimientos elevados en el producto deseado. Para su aplicación comercial, las reacciones en fase líquida presentan limitaciones de temperatura y presión, y problemas en la separación del catalizador de los productos de reacción. Por esta razón, la catálisis homogénea ha encontrado un uso industrial reducido. En la producción a pequeña escala se emplea principalmente a la fabricación de especialidades (aditivos alimentarios y fármacos), mientras que entre las aplicaciones en gran escala destacan la fabricación de ácido acético, la alquilación de olefinas y la hidroformilación. El 20% de las reacciones catalíticas comerciales se basan en este tipo de catálisis.

En la catálisis heterogénea, reactantes y catalizador están en fases diferentes. La situación más frecuente es la catálisis por sólidos con los reactantes en fase líquida o gaseosa, por ejemplo en la fabricación de SO_3 por el método de contacto de Phillips. Otras veces se tienen dos fases líquidas inmiscibles, como en la alquilación de isobutano en presencia de butenos, donde los hidrocarburos forman una fase y el ácido mineral (catalizador) está en disolución acuosa. Una aplicación muy importante de la catálisis heterogénea es que la velocidad de reacción a la que transcurre el proceso puede incluir el efecto de la velocidad de los fenómenos de transferencia

entre fases sobre la velocidad de la reacción propiamente dicha. Aproximadamente, un 80% de los procesos catalíticos comerciales se basan en la catálisis heterogénea. La importancia de la catálisis por sólidos es enorme, pues el 90% de la producción de todos los procesos catalíticos está basada en reacciones catalizadas por sólidos.

En la catálisis por sólidos, la etapas químicas elementales tienen lugar en la superficie del sólido (o más exactamente en algunos lugares específicos de la misma: los centros activos) y son las siguientes:



En cada etapa se produce una interacción química entre el catalizador y las sustancias que intervienen en la reacción (reactantes, productos). Dicha interacción está sujeta lógicamente a todas las reglas de la química.

El catalizador acelera la reacción hacia el equilibrio termodinámico proporcionando a las moléculas un camino de reacción más fácil. En la figura 1 se compara el camino de una reacción homogénea exotérmica no catalizada con el camino de reacción en presencia de un catalizador sólido. Según la teoría del complejo activado, la energía de activación de la reacción homogénea, E_{hom} , es la energía necesaria para la formación del complejo activado.

La reacción catalítica incluye tres etapas elementales: adsorción del reactante, formación y descomposición del complejo activado en la superficie, y desorción del producto. Cada etapa tiene su propia energía de activación. E_{ads} es la energía de activación de la adsorción de los reactantes sobre el catalizador, E_{cat} de la formación del complejo activado en superficie, y E_{des} de la desorción de los productos. En la

figura 1 puede verse que el efecto más importante del catalizador es suministrar un camino de reacción con energía de activación de formación del complejo activado en superficie considerablemente menor que para la reacción no catalizada, lo cual, produce un considerable aumento de la velocidad de reacción.



Figura 1. Camino de reacción para una reacción homogénea y catalizada por un sólido.

Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos, los catalizadores másicos y los soportados. Los primeros, son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador. Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado e industria química.⁵

Los soportes más utilizados son los polímeros orgánicos y los óxidos inorgánicos, pero para el uso industrial son preferidos los óxidos inorgánicos debido a su rígida estructura y tolerancia hacia diversas condiciones de temperatura y medios de reacción, en la tabla 1 se puede ver los catalizadores más ampliamente usados y sus principales propiedades físicas.⁶

Tabla 1. Propiedades físicas de soportes comerciales comunes.

Soporte	Superficie específica (m²/g)	Volumen de poros (cm³/g)	Tamaño medio de poros (nm)
Alúmina	100 – 300	0'4 – 0'5	6 – 40
Sílice	200 – 600	0'4	3 – 20
Zeolitas	400 – 1000	0'5 – 0'8	0'4 – 1'8
Carbón activado	500 – 1500	0'6 – 0'8	0'6 - 2

Los catalizadores soportados son sistemas heterogéneos en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobre todo metales, se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte poroso, llamado soporte; este generalmente es poco activo en la reacción, su objetivo principal es extender el área del agente activo; además de esto, mejora la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura, facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.

La efectividad de un catalizador puede medirse por la cantidad de producto formado por unidad de tiempo y unidad de área superficial de catalizador. En principio, el efecto de un catalizador es proporcional a su área superficial por lo que es deseable que sea lo mayor posible. El diseño de catalizadores consiste en optimizar las propiedades químicas, catalíticas, físicas y mecánicas de las partículas. Hay que tener en cuenta que sus propiedades físicas, químicas y catalíticas están mutuamente relacionadas, como se muestra en la figura 2. Por ejemplo, la actividad aumenta con la porosidad, ya que mejora el acceso de los reactivos, y con la superficie, al aumentar el área disponible para la reacción. Sin embargo, el área

superficial disminuye al aumentar la porosidad. En este caso el sólido seleccionado como soporte es el gel de sílice (SiO_2).⁷

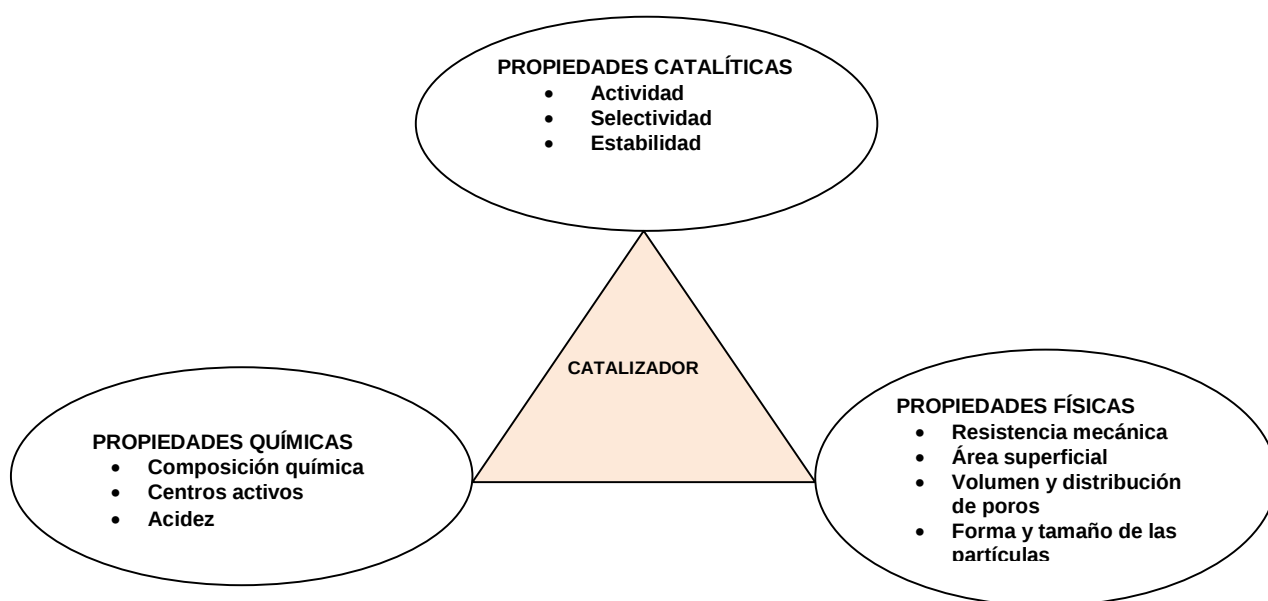


Figura 2. Triángulo de diseño de un catalizador sólido.

El gel de sílice es una forma granular y porosa de dióxido de silicio, a pesar del nombre, el gel de sílice es un sólido. Es una sustancia metaestable, pero en condiciones ordinarias no se convierte en su fase más estable (cuarzo). El gel de sílice se prepara mediante acidificación de silicatos para dar $\text{Si}(\text{OH})_4$, que forma fácilmente gel de sílice hidratado del cual gran parte del agua absorbida se elimina por calentamiento suave. La textura vista con un microscopio electrónico, tiene el aspecto de un lecho rugoso de grava con espacios vacíos dispuestos irregularmente entre las partículas conectadas. Su gran porosidad le otorga alrededor de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica.

La sílice es ampliamente utilizada como soporte de los complejos de los metales de transición, pues estos pueden ser fácilmente unidos a su superficie a través de un

ligando en el complejo que cuenta con grupos funcionales alcoxilo o clorosilano que reaccionan con los grupos hidroxilo sobre la superficie de SiO_2 .

Este tipo de catalizadores son altamente competitivos debido a su precio, su actividad, selectividad, regenerabilidad, entre otros. Los sitios activos pueden ser inmovilizados en el soporte a través de la interacción física o química para formar catalizadores heterogéneos para desarrollar procesos económicos y respetuosos con el medio ambiente (“Green processes”)⁸

Finalizando con esta clasificación de catalizadores están las enzimas, las cuales son moléculas de proteína o aminoácidos de tamaño coloidal, intermedio entre el catalizador homogéneo (molecular) y el heterogéneo (sólido macroscópico). Sin ellos las reacciones bioquímicas y biológicas no ocurrirían. Se caracterizan por eficacias y selectividades muy altas. El hecho que en su aplicación industrial sea necesario vencer el inconveniente de trabajar en un intervalo de temperaturas reducido, próximo a la temperatura ambiente, y de anclarlos a sustratos adecuados para su uso en lechos fijos, ha justificado que se considere un tipo de catálisis con entidad propia.

2.1 HIDROFORMILACIÓN

La hidroformilación catalítica de alquenos (proceso oxo) con H_2 y CO (1:1 relación molar) fue descubierta en 1938 por Otto Roelen, al realizar la reacción en presencia de catalizadores de cobalto a presiones y temperaturas elevadas. Este proceso se desarrolló con relativa rapidez en los años siguientes, hasta llegar a ser un proceso industrial para la fabricación de alcoholes detergentes con longitudes de cadena de 12 hasta 14 carbonos, de forma que en 1945 entró en funcionamiento la primera instalación de síntesis oxo con una producción anual de 10.000 toneladas. Hoy en

día ésta ha alcanzado una sorprendente importancia, superando una capacidad mundial de todos los productos de hidroformilación de 4.1 millones de toneladas al año.

La hidroformilación se puede realizar con un gran número de olefinas de cadena lineal o ramificada con enlaces dobles terminales o internos. Prácticamente tienen importancia, como productos de partida, las olefinas con 2 hasta con 20 átomos de carbono. La hidroformilación produce, de forma característica, siempre mezclas de aldehídos isoméricos, la reacción posterior al alcohol correspondiente se llega a observar en determinadas condiciones de reacción (Figura 3).

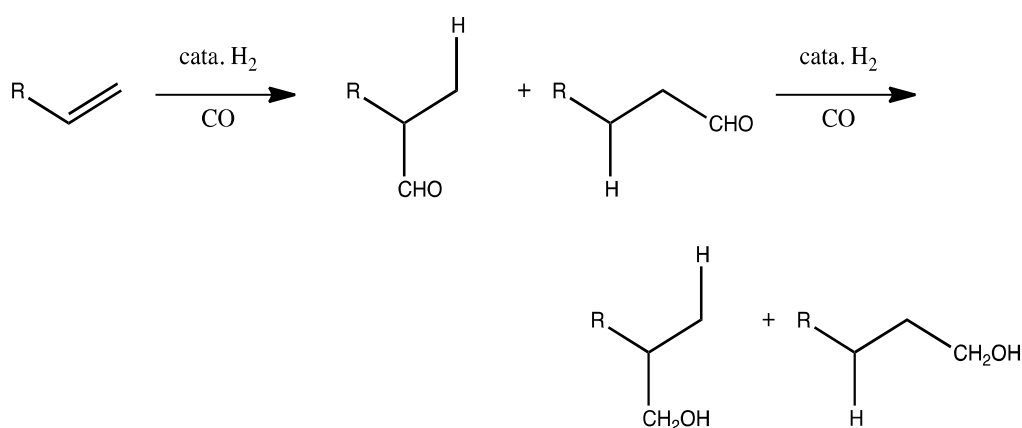


Figura 3. Esquema general de una reacción de hidroformilación.

Hay que saber que, el curso de la hidroformilación está influenciado por la estructura y magnitud molecular de la olefina empleada, puesto que aún con el oxo-aldehído obtenido, el doble enlace interno puede migrar a una posición terminal, por lo que se generarán otros componentes en la mezcla de aldehído. Si se procede con suficiente temperatura y tiempo de permanencia, el equilibrio de los isómeros sobre el catalizador de hidroformilación se establecerá por completo (posición terminal del doble enlace), por lo cual, los isómeros de doble enlace de esta olefina pueden proporcionar el mismo oxo-aldehído. Por otro lado, las ramificaciones en las olefinas, en general, disminuyen la velocidad de reacción y especialmente cuando la ramificación se encuentra en el átomo de carbono del doble enlace.

La hidroformilación enantioselectiva de olefinas es uno de los campos más desafiantes en las reacciones de catálisis organometálicas, en las cuales hay participación de quimioselectividad, regioselectividad y enantioselectividad; siendo de gran importancia en la síntesis de catálisis fina y farmacéutica.

La irreversibilidad del ciclo catalítico general de hidroformilación se debe a que en la última etapa que conduce a la eliminación reductora en aldehído del intermedio metal-hidruro-formilo formado por acción del oxidante de H_2 también se produce la irreversibilidad.

Los tres componentes que están más accequibles para la hidroformilación son las olefinas, monóxido de carbono e hidrógeno pues pueden ser convertidos en aldehídos ópticamente activos en un solo paso en una reacción de catálisis. A pesar de que la hidroformilación asimétrica ha sido ampliamente investigada como una estrategia importante en la síntesis quiral, son pocos los procesos catalíticos que se aplican actualmente a escala comercial. Esto se puede deber principalmente a las dificultades para controlar las selectividades de hidroformilación y la separación y el reciclado de los catalizadores del sistema de reacción. Es aquí donde la catálisis heterogénea ofrece minimizar estos inconvenientes, pues ofrecen las ventajas potenciales de una fácil separación y reutilización, fácil purificación de los productos y el procesamiento continuo o simple de compuestos quirales.⁹

3. ANTECEDENTES

Muchos enfoques han sido utilizados en catálisis heterogénea, incluyendo heterogeneización de catalizadores homogéneos de inmovilización covalente, la encapsulación o adsorción de catalizadores homogéneos y la modificación de catalizadores de metal soportados, así como llevar a cabo las reacciones en líquido iónico o líquidos de sistemas bifásicos.¹⁰

En las últimas tres décadas en catálisis se ha visto un esfuerzo para soportar complejos metálicos sobre materiales inertes, insolubles, matrices inorgánicas para la heterogeneización de metales solubles complejos para una gran variedad de reacciones industriales, un ejemplo de estos es la investigación de Díaz et al. (2002) en la cual plantean un intercambio iónico de Rh (COD) sobre carbones activados, la adición de difosfinas para incrementar la estabilidad, la funcionalización de los soportes para permitir enlaces covalentes con ligandos de fosfina (proceso de injerto el cual consiste en un enlace covalente entre el soporte y el ligando y/o los complejos)¹¹. Sin embargo, una menor actividad y selectividad, lixiviación de los metales, las limitaciones de los tamaños de poro en el soporte, y la desactivación de los catalizadores han limitado el uso real de estos en la industria, dejando el reto de continuar la búsqueda en las nuevas versiones o modificaciones de catalizadores.

En cuanto a los catalizadores, se puede mencionar que los últimos 30 años el cobalto ha sido cambiado por el rodio, ya que esos catalizadores operan a bajas presiones y temperaturas. El empleo de rodio, en lugar de cobalto, como catalizador produce además una disminución de la porción de n, pero a cambio eleva la velocidad de hidroformilación y la selectividad de aldehídos n/i. La influencia del ligando en la proporción n/i se explica por la disminución de la densidad electrónica en el átomo central, como también por el volumen espacial que ocupa la molécula del catalizador; los ligandos de fosfinas muy voluminosos dificultan el ataque a los

átomos de carbono interiores, es decir, elevan la proporción n en el producto de reacción.¹²

Kijensk et al. (1988) trabajaron en la hidroformilación del 1-penteno con catalizadores soportados de rodio, cobalto y rutenio sobre superficies de SiO_2 y Al_2O_3 ; paralelamente realizaron modificaciones sobre los metales “in situ” con trifenilfosfina y (+) o (-) DIOP. El método utilizado para el soporte de estos metales fue el de impregnación a partir de sus respectivos precursores. La reacción de hidroformilación fue llevada a cabo a temperaturas entre 80 y 90°C con presiones de 6.1-15.2 MPa (1:1) hidrógeno y monóxido de carbono en una autoclave de 250 cm³ y se obtuvieron resultados del 90% de transformación, y concluyendo que el orden de actividad para el catalizador soportado fue $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Co}$ y los catalizadores soportados sobre la superficie de silicio exhibieron mayor regioselectividad que los soportados sobre alúmina. Se concluye finalmente que la modificación de catalizadores es un poderoso método para la síntesis oxo; el tipo de metal y el soporte influyen fuertemente en la regioselectividad de la hidroformilación; la utilización de ligandos tipo TPP y DIOP favorece la formación del aldehído lineal; se vio el efecto regioselectividad contra enantioselectividad con el catalizador modificado de rodio, lo cual se puede explicar por la participación de los dos tipos de centros metálicos completamente diferentes en una actividad catalítica en la reacción de hidroformilación.¹³

3.1 CATALIZADORES SOPORTADOS

Difei et al. (2006) sintetizaron catalizadores quirales mediante la modificación de rodio soportado en sílice con ligandos quirales de fósforo; estos exhibieron una alta actividad, regioselectividad y enantioselectividad para la hidroformilación asimétrica de estireno y acetato de vinilo; estos estudios fueron justificados con los resultados de ³¹P de RMN masas y los espectros IR de CO absorbido donde se vio la modificación quiral mediante la coordinación de las fosfinas a rodio donde se produjeron quiralmente sitios activos sobre los catalizadores, mostrando

quimioselectividades de casi el 100% hacia el aldehído. La regioselectividad fue expresada como la relación del aldehído ramificado al lineal (b/n); Rh/SiO₂ encontrándose regioselectividades bajas (b/n < 85/15) y mezclas racémicas, pero al realizar la modificación quiral del catalizador encontraron mayores regioselectividades (b/n > 90/10), aunque inferiores actividades que con el catalizador no modificado. Los catalizadores con mayores cargas de rodio tienen mayores tamaños de las partículas de rodio y menores actividades, posiblemente debido a su menor dispersión y sitios catalíticos menos accesibles en la superficie de los catalizadores con menores cargas de Rh. El catalizador Rh/SiO₂ catalizador con 1,0% en peso de carga de rodio da la mayor actividad con o sin la presencia de (R)-BINAP.¹⁴

Recientemente, se plantea un nuevo enfoque para la inmovilización de catalizadores homogéneos sobre soportes sólidos (como arcilla, carbón, La₂O₃, Al₂O₃, SiO₂), al complejo organometálico unido a matrices inorgánicas, los cuales se aplican para la hidrogenación asimétrica de alquenos, alquinos y aldehídos con una mayor actividad catalítica y reutilización. Kausik et al. (2003) plantean un nuevo enfoque para un catalizador heterogenizado de Wilkinson HRh(CO)(PPh₃)₃ aplicable en la reacción de hidroformilación; este va soportado a la zeolita Na-Y a través de ácido fosfotúngstico como un agente de inmovilización para obtener un catalizador altamente estable y reutilizable para la hidroformilación de olefinas a mayor escala; la zeolita Y mostró un buen comportamiento como soporte, debido a su larga cavidad (12A⁰), alta superficie específica (~700m²/g), estructuras de canal y estabilidad térmica.¹⁵

La inmovilización de complejos metálicos sobre soportes mesoporosos ha sido ampliamente estudiada, los complejos de metales de transición han sido muy efectivos y selectivos en la mayoría de las principales reacciones orgánicas como hidroformilación, hidrogenación, acetilación, hidrosilación, dimerización, alquilación, oxidación y polimerización de compuestos con ligandos apropiados y átomos metálicos asociados con los materiales mesoporosos.

3.2 RODIO, RUTENIO Y COBALTO

El rodio fué descubierto en 1803 por William Hyde Wollaston tras descubrir el paladio. Su extracción industrial es compleja ya que se encuentra acompañado con otros metales principalmente platino, paladio, plata y oro, de ahí su alto costo; la producción mundial como metal es entre 7 y 8 toneladas anuales y está liderada por Sudáfrica y Rusia ¹⁶. El rodio es un metal dúctil de color blanco plateado, duro y de elevada reflectancia.

En general, los complejos de rodio son considerados como las especies más activas en los ciclos catalíticos debido a su comportamiento donador-aceptor de densidad electrónica.

Los compuestos organometálicos de rodio comparten muchas características con los de cobalto pues ambos elementos pertenecen al Grupo 9 de la tabla periódica. Cuenta con estados de oxidación entre +IV y +III, pero +I y +III son los más comunes. Los compuestos de rodio (I) presentan configuración electrónica d^8 y pueden presentar geometrías plano-cuadradas y bipiramidal trigonal. Los compuestos organometálicos y en especial los de rodio son muy importantes en la hidroformilación de alquenos, a menudo van acompañados de un ligando fosfina,

3.3 HIDROFORMILACIÓN DE ALQUENOS

La hidroformilación de alquenos y en especial la catálisis asimétrica ha atraído la atención como una herramienta potencial para la preparación de aldehídos enantioméricamente puros, los cuales son precursores de gran importancia para la síntesis de la química fina. Este se considera el proceso industrial más importante para utilizar complejos de metales de transición como catalizadores homogéneos. Los Complejos de rodio son los catalizadores más eficientes para esta reacción en términos de la actividad y la selectividad.

Bajo condiciones de hidroformilación, la lixiviación generalmente se lleva a cabo por sustitución de los t-ligandos (como PR_3 , dienos, etc.) por CO, formando carbonilos que sean lavados fácilmente del soporte. Para mejorar el anclaje, es común la funcionalización usando grupos como fosfinas, aminas, silanoles o azufre, y procesos de intercambio iónico con resinas, arcillas, zeolitas, etc. como soportes.¹⁷

Roelen en 1938¹⁸ realizó la primera reacción de hidroformilación usando olefinas derivadas del petróleo con monóxido de carbono, hidrógeno y un complejo carbonílico de cobalto para producir aldehídos derivados (también llamado proceso Oxo). La hidroformilación de alquenos es en general una reacción de adición de los componentes del formaldehído (H-CHO) a un doble enlace olefínico en presencia de hidrógeno, monóxido de carbono ¹⁹. Sin embargo, el mecanismo detallado para esta reacción no fué alcanzado sino hasta 1960, cuando Heck y Breslow²⁰ sugirieron una ruta para esta reacción, la cual incluye la unión de la olefina al catalizador (M-R), seguido por la adición del monóxido de carbono al complejo y finalmente el ataque de un componente nucleofílico HY , que en este caso es el hidrógeno (Figura 4). A partir de esta reacción, se utilizaron otros nucleófilos para producir ácidos carboxílicos y derivados, alcoholes, aminas, entre otros. Es decir, dependiendo de los sustratos a utilizar, las condiciones de reacción y el catalizador.

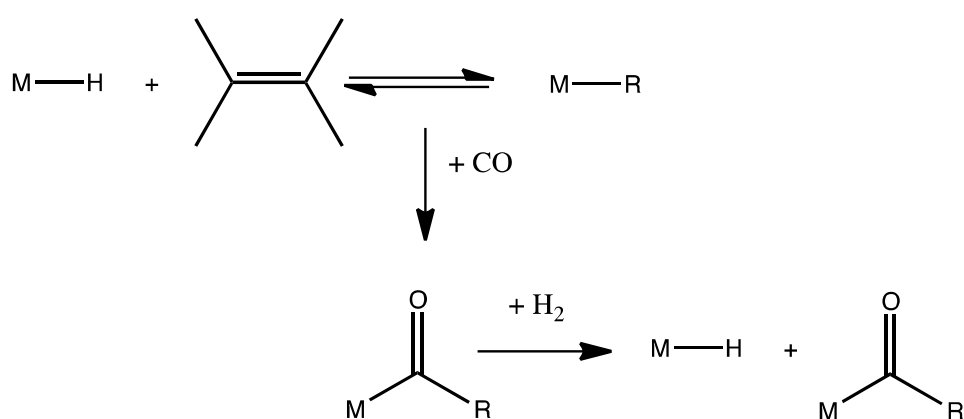
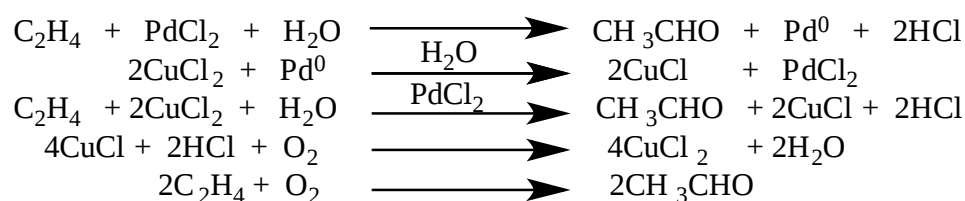


Figura 4. Ruta mecanística para los procesos de hidroformilación.

Desde hace muchos años, la hidroformilación de alquenos ha sido tema de estudio debido a la diversidad de reacciones derivadas a partir de este proceso, entre las más importantes se encuentra la oxidación del etileno a acetaldehído sobre un complejo de paladio llamado proceso Wacker (Esquema 1), carbonilación de metanol con una especie de rodio (Figura 5), entre otros.



Esquema 1. Etapa catalítica para el proceso Wacker.

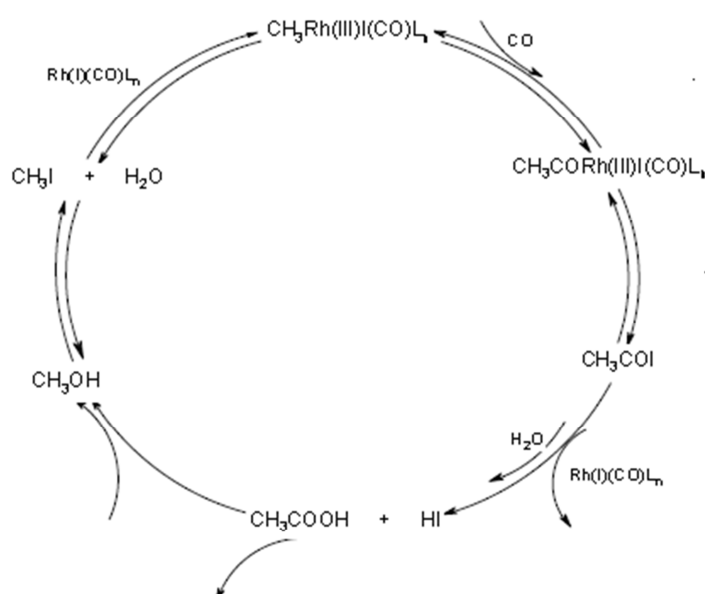


Figura 5. Ciclo catalítico para la carbonilación de metanol en la producción de ácido acético.

Diéguez et al. (2001)²¹ en 2001, sintetizaron una serie de ligandos difosfinas derivadas de la (+)-glucosa, las cuales fueron precursoras en la formación de catalizadores de rodio para la hidroformilación del estireno y derivados de éste. Los resultados mostraron que la configuración absoluta de los productos se rige por la configuración en el centro estereogénico C (3), mientras que el nivel de enantioselectividad es influenciado por un efecto cooperativo entre los estereocentros C (3) y C (5).

Da Silva et al. (2002)²² hidroformilaron varios alilbencenos y propenilbencenos con un 97-99% de quimioselectividad usando un precursor catalítico de rodio (I). Encontraron que la regioselectividad puede controlarse a través de la naturaleza de un ligando auxiliar tipo fosfina y que ésta se ve más influenciada por su basicidad que por sus efectos estéricos.

Agmiz et al.²³ (2002) llevaron a cabo la hidroformilación de algunos vinil arenos usando precursores de rodio con varios ligandos quirales P, N-donores a partir del esqueleto del DIOP. Encontraron la máxima regioselectividad en el producto ramificado con un 95%.

Kumari et al (2004)²⁴, sintetizaron y caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía IR y RMN ¹H y ¹³C complejos carbonilos de rodio (I) con ligandos aldehído piridina, los cuales sufrieron reacciones de adición oxidativa con diferentes tipos de electrófilos como CH₃I, C₂H₅I, C₆H₅CH₂Cl, e I₂ (Figura 6). Se llevaron a cabo estudios cinéticos para cada compuesto formado dando como efecto una correlación entre los ligandos aldehído piridina y los nucleófilos en la carbonilación de metanol.

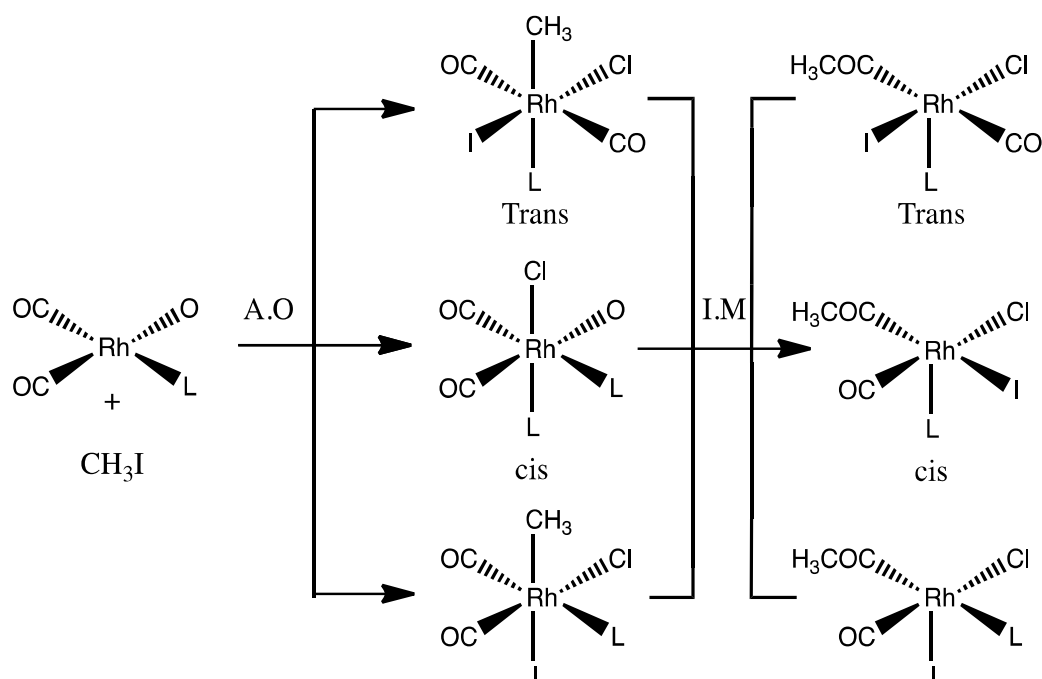


Figura 6. Adición oxidativa (ADOX) e inserción migratoria (I.M) para la carbonilación de metanol en presencia del complejo catalítico de Rh.

Bruss et al (2006)²⁵, encontraron una influencia en el tamaño de las partículas sobre las reacciones de hidroformilación usando Rh (0). Concluyendo que cuando se usa un tamaño de partícula de 5 nm se generan los aldehídos correspondientes a la hidroformilación de 1-alquenos (Figura 7); mientras que al usar tamaño de partícula por encima de 15 nm, se producen pequeñas cantidades de aldehídos, similar al que se produce cuando se utilizan sistemas clásicos de Rh/C.

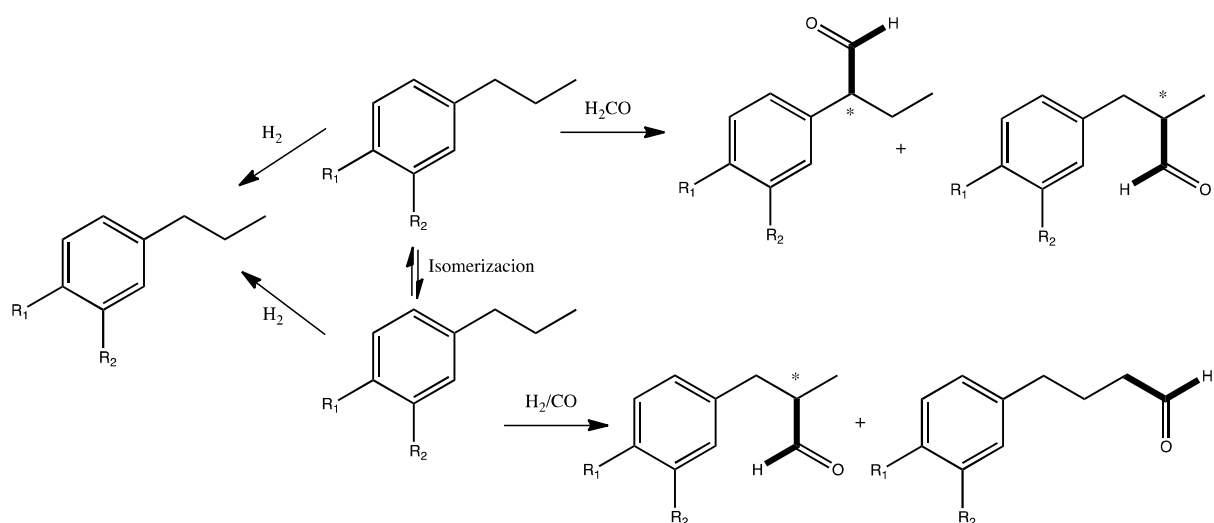


Figura 7. Hidroformilación de alilbencenos y propenilbencenos.

Da Silva et al (2006)²⁶ realizaron el estudio de la hidroformilación del linalol usando un precursor catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})]_2$ en presencia de fosfinas obteniendo una mezcla del isómero cis y trans (Figura 8).

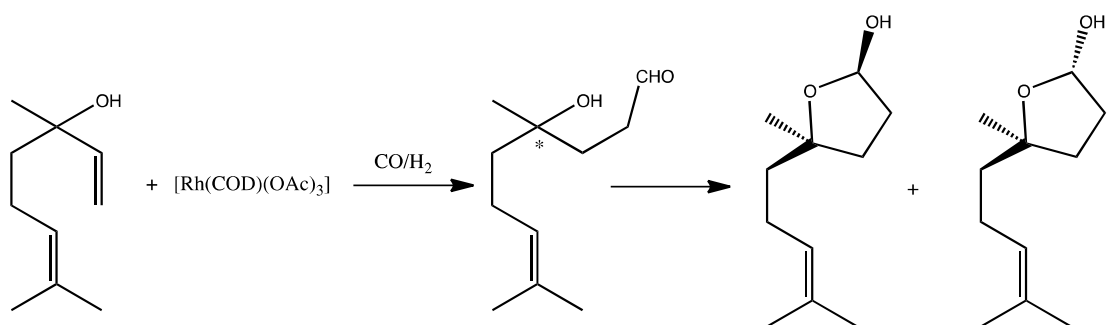


Figura 8. Hidroformilación de linalol usando el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})_3]$ en presencia de fosfinas.

Es debido al interés que presenta la catálisis heterogénea en la heterogeneización de compuestos y su gran aplicabilidad a nivel industrial que hemos incursionado en la investigación desarrollada en este trabajo con catalizadores de rodio soportados sobre una superficie de sílice.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS

El tricloruro de rodio trihidratado, los ligandos 2, 3, y 4-aminopiridina, 1,5-ciclooctadieno y los sustratos eugenol, trans-anetol y 4-alilanol, fueron obtenidos de la compañía ALDRICH; los solventes benceno, alcohol etílico anhidro y diclorometano, fueron adquiridos de las compañías Fisher Scientific, Merck y Carlo Erba, respectivamente.

4.2 GASES

Para la síntesis de los complejos se utilizó nitrógeno grado 5,0 lo cual garantizaba la atmósfera inerte requerida. Para las reacciones de hidroformilación se utilizó hidrógeno y monóxido de carbono. Todos estos de la compañía CRYOGAS SA.

4.3 PREPARACION DE CATALIZADORES

4.3.1 Síntesis de 3-aminopropilsilica (Silica activada)

A 10 g de SiO_2 se le adicionan 6,66 ml de una solución de 3-aminopropiltrimetoxisilano y 200 ml de etanol absoluto; se deja en agitación a temperatura ambiente por 24 horas. Se filtra y lava con etanol y se seca en horno a 95°C toda la noche.

4.3.2 Síntesis del Precursor $[\text{RhCl}(\text{1,5-COD})]_2$

Se hizo reaccionar 0.293 mmoles de tricloruro de rodio trihidratado con 1,5 mL de 1,5-ciclooctadieno, en 10 mL de diclorometano previamente desgasificado con

nitrógeno gaseoso, a 80°C aproximadamente. El color inicial de la solución fue café rojizo. La mezcla reaccionante se dejó por 45 min. Se filtró en caliente y el producto obtenido fue de color amarillo.

4.3.3 Síntesis de los Catalizadores RhCl(COD)-2ampy , 3-ampy, 4-ampy

En una relación 1/2 [RhCl (COD)]₂ con cada aminopiridina (2, 3 y 4) se adicionan en 2 ml de diclorometano seco, reflujo y atmósfera inerte de nitrógeno, la reacción se realiza en agitación y temperatura ambiente, se hace seguimiento por cromatografía de capa delgada.

4.3.4 Anclaje del Catalizador Homogéneo a la Sílice Activada

25 mg de cada catalizador homogéneo se anclan separadamente con 200 mg de Sílice activada en 20 ml de etanol absoluto previamente desgasificado en atmósfera de nitrógeno. La atmósfera se deja constante en la reacción con agitación magnética y temperatura de 30°C durante 14 horas. Al cabo de este tiempo se filtra al vacío, se realizan lavados con 5 ml de etanol absoluto y lleva al horno 40°C durante 1 hora.

4.4 REACCIÓN DE HIDROFORMILACIÓN

La reacción de hidroformilación del eugenol, trans-anetol y 4-alilanol se realiza con cada catalizador heterogéneo utilizando benceno como solvente en un reactor en un reactor tipo parr con una temperatura entre 80-100°C y presión 20/20 H₂/CO a 5 y 24 horas.

Se empleó para cada reacción: 3 ml de sustrato, 15 ml solvente, 25 mg de catalizador. La columna empleada para la separación de los compuestos fue HP5 (5%-fenil-metil-siloxano), la cual es considerada como una columna medianamente polar. La afinidad del compuesto lineal por la columna es mucho mayor que la de los

ramificados, siendo estos los primeros en salir, debido a que son menos retenidos por la columna gracias a sus bajas polaridades en comparación con el lineal.

$$\% \text{Conversión} = \left(1 - \frac{A_{\text{sustrato}}}{A_{\text{Total}}}\right) \times 100$$

$$\% \text{Selectividad} = \frac{A_{\text{producto}}}{A_{\text{Total}} - A_{\text{sustrato}}} \times 100$$

A_{Sustrato} : Área de integración obtenida mediante el cromatograma de cada sustrato.

A_{producto} : Área de integración obtenida mediante el cromatograma correspondiente al producto de hidroformilación de cada sustrato, aldehídos alfa, beta y lineal.

A_{Total} : Sumatoria de todas las áreas, la de los sustratos como la de los productos.

Para realizar el análisis de la conversión y selectividad de cada aldehído por medio de estas fórmulas es necesario tener patrones de referencia, desafortunadamente el proyecto no contó con estos, por lo cual se decide hacer una aproximación más precisa por normalización de la integración de las áreas con el software del equipo GCMS-QP2010 SHIMADZU, dándonos directamente el dato de la conversión de cada aldehído.

4.5 INSTRUMENTACIÓN

4.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías de los catalizadores soportados se obtuvieron utilizando el equipo Jeoul JSM-6490LV Scanning Electron Microscope con dispersor de rayos X EDS

Oxford Instruments INCA PentaFETx3 de la escuela de Ingeniería de materiales de la Universidad del Valle.

4.5.2 Difracción de Rayos X

El fenómeno de la difracción de Rayos X (DRX) consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Es un método de alta tecnología no destructivo que permite la identificación de una fase cristalina basándose en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Permitiendo así examinar polimorfismo, transiciones de fase y medida del tamaño de partícula.²⁷

El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo haciendo un barrido de 2θ entre 10° y 90° con paso de 0.02° , velocidad de barrido de $5^\circ/\text{min}$, voltaje de aceleración de 40 kV y corriente de 50 mA, en el equipo X'PERT PRO PAN Analytical, del Laboratorio de Difracción del departamento de Física de la Universidad del Valle.

4.5.3 Reactores Tipo Parr

Reactores tipo Parr de 125 c.c. acondicionados a un monitor de temperatura, agitación magnética, termocupla y manómetro.

4.5.4 Cromatografía de Gases

Cromatógrafo de gases HP 6890 de la Universidad del Valle, con detector de ionización de llama FID 320°C con una columna capilar HP-5 19091J-413, 5% Fenil Metil Siloxano. Fase móvil He 2.0 mL/min , inyector a 250°C , Split. La rampa utilizada se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Rampa empleada para la cuantificación de los productos de hidroformilación del eugenol, trans-anetol y 4-alilanol en CG.

Horno	Velocidad (°C/min)	Temperatura Final (°C)	Tiempo de espera (min)	Tiempo final (min)
Inicial	-	100	1	1
Rampa 1	20	180	3	8
Rampa 2	20	240	3	14

4.5.5 Cromatografía de Gases Acoplado a Masas

Los productos de hidroformilación del eugenol, trans-anetol y 4-alilanol fueron identificados mediante el cromatógrafo de gases acoplado al espectrómetro de masas GC-6890N MS-5973 Agilent del laboratorio de aguas residuales de EMCALI – PTAR.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

5.1.1 Síntesis del Precursor

Inicialmente se realiza la síntesis del precursor $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ a partir del Clorhidrato de Rodio (III) y exceso del ligando cíclico 1,5-ciclooctadieno en 10 mL de etanol, esta reacción se lleva a cabo en reflujo a 70°C y en atmósfera inerte de nitrógeno; el tiempo final de la reacción se controla por cromatografía de capa delgada; la formación de cristales ligeramente café rojizo indican el punto final de la síntesis del precursor, esta es filtrada en caliente y se le realiza un lavado con éter obteniéndose finalmente el producto de reacción color amarillo con un porcentaje de rendimiento del 75%.

5.1.2 Síntesis de los Catalizadores Homogéneos

Para la síntesis de cada uno de los catalizadores con los ligandos aminopiridínicos se hace reaccionar en una relación 1:2 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ con su respectivo ligando heterociclo (α , β , γ -aminopiridina) en 2 ml de diclorometano seco con atmósfera inerte de nitrógeno en agitación constante y temperatura ambiente. Igual que con el precursor se controla el tiempo de la reacción por cromatografía de capa delgada. Obteniéndose sólidos de color amarillo brillante.

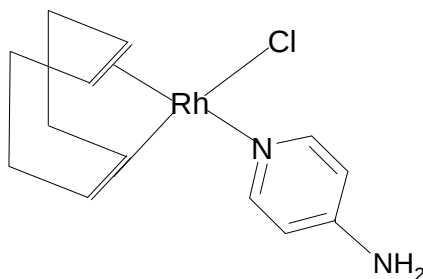


Figura 10.Estructura del complejo RhCl (COD)-4-ampy

5.1.3 Óxido de Silicio

El óxido de silicio es un material compuesto básicamente de silicio y oxígeno en proporciones variables y su carácter amorfo lleva a que resulte muy complicada la descripción de su estructura. El SiO_2 presenta variadas formas y su relación inter-estructural conduce a tener estructuras diversas, tanto cristalinas como amorfas, que pueden clasificarse como: silicatos con unidades discretas, silicatos con estructura en cadena o cintas, silicatos con estructura en capas y silicatos con estructura tridimensional.

La unidad estructural fundamental de los silicatos es el tetraedro SiO_4 , en el cual un átomo de silicio se acomoda intersticialmente entre cuatro átomos de oxígeno, (Figura 10). Las fuerzas que mantienen unidos a estos tetraedros involucran los enlaces iónicos y covalentes, en una proporción aproximada de 50%, en consecuencia, los tetraedros están unidos firmemente. Sin embargo, con el mecanismo del enlace iónico o covalente, cada oxígeno tiene solo siete electrones en lugar de ocho disponibles en su capa externa.

Entre toda la familia de silicatos se trabaja el SiO_2 , la cual es una estructura vítrea que consiste en una red continua tridimensional de unidades tetraédricas SiO_4 conectadas por sus esquinas en forma desordenada (Figura 10). En esta cada átomo de oxígeno es compartido por dos átomos de silicio $\text{SiO}_{(4/2)} = \text{SiO}_2$.

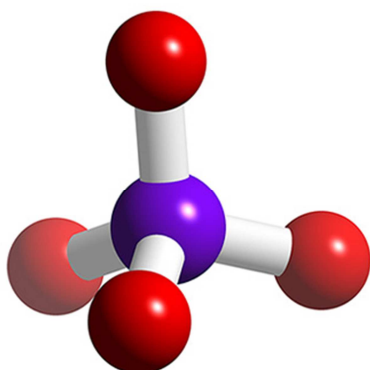


Figura 10. Unidad estructural SiO_4 .

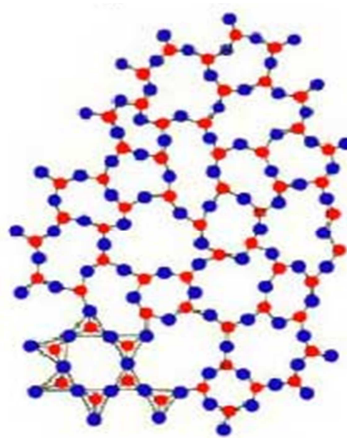


Figura 11. Red tridimensional infinita SiO_2 .

5.1.3.1 Caracterización del Óxido de Silicio

Por medio de la espectroscopía infrarroja y de acuerdo a la posición y ancho de bandas partimos hacia el entendimiento del soporte del catalizador heterogéneo.

El espectro vibracional del SiO_2 fue interpretado inicialmente por Bell y Hibbins²⁸, en términos del modelo de red aleatoria (Figura 11). Este modelo fue construido físicamente a partir de unidades de SiO_4 conectadas por sus esquinas en forma desordenada. Las posiciones atómicas fueron medidas usando cálculos dinámicos de red, suponiendo un modelo simple de fuerzas para la banda de estiramiento y el ángulo de enlace. Muchos otros modelos han sido aplicados para determinar la estructura fonónica del SiO_2 vítreo; en particular Mondragón et al (1995)²⁹ presentan un estudio teórico y experimental para la asignación de las bandas infrarrojas y Raman en vidrios de sílica gel, asumiendo una estructura pseudo-tetraedral y un análisis de coordenadas normales para la asignación experimental de los modos normales.³⁰

En el IR experimental del SiO₂ (Figura 13) los principales picos que se observan se encuentran en 468, 806 y 1050, 1203 cm⁻¹ (Tabla 3). El pico más prominente en la densidad de estados vibracionales se halla situado en altas frecuencias cercanas a 1070 cm⁻¹ y corresponde al modo de elongación (estiramiento antisimétrico) involucrando también considerable movimiento de los átomos de silicio. En realidad, este pico se desdobra en dos: el pico principal situado en 1075 cm⁻¹ y un hombro alrededor de 1200 cm⁻¹, según que el movimiento del átomo de oxígeno se produzca en fase o en oposición de fase respecto de la unidad Si-O-Si vecina.

El modo de balanceo se manifiesta principalmente en la zona de 400 a 500 cm⁻¹. El modo de flexión aparece en esa misma zona y además en 800 cm⁻¹. El pico en 800 cm⁻¹ corresponde a una vibración compleja que contiene movimiento del oxígeno de tipo flexión además de substancial movimiento de los átomos de silicio. La coincidencia de los modos de flexión y balanceo en la zona alrededor de 450 cm⁻¹ se explica teniendo en cuenta que dichos modos sólo se diferencian por el hecho de ser θ distinto de 180°. La flexión del enlace Si-O-Si causa el desdoblamiento de parte de los estados de balanceo hacia la zona de 500 a 600 cm⁻¹, a la vez que mezcla el movimiento del Si en 800 cm⁻¹ con el movimiento de flexión del oxígeno.

Tabla 3. Frecuencias vibracionales del SiO₂ en el IR.

Frecuencia (cm-1)	Estiramiento
1050,54	Asimétrico O-Si-O
1203,82	Asimétrico O-Si-O
468,99	Balanceo Si-O
806,30	Flexión Si-O

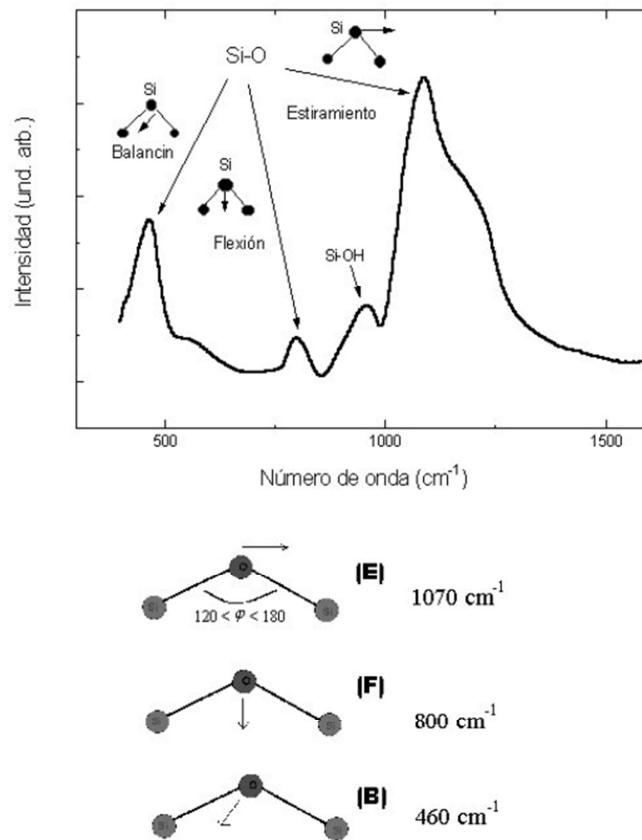


Figura 12. Modos ópticos transversales, TO en SiO_2 en el espectro de absorción de IR.

Cambios en la forma y posición de los picos en las bandas de absorción, se pueden asociar a cambios estructurales. Los cambios en la estructura pueden ser producidos por el uso de diferentes composiciones de agua.

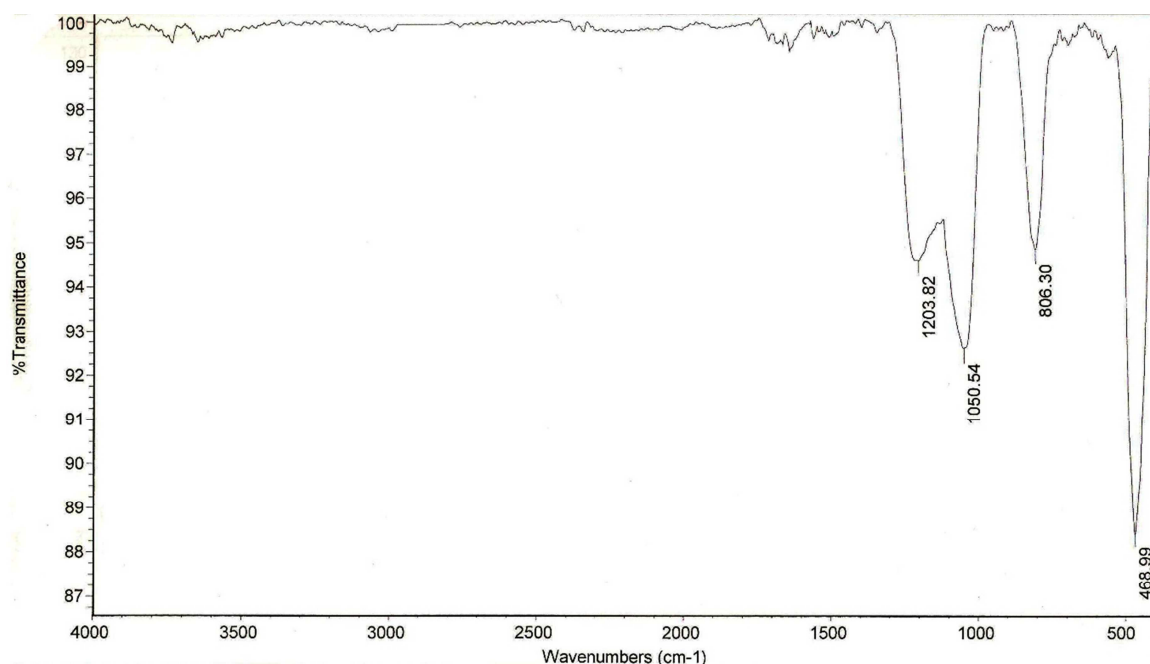


Figura 13. Espectro Infrarrojo para el SiO₂.

5.1.4 Oxido de Silicio Activado

Los soportes sólidos diatomáceos presentan una marcada actividad superficial, la cual se debe, sobre todo, a la presencia de los grupos silanol (Si–OH) que se forman sobre la superficie de los silicatos debido a la humedad, los cuales constituyen puntos activos que provocan adsorción de compuestos polares, así como la formación de enlaces de hidrógeno con determinados compuestos.

Para la conjugación a superficies inorgánicas se suelen utilizar compuestos de silano que contienen un brazo órgano-funcional u órgano-reactivo. La selección apropiada del grupo funcional o reactivo para una aplicación particular puede permitir la fijación de proteínas, oligonucleótidos, células enteras, organelos, o incluso secciones de tejido a sustratos. Los órgano silanos utilizados para estas aplicaciones incluyen grupos funcionales o reactivos tales como hidroxilo, amino, aldehído, epoxi

carboxilato, tiol, e incluso los grupos alquilo capaces de unir moléculas a través de interacciones hidrofóbicas.

Uno de los agentes de acoplamiento de silano que se encuentra entre las opciones más populares para el anclaje de un grupo funcional en una superficie inorgánica o partícula es el 3-aminopropiltrimetoxisilano (Figura 14). Este reactivo contiene un grupo 3-aminopropilo, que termina en una amina primaria. El compuesto trimetoxi es altamente reactivo y se puede depositar sobre un sustrato usando 100 por ciento de disolvente orgánico, sin la presencia de agua para promover la hidrólisis de los grupos alcoxi antes del acoplamiento. La ventaja de este proceso es que se crea una monocapa de grupos aminopropilo en la superficie.³¹

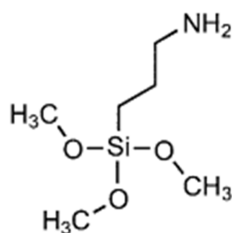


Figura 14. Estructura del agente sililante, 3-aminopropiltrimetoxisilano.

Cuando se usa el 3-aminopropiltrimetoxisilano, la reacción debe ocurrir en al menos una parte en un entorno acuoso debido a que los grupos metoxi no son lo suficientemente reactivos para acoplar de forma espontánea con los grupos -OH sobre la superficie inorgánica sin hidrólisis previa para formar silanoles. Este proceso resulta en una capa que contiene alrededor de 3 a 8 organosilanos de espesor, que enmascara efectivamente el sustrato subyacente inorgánico con funcionalidades aminopropilo. Una vez depositado sobre el sustrato, los grupos alcoxi forman un recubrimiento de polímero covalente con los grupos amino primarios que se pegan en la superficie quedando disponibles para la conjugación posterior.

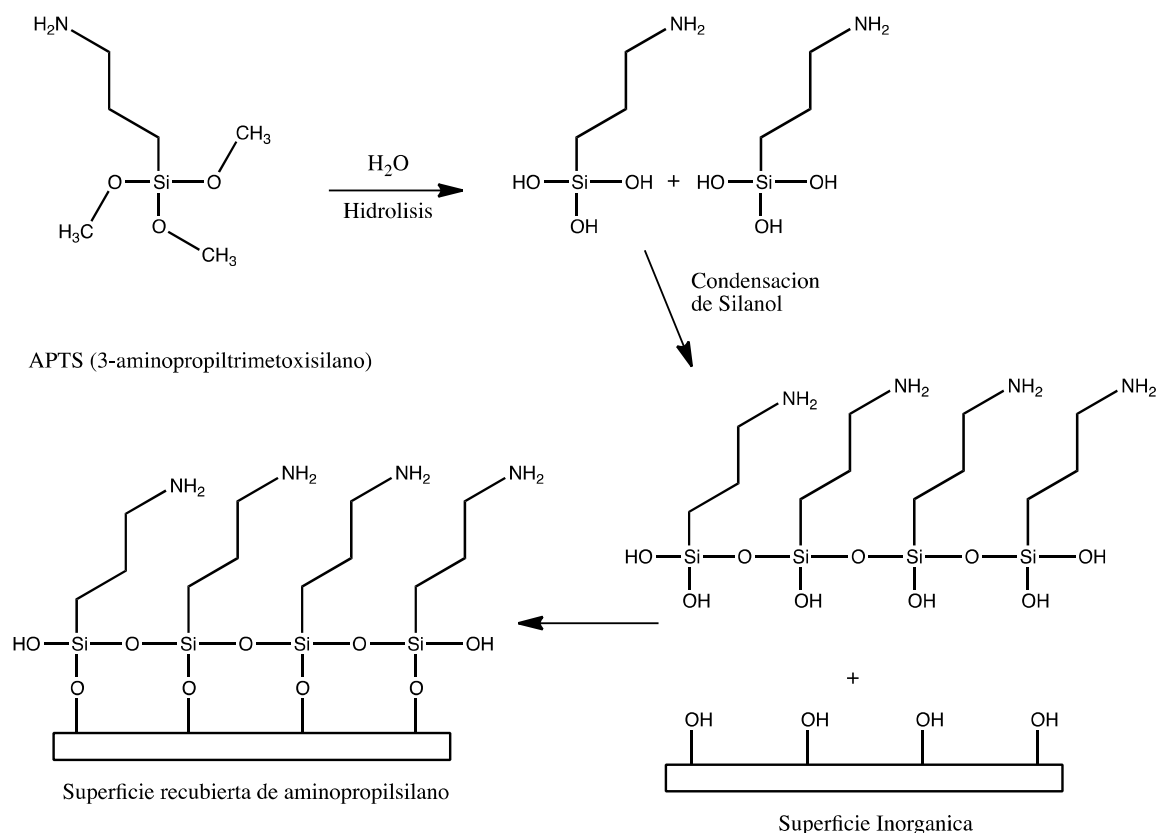


Figura 15. Mecanismo de fijación de la 3-aminopropiltrimetoxisilano en la superficie del óxido de silicio.

Los cambios en el entorno atómico local, como pueden ser cambios en el ángulo de enlace Si-O-Si, longitud de enlace y fuerza de estiramiento, conducen a cambios en las bandas de absorción infrarroja, principalmente en la correspondiente al estiramiento del enlace (banda principal). Esto es lo que ocurre al hacer la activación del óxido de silicio con el agente sililante, la efectividad de esta modificación se puede observar en el espectro de infrarrojo de este. En la tabla 4 se observan las asignaciones vibracionales para el IR del SiO_2 activado (Figura 16), y se ve claramente la aparición de nuevos picos debido a la adición de cadenas alifáticas en la estructura. Algunas bandas son solapadas por las del óxido de silicio.

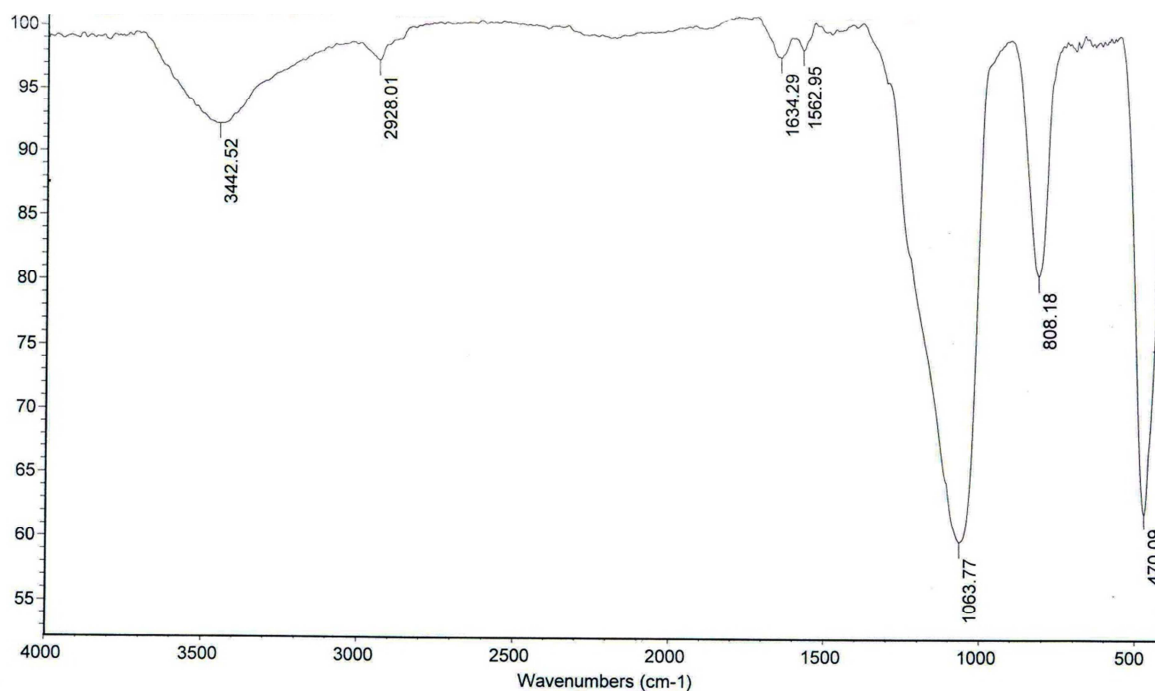


Figura 16. Espectro Infrarrojo del SiO₂ activado.

Tabla 4. Frecuencias vibracionales del SiO₂ activado en el IR.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Estiramiento
3442	Vibración de tensión asimétrica del N-H
2928	Tensión simétrica C-H
1634	Deformación del N-H
1063	Asimétrico O-Si-O
808	Flexión Si-O
470	Balanceo Si-O

5.1.5 Heterogenización de los catalizadores homogéneos

Una vez obtenidos los catalizadores homogéneos se prosigue con la heterogenización de cada uno de éstos, por medio de la catálisis soportada y utilizando como soporte sílica activada ³². Para la activación de la sílica se utiliza como agente sililante el 3-aminopropiltrimetoxisilano al 97% en 200 mL de etanol absoluto, temperatura ambiente, agitación fuerte y constante por 24 horas. La aminopropilsílica es filtrada, lavada con el mismo solvente para ser secada en horno a 95°C toda la noche. Finalmente se ancla cada catalizador homogéneo al soporte en una relación (200 mg: 30 mg) Sílica: Catalizador a 40°C durante 14 horas y agitación magnética. El catalizador ligado a la sílica es filtrado y lavado a temperatura ambiente con etanol absoluto. Los sólidos obtenidos son color amarillo claro.

Una vez activada la superficie, se procede al anclaje de cada catalizador homogéneo (RhCl(COD)-2-ampy, RhCl(COD)-3-ampy y RhCl(COD)-4-ampy) previamente caracterizado por espectroscopia infrarroja (ANEXO I) y así obtener los tres catalizadores heterogéneos.

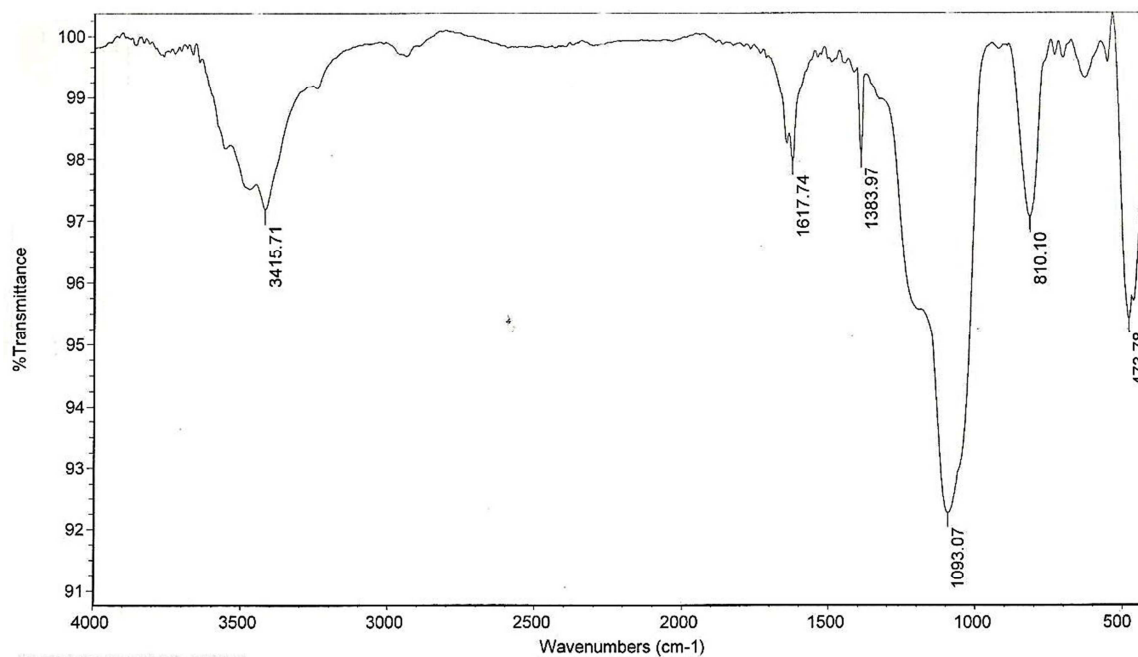


Figura 17. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl (COD)-2-ampy soportado

Tabla 5. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl (COD)-2ampy soportado

Frecuencia(cm^{-1})	Estiramiento
3415	ν_{as} N-H
1617	C=N, C=C de py
1093	Si-O
813	C-H (4-ampy)
473	Rh-Cl

Los ligandos nitrogenados heterocíclicos pueden presentar dos tipos característicos de movimientos en el espectro infrarrojo, uno de ellos son los movimientos generados por los átomos de hidrógenos alrededor del esqueleto heterocíclico y el otro son los individuales de los enlaces C-H ó N-H.

La banda de vibración de tensión del enlace C-H en el ligando piridínico, es apreciable entre 3200-3000 cm^{-1} . En la región entre 1600-1500 cm^{-1} , los compuestos N-heterocíclicos de seis miembros presentan una banda muy particular e intensa correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=C, esta banda es sensible al carácter donador o aceptor de la densidad electrónica del sustituyente en el anillo heterocíclico, presentándose un aumento en la intensidad con grupos donadores como el amino de la aminopiridina y una disminución en la intensidad con grupos aceptores. Una banda característica de las aminas primarias es la vibración de tensión del N-H presentándose como doblete en 3550 y 3320 cm^{-1} , y la vibración de deformación en tijera del N-H alrededor de 1620 cm^{-1} , mientras que este mismo tipo de vibración pero a campo más bajo alrededor de 1610 es típico de las aminas secundarias, en este caso el complejo ligado a la 2-ampy. Otra señal de gran importancia es la vibración de tensión del enlace C-N entre 1340-1260 cm^{-1} el cual se presenta como un doblete debido al carácter de doble enlace que presenta el enlace C-N cuando está conjugado.

Finalmente las bandas que se sitúan en la región entre 1275-960 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación del C-H en el plano, características de compuestos con carácter aromático; su identificación no es muy precisa debido a que se pueden presentar varias bandas normalmente agudas y débiles. A bajas frecuencias se encuentran vibraciones de tensión generadas por el enlace M-L. De esta forma se confirma que el catalizador homogéneo si se logró anclar en la superficie de sílice.

Para los catalizadores ligados con la 3-ampy y 4-ampy se obtuvieron resultados similares en el infrarrojo, por lo tanto sólo se realiza el análisis vibracional para la 2-ampy.

Posteriormente se realiza microscopía electrónica de barrido (SEM) a los catalizadores heterogeneizados. Por medio de esta, se generan imágenes de la superficie de cada catalizador y un macroanálisis para la determinación de la presencia cualitativa de elementos en la superficie. En las tablas 5, 6 y 7 se

determinaron cualitativamente los elementos presentes en cada catalizador y su porcentaje en peso.

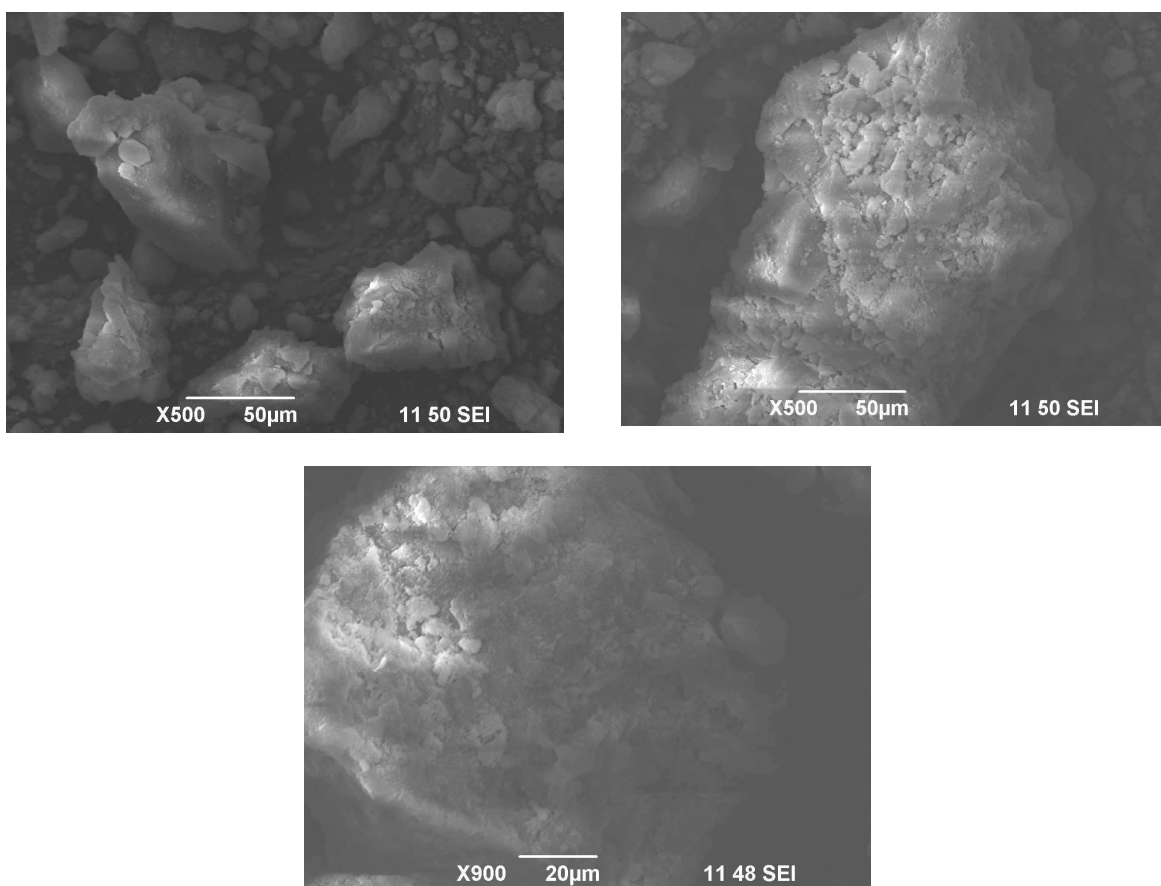


Figura 18. Microscopias electrónicas de los complejos heterogéneos. **a:** RhCl(COD)-2-ampy soportado. **b:** RhCl(COD)-3-ampy soportado. **c:** RhCl(COD)-4-ampy soportado.

Tabla 6. Presencia cualitativa de elementos en el complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado.

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
C	38.28	51.30
O	37.47	37.75
Si	17.63	10.12
Cl	0.47	0.21
Rh	1.40	0.22

Tabla 7. Presencia cualitativa de elementos en el complejo RhCl(COD)-3-ampy soportado.

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
C	18.02	26.64
O	47.97	53.26
Si	30.39	19.22
Cl	0.77	0.38
Rh	2.86	0.49

Tabla 8. Presencia cualitativa de elementos en el complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado.

Elemento	Peso (%)	Atómico (%)
C	16.24	24.53
O	45.24	51.30
Si	36.74	23.73
Cl	0.37	0.19
Rh	1.41	0.25

Por medio de esta técnica electrónica podemos confirmar que sí hay presencia del metal en cada catalizador heterogenizado; el carbono pueden representar la estructura de los ligandos ciclo-octadieno y aminopiridínicos; el silicio y el oxígeno confirman el soporte del catalizador y del agente sililante. Sin embargo, no fue posible la determinación de nitrógeno en la superficie de catalizador. Pero aún así la heterogeneización se lleva en forma correcta.

El complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado fue analizado por difracción de rayos X (DRX), y observando la imagen del cristal de la figura 18 c se concluye que este es un cristalito esférico de orden de 1.77 nm.

5.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica de cada catalizador fue probada en reacciones de hidroformilación de eugenol, 4-alilanol y trans-anetol. Gracias a los trabajos precedentes efectuados sobre este tema, se decide trabajar con las condiciones óptimas encontradas para los catalizadores homogéneos; estas condiciones son, $T = 80^{\circ}\text{C}$ y $P = 20/20$ bares (H_2/CO), el tiempo de reacción fue de 5 y 24 horas (Figuras 19, 20, 21).

Por medio de cromatografía de gases se realiza la identificación de los productos principales de reacción; la cromatografía gaseosa es un método de separación físico aplicable a compuestos que pueden volatilizarse directamente o mediante la formación de un derivado adecuado. La difusión amplia y aplicación del método se basan en que este permite una identificación y cuantificación rápida, simple y sensible de las especies presentes en la reacción, bien sea sustratos, productos principales y especies no deseadas (contaminación de la columna, otros solventes y demás). De acuerdo a los tiempos de retención e intensidad de áreas, se pueden determinar porcentajes de conversión, selectividad, frecuencia de rotaciones o número de ciclos catalíticos por unidad de tiempo.

Por factor de comparación con muestras de eugenol (a), 4-alilanol (c) y trans-anetol (d) grado analítico se establecen que los tiempos de retención en el método implementado de corrida son: 4.27, 3.18 y 3.73 minutos respectivamente. De igual forma se establece que el benceno utilizado como solvente tiene un tiempo de retención de 1.25 minutos. Así por medio de las áreas obtenidas por la hidroformilación de cada sustrato en la reacción se encuentra el porcentaje de conversión y selectividad de cada uno de los aldehídos.

5.2.1 Hidroformilación del Eugenol

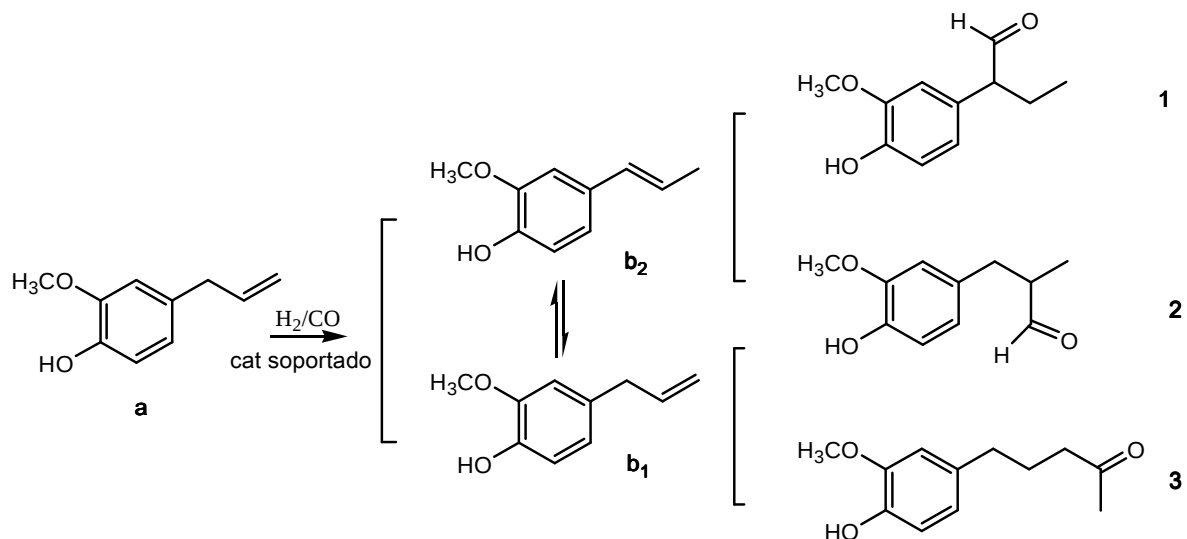


Figura 19. Reacción de Hidroformilación de Eugenol (**a**). **b₁**: (E)-2-metoxi-4-(prop-1-en-1-yl) fenol, **b₂**: 4-alil-2-metoxifenol, **1**: 2-(4-hidroxi-3-metoxifenil) butanal (alfa). **2**: 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-metilpropanal (beta). **3**: 4-(4-hidroxi-3-metoxifenil) butanal (lineal).

Tabla 9. Resultados obtenidos en la hidroformilación del Eugenol a 5 horas de reacción. Condiciones de reacción T=80°C y P= 20/20 bares (H_2/CO).

Catalizador	%Conversión 5h	Selectividad		
		%alfa	%beta	%lineal
RhCl(COD)-2ampy-soportado	100	34,7	28,87	36,42
RhCl(COD)-3ampy-soportado	100	8,97	34,84	56,18
RhCl(COD)-4ampy-soportado	100	38,37	29,82	31,81

La hidroformilación del eugenol arrojó los mejores resultados en la conversión de los aldehídos (Tabla 9), en 5 horas de reacción se obtuvo el 100 de conversión; los tres catalizadores mostraron la selectividad única hacia la formación de los aldehídos

alfa, beta y lineal: 2-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-butanal, 2-(4-Hidroxi-3-metoxibencil)-propanal y 4-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-butanal.

De igual forma se observa que el aldehído que se obtiene en mayor proporción es el lineal cuando la reacción se lleva a cabo con los dos primeros catalizadores, lo cual es muy importante a nivel industrial pues este aldehído se utiliza como precursor en la manufactura de perfumes. Si bien para la reacción catalizada con el ligando 4-ampy no fué este el de mayor proporción está en valores muy cercanos al alfa, lo cual también tiene merecida importancia pues este es de alto valor para la obtención de anti inflamatorios.

5.2.2 Hidroformilación del 4-Alilanol

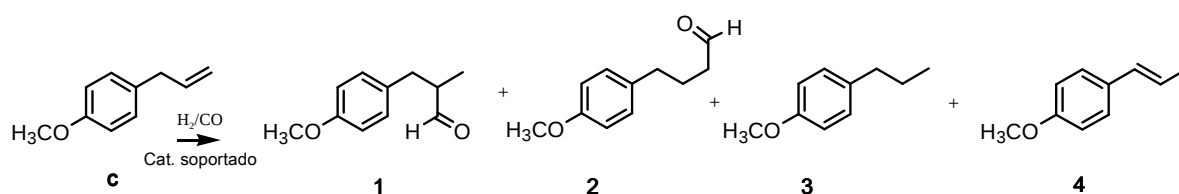


Figura 20. Reacción de Hidroformilación del 4-alilanol (c). 1: 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal. 2: 4-(4-metoxifenil) butanal. 3: p-propilanol. 4: p-propenilanol.

Tabla 10. Resultados obtenidos en la hidroformilación del 4-alilanol a 5 horas de reacción.

Catalizador	%Conversión 5h	Selectividad		
		%alfa	%beta	%lineal
RhCl(COD)-2ampy-soportado	95,91	8,37	40,92	50,71
RhCl(COD)-3ampy-soportado	96,35	3,86	35,75	60,39
RhCl(COD)-4ampy-soportado	100	0	45	55

La hidroformilación del 4-alilanol muestra resultados de conversión de más del 95% en las primeras 5 horas de reacción, sin embargo aunque todos los catalizadores son activos se ve una tendencia de selectividad más alta hacia la formación del aldehído lineal; el aldehído alfa se forma en proporciones pequeñas y el complejo de la 4-ampy no presenta ninguna selectividad hacia la formación de este. Igual que para el caso de la hidroformilación del eugenol es muy importante que el aldehído lineal sea el mayoritario en la reacción; en este caso vemos que para el 4-alilanol este tipo de catalizadores son mucho más selectivos a la formación del lineal.

5.2.3 Hidroformilación de Trans-Anetol

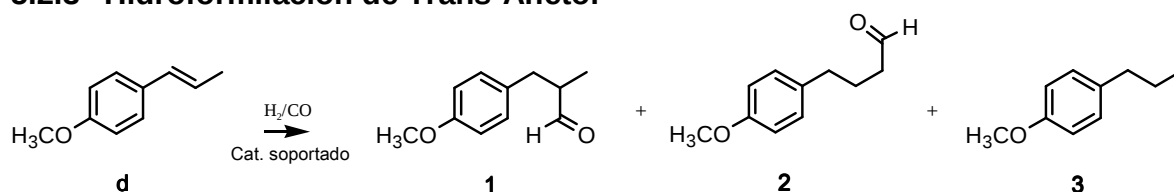


Figura 21. Reacción de Hidroformilación del trans-anetol (d). 1: 3-(4-metoxifenil)-2-metilpropanal. 2: 4-(4-metoxifenil) butanal.

Tabla 11. Resultados obtenidos en la hidroformilación del trans-anetol a 5 horas de reacción.

Catalizador	%Conversión 5h	Selectividad		
		%alfa	%beta	%lineal
RhCl(COD)-2ampy-soportado	21,76	47,24	52,76	0
RhCl(COD)-3ampy-soportado	0	0	0	0
RhCl(COD)-4ampy-soportado	1,21	0	1,12	0

Tabla 12. Resultados obtenidos en la hidroformilación del trans-anetol a 24 horas de reacción.

Catalizador	% Conversión 24h	Selectividad		
		%Alfa	%Beta	%Lineal
RhCl(COD)-2-ampy-soportado	41,13	43,77	48,62	7,61
RhCl(COD)-3-ampy-soportado	31,80	47,48	52,52	0
RhCl(COD)-4-ampy-soportado	72,56	50,14	49,86	0

Los resultados en la hidroformilación del trans-anetol a 5h horas de reacción fueron los más bajos de los tres sustratos utilizados, en este caso, el catalizador que mostró mejores resultados aunque muy bajos en el proceso de hidroformilación fue el complejo ligado a la 2-ampy, con un porcentaje de conversión de 21,76% y selectividad exclusiva hacia la formación del aldehído alfa y beta. El complejo con el ligando 4-ampy tuvo una conversión muy baja y fué exclusiva hacia la formación del aldehído beta.

Con base en estos resultados se continúa la reacción hasta las 24 horas (Tabla 12) y se observa que la reacción no alcanza a llegar al 100% de conversión. El complejo 2-ampy que mostraba mejor actividad hacia la conversión se incrementa a 41,13% y se da la formación aunque en pequeña proporción del aldehído lineal. El catalizador ligado a la 3-ampy que no había presentado actividad alguna a las 5 horas de reacción arroja una selectividad hacia los aldehídos alfa y beta en proporciones muy similares y logra conversión cercana al 32%. Finalmente la 4-ampy muestra una activación del sólido sorprendente, puesto que en el transcurso de la reacción pasa de un 1.2% de conversión a las 5h al 72.5% luego de 24h, dándose además la formación del aldehído alfa y el incremento del beta; al igual que para el caso anterior no hay formación del aldehído lineal, llevándonos a la conclusión que para la reacción de hidroformilación del trans-anetol a estas condiciones de reacción

(T = 80°C, P = 20/20) la selectividad se da casi que exclusivamente hacia la formación de los aldehídos alfa y beta en proporciones muy similares.

Con los resultados obtenidos en las reacciones de hidroformilación de los tres sustratos bajo las mismas condiciones, (P = 20/20 CO/H₂, T = 80°C) se puede decir que el catalizador más activo es el RhCl(COD)-2-ampy soportado a 5 horas de reacción y el sustrato de mejor desempeño es el eugenol, por ello se deciden hacer pruebas de reutilización para este sustrato.

5.2.4 Reutilización de catalizadores en la reacción del Eugenol.

Por ser el sustrato más activo en el estudio de estas reacciones de hidroformilación con catalizadores soportados se decide hacer pruebas de reutilización del catalizador, para así mostrar otro punto a favor de la catálisis heterogénea que es la reutilización de los catalizadores. Cada catalizador es reutilizado en la reacción dos veces y se toman muestras para el análisis cromatográfico a 5 y 24 horas.

Tabla 13. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 5 horas. Catalizador RhCl(COD)-2-ampy-soportado.

RhCl(COD)-2-ampy- soportado	% Conversión a 5h	Selectividad			
		%Alfa	%Beta	%Lineal	Otros
Original	100	34,83	27,62	37,55	0
1 vez reutilizado	23,94	20,38	47,87	31,75	0
2 vez reutilizado	7,49	26,54	25,42	40,57	7,48

Tabla 14. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 24 horas. Catalizador RhCl(COD)-2-ampy-soportado.

RhCl(COD)-2-ampy- soportado	% Conversión 24h	Selectividad			
		%Alfa	%Beta	%Lineal	Otros
Original	100	24,49	29,72	42,43	0
1 vez reutilizado	100	18,64	31,23	43,63	6,50
2 vez reutilizado	98,44	7,02	36,42	46,32	10,24

Como se observa en las tablas 13 y 14 es posible la reutilización del catalizador, sin embargo hay una pérdida en la conversión del catalizador RhCl(COD)-2-ampy-soportado respecto al tiempo de reacción, pues no se logran conversiones del 100% en las primeras 5 horas de reacción. Al igual que en reacciones previas el aldehído que se obtiene en mayor proporción es el lineal, lo cual confirma que esta reacción muestra una buena selectividad hacia la formación de este aldehído. También se evidencia que la reutilización del catalizador lleva a la formación de otros productos en la reacción los cuales pueden ser alcoholes.

El comportamiento entre la selectividad hacia un aldehído u otro varía con el transcurso del tiempo de reacción, para algunas se ve favorecida el alfa y para otras la formación del beta, mientras que el aldehído lineal se conserva más estable. Es posible que se modifique la estructura del sistema o se desactiven algunos sitios del catalizador, lo que ocasiona un cambio en la selectividad, lo cual para poder sugerir un trabajo complementario a cerca de este tipo de catalizadores, indagándose cómo se logra este anclaje y porqué ocurre esta disminución tan fuerte en la selectividad.

Otra hipótesis que se puede plantear es que el catalizador homogéneo se está soltando del soporte generando la reducción de la actividad catalítica, o algún sitio activo puede estar bloqueado impidiéndole al isómero alfa continuar en la formación; sin embargo, lo poco que logra de conversión se evidencia en el 100% a 24 horas.

Tabla 15. Resultados obtenidos en la hidroformilación del Eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 5 horas. Catalizador RhCl(COD)-3-ampy-soportado.

RhCl(COD)-3-ampy- soportado	% Conversión a 5h	% Selectividad			
		Alfa	Beta	Lineal	Otros
Original	92,70	7.30	53,10	41,68	0
1 Vez Reutilizado	22,30	33,98	29,20	36,82	0
2 Vez Reutilizado	21,85	0,00	49,83	50,17	0

Tabla 16. Resultados obtenidos en la hidroformilación del Eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 24 horas. Catalizador RhCl (COD)-3-ampy-soportado.

RhCl(COD)-3-ampy- soportado	% Conversión a 24h	% Selectividad			
		Alfa	Beta	Lineal	Otros
Original	100	8.92	37.47	52.35	1.26
1 Vez Reutilizado	100	29,04	26,76	40,76	3,44
2 Vez Reutilizado	100	39,89	19,72	32,79	7,60

Al igual que con el complejo ligado a la 2-ampy, la 3-ampy muestra un comportamiento similar, sin embargo esta vez en la reacción presenta valores más bajos en la conversión a 5h cuando el catalizador ha sido reutilizado, sin embargo, al cabo de las 24 horas de reacción muestra su actividad catalítica llegando al 100% de conversión.

Estos resultados muestran nuevamente que puede existir una desactivación del catalizador, desafortunadamente 24 horas de reacción es mucho tiempo para realizar este tipo de análisis, pues se alcanza la transformación del 100%, para ello se puede realizar una inyección a 12 horas de reacción.

Tabla 17. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 5 horas. Catalizador RhCl(COD)-4-ampy-soportado.

RhCl(COD)-4-ampy- soportado	% Conversión a 5h	% Selectividad			
		Alfa	Beta	Lineal	Otros
Original	94,89	34,51	24,85	29,51	11,13
1 Vez Reutilizado	21,92	100	0	0	0
2 Vez Reutilizado	23,68	49,12	50,88	0	0

Tabla 18. Resultados obtenidos en la hidroformilación del eugenol. Condiciones de reacción: T: 80°C, P: 20/20, tiempo de reacción: 24 horas. Catalizador RhCl(COD)-4-ampy-soportado.

RhCl(COD)-4-ampy- soportado	% Conversión a 24h	% Selectividad			
		Alfa	Beta	Lineal	Otros
Original	100	21,96	23,53	37,10	17,42
1 Vez Reutilizado	100	20,75	26,39	34,82	18,03
2 Vez Reutilizado	100	21,81	3,71	42,31	32,17

En las tablas 17 y 18 se estudia el comportamiento del complejo RhCl(COD)-4-ampy-soportado, este varía considerablemente al compararlo con los otros catalizadores, pues como se observa en la tabla 17, con su primera y segunda reutilización no marco actividad fuerte < 25% en 5 horas de reacción, lo cual muestra que este catalizador es menos reciclable que los otros dos en este tiempo, pues a 24 horas para ambas reacciones muestra conversión del 100%.

Sin embargo, el catalizador reutilizado la primera vez a 5 horas de reacción presenta una selectividad exclusiva hacia la formación del isómero alfa lo cual no se puede llegar a un grado de certeza que así sea, pues se observa un comportamiento

diferente cuando la reacción prosigue hasta las 24 horas, lo que se puede explicar es que el cromatógrafo no logró la identificación de los otros aldehídos (5 horas) y la integración fue realizada sólo hacia el valor del alfa.

Así, con este estudio se evidencia que la catálisis heterogénea es económica y más amigable con el medio ambiente; sólo se requiere analizar los productos deseados para establecer las condiciones de reacción más adecuadas.

6. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS

En la espectrometría de masas las moléculas son ionizadas y los iones formados son analizados en detalle, las principales ventajas de la espectrometría de masas como instrumento analítico se encuentran en su sensibilidad acentuada sobre las otras técnicas analíticas, en su especificidad para la identificación de compuestos y en su rapidez, por lo tanto, permite obtener una información importante sobre la estructura en la molécula con una cantidad pequeña de muestra.³³

La identificación de los productos por espectrometría de gases acoplado a masas (GC-MS), sólo se realizó para las reacciones de hidroformilación del eugenol con cada uno de los catalizadores, siendo este sustrato el que mostró mejor actividad en las reacciones. Este análisis se realizó a partir del siguiente cromatograma:

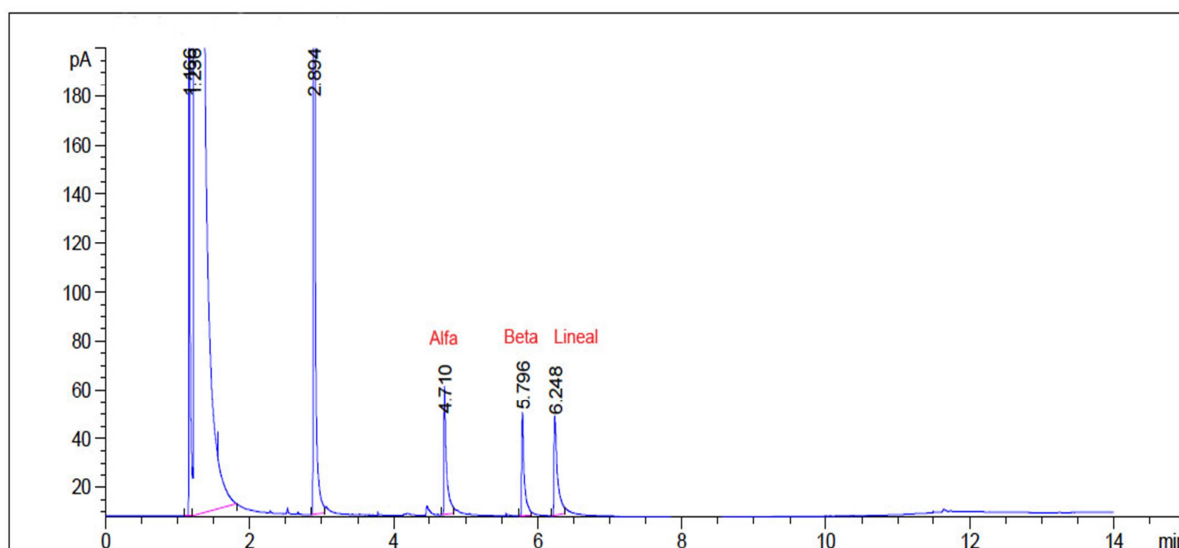


Figura 22. Cromatograma de la hidroformilación de Eugenol con RhCl (COD) (2-ampy) soportado en 10 mL Benceno, 80°C, 20/20 bar (H₂/CO), 5h.

El pico del M^+ en los aldehídos inferiores es intenso y disminuye al aumentar el peso molecular del aldehído o las ramificaciones, esta tendencia se observa en los espectros de masas del aldehído lineal y los ramificados.

Los experimentos de masas para la hidroformilación del eugenol se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico, mostrando un patrón de fragmentación general, en el cual son observados cuatro picos principales.

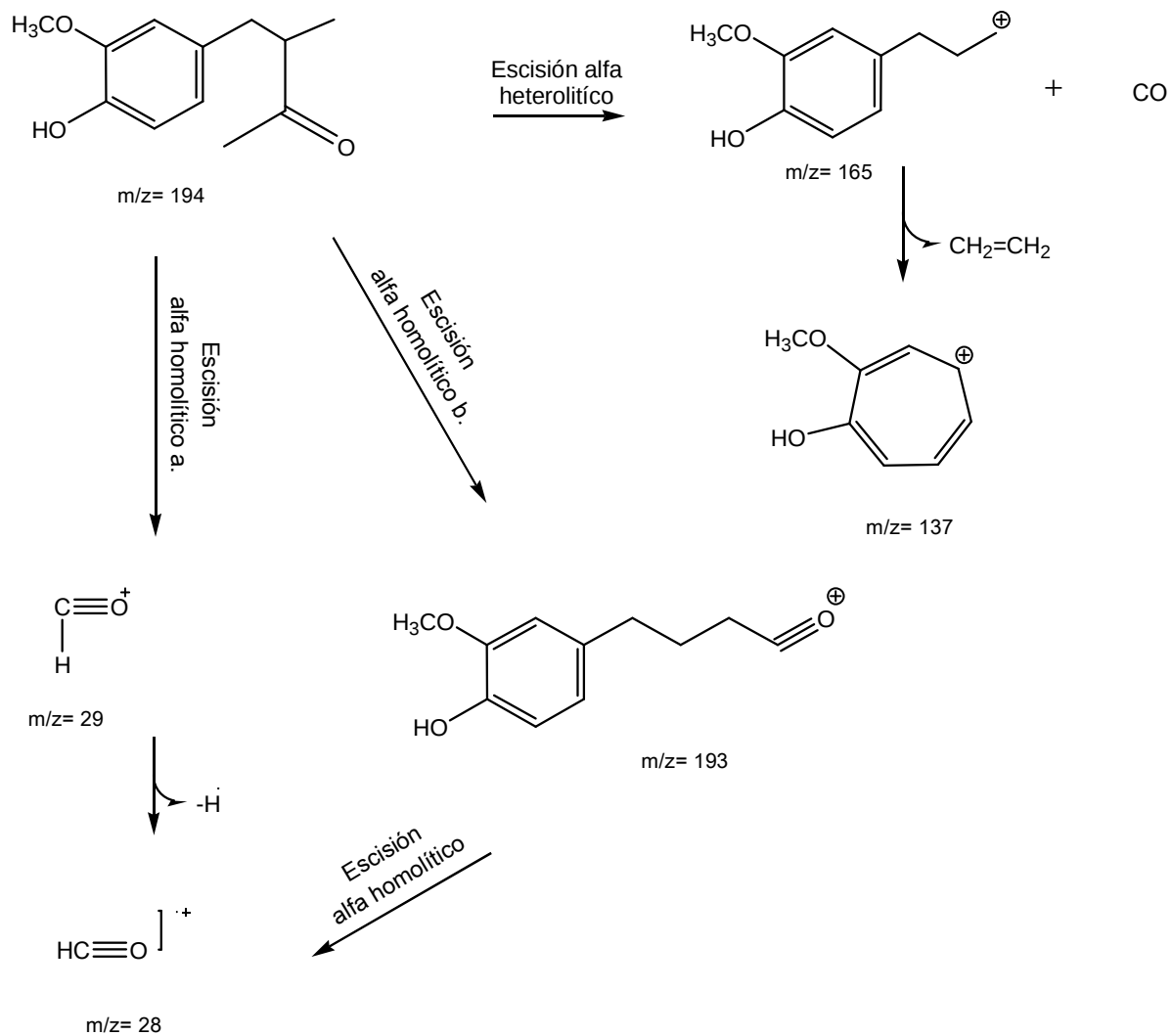


Figura 23. Patrón de fragmentación del aldehído 4-(4-Hidroxi-3-metoxifenil)-propanal.

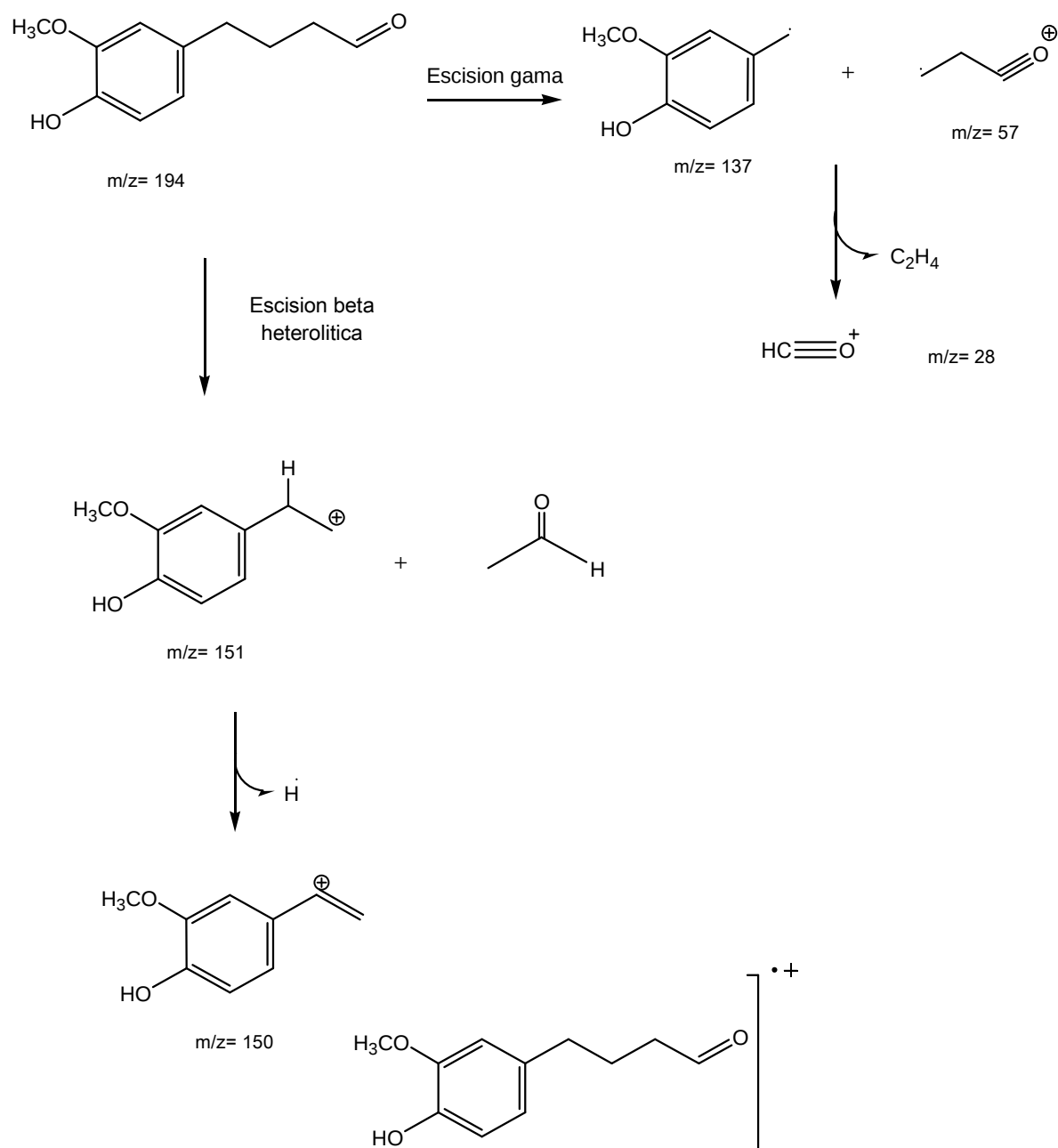


Figura 24. Patrón de formación del ion molecular de la fragmentación del eugenol

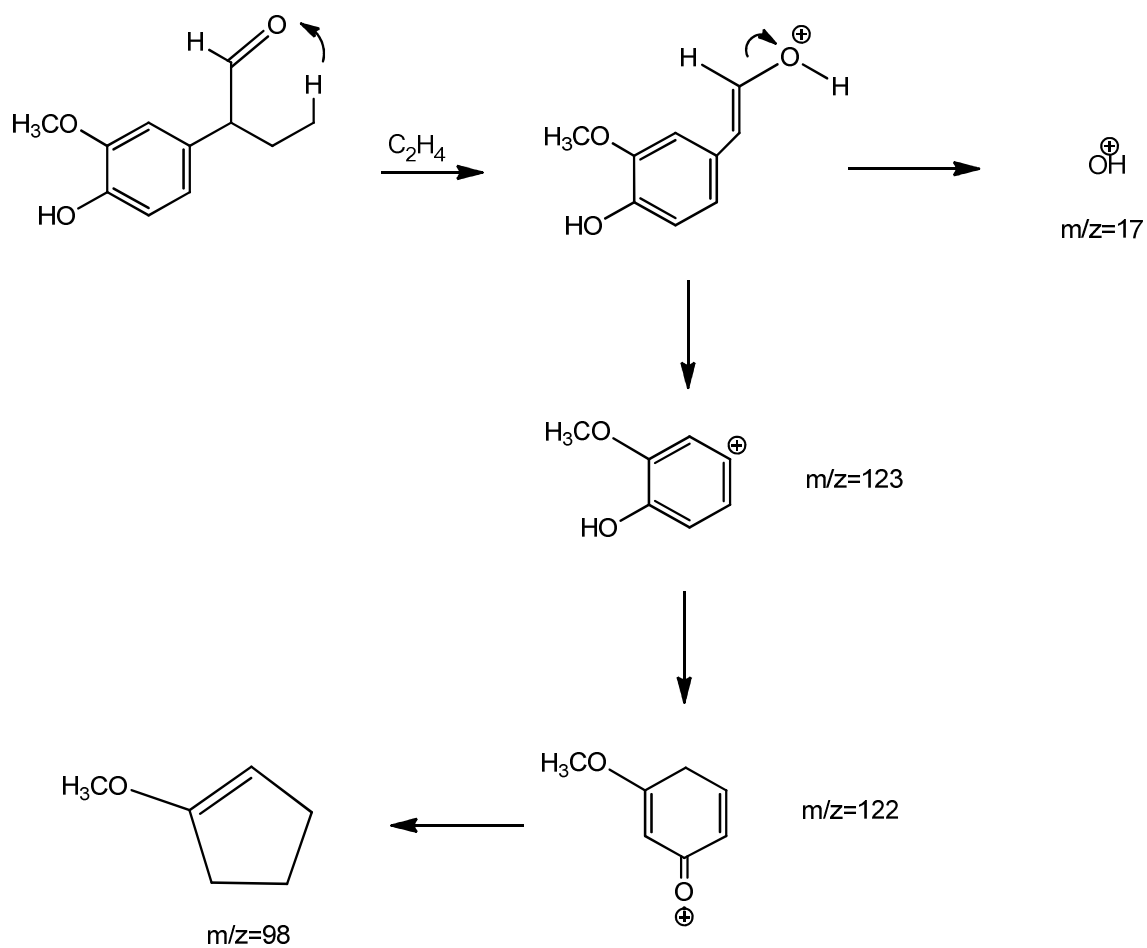


Figura 25. Fragmentación del aldehído 2-(4-Hidroxi-3-metoxibencil)-butanal

CONCLUSIONES

Se logró preparar exitosamente el complejo rodio cloro aminopiridina ciclooctadienilo, posteriormente se efectuó la heterogenización de catalizadores soportados de rodio con ligandos cíclicos y n-heteocíclicos sobre una superficie de sílice activada comprobando su actividad catalítica en reacciones de hidroformilación de eugenol, trans-anetol y 4-alilanol. Dicho resultado fue corroborado por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos x.

Por medio de difracción de rayos X se determinó que el complejo $\text{RhCl}(\text{COD})\text{-4-ampy}$ soportado es un nanocrystal esférico de orden 1.77 nm, dando un indicio sobre el tamaño de las partículas presentes en este sólido.

Comparando los resultados entre los tres sustratos empleados se puede concluir que el Eugenol es un sustrato altamente activo en las reacciones de hidroformilación, llegando al fin de la reacción en 5 horas con porcentajes de conversión del 100%.

El catalizador que presentó mejor comportamiento para los tres sustratos en reacciones de hidroformilación fue el $\text{RhCl}(\text{COD})\text{-2-ampy}$ soportado, alcanzando conversiones del 100% en 5 horas de reacción para la mayoría de sustratos y siendo el de mayor actividad catalítica en todas las reacciones, incluso en la de hidroformilación del trans-anetol quien presentó baja actividad para los otros complejos.

El seguimiento de la reacción por cromatografía de gases confirmó que la reacción de hidroformilación para el eugenol, trans-anetol y 4-alilanol se logró efectivamente. La GC-MS para la hidroformilación del eugenol evidenció que los productos formados en este tipo de reacciones muestran tendencia principalmente hacia los aldehídos alfa, beta y lineal.

Fue posible la separación de los catalizadores en la reacción de hidroformilación del eugenol por filtración para su posterior reutilización en las mismas, arrojando porcentajes de conversión mayores al 20% en 5 horas de reacción y del 100% en 24 horas.

En las reacciones de hidroformilación del eugenol con la reutilización de los catalizadores es posible que se modifique la estructura del sistema, se desactiven algunos sitios del catalizador o lixiviación del mismo ocasionando un cambio en la selectividad hacia la formación de aldehídos.

REFERENCIAS

1. BOWKER M, *The Basis and Applications of heterogeneous Catalysis*. Oxford University press, **1998**, 35-39.
2. HENRICI-OLIVÉ. G, OLIVE. S, *Coordination and Catalysis*. Verlag Chemie, **1976**, Vol 9.
3. PWMN Leeuwen and C, *Rhodium catalyzed hydroformylation*. Hlumer Academic Publisher, **2000**. 286.
4. HAGEN J, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley-VCH (2), **1999**, 525.
5. STILES A.B, *Catalyst supports and supported catalysts*. Butterworths, **1987**. 114-119.
6. HANRONG G, ANGELICI R. "Combined homogeneous and heterogeneous catalysts. Rhodium carbonyl thiolate complexes tethered on silica-supported metal heterogeneous catalysts: olefin hydroformylation and arene hydrogenation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, 83–94.
7. IZQUIERDO J, CUNILL F, TEJERO J. *Cinética de las reacciones químicas*. Universidad de Barcelona, **2004**, 146.
8. XIAOHAO L, BAOSHAN H, FUJIMOTO K, MASATAKE H, and MAKOTO T. "Hydroformylation of olefins by Au/Co₃O₄ catalysts". *Applied Catalysis B: Environmental* 92, **2009**, 411–414.
9. CABTREE R. H. y FAJARNES P. E., *Química organometálica de los metales de transición*. Universidad de Jaume, **1997**, 292

10. KIJENSKI J, GLINSKI M and BIELAWSKI K. *The heterogeneous routes for alkene hydroformylation*. Elsevier (41), **1988**, 379-386.
11. DIAZ J.A, M.C. ROMHN, C. SALINAS AND H. ALPER, *Strategies for the heterogenization of rhodium complexes on activated carbon*. Elsevier (143), **2002**, 295-304.
12. WEISSERMEL K, JÜRGEN H, *Química Orgánica Industrial*. Reverté S.A. **1981**, 120-127.
13. SZAFRAM, Zvi PIKE, SINGH R, M, *Microscale inorganic chemistry: a comprehensive laboratory experience*. J. Wiley, **1991**, 276, 277.
14. DIFEI H, XIAOHONG L, HUIDONG Z, and others. "Heterogeneous asymmetric hydroformylation of olefins on chirally modified Rh/SiO₂catalysts", *Journal of Catalysis* 243, 2006, 318-328.
15. KAUSIK M, RAGHUNATH C, "Heterogenized HRh(CO)(PPh₃)₃ on zeolite Y using phosphotungstic acid as tethering agent: a novel hydroformylation catalyst", *Journal of Catalysis* 213, **2003**, 73-77.
16. COTTON, F.A, WILKINSON G, "Advance Inorganic Chemistry". *Wiley Inter science*, **1999**, 1038–1053.
17. JAUREGUI U.J, WILHELM A.M, and DELMAS H, Hydroformylation of oct-1-ene by supported aqueous phase catalysis: Influence of catalytic complex and preparation method of the supports. *Latin American Applied Research*, **2002**, 39-27.
18. ROELEN O, *Angewandte Chem*, **1948**, 60, 62.
19. ADKINS, H.; KRSEK, G. J. *Am. Chem. Soc*, **1949**. 71, 3051–3055.

20. HECK, R. F, BRESLOW, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 4023–4027.
21. DIEGUEZ, M; CLAVER, C. *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 3086–3094.
22. DA SILVA, A. C, DE OLIVEIRA, K.C.B, GUSEVSKAYA, E.V, Dos SANTOS, E.N. *J. Mol. Catal. A*, **2002**,179, 133–141.
23. AGHMIZ, A. MASDEU–BULTÓ, A.M.; CLAVER, C.; SINOUE, D. *J. Mol. Catal. A.*, **2002**. 184, 111–119.
24. KUMARI, N.; SHARMA, M.; CHUTIA, P.; DUTTA, D.K. *J. Mol. Catal. A*, **2004**. 222, 53–58.
25. BRUSS, A.J. ; GELESKY, M.A. ; MACHADO, G. ; DUPONT, J. *J. Mol. Catal. A*, **2006**,252, 212–218.
26. DA SILVA, J.G.; BARROS, H.J; DOS SANTOS, E.N.; GUSEVSKAYA, E.V. *Appl. Catal. A: General*, **2006**, 309, 169–176.
27. RODRIGUEZ R, GARCÍA C, FERNÁNDEZ R. *Los residuos minero-metalúrgicos en el medio ambiente*. Instituto geológico y minero de España. **2006**, 673.
28. BELL R.J, HIBBINS-BUTLER, J. *Phys. C* 9, **1976**, 1171.
29. M.A. MONDRAGÓN, N.M. CASTAÑO, J. GARCÍA M, and C.A. TÉLLEZ S., *Vibrational Spectroscopy. New age international publishers*, **1995**, 293.
30. MORENO J. *Análisis de óxidos de silicio y estructuras multicapa para aplicaciones microelectrónicas*. Departamento de electrónica, Universidad de Barcelona, **2000**,1- 48.
31. HERMANSON G. *Bioconjugate Techniques*. Elsevier (2), **2008**, 568-571.

32. MARTÍNEZ J.R, RUIZ F, "Mapeo estructural de sílicaxerogel utilizando espectroscopía infrarroja", *Revista mexicana de física* 48 (2), **2001**, 142-149.
33. ZULUAGA, F, INSUASTY B, *Análisis Orgánico Clásico y Espectral*. Universidad del Valle, **1999**, 125, 223.

PUBLICACIONES

Trujillo, C, Urresta, J. 2012. Póster. ***Síntesis de catalizadores homogéneos a base de Rodio y su posterior heterogenización para aplicarlos en la reacción de hidroformilación.*** XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis. Santa Fé, Argentina.

ANEXO I

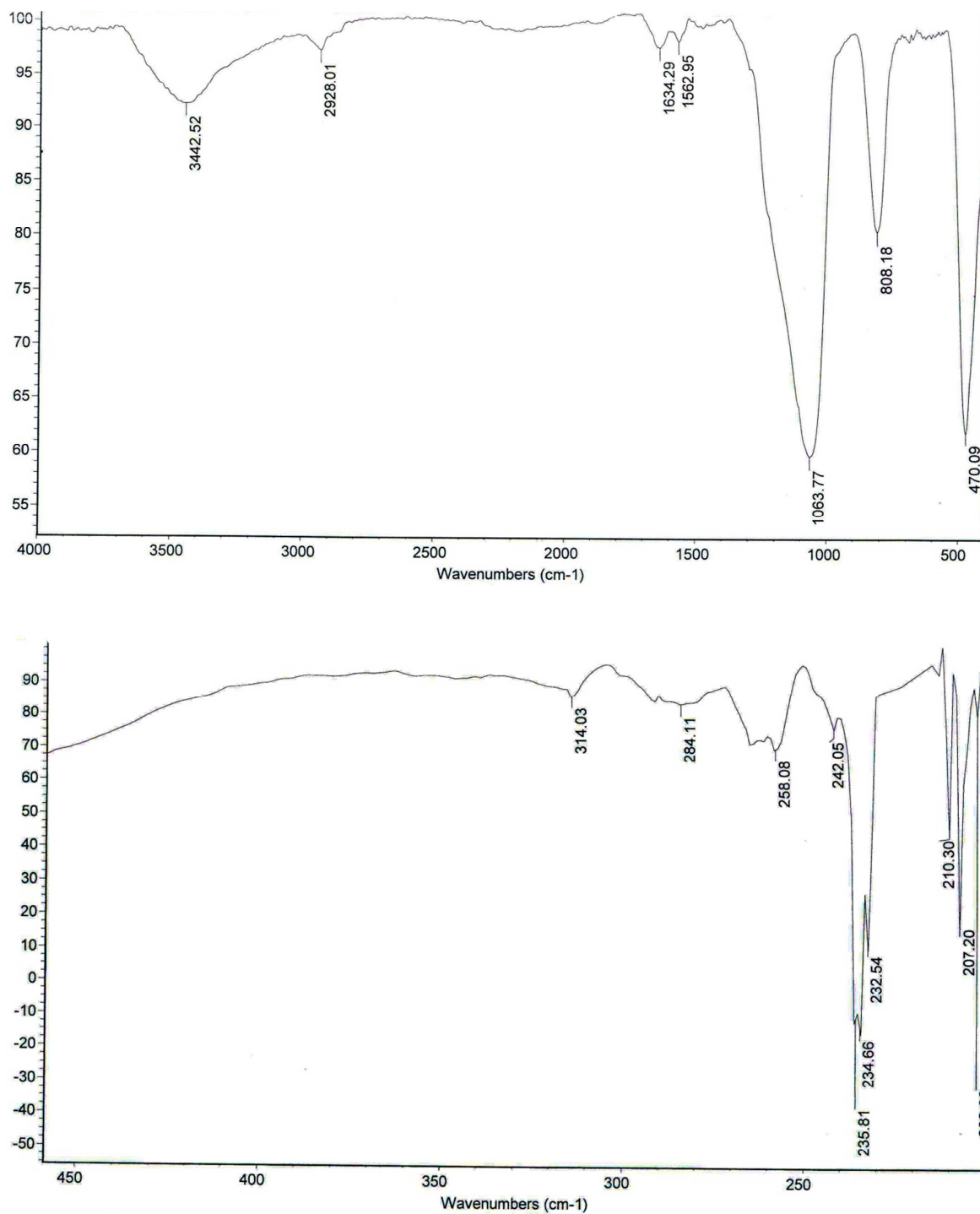


Figura 16. Espectro Infrarrojo del SiO_2 activado.

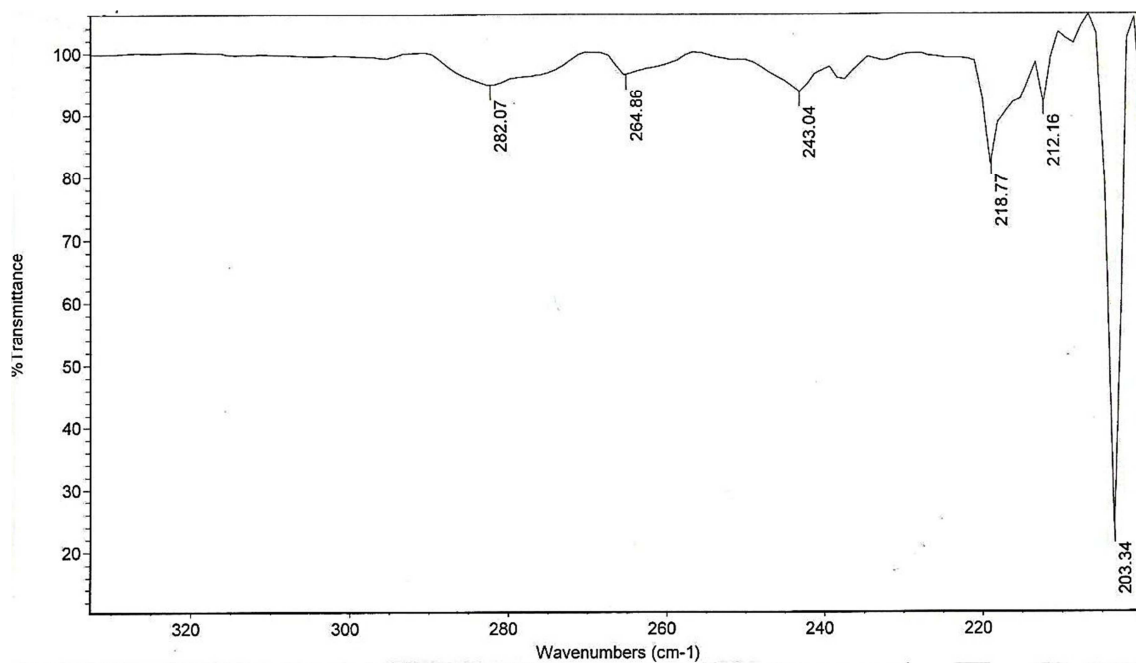
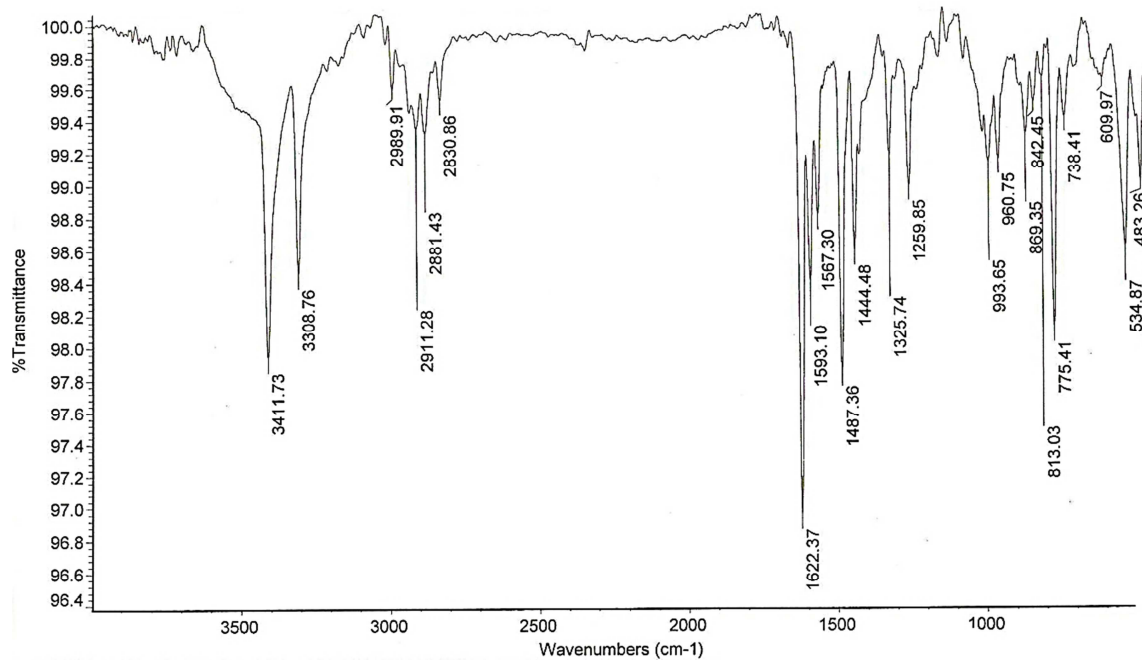


Figura 26. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-2-ampy

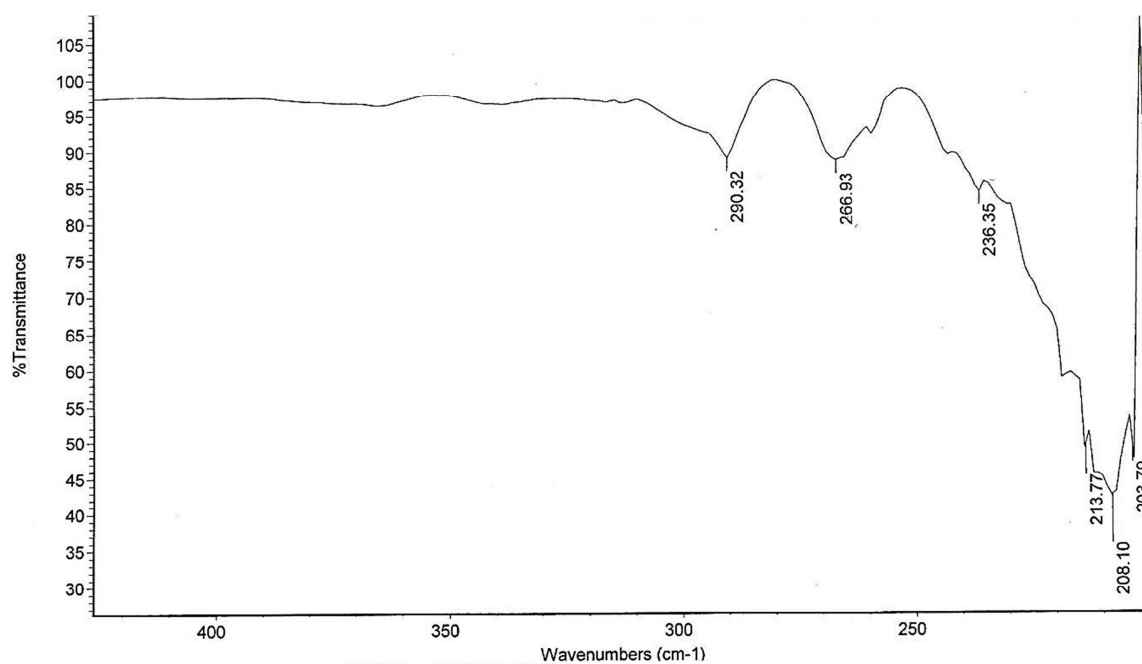
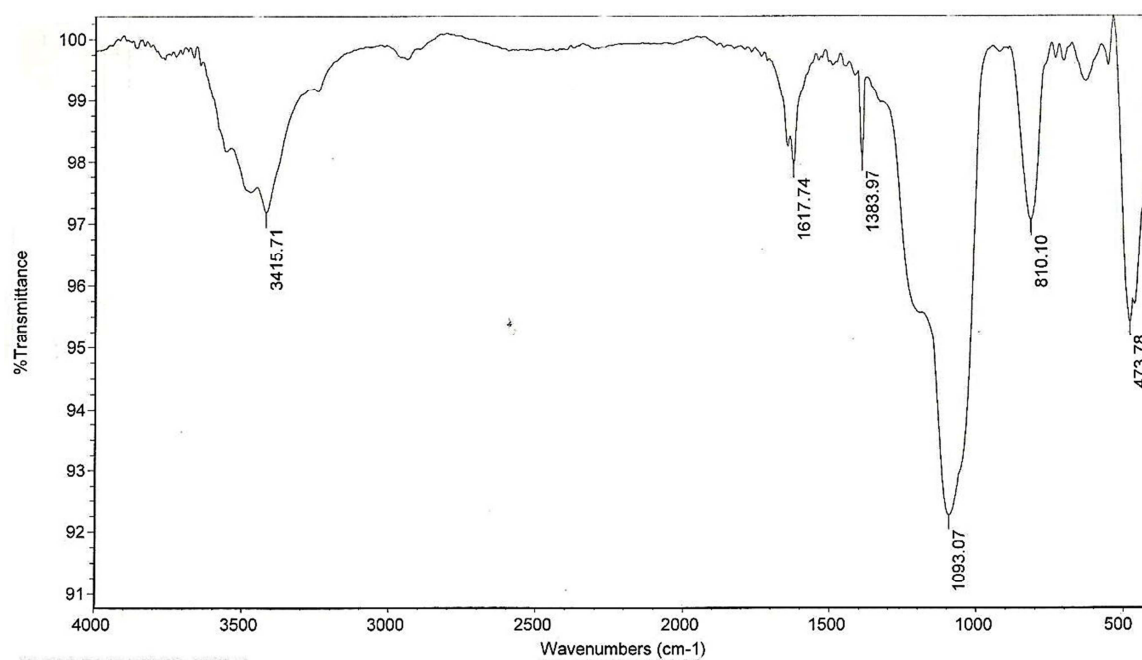


Figura 27. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado

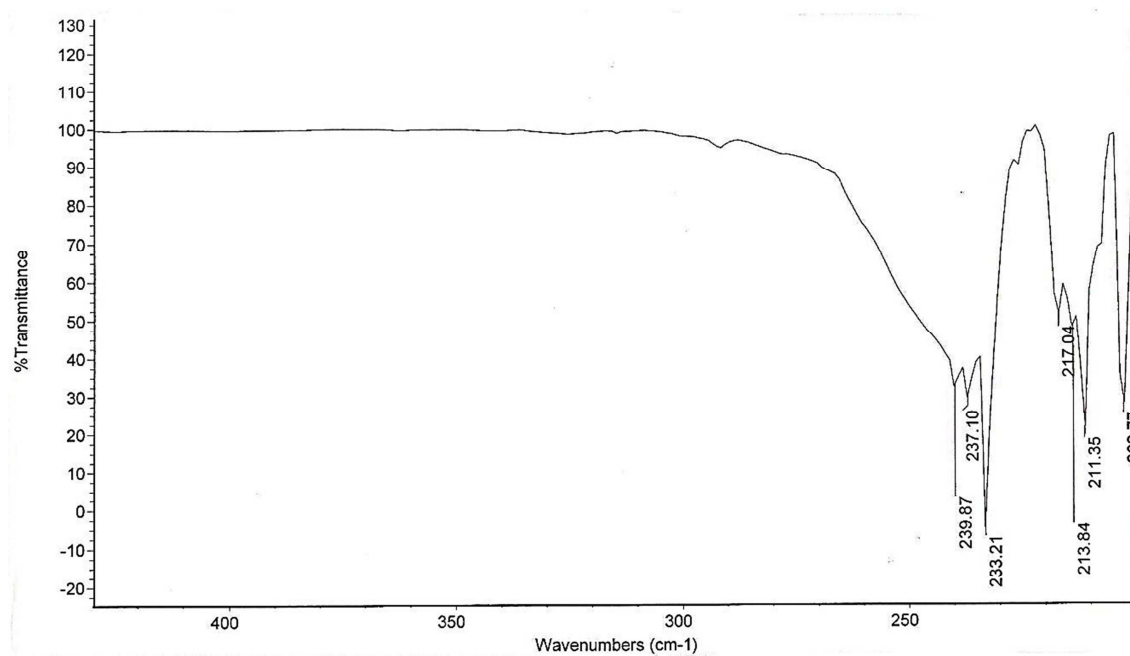
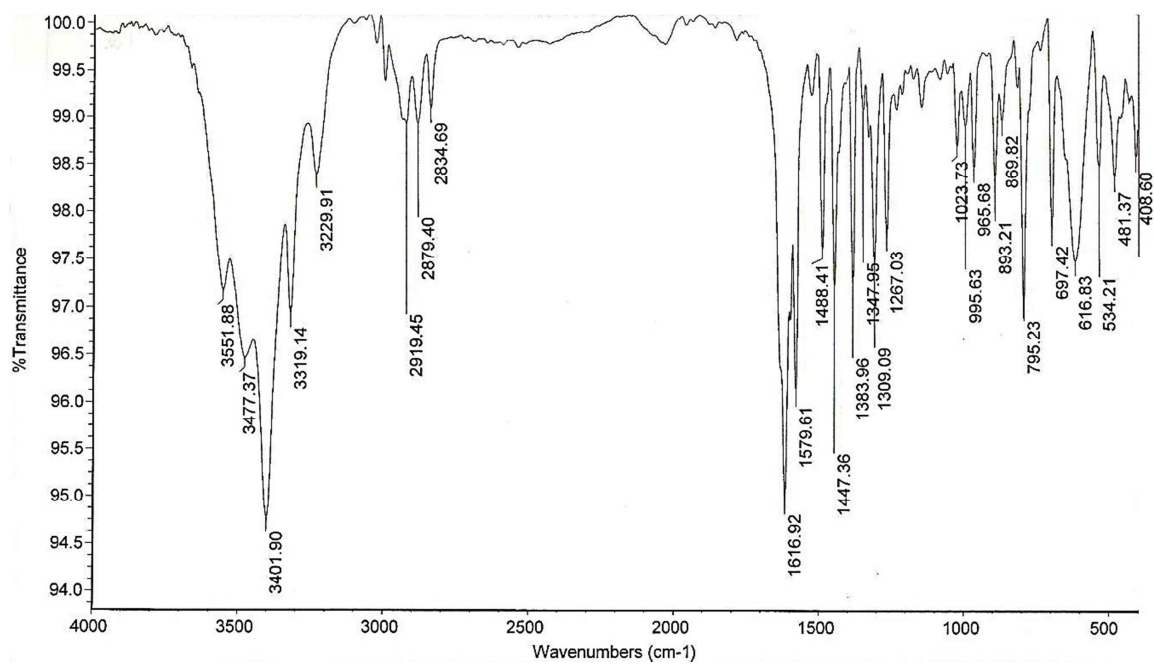


Figura 28. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-3-ampy

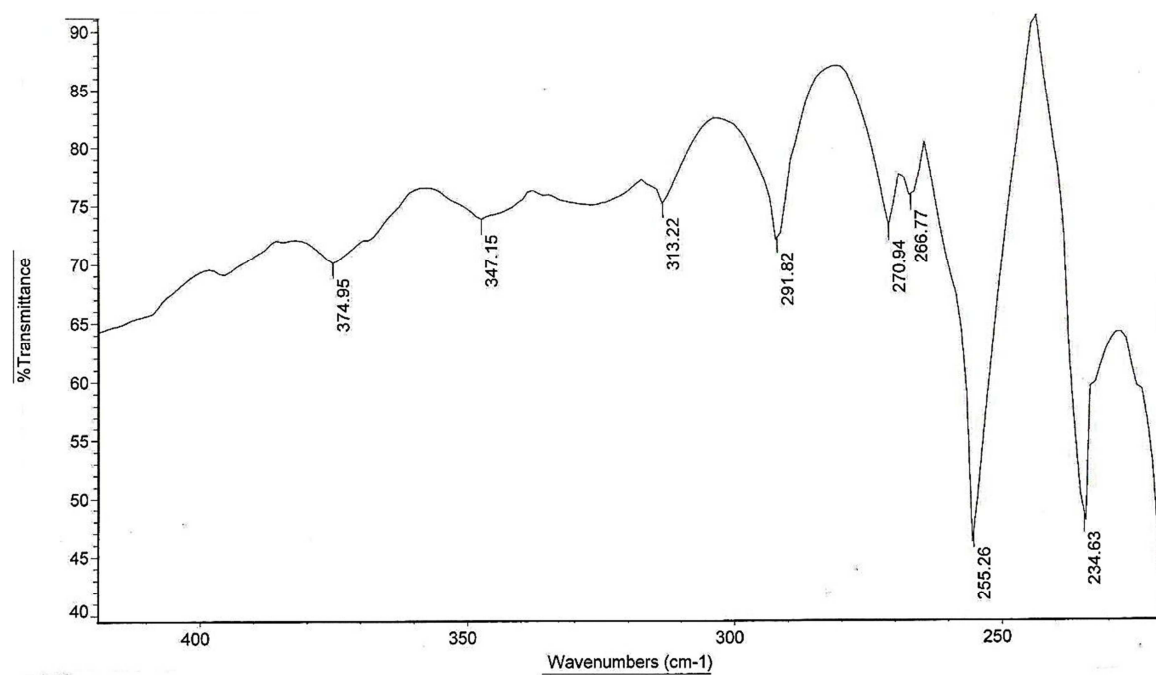
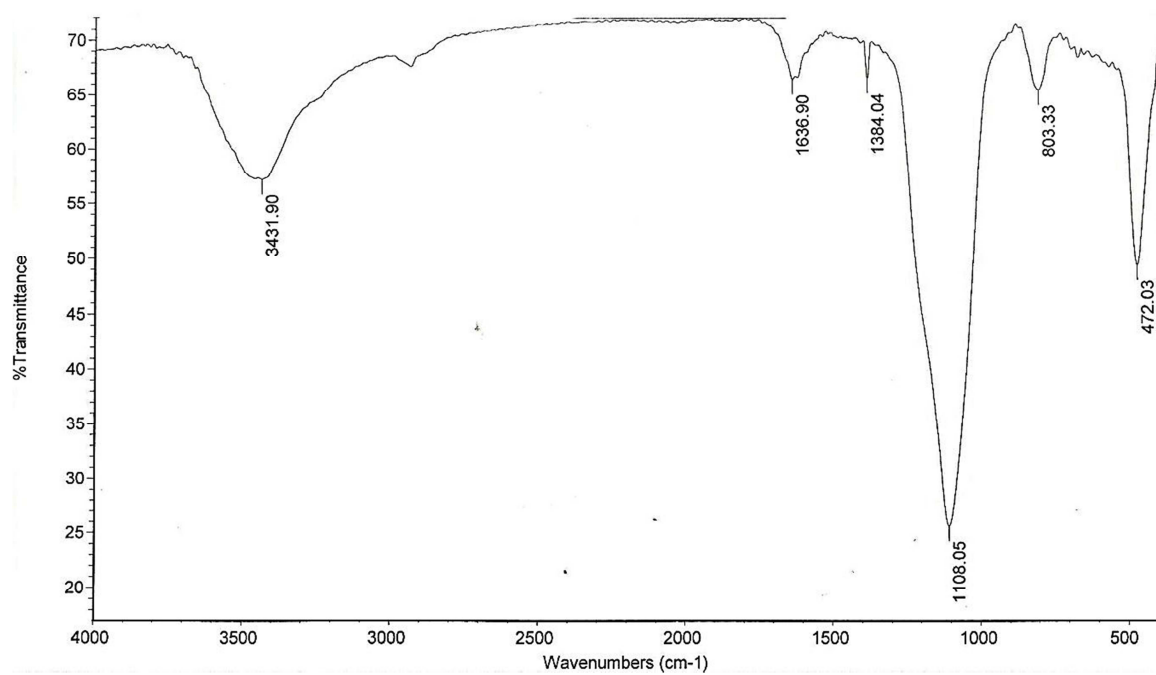


Figura 29. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-3-ampy soportado

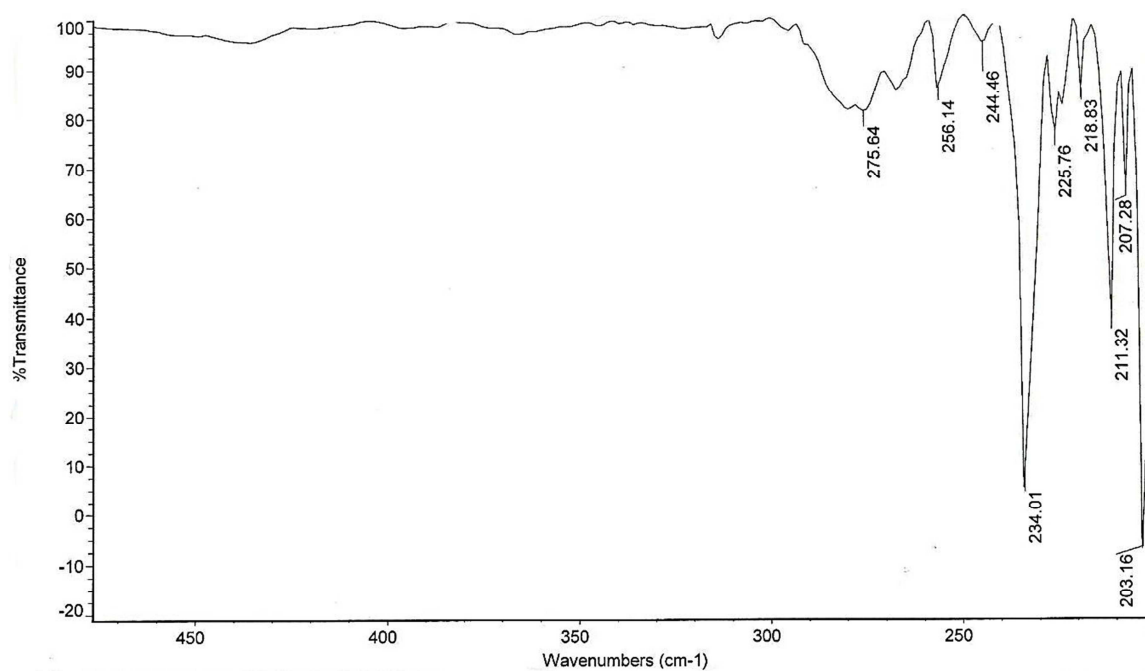
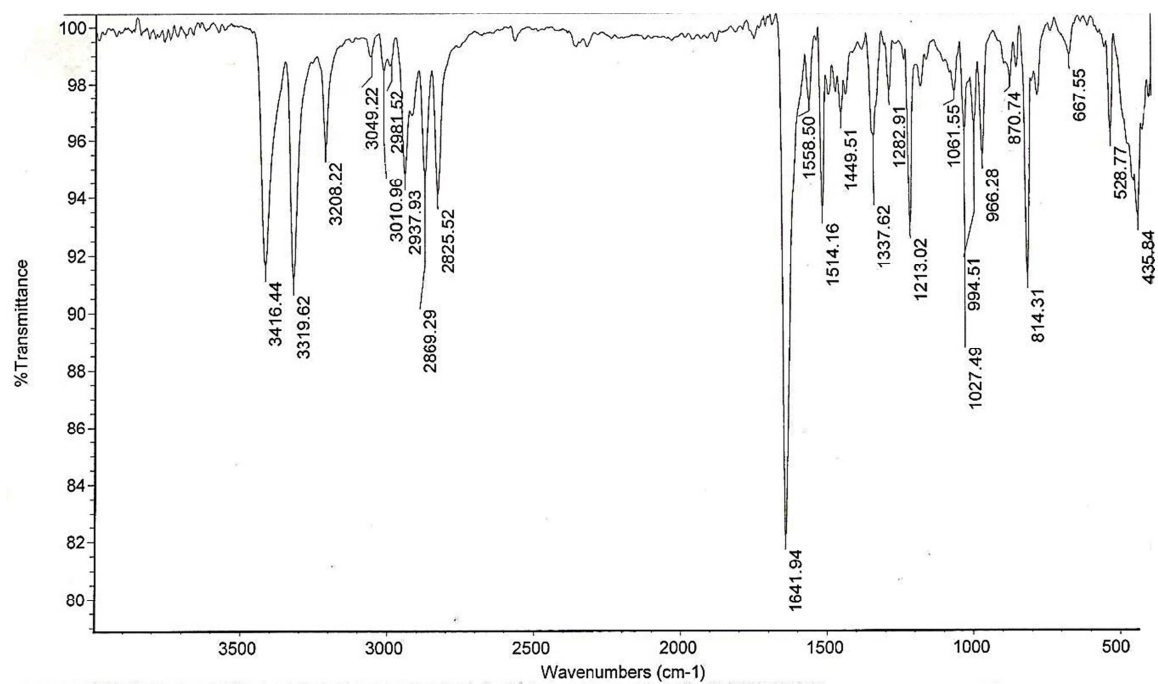


Figura 30. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-4-ampy

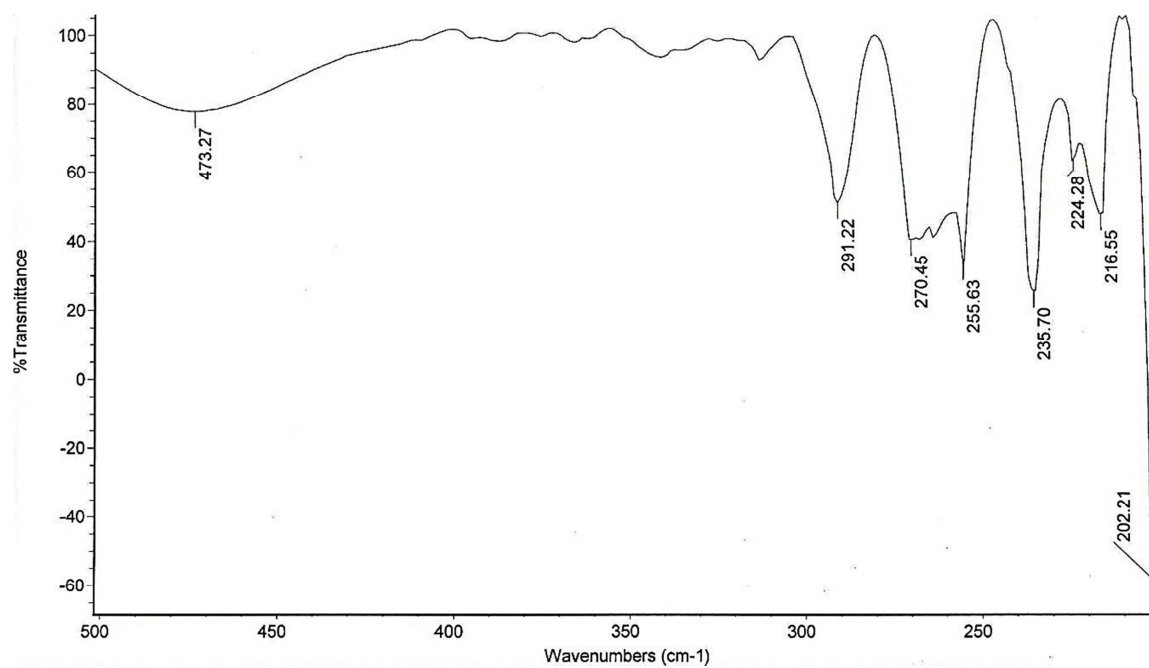
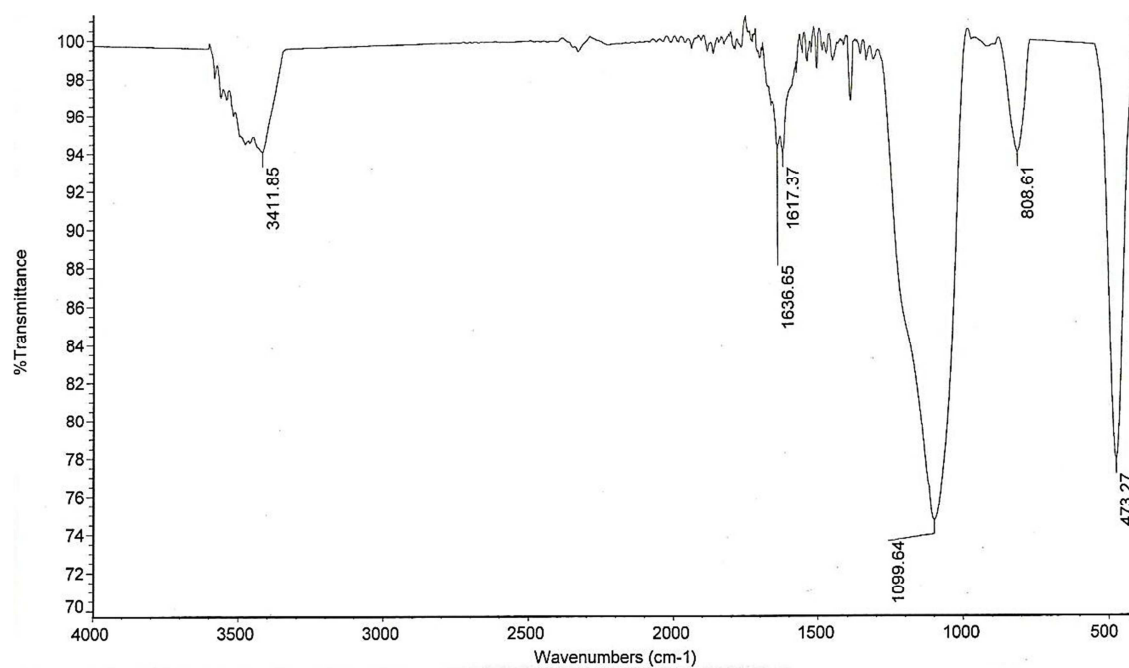


Figura 31. Espectro Infrarrojo del Complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado

ANEXO II

CARACTERIZACIÓN DE LAS FRECUENCIAS VIBRACIONALES EN EL IR DE LOS CATALIZADORES HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS

Tabla 19. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-2-ampy en el IR.

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación	Frecuencia(cm^{-1})	Asignación
3411,73	ν_{as} N-H	1593,10	C=C de COD
3308,76	ν_{s} N-H	1444,48	ν_{as} CHz, COD
2989,91	C-H py	1325,74	ν_{s} CHz, COD
2911,28	ν_{as} C-H de CHz	869,35	C-H (2-ampy)
2830,86	ν_{s} CHz	813,03	C-H (2-ampy)
1622,37	C=N, C=C de py	483,26	Rh-Cl

Tabla 20. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado en el IR.

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación
3415,71	ν_{as} N-H
1617,74	C=C de py
1093,07	Si-O
813,03	C-H (2-ampy)
473,78	Rh-Cl

Tabla 21. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-3-ampy en el IR.

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación	Frecuencia(cm^{-1})	Asignación
3401,90	ν_{as} N-H	1579,61	C=C de COD
3319,14	ν_{s} N-H	1447,36	ν_{as} CHz, COD
	C-H py	1347,95	ν_{s} CHz, COD
2919,45	ν_{as} C-H de CHz	893,21	C-H (3-ampy)
2879,40	ν_{s} CHz	869,82	C-H (3-ampy)
1616,92	C=N, C=C de py	481,37	Rh-Cl

Tabla 22. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-3-ampy soportado en el IR.

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación
3431,90	ν_{as} N-H
1636,90	C=C de py
1108,07	Si-O
472,03	Rh-Cl

Tabla 23. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD) 4-ampy en el IR.

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación	Frecuencia(cm^{-1})	Asignación
3416,44	ν_{as} N-H	1514,16	C=C de COD
3319,62	ν_{s} N-H	1449,51	ν_{as} CHz, COD
3049,22	C-H py	1337,62	ν_{s} CHz, COD
3010,96	C-H, COD	870,74	C-H (4-ampy)
2937,93	ν_{as} C-H de CHz	814,31	C-H (4-ampy)
2869,29	ν_{s} CHz	435,84	Rh-Cl
1641,94	C=N, C=C de py		

Tabla 24. Frecuencias vibracionales del complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado en el IR.

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación
3411,85	ν_{as} N-H
1636,65	C=C de py
1099,64	Si-O
473,27	Rh-Cl

ANEXO III

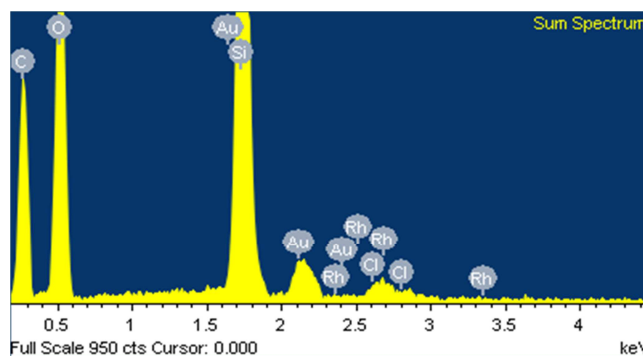


Figura 32. Espectro de microscopía electrónica de barrido del complejo RhCl(COD)-2-ampy soportado.

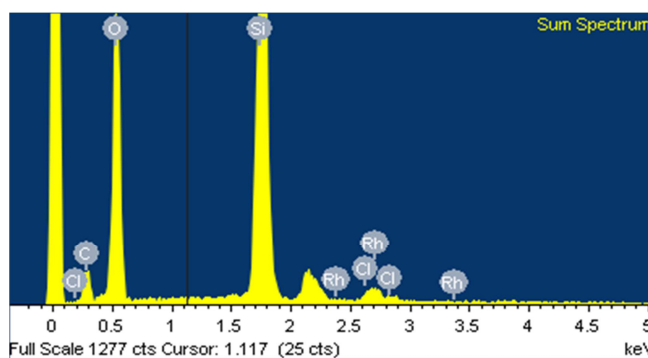


Figura 33. Espectro de microscopía electrónica de barrido del complejo RhCl(COD)-3-ampy soportado.

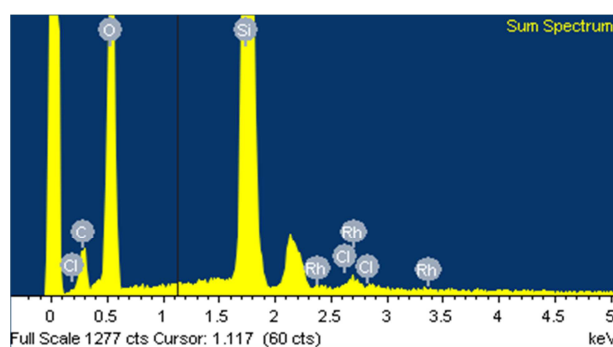


Figura 34. Espectro de microscopía electrónica de barrido del complejo RhCl(COD)-4-ampy soportado.

ANEXO IV

ESPECTROS DE MASAS DE LA HIDROFORMILACIÓN DEL EUGENOL

Los espectros de masas para la reacción del eugenol con RhCl(COD)-2-ampy soportado como catalizador fueron obtenidos a partir del cromatograma que se muestra en la figura 35.

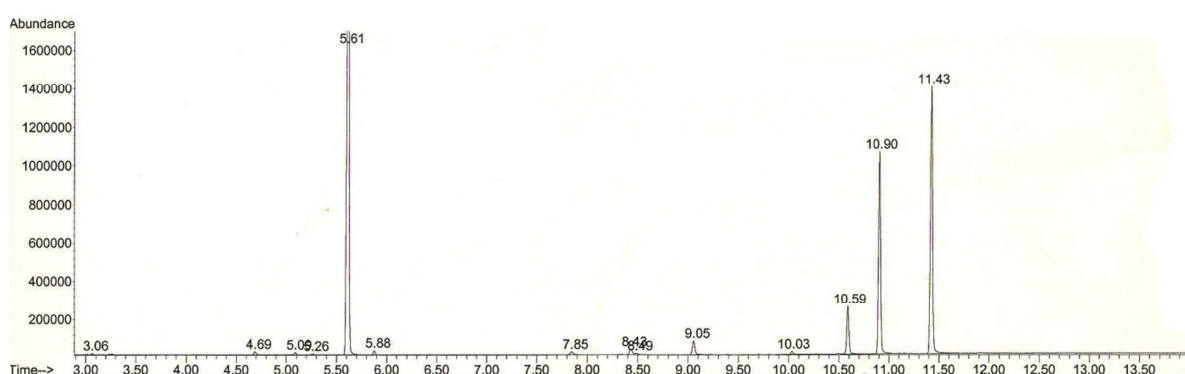


Figura 35. Cromatograma de la reacción del eugenol con RhCl(COD)-2-ampy soportado

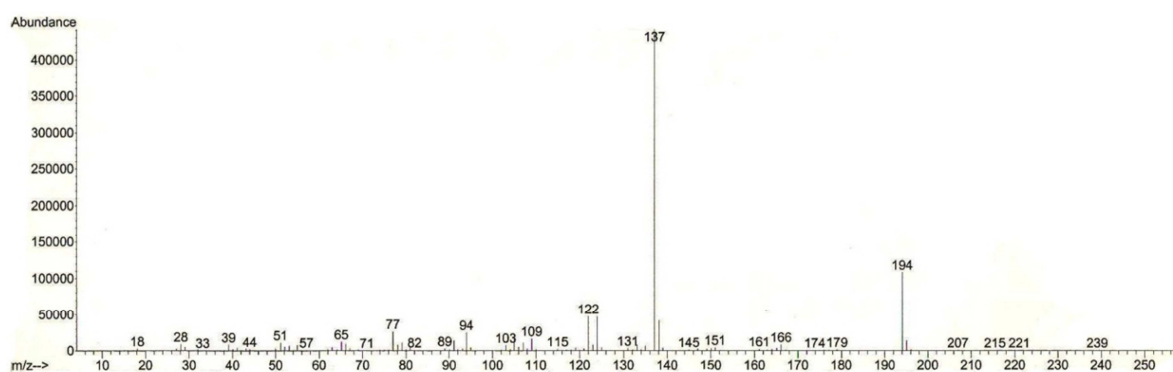


Figura 36. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-2-ampy soportado. Tiempo de retención 10.59 minutos.

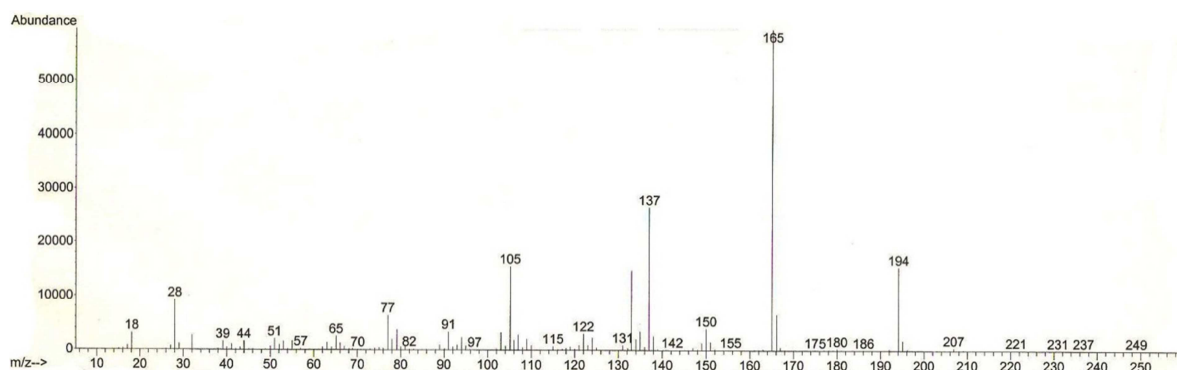


Figura 37. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-2-ampy soportado. Tiempo de retención 10.90 minutos.

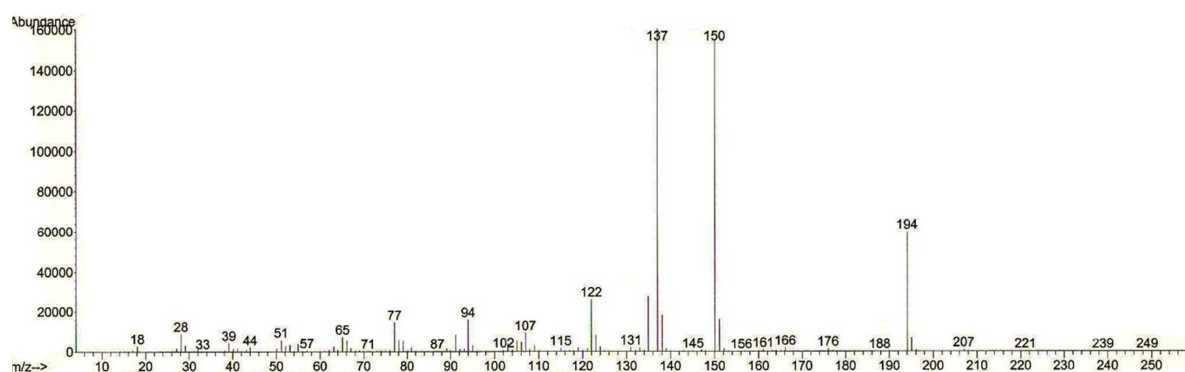


Figura 38. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-2-ampy soportado. Tiempo de retención 11.43 minutos.

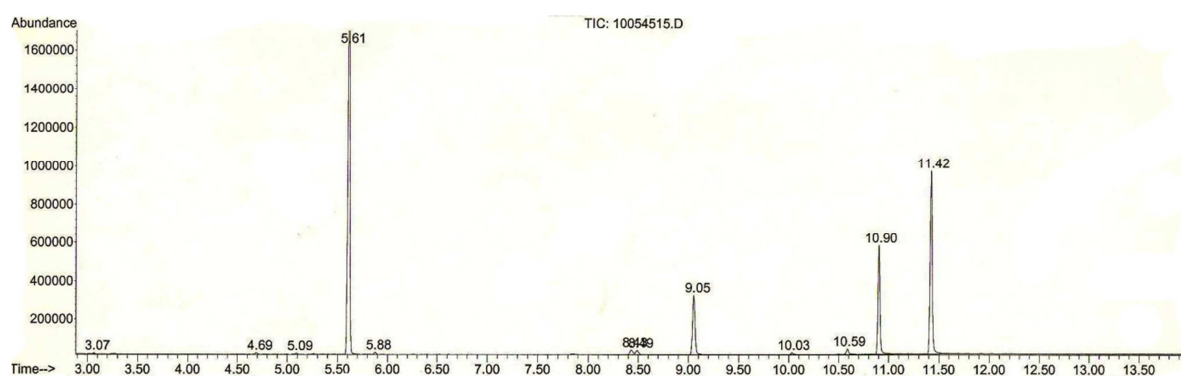


Figura 39. Cromatograma de la reacción del eugenol con RhCl(COD)-3-ampy soportado.

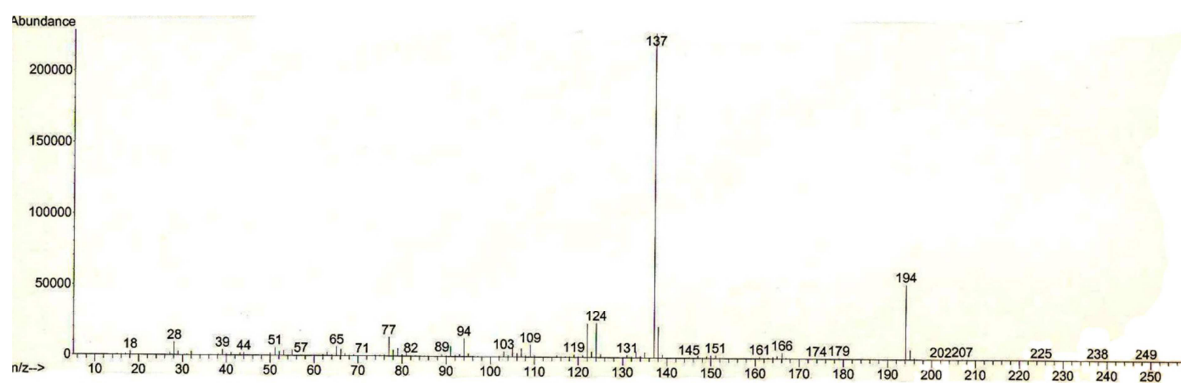


Figura 40. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-3-ampy soportado. Tiempo de retención 10.59 minutos.

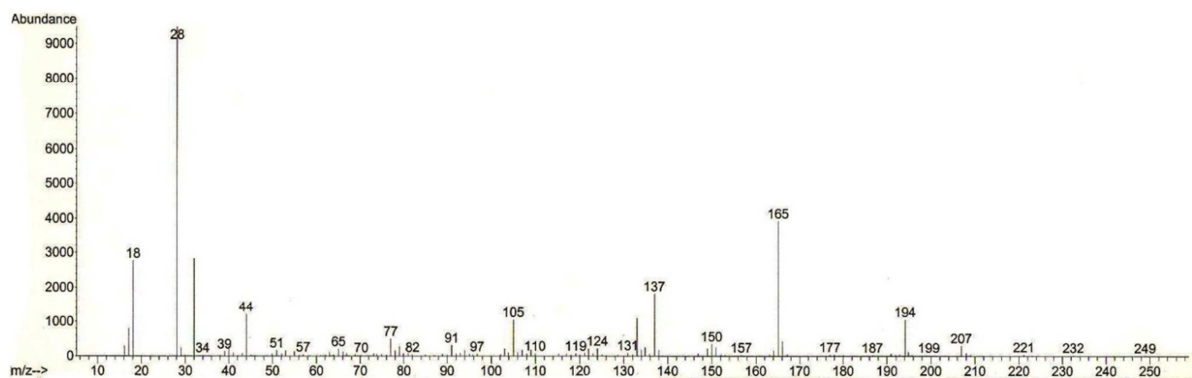


Figura 41. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-3-ampy soportado. Tiempo de retención 10.90 minutos.

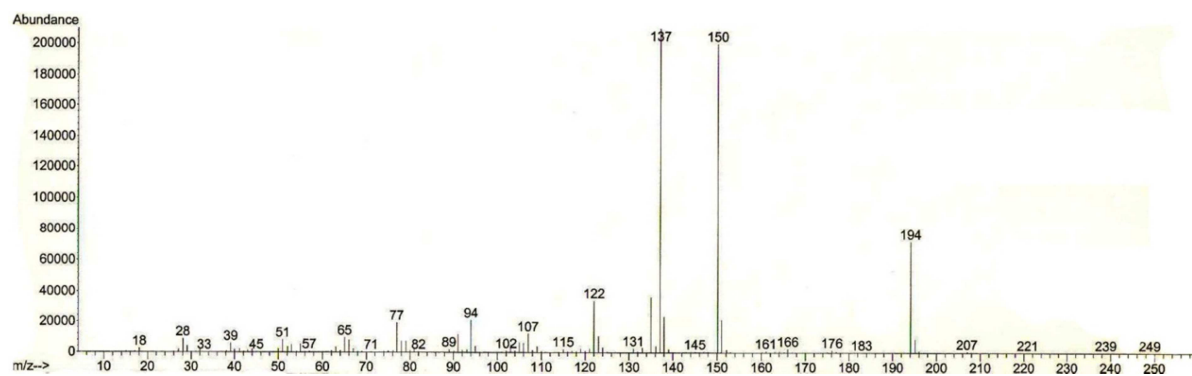


Figura 42. Espectro masas reacción de Hidroformilación de Eugenol, catalizador: RhCl(COD)-3-ampy soportado. Tiempo de retención 11.42 minutos.