



RhCl(CO)(TFFMS)₂ y RhCl(TFF)₃ inmovilizados sobre MCM-48 funcionalizado y su estudio catalítico en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno.

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

Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química,
Laboratorio de Organometálicos, Mérida 5101, Venezuela.

(* joeleduardo@ula.ve)

Recibido: 02/05/2014

Revisado: 01/06/2014

Aceptado: 08/07/2014

Resumen

Se sintetizaron dos nuevos catalizadores híbridos a partir del clorocarbonil-bis-(difeníl(*m*-fenil-sulfonato-sódico)fosfina) de rodio (**I**) RhCl(CO)[(P(C₆H₅)₂(*m*-C₆H₄SO₃Na)]₂ (**I**) y el cloro-tris-trifenilfosfina de rodio (**II**) RhCl[(P(C₆H₅)₃)]₃ (**II**) soportados sobre MCM-48 funcionalizado mediante el método post-síntesis con ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano y el ligando de pasivación trietoximetilsilano. Los catalizadores fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja (IR), espectrometría de masas (EM), análisis termogravimétricos (TGA), medidas de adsorción y desorción de nitrógeno y análisis químico por microscopia electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos-X (SEM/EDX). Se realizaron pruebas catalíticas en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno y se optimizaron los parámetros de reacción (tiempo, temperatura, relación sustrato/catalizador y presión de gas de síntesis H₂/CO). Los complejos soportados mostraron altos porcentajes de conversión y fueron reutilizados hasta cinco veces sin pérdida aparente de la actividad catalítica.

Palabras claves: complejos de rodio; catalizadores híbridos; hidroformilación

Abstract

Two new hybrids catalyst were synthesized (**I**) from chlorocarbonyl-bis-(diphenyl(*m*-sulphonate of sodium-phenyl)phosphine) rhodium(I) and (**II**) from chlorotris-triphenylphosphine rhodium(I) supported on functionalized MCM-48 using post-synthesis methods with [3-(2-aminoethylamino)propyl] and trimetoxisilano as anchoring and passivation ligands, respectively. The catalyst were characterized by infrared spectroscopy (IR), mass spectrometry (MS), thermogravimetric analysis (TGA), nitrogen adsorption-desorption and scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray analysis (SEM/EDX). Catalytic test were performed in hydroformylation reactions and the reactions parameters were optimized (time, temperature, substrate/catalyst ratio and syngas pressure H₂/CO). Supported complexes showed high conversion rates and were reused up to five times without apparent loss of catalytic activity.

Keywords: rhodium complexes; hybrid catalysts; hydroformylation

Introducción

A causa de las desventajas que presenta la catálisis homogénea a la hora de recuperar el catalizador y separar los productos de reacción, en la actualidad se están realizando estudios conducentes al desarrollo de nuevos catalizadores que conserven la selectividad del catalizador homogéneo y la estabilidad y fácil separación de los catalizadores heterogéneos¹. En tal sentido, se están utilizando como punto de partida, los complejos de metales de transición que han demostrado buenos resultados en la catálisis homogénea y materiales mesoporosos utilizados en sistemas catalíticos heterogéneos, a fin de sintetizar

nuevos 'catalizadores híbridos' por medio de diversos métodos, tales como: método sol-gel *in situ* o de co-condensación y el método post-síntesis². Las propiedades intrínsecas de los sólidos mesoporosos (sílice, zeolitas, MCM, SBA, alúmina, entre otros) como alta área superficial, alta estabilidad térmica y alta resistencia mecánica, hacen atractivos este tipo de materiales para el soporte o inmovilización de complejos metálicos^{3,4}. Específicamente, los materiales de cristalinidad móvil tipo MCM-41 y MCM-48, han sido estudiados como soportes de complejos de rodio (**I**) para hidrogenación e hidroformilación de olefinas, demostrando alta actividad y selectividad, similar o mejor a la de sus homólogos

homogéneos⁵. En el presente trabajo fueron soportados los complejos $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})_2$ y $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ sobre MCM-48 funcionalizado mediante el método post-síntesis con el ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano sobre el cual enlazan los complejos de coordinación y el ligando de pasivación trietoximetilsilano que se utiliza para cubrir un porcentaje de los grupos hidroxilos (-OH) y evitar la descomposición de los complejos por oxidación del centro metálico, y se estudió su actividad catalítica en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno encontrando, en ambos casos, que los sistemas son comparativamente más eficientes que el sistema homogéneo.

Parte experimental

Reactivos y equipos

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de las casas comerciales; Aldrich, Merck, Riedel de Haën, Fisher Chemicals y los gases fueron obtenidos de la casa comercial AGA de Venezuela, los reactivos fueron usados sin tratamiento previo y los solventes fueron purificados mediante los métodos descritos en la literatura⁶. Los espectros IR-TF se realizaron en un equipo *Perkin Elmer 1725-X FTIR*, en pastillas de KBr en la región de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} ; los espectros de masas fueron realizados en un espectrómetro de masas *Hewlett Packard System MS-GC-5988A*, empleando la técnica de ionización por impacto electrónico; para los análisis termogravimétricos se utilizó un equipo *SDT Q600*; las medidas fueron llevadas a cabo desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ con una tasa de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de aire de $100\text{ mL}/\text{min}$; las medidas de adsorción-desorción de N_2 fueron realizadas en un sortómetro *Micrometrics ASAP 2010*; en cada corrida se utilizó N_2 como adsorbato a la temperatura de nitrógeno líquido ($-196,15\text{ }^\circ\text{C}$), en un rango de presiones relativas entre $0,03\text{-}0,95\text{ P}/\text{P}_0$; los estudios de morfología y la composición química de los distintos catalizadores sintetizados fue determinada mediante un microscopio *FEI Quanta 200 FEG*, equipado con un detector *EDX SDD EDAX Apollo X*. En el estudio de la composición química las condiciones del análisis fueron las siguientes: voltaje acelerador 30 kV , tamaño de punto del haz 4 nm , alto vacío. Se seleccionaron tres áreas de $14.600\text{ }\mu\text{m}^2$ en distintas zonas de la muestra para posteriormente promediar la composición química detectada y los resultados de las pruebas catalíticas fueron analizados en un cromatógrafo de gases *Perkin-Elmer Autosistem 900*, con software acoplado *PE Nelson*, en una columna capilar marca *Quadrex* de metil silicona de 50 m de longitud por $0,52\text{ }\mu\text{m}$ de diámetro. En todos los casos la temperatura del inyector y la temperatura del detector fue

$170\text{ }^\circ\text{C}$, y se usó un gradiente de temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ y $140\text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 minutos a $4,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Preparación de los catalizadores híbridos

Los complejos $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})_2$ y $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ fueron sintetizados por los métodos descritos por Wilkinson *et al.*^{7,8} y el material mesoporoso MCM-48 fue sintetizado por el método descrito por Galarneau *et al.*¹⁴.

Funcionalización del soporte MCM-48

El soporte MCM-48 fue sometido a un proceso de secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h, antes de las reacciones, luego del cual fue sometido a las reacciones de funcionalización mediante el método post-síntesis descrito por Soundiressane *et al.*⁹ el cual consiste en soportar sobre el sólido en pasos sucesivos las especies de interés como los ligandos de anclaje y pasivación junto al complejo de coordinación como se muestra a continuación.

Soporte del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)-propil] trimetoxisilano

$1,0\text{ g}$ de MCM-48 fue suspendido en 50 mL de tolueno seco y agitado fuertemente durante 15 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente se agregó lentamente el ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)-propil] trimetoxisilano ($0,1\text{ g}$, $0,45\text{ mmol}$) y la mezcla se dejó en reflujo y con agitación constante durante 24 h bajo atmósfera inerte de argón, el sólido obtenido fue filtrado y posteriormente se realizó una extracción *Soxhlet* usando como solvente diclorometano durante 6 horas, finalmente el sólido fue secado al vacío y rotulado como $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$.

Adición del ligando de pasivación trietoximetilsilano.

Utilizando el sólido $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$ se repitió el mismo procedimiento anterior, utilizando el ligando de pasivación trietoximetilsilano. El producto obtenido fue rotulado como $\text{NH}_2\text{-P-MCM-48}$.

Soporte de los complejos de rodio $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})_2$ y $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ sobre el material mesoporoso funcionalizado $\text{NH}_2\text{-P-MCM-48}$.

El soporte de los complejos de coordinación fue realizado mediante el mismo método descrito por Soundiressane *et al.*¹⁰: un reflujo en tolueno de $1,0\text{ g}$ del sólido $\text{NH}_2\text{-P-MCM-48}$ y $0,1\text{ g}$ del complejo de rodio (I) respectivo por espacio de 24 h. Los sólidos obtenidos fueron etiquetados como $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})_2\text{-NH}_2\text{-P-MCM-48}$ (I) y $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3\text{-NH}_2\text{-P-MCM-48}$ (II). En la Fig. 1 se puede observar un esquema general del procedimiento de síntesis.

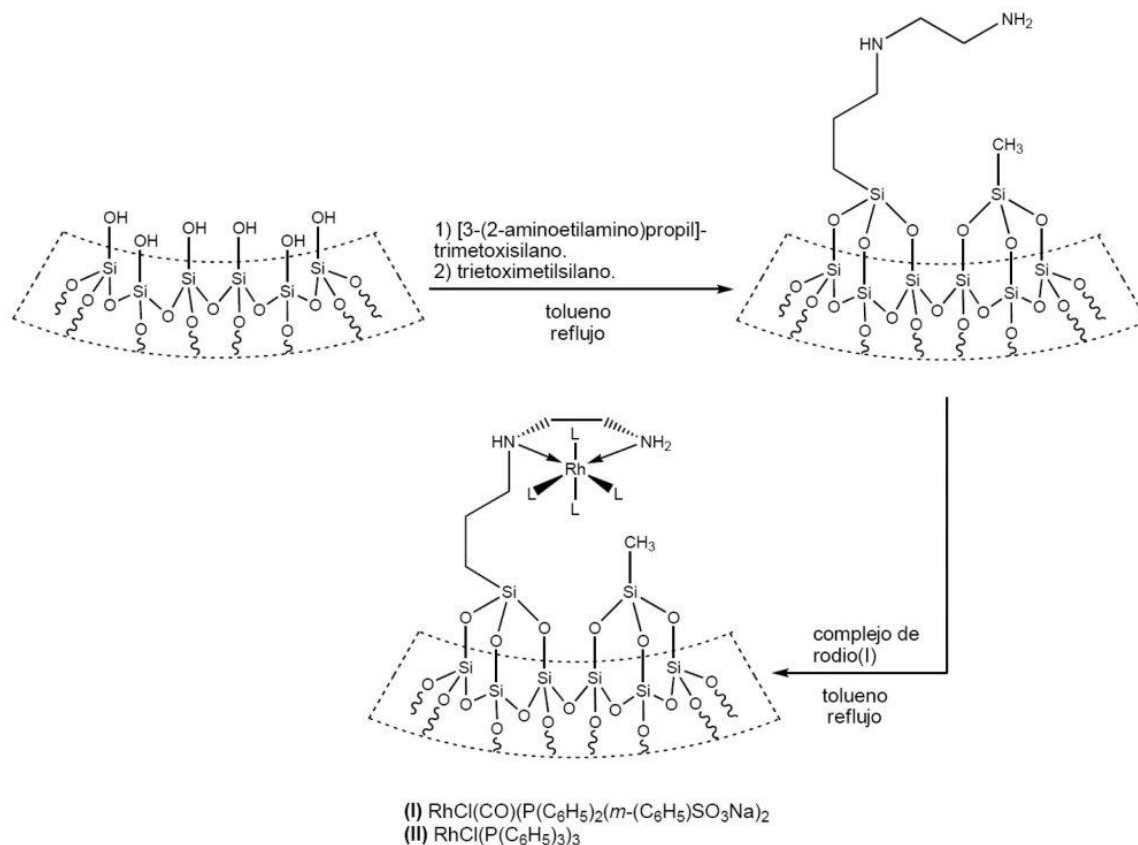


Fig. 1: Esquema de síntesis de los catalizadores híbridos de rodio (I).

Pruebas catalíticas

Las reacciones catalíticas fueron realizadas en reactores tipo *Batch*, marca Parr, de 10 mL de capacidad. La temperatura fue suministrada por hornos verticales de calentamiento y monitoreada por controladores de temperatura tipo *PID* y termocuplas tipo *K*, la agitación fue proporcionada por planchas magnéticas. Las reacciones se llevaron a cabo de la siguiente manera: se adicionaron 5 mL de THF seco en la camisa del reactor, posteriormente se añadieron 0,0050 g del catalizador híbrido y el sustrato 1-hexeno según la relación sustrato/catalizador requerida; el reactor fue cerrado y se presurizó y despresurizó en tres oportunidades con hidrógeno (H_2) a efectos de purgar el sistema, posteriormente fue presurizado con la presión adecuada de gas de síntesis (H_2/CO). El reactor se llevó al horno de calentamiento y el tiempo inicial de la reacción se tomó cuando el controlador alcanzó la temperatura apropiada.

Resultados y discusión

Caracterización de los complejos de rodio soportados sobre MCM-48 funcionalizado.

Espectroscopia infrarroja: se realizaron los espectros de infrarrojo de los sólidos mesoporosos MCM-48, NH_2 -

MCM-48 y NH_2 -P-MCM-48 (Fig. 2); en todos los casos se observaron las bandas características correspondientes a los estiramientos simétricos y asimétricos $\nu(\text{SiO-H})$ alrededor de 3.450 cm^{-1} y 810 cm^{-1} respectivamente; también se aprecia en 1106 cm^{-1} una banda ancha e intensa que corresponde al estiramiento $\nu_s(\text{O-Si-O})$. En el caso de los espectros de MCM-48 modificado: NH_2 -MCM-48 y NH_2 -P-MCM-48, se puede observar la aparición de una nueva señal alrededor de 2940 cm^{-1} que se asignó como el estiramiento simétrico $\nu(\text{-C-H})$ de la cadena alquílica solapado con el estiramiento $\nu(\text{-N-H})$, consistentes con la estructura del ligando de anclaje [3-(2-aminoetilamino)-propil] trimetoxisilano.

En el espectro de **(I)** se puede apreciar la aparición de una nueva serie de bandas que son características del ligando trifenilfosfinamonosulfonada¹¹: en 1.472 cm^{-1} se observa la banda $\nu_s(\text{C=C})$ del anillo aromático, en 1.399 cm^{-1} una banda mediana correspondiente a $\nu_s(\text{P-C})$ y finalmente en 797 cm^{-1} una banda débil que corresponde a la tensión fuera del plano $\nu(\text{=C-H})$. Estas señales sugieren el anclaje efectivo del complejo de rodio (I) sobre el soporte funcionalizado.

En el espectro infrarrojo de **(II)** se puede identificar en 1.438 cm^{-1} una señal asignada como $\nu_s(\text{P-C})$ y en 723 cm^{-1}

y 695 cm^{-1} dos señales de baja intensidad que corresponden a la tensión fuera del plano $\gamma(\text{C-H})$ del anillo aromático, estas bandas confirman la presencia del ligando trifenilfosfina y por ende el anclaje del complejo sobre el soporte funcionalizado.

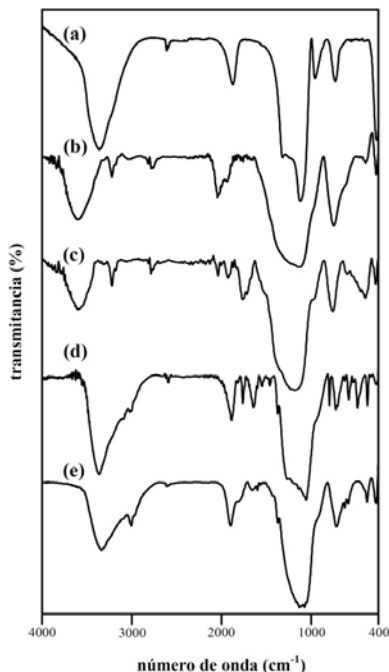


Fig. 2: Espectro de FTIR (4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) de: (a) MCM-48; (b) $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$; (c) $\text{NH}_2\text{-P-MCM-48}$; (d) catalizador híbrido (I); (e) catalizador híbrido (II).

Microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos-x (SEM/EDX): En la tabla 1 se puede observar el análisis químico de todos los compuestos sintetizados utilizando *SEM/EDX*. Para el MCM-48 solo se aprecia la presencia de silicio y oxígeno, mientras que para los sólidos $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$ y $\text{NH}_2\text{-P-MCM-48}$ se observó adicionalmente la presencia de carbono y nitrógeno, lo cual es un buen indicio de que efectivamente los ligandos de anclaje y pasivación se habían soportado sobre el MCM-48. En el caso de (I) y (II), además de la presencia de silicio, carbono, nitrógeno y oxígeno, se pudo observar la presencia de otros elementos que corresponden a los complejos metálicos: rodio, fósforo, cloro, azufre y sodio, esto indica que efectivamente fue posible anclar los complejos al soporte MCM-48 funcionalizado.

En las micrografías obtenidas por medio de la microscopía electrónica de barrido (SEM) mostradas en la Fig. 3, correspondientes a (I) y (II), se puede observar la morfología de los compuestos, la cual muestra aglomerados de partículas con apariencia esponjosa e irregular. Esta morfología es típica y ha sido reportada para catalizadores híbridos de diferentes metales de transición sobre sólidos mesoporosos del tipo MCM-48 y SBA-15¹². Luego de la incorporación de las diferentes especies sobre el material de partida MCM-48, no se aprecian cambios en la morfología del mismo, lo cual concuerda con lo reportado por Sakhivel *et al.*¹³.

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

Compuesto	% Observado								
	Si	O	C	N	Rh	Na	Cl	P	S
MCM-48	55,22	44,78	-	-	-	-	-	-	-
$\text{NH}_2\text{-MCM-48}$	50,47	44,98	3,58	0,97	-	-	-	-	-
$\text{NH}_2\text{-P-MCM-48}$	50,17	44,11	4,17	1,05	-	-	-	-	-
(I)	44,15	42,26	7,60	0,85	2,33	0,44	0,77	0,47	1,13
(II)	42,75	40,29	9,54	0,93	4,26	-	1,26	0,97	-

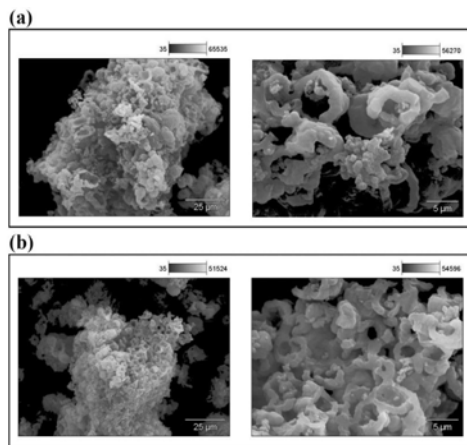


Fig. 3: Micrografías por SEM de (a) sólido (I) y (b) sólido (II).

Medidas de adsorción y desorción de nitrógeno

Todos los sólidos sintetizados mostraron una isoterma tipo IV de acuerdo a la nomenclatura IUPAC que corresponde a un material mesoporoso. En la tabla 2 se pueden observar los valores de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro para las muestras MCM-48, NH₂-MCM-48, NH₂-P-MCM-48 y los catalizadores híbridos **(I)** y **(II)**. El área superficial fue obtenida aplicando la ecuación de BET a la isoterma de adsorción de nitrógeno y los parámetros volumen de poro y diámetro de poro fueron calculados a partir del modelo BJH¹⁴; estos valores indican que los diámetros de poro se ubican en el rango de porosidad media. Al comparar los valores obtenidos se puede apreciar, que a medida que se incorporan nuevas especies sobre el sólido MCM-48, ocurre una disminución gradual de cada uno de los parámetros estudiados, lo cual es un buen indicio de que efectivamente el ligando de anclaje, el ligando de pasivación y los complejos de rodio (I) se han anclado tanto en la superficie del sólido como en el interior de los poros del mismo, en consecuencia, se puede decir que puede existir un impedimento para el acceso del sustrato en los poros de menor diámetro.

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

Compuesto	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
MCM-48	1080	0,8303	3,0235
NH ₂ -MCM-48	745	0,6296	2,8432
NH ₂ -P-MCM-48	695	0,4761	2,7404
(I)	356	0,3657	2,2568
(II)	426	0,3929	2,3841

Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizaron termogramas (TGA/DSC, Fig. 4) de todos los productos de reacción; en el caso del MCM-48 solo se aprecia una pérdida entre 60 y 150 °C correspondiente a agua de red¹⁵. En el caso de los materiales NH₂-MCM-48, NH₂-P-MCM-48 mientras que para **(I)** y **(II)**, se observó un cambio en la estabilidad térmica de los materiales obtenidos, lo cual ha sido asociado a la presencia de compuestos orgánicos (ligando de anclaje, ligando de pasivación y los ligandos provenientes de los complejos), este comportamiento se ha observado en catalizadores híbridos similares¹⁶. En todos los termogramas se observó una pérdida de masa en un rango comprendido entre 60 °C y 120 °C que corresponde a agua de red; mientras que en el rango entre 120 °C y 800 °C se pudo apreciar una serie de pérdidas cercanas al 20% de la masa inicial, las cuales se pueden asignar al material orgánico que se descompone, lo que indica que el soporte aporta nuevas especies sobre la superficie.

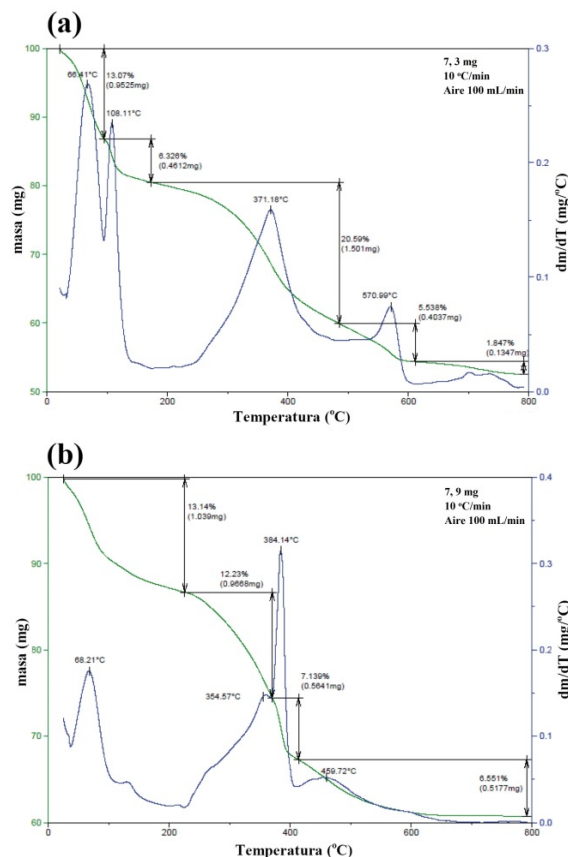


Fig. 4: Termogramas (TGA/DSC) de: **(a)** catalizador híbrido **(I)** y **(b)** catalizador híbrido **(II)**.

Espectrometría de masas

El método de espectrometría de masa por impacto electrónico ha sido extensamente aplicado a compuestos inorgánicos y especies soportadas, sabiendo que en las condiciones de trabajo solo la parte orgánica (ligando anclaje, de pasivación, y los ligandos de la esfera de coordinación del complejo soportado) alcanzarán la cámara de ionización¹⁷. En los espectros de masas de **(I)** y **(II)** se logró observar una serie de iones con número impar de electrones basados en la ruptura del enlace Si-C de la cadena del ligando de anclaje. Las masas de estos iones así como el patrón isotópico, llevan a concluir que los complejos de rodio **(I)** se enlazaron a la cadena del ligando de anclaje (-Si(CH₂)₃NH₂(CH₂)₂NH₂) a través de los nitrógenos, de manera bidentada formando un anillo de cinco miembros con metal (Fig. 1), lo cual es consistente con el 'efecto quelato'. De esta manera y en concordancia con los datos obtenidos de los espectros de infrarrojo podemos concluir que el número de coordinación del rodio **(I)** se incrementó de cuatro a seis, generando una especie coordinativamente saturada, que cumple con la regla del número atómico efectivo y es apropiada como centro activo para procesos catalíticos.

En la Fig. 5 se puede observar el patrón de fragmentación propuesto para **(I)**, donde se aprecia un ion en 995,5 m/z, el cual se ha denominado como el 'ion padre' (M^+), a partir de este ion se observó la pérdida consecutiva de 14 m/z que genera los iones 981,4 m/z, 969,4 m/z y 952,45 m/z, una fragmentación atribuida a la pérdida de metilenos de la cadena alquílica del ligando de anclaje. A continuación se observó la pérdida consecutiva de dos fragmentos de 367

m/z que corresponden a dos moléculas del ligando trifenilfosfinamonosulfonada (585,45 m/z y 221,75 m/z).

Para **(II)**, en 1.022,35 m/z se aprecia el 'ion padre' por la ruptura del enlace Si-C del ligando de anclaje. Posteriormente se observaron tres fragmentos en 760,37 m/z, 498,55 m/z y 235,90 m/z, los cuales sugieren la pérdida de las trifenilfosfinas coordinadas al centro metálico.

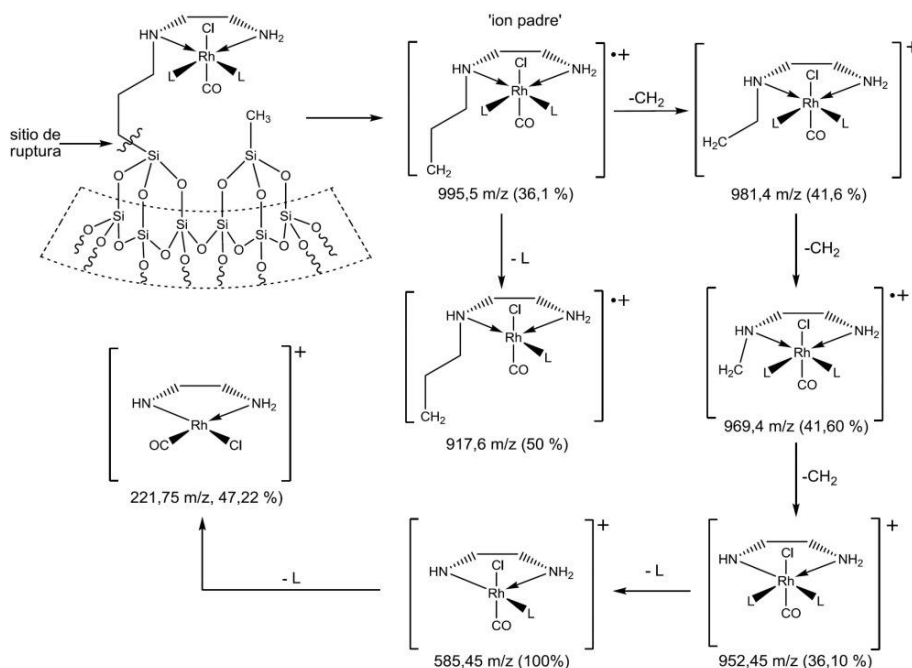


Fig. 5: Patrón de fragmentación del catalizador híbrido **(I)**. $L = P(C_6H_5)_2(m-C_6H_5)SO_3Na$.

Pruebas catalíticas

Con el fin de optimizar los parámetros utilizados en las pruebas catalíticas usando **(I)** y **(II)**, se efectuaron reacciones en las siguientes condiciones: tiempo = 1 a 5 h; temperatura = 60 °C a 140 °C; relación sustrato/catalizador = 200/1 a 1.200/1 y presión de gas de síntesis $H_2/CO = 400$ a 1.200 psi. Para **(I)** los parámetros óptimos fueron: tiempo = 2 h, temperatura = 100 °C, relación sustrato/catalizador = 600/1 y presión de gas de síntesis = 800 psi. Para **(II)** los parámetros óptimos fueron: tiempo = 3 h, temperatura = 100 °C, relación sustrato/catalizador = 500/1 y presión de gas de síntesis = 600 psi. Bajo las condiciones óptimas para ambos catalizadores se obtuvo la conversión máxima del sustrato 1-hexeno en productos de hidroformilación (2-etilpentanal, 2-metilhexanal y heptanal), mostrando alta regioselectividad hacia la formación del aldehído lineal (tabla 4).

Tabla 4. Estudio de la regioselectividad.

Sólido	% etilpentanal	% metilhexanal	% Heptanal
I	7,56	39,54	52,88
II	11,69	31,29	57,01

Bajo las condiciones óptimas se realizó el estudio del reciclaje del catalizador, los resultados se muestran en la tabla 5, donde se aprecia que a medida que reciclamos el catalizador, el porcentaje de conversión disminuye, lo cual es común para este tipo de sistemas debido a la lixiviación del complejo metálico¹⁸ y a la descomposición progresiva del mismo¹⁹; sin embargo, es importante resaltar que luego de reutilizar los catalizadores en cinco oportunidades se mantuvieron altos porcentaje de conversión, superiores al 70 %, lo que nos indica que la pérdida del complejo por lixiviación es por lo menos pequeña. Adicionalmente, en el último reuso se realizó la prueba de la gota de mercurio (que consiste añadir una gota de mercurio dentro del reactor antes de iniciar la reacción, a fin de comprobar que la reacción catalítica se lleva a cabo por la acción del complejo metálico y no por partículas metálicas debidas a la descomposición), y no se encontró disminución de actividad catalítica, lo cual indica que efectivamente la reacción ocurre por la acción de los complejos soportados, sin pérdida de actividad por descomposición, en este caso, por lixiviado.

Tabla 5. Reutilización de los catalizadores.

(I)		(II)	
Reciclaje	% de conversión	Reciclaje	% de conversión
1	99,98	1	99,98
2	95,72	2	98,72
3	90,89	3	97,48
4	81,85	4	83,53
5	70,17	5	75,76

En condiciones óptimas los catalizadores (I) y (II) presentaron 99,98 % de conversión, sin embargo el catalizador (I) tiene 2,33 % de rodio soportado mientras que el catalizador (II) 4,26 % (tabla 1), esto nos indica que (I) es más eficiente ya que con menos cantidad de rodio convierte la misma cantidad de sustrato, en menor tiempo (2 h contra de (I) versus 3 h de (II)).

El catalizador (I) en condiciones óptimas presentó un TOF = 300 h⁻¹ mientras que para (II) fue de 166 h⁻¹, si comparamos estos valores con los reportados para los mismos catalizadores en fase homogénea²⁰ (TOF = 150 h⁻¹ para ambos complejos) se puede observar que los catalizadores híbridos resultaron más activos que sus similares homogéneos, un resultado que se puede atribuir al efecto sinérgico entre los complejos de rodio (I) y el soporte MCM-48, donde los poros del soporte se comportan como “micro-reactores”²¹ proporcionando una fuente inmediata del catalizador y así aumentando la eficiencia del proceso.

Conclusiones

Se alcanzó a funcionalizar, mediante el método post-síntesis, el sólido mesoporoso MCM-48 y se consiguió inmovilizar en él los complejos de rodio (I): RhCl(CO)(P(C₆H₅)₂(*m*-(C₆H₅)SO₃Na)₂) y RhCl(P(C₆H₅)₃)₃, a fin de obtener los nuevos catalizadores híbridos (II) y (III) respectivamente. Los catalizadores híbridos fueron suficientemente caracterizados y se estudió su actividad catalítica en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno, mostrando alta regioselectividad hacia la formación del aldehído lineal (heptanal), con un TOF > 200 h⁻¹ mayor en ambos casos que el reportado para los mismos complejos de rodio (I) en condiciones de catálisis homogénea. Luego de reutilizar los catalizadores en cinco oportunidades, se mantuvieron altos porcentajes de conversión (> 70%).

Agradecimientos

Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico, Tecnológico y de las Artes de la Universidad de Los Andes (CDCHTA-ULA), subvención C-1699-10-08-ED. Igualmente se agradecen los acertados comentarios y sugerencias de la Dra. María del Carmen Román, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, durante la revisión del manuscrito.

Referencias

1. B Cornils, WA Herrmann. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. VCH, New York (1996).
2. H Zhu, Y Ding, H Yin, J Xiong, Y Lu, H Luo, L Lin. Supported rhodium and supported aqueous-phase catalyst, and supported rhodium catalyst modified with water-soluble TPPTS ligands. **Appl. Catal. A General**, **245**, 111-117 (2003).
3. (a) AP Wight and ME Davis. Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts. **Chem. Rev.**, **102**, 3589-3614 (2002); (b) NE Leadbeater, M Marco. Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis. **Chem. Rev.**, **102**, 3217-3274 (2002).
4. J Wrzyszc, M Zawadzki, AM Trzaciak, JJ Ziolkowski. Rhodium complexes supported on zinc aluminates spinel as catalysts for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity. **J. Mol. Catal. A Chem.**, **189**, 203-210 (2002).
5. TE Bitterwolf, JD Newel, CT Carver, R Shane, JC Linehan, G Fryxell. Rhodium catalysts bound to functionalized mesoporous silica. **Inorg. Chim. Acta.**, **357**, 3001-3006 (2004).
6. WLF Armarego, B Chai. Purification of laboratory chemical. Butterworth-Heinemann, Kidlington (2013).
7. JA Osborn, FH Jardine, JF Young and G Wilkinson. The preparation and properties of tris(triphenylphosphine) halogenorhodium(I) and some reactions there of including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. **J. Chem. Soc. A**, 1711-1732 (1966).
8. D Evans, JA Osborn, G Wilkinson, R. Paine, RW Parry. trans-Chlorocarbonylbis(Tri-Phenylphosphine)Rhodium and Related Complexes. **Inor. Syn.**, **11**, 99-101 (1968).
9. A Galarneau, M-F Drôle, C Petitto, B Chiche, B Bonelli, M Armandi, B Onida, E Garrone, F di Renzo, F Fajula. Effect of post-synthesis treatment on the stability and surface properties of MCM-48 silica. **Micropor. Mesopor. Mat.**, **83**, 172-175 (2005).
10. T Soundiressane, S Selvakumar, S Ménage, O Hamelin, M Fontecave, AP Singh. Ru- and Fe- based *N,N*-bis-pyridylmethyl) -*N*- methyl -(1*S*-2*S*)-1,2- cyclohexanediamine complexes immobilized on mesoporous MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic application. **J. Mol. Catal. A Chem.**, **270**, 132-143 (2007).
11. T Suarez, B Fontal, G Leon, M Reyes, F Bellandi, RR Contreras. Aqueous biphasic olefin hydroformylation catalyzed by water-soluble rhodium complexes. **Transit. Metal Chem.**, **31**, 974-976 (2006).
12. S Sahoo, P Kumar, F Lefebvre, SB Halligudi. Enantioselective hydrogenation of olefins by chiral iridium phosphorothioite complex covalently anchored on mesoporous silica. **J. Catal.**, **254**, 91-100 (2008).
13. A Sakthivel, J Zhao, G Raudaschl-Sieber, M Hanzlik, A Chiang, FE Kuhn. Heterogenization of chiral molybdenum

- (VI) dioxo complexes on mesoporous materials and their application in catalysis. **Appl. Catal. A General**, **281**, 267-673 (2005).
14. P Webb, C Orr. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross (1997).
15. ME Brown. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (2001).
16. F Adam, K Mohammed-Hello, S-J Chai. The heterogenization of l-phenylalanine–Ru(III) complex and its application as catalyst in esterification of ethyl alcohol with acetic acid chemical. **Chem. Eng. Res. Des.**, **90**, 633–642 (2012).
17. a) W Henderson, JS McIndoe. Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds: Tools-Techniques-Tips. John Wiley & Sons, Chichester (2005); b) TV Kulik, LR Azizova, BB Palyanytsya, AE Zemlyakov, VN Tsikalova. Mass spectrometric investigation of synthetic glycoside of muramyl dipeptide immobilized on fumed silica surface. **Mat. Sci. Eng. B-Solid**, **169**, 114–11 (2010).
18. R Xu, W Pang, J Yu, Q Huo, J Chen. Chemistry of zeolites and related porous materials: Synthesis and structure. John Wiley and Sons, Singapore (2007).
19. J Basset, F Lefebvre, C Santini. Surface Organometallic Chemistry some fundamental features including the coordination effects of the support. **Coord. Chem. Rev.**, **178**, 1703-1723 (1998).
20. L Prado, M Reyes, B Fontal, F Bellandi, P Cancines. Optimización de parámetros en la hidroformilación de nafta catalítica con complejos de rodio y molibdeno en medio bifásico orgánico/agua. **Avances en Química**, **4(2)**, 79-82 (2009).
21. J Hagen. Industrial Catalysis. Wiley-VCH, Weinheim (1999).