

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE RODIO  
ESTABILIZADAS CON LÍQUIDOS IÓNICOS.**

**ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN  
DE HIDROCARBUROS INSATURADOS.**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela, por el Br. Daniel  
Alejandro Manaure Salinas,  
para optar al título de  
Licenciado en Química.

Caracas, Abril de 2010

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: ““Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Rodio Estabilizadas con Líquidos Iónicos. Estudio de su Actividad Catalítica en Reacciones de Hidrogenación de Hidrocarburos Insaturados”. Presentado por el Br. Daniel Alejandro Manaure Salinas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

**Dr. Rubén Machado**  
**(Director)**

---

**Dra. Mary Lorena Araujo**  
**(Jurado)**

---

**Dr. Paulino Betancourt**  
**(Jurado)**

Yo Profesor, Dr. Rubén Machado, Investigador del Laboratorio de Metales en Transición del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigación Científica (IVIC).

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Rodio Estabilizadas con Líquidos Iónicos. Estudio de su Actividad Catalítica en Reacciones de Hidrogenación de Hidrocarburos Insaturados”.

Que presenta el Br. Daniel Alejandro Manaure Salinas, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Síntesis Organometálica del Centro de Síntesis Organometálica y Macromolecular de la Universidad Central de Venezuela (UCV), bajo mi dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Abril de 2010

---

**Dr. Rubén Machado**

**(Tutor)**

## RESUMEN.

Utilizando el método de reducción y desplazamiento de ligandos se evaluó la influencia que tiene emplear un precursor monometálico vs un dímero organometálico del metal. En la obtención de nanopartículas de Rh estabilizadas en diferentes líquidos iónicos (LIs). La utilización de diferentes LIs como agentes estabilizantes de las nanopartículas metálicas fue realizada con el fin de comparar el efecto que pudiese tener el tamaño del catión y el tamaño de la cadena alquílica de estos líquidos iónicos, tanto en la distribución de tamaño de las nanopartículas, su estabilidad, así como su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación. En tal sentido se sintetizaron los siguientes LIs de hexafluorofosfato: de 1-pentil-3-metil-imidazolio, de 1-dodecil-3-metil-imidazolio, de 1-pentil-4-picolinio y el de 1-dodecil-4-picolinio. La caracterización de estos LIs se llevó a cabo mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{HRMN}$ ), espectrometría de masas y análisis elemental por ICP-OES.

Los precursores organometálicos [Bis- $\mu$ -cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)]diodio(I) y 2,4-pentanodiona(1,5-ciclooctadieno)rodio(I) utilizados también fueron sintetizados como parte de este trabajo y caracterizados por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier.

Los ocho sistemas de rodio sintetizados fueron caracterizados mediante: microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), difracción de electrones, difracción de rayos X (DRX) y análisis elemental por ICP-OES. Estos análisis evidencian que todos los sistemas están compuestos de nanopartículas de Rh metálico, con tamaños promedios comprendidos entre 1,3 y 6,5nm. Estos sistemas tienen un arreglo cristalográfico cúbico centrado en las caras. Los porcentajes de metal obtenidos para cada sistema dependieron del precursor y el LI empleado para su obtención.

Con el fin de evaluar la influencia del precursor organometálico y del LI utilizado en la actividad catalítica de estos sistemas, se estudió la reactividad de los mismos en las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno y benceno. Los resultados obtenidos de este estudio arrojan que los sistemas sintetizados a partir del precursor dimérico ( $Rh_1-LI_n$ ) fueron eficientes a temperatura ambiente, exceptuando al ( $Rh_1$ -1-dodecil-3-metil-imidazolio), que solo presentó un 24% de conversión a estas condiciones. Al aumentar la temperatura a 80°C todos los sistemas ( $Rh_1-LI_n$ ) presentaron 100% de conversión a excepción del ( $Rh_1-LI_2$ ). Sin embargo todos los TOF obtenidos son altos en relación a los reportados en la literatura para la hidrogenación del ciclohexeno en condiciones similares.

En la hidrogenación catalítica del benceno, todos los catalizadores ( $Rh_1-LI_n$ ) generaron ciclohexano como único producto. El ( $Rh_1-LI_3$ ) fue el mejor catalizador presentando una conversión cercana al 50% con un TOF de  $84h^{-1}$  el resto de los sistemas presentaron conversiones bajas en condiciones suaves.

Los sistemas sintetizados con el precursor monometálico ( $Rh_2-LI_n$ ) fueron 100% eficientes en la hidrogenación catalítica del ciclohexeno a temperatura ambiente.

Los sistemas ( $Rh_2-LI_n$ ) fueron activos en la hidrogenación catalítica del benceno. Sin embargo, sólo el sistema ( $Rh_2$ -1-dodecil-4-picolinio) presentó una conversión mayor al 60% en la hidrogenación catalítica del benceno a temperatura ambiente con un TOF de 4509 moles de productos/ mol de metal•h, lo cual es muy superior a los reportes encontrado en la literatura<sup>[80, 89]</sup>.

Se comprueba que mediante el diseño del LI y la escogencia apropiada del precursor organometálico se logra optimizar la actividad catalítica de estos sistema

## ÍNDICE GENERAL.

I.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- Química Coloidal, aspectos históricos.....	1
1.2.- Interés actual.....	3
1.3.- Estabilización de las Nanopartículas.....	6
1.3.1.- Estabilización Estérica.....	6
1.3.2.- Estabilización Electrostática.....	7
1.4.1.- Reducción de Sales.....	9
1.4.2.- Descomposición térmica y métodos fotoquímicos.....	10
1.4.3.- Reducción y desplazamiento de ligandos a partir de compuestos organometálicos.....	13
1.4.4.- Síntesis de vapor metálico.....	15
1.4.5.- Síntesis vía micelas inversa.....	15
1.5.- Propiedades estructurales de los coloides de metales de transición.....	16
1.5.1.- Tamaño de partícula y distribución.....	17
1.5.2.- Composición.....	19
1.5.3.- Estructura.....	20
1.6.- Catálisis Bifásica.....	22
1.6.1.- El sistema disolvente orgánico apolar/disolvente orgánico polar.....	25
1.6.2.- El sistema disolvente orgánico/disolvente perfluorado.....	26
1.6.3.- Sistema disolvente orgánico/líquidos iónicos.....	27
1.7.- Propiedades catalíticas de nanopartículas metálicas estabilizadas por líquidos iónicos.....	28
II.- OBJETIVOS.....	56
2.1.- Objetivos generales.....	56
2.2.- Objetivos específicos.....	56
III.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	58
3.1.- Generalidades.....	58

3.2.- Síntesis de los líquidos iónicos.....	60
3.2.1.- Síntesis del Hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metil-imidazolio.....	60
3.2.2.- Síntesis del Hexafluorofosfato de 1-alkil-4-picolinio.....	61
3.3.- Síntesis de los precursores de Rodio.....	62
3.3.1.- Síntesis del dímero [Bis- $\mu$ -cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)dirodio(I)].....	62
3.3.2.- Síntesis del complejo 2,4-pentanodiona(1,5-ciclooctadieno)rodio(I).....	62
3.4.- Síntesis de las Nanopartículas de Rodio Estabilizadas por Líquidos Iónicos (Aspectos Generales).....	63
3.5.- Pruebas Catalíticas.....	64
3.6.- Caracterización de las nanopartículas sintetizadas.....	65
3.7.- Caracterización de los productos de la catálisis.....	65
IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	66
4.1.- Caracterización de los precursores metálicos empleados para la obtención de los nanomateriales.....	66
4.2.- Caracterización de los estabilizantes empleados para los nanomateriales (Líquidos Iónicos).....	68
4.3.- Caracterización de las nanopartículas sintetizadas.....	70
4.3.1.- Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión.....	70
4.3.2.- Caracterización mediante Difracción de Rayos-X.....	81
4.4.- Estudios Catalíticos.....	84
4.4.1.- Influencia de la variación de los parámetros: presión de H <sub>2</sub> , temperatura y tiempo de reacción en la hidrogenación de ciclohexeno y benceno catalizada por el sistema Rh <sub>1</sub> -LI <sub>1</sub> .....	84
4.4.2.- Influencia de la variación de los catalizadores en la hidrogenación de ciclohexeno y benceno catalizada por los diferentes sistema Rh <sub>1</sub> -LI <sub>n</sub> .....	91
4.4.3.- Influencia de la variación de los catalizadores en la hidrogenación de ciclohexeno y benceno catalizada por los diferentes sistema Rh <sub>2</sub> -LI <sub>n</sub> .....	95
V.- CONCLUSIONES.....	99
VI.- RECOMENDACIONES.....	101

VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....	102
VIII.- ANEXOS.....	108

**ÍNDICE DE ANEXOS.**

Anexo 1. Curva de Calibración de Ciclohexeno obtenida. ....	108
Anexo 2. Curva de Calibración de Benceno obtenida. ....	108
Anexo 3. Espectro de Infrarrojo del ligando 1,5-ciclooctadieno (COD). ....	109
Anexo 4. Espectro de Infrarrojo del ligando 2,4-pentanodiona (acac).....	110
Anexo 5. Espectro de difracción de rayos-X Rh <sub>1</sub> -Li <sub>2</sub> . ....	111
Anexo 6. Espectro de difracción de rayos-X Rh <sub>1</sub> -Li <sub>3</sub> . ....	111
Anexo 7. Espectro de difracción de rayos-X Rh <sub>1</sub> -Li <sub>4</sub> . ....	112
Anexo 8. Espectro de difracción de rayos-X Rh <sub>2</sub> -Li <sub>1</sub> . ....	112
Anexo 9. Espectro de difracción de rayos-X Rh <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> . ....	113
Anexo 10. Espectro de difracción de rayos-X Rh <sub>2</sub> -Li <sub>3</sub> . ....	113
Anexo 11. Espectro de difracción de rayos-X Rh <sub>2</sub> -Li <sub>4</sub> . ....	114

## ÍNDICE DE ESQUEMAS.

Esquema 1. Reciclaje del catalizador.....	25
Esquema 2. Proceso SHOP de oligomerización de etileno.....	25
Esquema 3. Miscibilidad termodependiente de los hidrocarburos perfluorados en los compuestos orgánicos hidrocarbonados.....	26
Esquema 4. Síntesis del copolímero haluro de poli [(N-vinil-2-pirrolidona)-co-(1-vinil-3-alkylimidazolio)]......	40
Esquema 5. Síntesis de nanopartículas de Rh(0) en líquidos iónicos.....	47
Esquema 6. Representación de potenciales modos de coordinación de los isómeros Bipi sobre las nanopartículas metálicas .....	52
Esquema 7. Posible modo de coordinación en puente entre dos nanopartículas metálicas con el ligando simétrico 4,4'-Bipi. ....	52
Esquema 8. Formación de nanopartículas de Co, Rh e Ir, por descomposición térmica de sus carbonilos metálicos en diferentes líquidos iónicos .....	53
Esquema 9. Síntesis del Hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metil-imidazolio. ....	60
Esquema 10. Síntesis del haluro de 1-alkil-4 picolinio. ....	61
Esquema 11. Síntesis del Hexafluorofosfato de 1-alkil-4-picolinio.....	61
Esquema 12. Síntesis de los sistemas coloidales de rodio. ....	64

## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Ejercicio de Ostwald. División progresiva del cubo .....	3
Figura 2. Estabilización estérica de nanopartículas por polímeros adsorbidos en la superficie. a) En el espacio interpartícula, las moléculas adsorbidas tienen un movimiento limitado lo que ocasiona una disminución de la entropía; b) La repulsión osmótica por el solvente, diluye las moléculas poliméricas y separa las partículas <sup>[1]</sup> . ....	7
Figura 3. Estabilización electrostática de las partículas coloidales .....	8
Figura 4. Micrografías electrónicas de transmisión de cristales coloidales de plata, a) es un decaedro perfecto, mientras que b) mantiene residuos del eje de cinco pliegues, pero son dos de siete pliegues, con claras discontinuidades. ....	21
Figura 5. Interacción radiación-muestra en DRX.....	22
Figura 6. 1-butil-3-metilimidazolio con distintos contraiones. ....	27
Figura 7. Líquidos iónicos funcionalizados con grupos hidroxilos. ....	42
Figura 8. Fotografías de nanopartículas de rodio dispersadas en: a) [C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ], b) [C <sub>2</sub> OHmim][BF <sub>4</sub> ], c) [C <sub>2</sub> OHmim][BF <sub>4</sub> ], después de la hidrogenación de estireno .....	44
Figura 9. Bis-μ-cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)dirodio(I).....	62
Figura 10. 1,5-ciclooctadieno(2,4-pentanodiona)rodio(I).....	63
Figura 11. Espectro de Infrarrojo del Bis-μ-cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)dirodio(I). ....	66
Figura 12. Espectro de Infrarrojo del 1,5-ciclooctadieno(2,4-pentanodiona)rodio(I).....	67
Figura 13. Catalizador Rh <sub>1</sub> -LI <sub>1</sub> . a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula. ....	71
Figura 14. Catalizador Rh <sub>1</sub> -LI <sub>2</sub> a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula. ....	72
Figura 15. Catalizador Rh <sub>1</sub> -LI <sub>3</sub> a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula. ....	73
Figura 16. Catalizador Rh <sub>1</sub> -LI <sub>4</sub> . a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula. ....	74

Figura 17. Catalizador Rh <sub>2</sub> -LI <sub>1</sub> . a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula. ....	75
Figura 18. Catalizador Rh <sub>2</sub> -LI <sub>2</sub> . a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula. ....	76
Figura 19. Catalizador Rh <sub>2</sub> -LI <sub>3</sub> . a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula. ....	77
Figura 20. Micrografías a baja resolución de nanopartículas de Rh <sub>2</sub> -LI <sub>3</sub> .....	78
Figura 21. Misma área de la micrografía 18 en alta resolución para las nanopartículas	79
Figura 22. Catalizador Rh <sub>2</sub> -LI <sub>4</sub> . a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula. ....	80
Figura 23. Espectro de difracción de rayos-X Rh <sub>1</sub> -LI <sub>1</sub> . ....	82
Figura 24. Gráfica de variación de presión vs. % de conversión.....	85
Figura 25. Gráfica de variación de temperatura vs. % de conversión. ....	86
Figura 26. Gráfica de variación de temperatura vs. % de conversión (XY Dispersión). .	86
Figura 27. Gráfica de variación de tiempo vs. % de conversión.....	87
Figura 28. Gráfica de variación de presión vs. % de conversión.....	88
Figura 29. Gráfica de variación de temperatura vs. % de conversión. ....	89
Figura 30. Gráfica de variación de tiempo vs. % de conversión.....	89
Figura 31. Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Ciclohexeno con los diferentes ...	91
Figura 32. Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Benceno con los diferentes .....	92
Figura 33. Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Ciclohexeno en condiciones óptimas de reacción con los diferentes Rh <sub>1</sub> -LI <sub>n</sub> vs. % de conversión.....	94
Figura 34. Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Ciclohexeno con los diferentes ...	96
Figura 35. Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Benceno con los diferentes .....	96

**ÍNDICE DE TABLAS.**

Tabla 1. Algunas propiedades físico-químicas de los líquidos iónicos y de sus impactos beneficiosos en catálisis.....	30
Tabla 2. Algunas limitaciones en el uso de los líquidos iónicos en catálisis.....	31
Tabla 3. Hidrogenación de olefinas por nanopartículas de iridio en [BMI][PF <sub>6</sub> ].....	33
Tabla 4. Hidrogenación de benceno con nanopartículas de Ir(0) y Rh(0) bajo 4 atm de H <sub>2</sub> . ....	34
Tabla 5. Hidrogenación de arenos con nanopartículas de Ir y Rh dispersadas en líquidos iónicos.....	36
Tabla 6. Hidrogenación de olefinas catalizada con nanopartículas de Pd estabilizadas con fenantrolina en [BMIM][PF <sub>6</sub> ].....	37
Tabla 7. Hidrogenación de olefinas y benceno catalizada por nanopartículas de metales nobles estabilizados en PVP en [BMI][PF <sub>6</sub> ].....	39
Tabla 8. Hidrogenación de benceno catalizado por nanopartículas de Rh soportadas sobre líquidos y polímeros iónicos. ....	41
Tabla 9. Hidrogenación de arenos por nanopartículas de Rh(0) estabilizadas con copolímeros iónicos conteniendo unidades análogas a los LIs imidazolio, disueltos en [BMIM][BF <sub>4</sub> ].....	43
Tabla 10. Hidrogenación de estireno en diferentes líquidos iónicos.....	45
Tabla 11. Hidrogenación de alquenos por nanopartículas de Rh(0) encapsuladas en sílice, nanopartículas de Rh(0) aisladas y Rh/C (5%) comercial. ....	46
Tabla 12. Influencia del anión del LI sobre la hidrogenación catalítica del estireno. ....	48
Tabla 13. Influencia del catión en la actividad catalítica del LI durante la hidrogenación del estireno.....	48
Tabla 14. Hidrogenación de compuestos aromáticos sustituidos por nanopartículas de Rh(0) estabilizadas por 2,2'-Bipi en [BMI][PF <sub>6</sub> ].....	49
Tabla 15. Influencia de los isómeros Bipi sobre la actividad catalítica y la selectividad en la hidrogenación de estireno. ....	51

Tabla 16. Hidrogenación de derivados de arenos con nanopartículas de Rh(0) estabilizadas con 4,4'- o 2,2'-Bipi. ....	51
Tabla 17. Hidrogenación catalítica de ciclohexeno, en medio bifásico líquido-líquido, con nanopartículas de Co, Rh e Ir en el LI [BMI][BF <sub>4</sub> ]. ....	54
Tabla 18. Frecuencias de Absorción Infrarroja encontradas para el Complejo. ....	68
Tabla 19. Resultados de MS y Análisis elementales para los LIs utilizados. ....	68
Tabla 20. Señales <sup>1</sup> H-RMN características de los diferentes LIs utilizados. ....	69
Tabla 21. Contenido metálico y tamaño promedio de los sistemas Rh <sub>n</sub> -LI <sub>n</sub> . ....	70
Tabla 22. Distancias cristalográficas obtenidas por DE y DRX para los sistema Rh <sub>n</sub> -LI <sub>n</sub> y reportadas en la literatura para Rodio metálico. ....	83
Tabla 23. Resultados de la actividad catalíticas de Rh <sub>1</sub> -LI <sub>1</sub> en las reacción de hidrogenación de ciclohexeno y benceno. ....	90
Tabla 24. Conversiones obtenidas en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno y benceno en presencia de Rh <sub>1</sub> -LI <sub>n</sub> , a condiciones moderadas de reacción. ....	93
Tabla 25. Conversiones obtenidas en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno en presencia de Rh <sub>1</sub> -LI <sub>n</sub> , a condiciones optimas de reacción. ....	94
Tabla 26. Conversiones obtenidas en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno y benceno en presencia de Rh <sub>2</sub> -LI <sub>n</sub> , a condiciones moderadas de reacción. ....	95

## I.- INTRODUCCIÓN.

### 1.1.- Química Coloidal, aspectos históricos<sup>[1]</sup>.

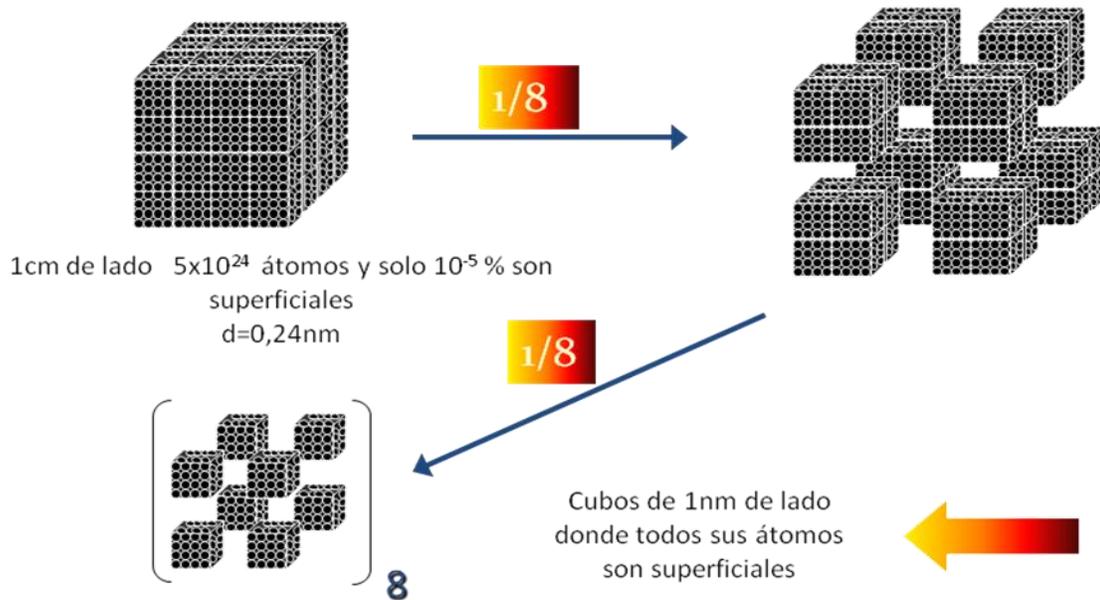
El término coloide fue utilizado por Graham<sup>[2]</sup> originalmente en 1861 para describir un material insoluble como cloruro de plata u oro, que poseía una difusión lenta y que no cristalizaba en una solución acuosa. El término enfatiza su baja velocidad de difusión y falta o carencia de cristalinidad, también fue utilizado para definir aquellas suspensiones que no sedimentaban espontáneamente, ni formaban una fase distinta a simple vista, sin centrifugación. Graham dedujo que la baja velocidad de difusión de las partículas coloidales se debía a que estas eran bastante pequeñas, de al menos 1nm de diámetro, las cuales oscilaban en un rango de 1µm de tamaño máximo límite a 1nm de diámetro. La definición de Graham en cuanto al tamaño de la partícula que caracteriza el dominio coloidal es ampliamente usada hasta el día de hoy. El término implicaba la suspensión de una fase, sólida o líquida, en una segunda fase líquida.

Sin embargo, no se puede tomar el tamaño de las partículas como una condición para esta denominación, ya que existen otros tipos de agregados metálicos o moléculas metálicas con tamaños muy similares llamados *clusters* metálicos. Por ejemplo<sup>[3]</sup>, el *cluster*  $[\text{Ni}_{34}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}\text{H}]^{5-}$  posee un diámetro aproximado de 11Å, lo que se solapa con la escala de tamaño de los coloides, por lo tanto una distinción entre *cluster* y coloide basada solo en el tamaño no es válida<sup>[1]</sup>.

El cambio de siglo vio incrementada la atención en la preparación de suspensiones de metal coloidal, o soles, y con particular interés en su fisicoquímica. La llegada de la ciencia coloidal al siglo XX está marcada por el creativo trabajo de Ostwald<sup>[4]</sup> en 1907, el autor describió un aspecto de la química coloidal particularmente pertinente a la actual investigación.

Para describir el estado coloidal Ostwald comenzó invitando al lector a imaginar un cubo de metal de 1cm de arista (Figura 1), es decir  $1\text{cm}^3$  de volumen el cual tendría un área superficial de  $6\text{cm}^2$ . Si se asume que el cubo está compuesto de un metal con densidad  $8\text{g/cm}^3$ , un peso atómico de  $50\text{g/mol}$  y un diámetro atómico de  $0,254\text{nm}$  [el hierro (Fe) tiene aproximadamente estas propiedades], entonces el cubo contendrá  $5 \times 10^{24}$  átomos, de los cuales solo el  $1 \times 10^{-5}\%$ , están situados en la superficie. Si se divide el cubo en 1000 cubos más pequeños, cada uno de  $0,1\text{cm}$  de arista, la muestra tendría  $60\text{cm}^2$  de área superficial. La proporción de átomos en la superficie aumenta, pero solo hasta en  $1 \times 10^{-4}\%$ . Para alcanzar una escala de tamaño relevante, se debe dividir el cubo original en  $1 \times 10^{18}$  cubos de  $10\text{nm}$  ( $1 \times 10^{-6}\text{cm}$ ) de arista y el área superficial sería de  $6 \times 10^6\text{cm}^2$  o  $600\text{m}^2$ , también tendría un porcentaje de átomos superficiales de 10%. Para cubos de  $2,5\text{nm}$  esta fracción sería de 60% y si se sigue dividiendo hasta cubos de  $1\text{nm}$  cada átomo en la muestra sería un átomo superficial.

Este fenómeno geométrico es la base para la catálisis por metales soportados altamente dispersados, pero también en otras áreas de la ciencia las cuales están relacionadas con las propiedades de los materiales. Las propiedades físicas de la muestra de hierro cambiarían desde aquellas del hierro macroscópico o másico hasta nuevas propiedades reflejado por un dominio de los átomos superficiales en la muestra de las partículas de  $1\text{nm}$  de diámetro. Ostwald se dio cuenta de que partículas metálicas de tamaño nanométrico mostrarían nuevas e interesantes propiedades.



**Figura 1.** Ejercicio de Ostwald. División progresiva del cubo<sup>[1]</sup>.

## 1.2.- Interés actual

En los últimos años, ha existido un interés creciente en el estudio de las nanopartículas y coloides metálicos, en un intervalo de tamaño comprendido entre 1 y 20nm, en diferentes campos de la ciencia e industria, encontrándose que tienen diversas aplicaciones en áreas como, fotoquímica, nanoelectrónica, magnetismo, ciencias de los materiales, sistemas biológicos, óptica y catálisis (homogénea y heterogénea)<sup>[5]</sup>.

El avance de nuestro entendimiento en la ciencia de pequeñas partículas y el potencial en la ciencia de nuevos materiales basados en las propiedades química y física de *clusters* metálicos nanométricos, descansa en la observación y aplicación de las propiedades dependientes del tamaño útil de estos *cluster*.

Esto a la vez requiere la síntesis y separación de estas partículas metálicas, de forma monodispersa, y en un mayor grado de control sobre el tamaño, estructura y composición de la superficie de la partícula. Metales en niveles variables de dispersión son encontrados en muchas aplicaciones tecnológicas, pero los métodos empleados en la preparación son regularmente definidos por el uso planeado del metal y no necesariamente como una forma de preparación física bien definida de partículas metálicas. Así, los compuestos cerámicos metálicos son preparados por tratamiento a altas temperaturas de precursores metálicos, en tanto que catalizadores metálicos altamente dispersados se preparan por reducción a altas temperatura de precursores metálicos. Estos severos métodos de preparación tienden a llevar a las partículas metálicas a una escala de tamaños y morfologías bastante elevadas, suficientes para esconder las propiedades potencialmente únicas que podría exhibir una pequeña muestra monodispersa<sup>[6]</sup>.

Con estas consideraciones en mente, los objetivos actuales de los investigadores en el campo de los coloides metálicos pueden estar en la investigación de métodos sintéticos para partículas metálicas en un intervalo de tamaño entre 1 y 20nm estabilizadas en diferentes materiales, la aplicación de métodos de caracterización para identificar las nuevas propiedades de las partículas (estructura, propiedades electrónicas, química de superficie) y, finalmente, la aplicación de estas propiedades a varios campos de la química y la física. Quizás el campo de los coloides o nanopartículas tienen un impacto muy grande en nuevos materiales y en la medicina. Uno de los campos de mayor auge en la química coloidal actual es la catálisis.

Desde hace muchos años se sabe que los coloides metálicos poseen propiedades catalíticas y mucho del trabajo temprano en el platino coloidal realizado por Bredig, condujo a describir la alta actividad del platino coloidal en la descomposición del peróxido de hidrógeno. No sorprende que la mayoría de la literatura sobre las propiedades catalíticas de partículas metálicas soportadas para una amplia variedad de reacciones tenga una contraparte, aunque menos extensa, en química de coloides metálicos<sup>[7]</sup>.

La nanotecnología ha ganado popularidad sustancial recientemente debido a las técnicas que se desarrollan rápidamente en síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados, así como las potenciales que le ofrece a la tecnología para ampliar substancialmente el desarrollo en diversos campos incluyendo la medicina, electrónica, química e ingeniería. En la literatura hay constantes informes de nuevos descubrimientos sobre los fenómenos inusuales debido a la nanoescala y a los nuevos usos de las partículas de metales nobles de la nanoescala que han ocupado un lugar central en la catálisis heterogénea por muchos años, mucho antes del reconocimiento de la nanotecnología<sup>[8]</sup>.

Aunque se sabe que las nanopartículas pueden incorporarse al cuerpo humano vía pulmonar o intestinal (si se han ingerido), la penetración a través de la piel es menos evidente pero es posible que algunas nanopartículas puedan penetrar profundamente en la dermis. La internalización de las nanopartículas dependerá del tamaño de partícula, de las características superficiales, etc. Después de la internalización, la distribución de la nanopartícula en el cuerpo es una función fuerte de las características superficiales de la misma. La nanotecnología es un campo relativamente nuevo y extenso.

La presencia creciente de nanomateriales en productos comerciales tales como cosméticos, rellenos dentales, celdas fotovoltaicas, filtros de agua y los sistemas catalíticos ha dado lugar a una discusión al público cada vez mayor sobre los efectos toxicológicos y ambientales de la exposición directa e indirecta a estos materiales. Actualmente, estos efectos no se han aclarado totalmente<sup>[9]</sup>.

### **1.3.- Estabilización de las Nanopartículas<sup>[1]</sup>.**

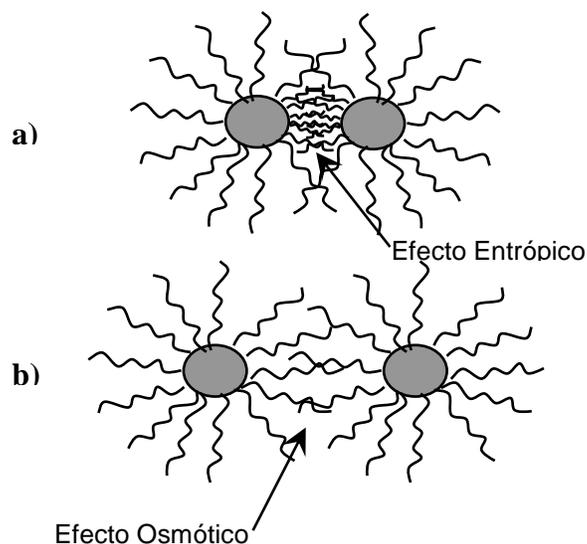
Antes de comenzar una descripción de los métodos sintéticos, se considerarán ciertos aspectos de importancia en la química de los coloides, esto son los medios por los cuales las partículas metálicas son estabilizadas en el medio dispersante.

Debido a que las nanopartículas metálicas son termodinámicamente inestables éstas deben ser estabilizadas con agentes protectores para prevenir su aglomeración.

#### **1.3.1.- Estabilización Estérica<sup>[1]</sup>.**

La aglomeración de las nanopartículas puede evitarse por la adsorción en la superficie de éstas, de moléculas grandes como polímeros (orgánicos e inorgánicos), aminas de cadena larga y surfactantes, formando una capa protectora<sup>[10-12]</sup>.

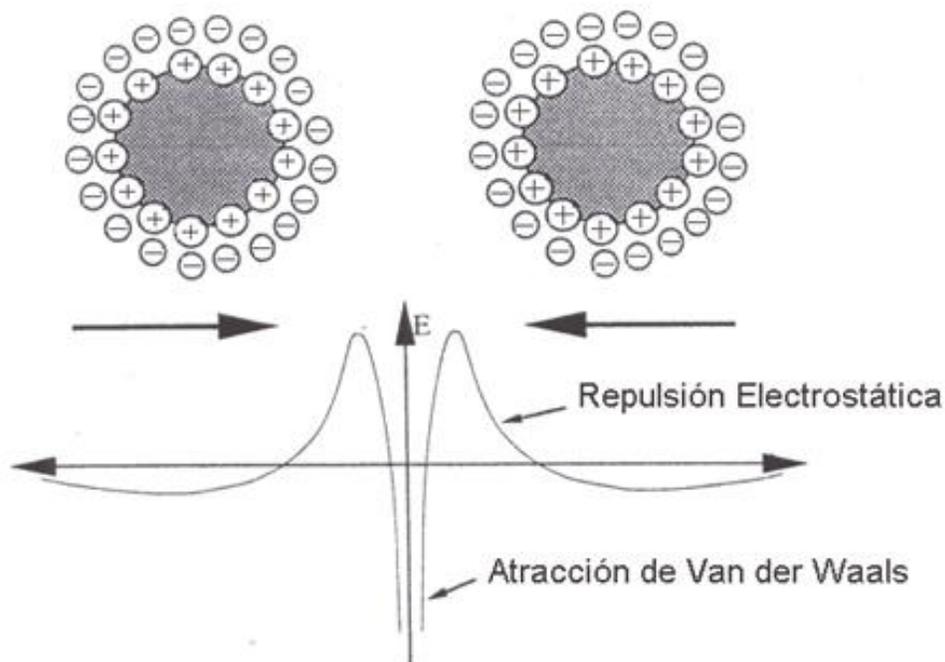
En el espacio interpartícula, las moléculas adsorbidas tienen un movimiento limitado lo que ocasiona una disminución de la entropía y un incremento de la energía libre (Figura 2a). Un segundo efecto es causado por un incremento en la concentración de las moléculas adsorbidas cuando las partículas empiezan a acercarse. Esto causa una repulsión osmótica por el solvente, que establece el equilibrio, diluyendo las moléculas poliméricas y separando las partículas (Figura 2b).



**Figura 2.** Estabilización estérica de nanopartículas por polímeros adsorbidos en la superficie. a) En el espacio interpartícula, las moléculas adsorbidas tienen un movimiento limitado lo que ocasiona una disminución de la entropía; b) La repulsión osmótica por el solvente, diluye las moléculas poliméricas y separa las partículas<sup>[1]</sup>.

### 1.3.2.- Estabilización Electroestática<sup>[1]</sup>.

La estabilización electroestática implica repulsiones coulombicas entre partículas debido a la presencia de contraiones que se adhieren en forma de doble capa a la superficie de la especie metálica, tal como se muestra en la (Figura 3). Esto resulta en una repulsión coulombica entre las partículas, que decae exponencialmente con la distancia interpartícula. La energía potencial es mínima a una distancia interpartícula moderada lo que define un arreglo estable de las nanopartículas. Si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente fuerte, la coalescencia de las partículas será evitada por una repulsión electroestática. Sin embargo, si la fuerza iónica del medio dispersante se incrementa, se produce una compresión de la capa doble y una reducción de la intensidad de repulsión y, en consecuencia, los coloides estabilizados electroestáticamente pueden aglomerarse<sup>[13]</sup>.



**Figura 3.** Estabilización electrostática de las partículas coloidales<sup>[1]</sup>.

Entre los diversos agentes protectores que estabilizan electrostáticamente las partículas coloidales, los líquidos iónicos han demostrado ser interesantes porque pueden desempeñar el papel dual de un solvente y de un agente estabilizador. Las sales de Imidazolio por ejemplo [BMI][PF<sub>6</sub>] o [BMI][BF<sub>4</sub>] particularmente se han utilizado en la síntesis de nanopartículas de Ir, Rh y Ru, (BMI) 1-metil-3-butil- imidazolio. Sin embargo y particularmente en el caso de los coloides de Rh(0), la precipitación de las nanopartículas se ha reportado durante usos catalíticos tales como la hidrogenación de compuestos arenos substituidos<sup>[14]</sup>.

#### **1.4.- Métodos de síntesis para la preparación de Coloides de Metales de Transición<sup>[1]</sup>.**

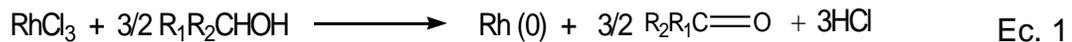
Los métodos sintéticos que se han usado incluyen versiones modernas de métodos establecidos para preparaciones de metal coloidal tales como la reducción química de sales de metales de transición y complejos, también nuevos métodos como radiolíticos, reducción fotoquímica y la técnica de vapor metálico. Mientras algunas de estas reacciones han sido usadas por muchos años, otras han sido resultado de investigaciones estimuladas por el resurgimiento de la química de coloides metálicos.

##### **1.4.1.- Reducción de Sales<sup>[1]</sup>.**

La reducción de metales de transición en solución es el método sintético más ampliamente utilizado para generar suspensiones coloidales de metales. En sistemas acuosos el agente reductor debe ser añadido o generado in situ, pero en sistemas no acuosos el solvente y el agente reductor puede ser el mismo. Solventes de fácil oxidación como los alcoholes con hidrógeno en posición alfa, pueden funcionar como agentes reductores y como diluentes coloidales, y han sido empleados ampliamente en preparaciones coloidales.

Hirai y colaboradores, han hecho un uso extensivo de alcohol<sup>[15-16]</sup> y éter<sup>[11]</sup> como solventes reductores en la preparación de coloides de metales preciosos estabilizados con un número de polímeros orgánicos tales como el poli(vinilpirrolidona), poli(vinilalcohol) y poli(metilvinileter).

En general, los alcoholes que son agentes reductores útiles contienen hidrógenos  $\alpha$  (por ejemplo, tert-butanol no es efectivo) y son oxidados al correspondiente compuesto carbonílico (metanol a formaldehído, etanol a acetaldehído, iso-propanol a acetona), el cual puede ser detectado en la reacción. Ejemplo de esto puede ser la reacción:



Similares reducciones pero en soluciones con polímero disuelto permiten la estabilización del estado coloidal.

La reducción de sales metálicas por la adición de agentes reductores en solventes no reductores, es el más viejo procedimiento establecido para la preparación de suspensiones acuosas de coloides metálicos. Una amplia variedad de agentes reductores han sido usados en la síntesis de metal coloidal y pueden ser fácilmente intercambiables de un metal a otro.

#### **1.4.2.- Descomposición térmica y métodos fotoquímicos<sup>[1]</sup>.**

##### **1.4.2.1.- Termólisis.**

Muchos compuestos organometálicos de metales de transición se descomponen térmicamente a sus respectivos metales bajo condiciones relativamente suaves, estos compuestos proveen una fuente rica de precursores de metal coloidal. Es sorprendente que sólo pocos ejemplos de su uso han sido reportados.

Los primeros trabajos en las propiedades magnéticas de pequeñas partículas de metales ferromagnéticos en medios orgánicos (llamados ferrofluidos) mostraron que la descomposición térmica del octacarbonil dicobalto en soluciones orgánicas que contenían varios polímeros fue un método preparativo muy versátil<sup>[10,16]</sup>.

Además la intuición científica está basada en el conocimiento que para la síntesis de coloides, el polímero estabilizante no sólo no debía contener monómeros polares sino que también debía ser soluble en el medio diluyente. Dependiendo del polímero usado, se obtuvieron partículas de tamaño de 5nm hasta mayores de 100nm. Otros coloides de cobalto, hierro, y níquel, han sido preparados por descomposición organometálica similar. El método es ampliamente aplicable, la termólisis de complejos carbonílicos de rodio, iridio, rutenio, osmio, paladio y platino en soluciones con polímero han permitido la preparación de metal coloidal estabilizados por polímero, teniendo una distribución de tamaño de partícula comprendida entre 1 y 10nm<sup>[1]</sup>.

#### **1.4.2.2.- Fotólisis y Radiólisis.**

La síntesis fotoquímicas de coloides cae dentro de dos categorías: La reducción de sales metálicas por agentes reductores producidos radiolíticamente tales como electrones solvatados y radicales libres, y la fotólisis de complejos metálicos fotolábiles. De nuevo, la esencia de estos métodos preparativos yace en la generación de metal cerovalente bajo condiciones en las cuales se previene, o al menos se retarda, la formación de material másico metálico.

El método fotolítico tiene, por supuesto, una larga e importante historia en la formación de imágenes fotográficas de emulsiones de haluro de plata. En los últimos 20 años, predominantemente debido al trabajo de Henglein y de Belloni, una amplia variedad de coloides metálicos han sido preparados por este método, abarcando metales tales como cadmio<sup>[17,18]</sup>, talio<sup>[19,20]</sup> y plomo<sup>[21]</sup>, así como otros nobles<sup>[22-28]</sup> y no nobles metales de transición<sup>[29,30]</sup>. Los métodos radiolíticos difieren en el tipo de especie reductora, la cual es producida bajo radiación, dependiendo del solvente y el soluto añadido. La radiólisis de soluciones acuosas de iones metálicos produce electrones solvatados los cuales pueden reaccionar directamente con el ión metálico disuelto, o con otro soluto para producir radicales secundarios, reduciendo al catión metálico.

Una ventaja de los métodos radiolíticos para la síntesis de coloides metálicos yace en el hecho que un gran número de núcleos metálicos son producidos homogéneamente e instantáneamente, una condición favorable para la formación de partículas altamente dispersas. Además, el agente reductor es formado *in situ* y así la compatibilidad química de los agentes reductores añadidos ( $\text{BH}_4^-$ ,  $\text{Et}_3\text{BH}^-$ , etc.) con cualquier otro componente del sistema coloidal no es un problema, aunque existe la posibilidad de fotólisis de estos componentes, así como también la reacción de los productos primarios de fotólisis y radiólisis.

En un ejemplo interesante de la síntesis radiolítica de coloides, el coloide metálico y el polímero son producidos simultáneamente por la radiólisis de las soluciones de una sal metálica y un monómero. La radiólisis de una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  que contiene archilamida o N-metilacrilamida con una fuente de radiación como  $^{60}\text{Co}$ , genera platino coloidal altamente monodisperso 1,7nm<sup>[31]</sup>.

La fotólisis de complejos metálicos y sales metálicas es también un método efectivo y limpio para la generación de metales coloidales, y es receptivo para todos los protocolos experimentales usados para la estabilización de las partículas resultantes.

Ejemplos de esto incluyen la irradiación UV-visible de sales de oro, plata y platino en microemulsiones, soluciones surfactantes, o soluciones de polímeros<sup>[32-36]</sup>. Se ha encontrado de un estudio comparativo entre la reducción de hidrógeno y la fotoreducción del ácido cloroplatínico en la presencia de surfactantes, que la fotoreducción produce partículas de platino más pequeñas, con una distribución de tamaño más estrecha<sup>[32]</sup>.

Muchos complejos organometálicos son a menudo fotolábiles, ellos pueden servir como fuente de metal coloidal bajo condiciones fotolíticas. Aunque este método ha sido usado para la preparación de partículas metálicas soportadas en la catálisis heterogénea, este método no ha encontrado aplicación en la síntesis coloidal.

#### **1.4.3.- Reducción y desplazamiento de ligandos a partir de compuestos organometálicos<sup>[1]</sup>.**

La reducción del metal puede realizarse de manera preliminar a la preparación coloidal, dando lugar a un complejo metálico cerovalente el cual es el precursor coloidal inmediato. Posteriormente, los ligandos en el complejo cerovalente pueden ser removidos por un desplazamiento de ligando a través de la adición de un exceso de un ligando enlazante débil o a través de la reducción del ligando. Las partículas metálicas pueden ser generadas a bajas temperaturas por éste método. La literatura organometálica está colmada con ejemplos de reacciones de complejos organometálicos con hidrógeno, las cuales generan depósitos metálicos, y algunas de estas reacciones han sido aplicadas a la síntesis coloidal.

Los complejos cerovalentes de paladio y platino con dibencilidenoacetona,  $M_2(dba)_3$  ( $M = Pd, Pt$ ) son conocidos por reaccionar con hidrógeno o monóxido de carbono bajo condiciones suaves para dar el metal<sup>[37]</sup>.

El  $Pt(dba)_2$  ha sido empleado como una fuente de partículas de platino soportado altamente disperso por la reducción de éste complejo de platino con monóxido de carbono en la presencia de carbón amorfo<sup>[1]</sup>.

La reducción de  $Pd(dba)_2$  con hidrógeno a la presión atmosférica en diclorometano y en la presencia de PVP a 25°C toma un periodo desde 30 minutos hasta varias horas para producir cristales de paladio coloidal con un tamaño de partícula de 2,5nm; a 3 atm. Partículas más pequeñas y más deformes se obtienen de la reacción con monóxido de carbono con el complejo en una reacción más rápida. Reacciones parecidas de complejos de paladio y platino, en la presencia de nitrato de celulosa, acetato de celulosa y en tetrahidrofurano (THF) produce también organosoles<sup>[1]</sup>.

La hidrogenación de ligandos olefínicos, en complejos cerovalentes es un método fácil para la síntesis de organosoles metálicos. La hidrogenación de ciclooctadieno ciclooctatrieno de rutenio,  $(Ru(COD)(COT))$ , produce rutenio metálico, en la presencia de polímeros, tales como PVP, nitrato de celulosa y acetato de celulosa. Se encontró partículas de tamaño de 1nm para el sol estabilizado con PVP. Reacciones similares de  $Ni(COD)_2$ ,  $Pt(COD)Cl_2$ , o mezclas de los dos, han sido utilizados para preparar organosoles mono- y bimetálico estabilizados con PVP<sup>[38]</sup>.

#### **1.4.4.- Síntesis de vapor metálico<sup>[1]</sup>.**

Conceptualmente, si no prácticamente, el método más simple para preparar coloides metálicos es la condensación de vapor de metal atómico en un medio dispersante<sup>[39]</sup>. Dado los altos potenciales de oxidación de la mayoría de los metales atómicos (por ejemplo, el potencial de oxidación para el oro atómico es  $-1,5V$ ), el uso de agua como fase dispersante puede ser descartado y líquidos orgánicos inertes son usados exclusivamente en este procedimiento.

Dado que la energía de activación para la aglomeración de metal atómico es muy baja, la posibilidad para tomar parte en los procesos de formación de complejos moleculares los cuales tienen energías de activación más elevadas, pueden ser mitigadas por la operación a bajas temperaturas.

#### **1.4.5.- Síntesis vía micelas inversa<sup>[40]</sup>.**

El uso de micelas inversas es un método útil para la preparación de nanopartículas. Típicamente, la relación de surfactante-precursor aporta la mayor contribución al tamaño de las nanopartículas. Además, el tamaño de la micela es controlable y dependiente de la relación de agua-surfactante. Ambos factores permiten la síntesis de las partículas monodispersas a diferentes incrementos de tamaño<sup>[40]</sup>.

Micelas inversas de agua en aceite de laurato de butilamonio en hexano que contienen hexaclorodato de sodio fueron reducidas con boro hidruro de sodio para generar nanopartículas de rodio.

El tamaño de la micela fue determinado por barrido de luz dinámica cuyos valores oscilaron de (3 a 20)nm y varió cuando la relación surfactante-agua fue cambiada. Las nanopartículas de rodio mostraron una distribución de tamaño Gauseana ( $\sigma= 0,35$ )nm, con diámetros promedios de (1,5; 2,2 y 2,9)nm. Los productos fueron caracterizados con MET HRMET y XPS<sup>[40]</sup>.

Los surfactantes moleculares de carboxilato de mono-alquilamonio ofrecen la ventaja de ser fácilmente removidos de la superficie de las partículas. Con respecto a usos catalíticos, es deseable evitar grupos donadores que contienen fosforo o azufre, que se enlazan fuertemente al metal ya que envenenan al catalizador<sup>[40]</sup>.

### **1.5.- Propiedades estructurales de los coloides de metales de transición<sup>[1]</sup>.**

Las propiedades de los coloides metálicos las cuales son de interés son aquellas relacionadas al tamaño, estructura y composición. Las preguntas a ser contestadas en la caracterización de éstas partículas, son aquellas a las que concierne tanto a químicos moleculares como a químicos del estado sólido, las cuales son:

- (i) ¿Cuán grandes son éstas partículas y cual es la distribución de su tamaño?
- (ii) ¿Cuál es su composición superficial?
- (iii) ¿Cuál es su estructura (y es esto dependiente del tamaño?)

Las respuestas a estas preguntas, requiere la aplicación de técnicas derivadas de química del estado sólido, metalurgia, química organometálica molecular y espectroscopia molecular.

### 1.5.1.- Tamaño de partícula y distribución<sup>[1]</sup>.

La primera pregunta que se hace sobre un coloide metálico corresponde al estado de agregación de las partículas metálicas. ¿Cuán grandes son y cuál es la distribución del tamaño de partícula? La pregunta ha sido hecha y respondida con una variación en los grados de precisión por más de un siglo. El primer intento exitoso por responder esta pregunta fue en la aplicación de un ultramicroscopio por Siedentopf y Sigmondy en 1903 “En Hacer Visible y Determinar el Tamaño de Partículas Ultramicroscópicas con especial atención al vidrio de oro rubí<sup>[41]</sup>”.

Esto representó la primera medida directa del tamaño de partículas de oro coloidal, las cuales fueron posibles por la virtud de sus propiedades dispersivas de la luz. Como las técnicas disponibles fueron más y más sofisticadas, la caracterización del tamaño de partícula del coloide metálico se han hecho más precisas.

Muchas técnicas son usadas comúnmente para medir la distribución de tamaños de partículas de coloides metálicos, tales como, microscopía electrónica, difracción y dispersión de rayos X, aunque los métodos clásicos tales como la velocidad de sedimentación son a veces reportados.

Las técnicas que han sido extensivamente aplicadas para la medición de coloides poliméricos y emulsiones, tales como dispersión de luz y dispersión neutrónica, han sido raramente aplicadas a la caracterización de soles metálicos.

Hay una preferencia en la literatura de coloides metálicos por la caracterización mediante la microscopía electrónica de transmisión (MET), y es entendible, debido a que ésta técnica da una visualización inmediata de la partícula.

La alta densidad electrónica de los coloides de metales de transición, especialmente los metales pesados, dan altos contrastes cuando son dispersados en películas de polímeros (colodión), y esto los hace adecuados para los análisis de MET.

La preparación de muestras para los análisis de MET de coloides metálicos es usualmente un procedimiento simple, involucrando la evaporación de una gota de una suspensión coloidal adecuadamente diluida sobre una rejilla para la muestra.

Los límites de resolución de los microscopios electrónicos de transmisión modernos son más que suficientes para captar la imagen de partículas metálicas con un intervalo entre 1 y 10nm. Las imágenes obtenidas varían en grados de precisión, por lo que la información contenida en la imagen es ajustada por las necesidades del analista.

Aunque la resolución atómica y la imagen de la red cristalina son requeridas para un análisis estructural detallado, una distribución del tamaño de partícula puede obtenerse a moderadamente baja resolución para coloides con un tamaño promedio de 10nm.

La literatura disponible sobre coloides metálicos contiene distribución de tamaños el cual va desde la "monodispersidad" hasta la aglomeración severa.

Estrictamente hablando, el término monodispersidad significa que las partículas son absolutamente homogéneas en cuanto a tamaño, sin embargo, en el contexto de química coloidal, una suspensión monodispersa contiene una distribución del tamaño de partícula con una desviación estándar del promedio, menor al 10%. Existe una evidencia significativa que partículas metálicas pequeñas, y especialmente aquellas en películas de polímeros, pueden sufrir un cambio estructural, incluso la agregación, cuando interacciona con el rayo de electrones en el análisis de MET<sup>[42,43]</sup>.

Esto no es siempre observado, pero el reconocimiento de este problema potencial es un prerrequisito para el análisis microscópico de coloides metálicos.

La distribución de tamaños obtenidos por éste o cualquier otro método muestran el mecanismo de crecimiento de la partícula. Pueden ser pronosticados dos mecanismos de crecimiento de partículas. La adición de unidades atómicas al núcleo (nucleación), proceso conocido como envejecido de Ostwald, o la aglomeración de partículas por los choques o colisiones Brownianas. El primero muestra tamaños de partículas caracterizadas por una distribución normal, mientras que el último tiene una distribución logarítmica<sup>[44-45]</sup>.

### **1.5.2.- Composición<sup>[1]</sup>.**

La segunda pregunta a ser contestada concierne a la composición de las partículas. Para el caso de partículas monometálicas esto podría en principio ser una pregunta trivial.

Si en la partícula se conoce que tiene un solo elemento (metal), entonces la única pregunta que surge concierne al estado de oxidación del metal, y esto puede ser determinado por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) o mediante la indexación cristalográfica de la red cristalina, sea obtenida mediante MET o mediante difracción de rayos X.

Sin embargo, la situación se torna un poco más compleja cuando se toma en consideración, la posibilidad de contaminantes remanentes provenientes del procedimiento sintético usado para preparar el coloide.

La inclusión de fragmentos del solvente durante la preparación del coloide mediante la síntesis de vapor metálico, o la adsorción de cationes metálicos no reducidos y sus correspondientes aniones durante la preparación mediante la reducción de sales también deberían ser considerados.

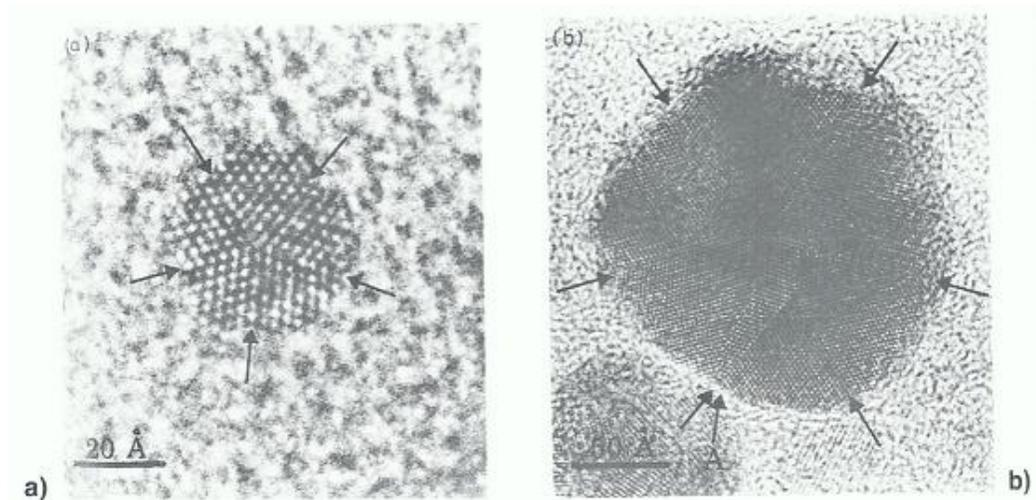
Del mismo modo podríamos considerar la composición de las especies en la superficie, las cuales contribuyen a la estabilidad del coloide. Estos incluyen aquellos que comprenden la doble capa eléctrica en los coloides estabilizados electrostáticamente, así como otras especies adsorbidas tales como ligandos, surfactantes, o polímeros en los coloides estéricamente estabilizados. El solo hecho que las partículas metálicas sean estables frente a la floculación requiere que la superficie de la partícula esté cubierta en algún grado por estos agentes estabilizantes. Estas caracterizaciones se realizan mediante técnicas que sondan la superficie de las partículas como lo pueden ser la espectroscopía de rayos x de ángulo extendido WAXS y EXAFS por sus siglas en inglés entre otras técnicas más sofisticadas y menos accesibles.

### **1.5.3.- Estructura.**

#### **1.5.3.1.- Microscopía Electrónica<sup>[1]</sup>.**

Una vez que la distribución de tamaño y la composición han sido determinados, surge la duda sobre la estructura de la partícula. La microscopía electrónica de transmisión (MET) juega nuevamente un papel significativo en la determinación de la estructura.

Sin embargo, para tener una base significativa para la discusión de la estructura, son necesarios imágenes de resolución atómica entre 0,1 y 1nm. Por ejemplo, las imágenes de plata coloidal mostradas en la (Figura 4) fueron obtenidas a una resolución de 0,195nm, y fué lo suficiente para ser usadas en una discusión de su estructura y mecanismo de crecimiento<sup>[46]</sup>.



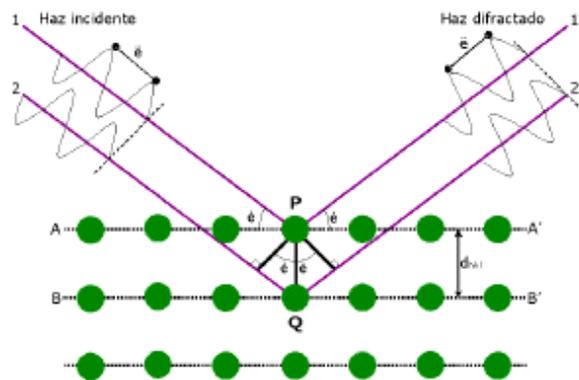
**Figura 4.** Micrografías electrónicas de transmisión de cristales coloidales de plata, a) es un decaedro perfecto, mientras que b) mantiene residuos del eje de cinco pliegues, pero son dos de siete pliegues, con claras discontinuidades<sup>[1]</sup>.

### 1.5.3.2.- Difracción de Rayos X<sup>[1]</sup>.

Datos estructurales similares pueden ser obtenidos a partir de difracción de rayos X, aunque a distribuciones de tamaño de partícula de nuestro interés (1 a 5)nm el ancho de las líneas de difracción a las longitudes de onda de rayos X generalmente utilizadas, puede generar dificultades en el análisis. De igual manera cuando se trata de partículas de pocas decenas a pocos cientos de átomos, la adquisición de información estructural útil proveniente de la difracción convencional de rayos X es difícil.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia de un haz de rayos X, con un determinado ángulo  $\theta$  sobre una muestra plana.

La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción  $\theta$ . La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo  $2\theta$  (Figura 5). Que pueden ser identificados utilizando las bases de datos cristalográficas existentes.



**Figura 5.** Interacción radiación-muestra en DRX.

### 1.6.- Catálisis Bifásica.

La catálisis es una disciplina que ha sido fundamental 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 al menos en una de las etapas<sup>[47]</sup>.

Actualmente, casi el 80% de las reacciones catalíticas industriales utilizan catalizadores heterogéneos frente al 20% que utilizan sistemas homogéneos. Sin embargo, en la segunda mitad del siglo XX el interés hacia la catálisis homogénea ha aumentado notablemente de manera paralela al desarrollo de la química organometálica.

La principal ventaja de la catálisis heterogénea frente a la homogénea es la fácil separación del catalizador de los productos de reacción.

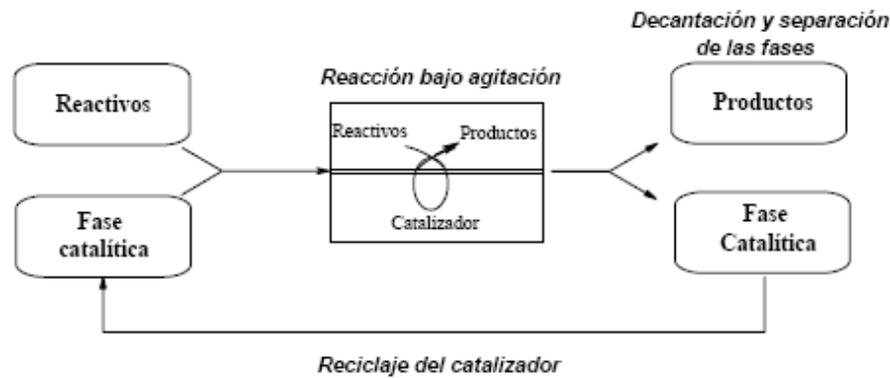
No obstante, la catálisis homogénea tiene un gran potencial que hará, sin duda, que aumente su utilización práctica en el futuro. Por ejemplo, la catálisis homogénea con complejos de metales de transición presenta la posibilidad de modelar a nivel molecular las propiedades de la especie catalítica incidiendo particularmente en los ligandos que constituyen la esfera de coordinación del metal, lo que conduce a reacciones más selectivas en condiciones más suaves. Además, permite entender mejor los mecanismos de reacción a escala molecular. Este hecho ha permitido optimizar algunos procesos de catálisis homogénea que se han industrializado con mucho éxito, como es el caso de la carbonilación de metanol para obtener ácido acético (proceso Monsanto), la oligomerización de olefinas (proceso SHOP) o la hidroformilación de propeno (proceso oxo)<sup>[48]</sup>.

El principal problema de la catálisis homogénea que limita su aplicación a escala industrial, es la separación de los productos de reacción del catalizador y su recuperación cuantitativa en su forma activa. Esta separación se efectúa habitualmente por destilación, lo que provoca en la mayoría de los casos, la degradación de una parte de los productos en compuestos pesados, por polimerización, que quedan en la fase catalítica y pueden causar la inactivación del catalizador. Otra alternativa consiste en someter el catalizador a una secuencia de modificaciones químicas y de extracciones, pero en este caso, se observan a menudo pérdidas del metal.

Para abordar este problema numerosos estudios se han orientado hacia la “heterogenización” de la catálisis homogénea siguiendo dos aproximaciones principales. La primera aproximación llamada catálisis en fase líquida soportada (SLPC)<sup>[49]</sup> o en fase acuosa soportada (SAPC)<sup>[50]</sup> consiste en impregnar un soporte sólido poroso con una solución orgánica o acuosa que contiene el catalizador homogéneo disuelto. Estos sistemas catalizadores tienen muchos inconvenientes. Además de su difícil empleo, se ha visto que son menos selectivos que los correspondientes homogéneos y que la pérdida del catalizador no se ha podido evitar en algunas reacciones.

La segunda aproximación consiste en enlazar el catalizador organometálico por enlaces covalentes a sólidos inorgánicos o polímeros orgánicos<sup>[51]</sup>. A pesar de los esfuerzos importantes realizados en este campo, los resultados obtenidos hasta el momento no han sido satisfactorios. De hecho, frecuentemente, los catalizadores se liberan fácilmente del soporte sólido para volver a la fase líquida lo que hace que los resultados de actividad y selectividad no sean reproducibles conduciendo a la contaminación de los productos por el catalizador. Todos estos problemas explican el hecho que estos dos conceptos no hayan sido todavía desarrollados a escala industrial.

La solución más eficaz hasta el momento y que se ha aplicado en muchos procesos a escala industrial es la catálisis bifásica. Esta tiene como principio el uso de dos disolventes no miscibles, de tal manera que el sistema catalítico quede atrapado en una de las fases (orgánica polar, fluorada, líquidos iónicos o acuosa) por unos ligandos adecuados. Los reactivos y los productos se encuentran en la otra fase (en la mayoría de los casos un disolvente orgánico). Así, y simplemente por decantación, las dos fases se separan fácilmente y el sistema catalítico se puede reciclar (Esquema 1). Puesto que las dos fases no son miscibles, la reacción se efectúa en la interfase y / o dentro de la fase catalítica y necesita generalmente una agitación vigorosa.

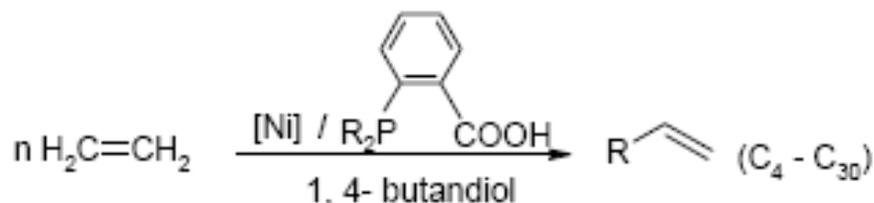


**Esquema 1.** Reciclaje del catalizador.

Hoy en día, existen muchos ejemplos de sistemas bifásicos que tienen aplicaciones en diferentes procesos. Se pueden destacar los descritos a continuación.

### 1.6.1.- El sistema disolvente orgánico apolar/disolvente orgánico polar.

Para trabajar en este sistema es necesario el uso de ligandos polares para poder mantener el catalizador en la fase polar. Uno de los ejemplos de aplicación de este tipo de sistemas es el proceso SHOP de oligomerización de etileno en  $\alpha$ -olefinas desarrollado por Keim y colaboradores<sup>[52]</sup> (Esquema 2), y que constituye el primer ejemplo industrializado y comercializado de catálisis bifásica.

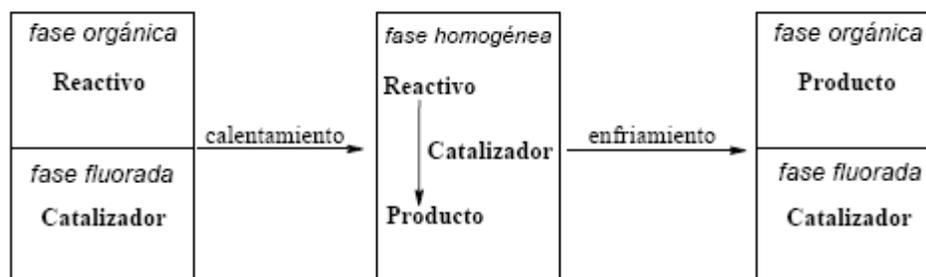


**Esquema 2.** Proceso SHOP de oligomerización de etileno.

En este ejemplo el catalizador basado en níquel se disuelve en la fase polar, 1,4-butanodiol, por coordinación de una fosfina ( $R_2P-CH_2COOH$ ) soluble en los dioles. El etileno también se disuelve en esta fase. Al principio de la reacción, el sistema es homogéneo, pero a medida que la longitud de las cadenas de los productos aumenta, se forma otra fase constituida por las  $\alpha$ -olefinas pesadas insolubles y la separación es posible.

### 1.6.2.- El sistema disolvente orgánico/disolvente perfluorado.

En este sistema se usa como segunda fase inmisible un disolvente orgánico perfluorado y se necesita el uso de unos ligandos específicos capaces de mantener el catalizador en esta fase<sup>[53]</sup>. El concepto más importante sobre el que se basa este sistema es la miscibilidad termodependiente de los hidrocarburos perfluorados en los compuestos orgánicos hidrocarbonados<sup>[54]</sup> (Esquema 3). Así, mientras que a temperatura ambiente los disolventes perfluorados no son miscibles con muchos disolventes orgánicos, a temperaturas más altas la miscibilidad aumenta y, en algunos casos, se observa una sola fase, permitiendo así el máximo contacto entre el catalizador y el sustrato. El sistema vuelve a ser bifásico simplemente por enfriamiento.

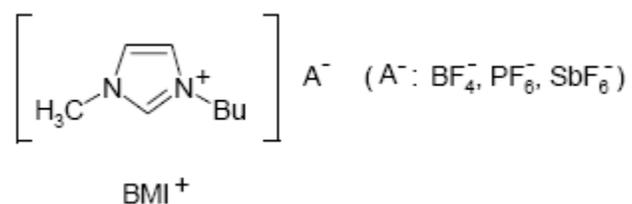


**Esquema 3.** Miscibilidad termodependiente de los hidrocarburos perfluorados en los compuestos orgánicos hidrocarbonados.

Sistemas de este tipo se han utilizado en diferentes reacciones como son la oligomerización de olefinas<sup>[55]</sup>, reacciones de formación de enlaces carbono-carbono<sup>[56]</sup>, reacciones de oxidación<sup>[57]</sup>, la hidrogenación<sup>[58]</sup> y la hidroformilación de alquenos<sup>[53,59,60]</sup>.

### 1.6.3.- Sistema disolvente orgánico/líquidos iónicos.

En este sistema se usa como segunda fase inmiscible con el disolvente orgánico, una fase constituida por líquidos iónicos que son sales que tienen puntos de fusión bajos de manera que son líquidos a temperatura ambiente<sup>[61]</sup>. Algunos de los más utilizados son sales de imidazolio como 1-butil-3 metilimidazolio (BMI<sup>+</sup>) (Figura 6), también se han utilizado cationes tetraalquilamonio, tetralquilfosfonio, trialquilsulfonio, N-alquilpiridinio o pirazolio.



**Figura 6.** 1-butil-3-metilimidazolio con distintos contraiones.

Los líquidos iónicos son excelentes disolventes de las especies iónicas. Así, mientras que los catalizadores iónicos se pueden inmovilizar directamente en esta fase sin necesidad de ligandos específicos, los complejos neutros deben coordinarse a ligandos polares o cargados para mantenerlos en la solución de las sales iónicas. Sistemas de este tipo han sido utilizados en diferentes reacciones como son la dimerización de olefinas<sup>[62]</sup>, la isomerización<sup>[63]</sup>, la hidrogenación<sup>[62,64]</sup> y la hidroformilación<sup>[62,65]</sup>.

Dado que este tipo de estabilización es la que se utilizó en la realización de este trabajo de investigación, a continuación se describe detalladamente las ventajas y desventajas que ofrecen los líquidos iónicos en la estabilización de nanopartículas metálicas

### **1.7.- Propiedades catalíticas de nanopartículas metálicas estabilizadas por líquidos iónicos.**

Existen numerosos ejemplos del uso de líquidos iónicos en catálisis, tanto por complejos<sup>[66]</sup> como por nanopartículas de metales de transición para diferentes tipos de reacciones.

Sin embargo, la hidrogenación de olefinas y compuestos aromáticos representan una de las reacciones que más se han estudiado para determinar la actividad catalítica de sistemas coloidales. Con este tipo de sistemas se procura:

i) Lograr sistemas catalíticos más eficientes en términos de actividad y selectividad. Esto es debido a que, cuando se pasa de unos pocos átomos en la partícula metálica a miles, las propiedades electrónicas del material cambian drásticamente. Además, cuanto más pequeña es la partícula mayor será su relación número de átomos superficiales/número de átomos en el volumen total de la partícula. Ambas características, propiedades electrónicas y alta área superficial, son interesantes desde el punto de vista catalítico ya que puede aumentar la eficiencia y selectividad de la reacción<sup>[67,68]</sup>.

ii) Utilizar un medio líquido que actúe como solvente y a la vez como agente estabilizante de las nanopartículas. Como ya se mencionó, las partículas coloidales tienden a aglomerarse hasta alcanzar un mínimo de energía, llevándose a cabo la precipitación del material másico, pues representan sistemas metaestables.

Uno de los principales métodos usados para estabilizar las nanopartículas en solución, involucra protección electrostática y/o estérica, por ejemplo, mediante el uso de polímeros solubles en agua, sales de amonio cuaternarias, surfactantes, polioxoaniones y líquidos iónicos.

**iii)** Crear un sistema bifásico que pueda combinar las ventajas de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea. Las propiedades fisicoquímicas únicas de los LI, tales como bajas presiones de vapor, viscosidad relativamente baja, alta estabilidad térmica, química y electroquímica, así como miscibilidad diferenciada con compuestos orgánicos, hace que los LI sean candidatos ideales como agentes inmovilizantes y estabilizantes para la nanocatálisis bifásica. En este caso se logra la “homogenización” de un catalizador heterogéneo, al suspender las nanopartículas metálicas en el LI creando una fase inmiscible con aquella donde los reactivos y los productos se encuentran disueltos (en la mayoría de los casos un disolvente orgánico) y simplemente por decantación, las dos fases se separan fácilmente y el sistema catalítico se puede reciclar.

Las ventajas potenciales de usar líquidos iónicos en catálisis pueden ser numerosas. Algunas de estas ventajas se enumeran en la (Tabla 1). Sin embargo sigue habiendo algunas limitaciones importantes para sus usos en una escala industrial mencionando algunas en la (Tabla 2).

**Tabla 1.** Algunas propiedades físico-químicas de los líquidos iónicos y de sus impactos beneficiosos en catálisis <sup>[69]</sup>.

Propiedades	Beneficios en catálisis
Presión de vapor muy baja (no-inflamable).	Pueden ofrecer ventajas al medio ambiente en relación con los solventes orgánicos tradicionales. Fácil almacenamiento y manejo. Posibilidad de separación de los productos de reacción por destilación.
Bajo punto de fusión Estabilidad térmica razonable.	Amplio intervalo de temperaturas de trabajo en estado líquido.
Alto calor de conductividad (más altos que el agua).	Facilitan el manejo de grandes reactores. Permiten una dispersión muy rápida del calor de reacción.
Buena conductividad iónica (amplia ventana electroquímica).	Pueden ser combinados con procesos electroquímicos. Pueden ser combinados con radiación de microonda.
Pueden ser apróticos.	Pueden ser usados con los compuestos organometálicos.
Pueden ser próticos.	Pueden ser usados con: catalizadores ácidos y solventes.
Pueden exhibir la acidez Lewis.	Pueden actuar como co-catalizador (iniciador catalítico) y como solvente. La especie catalítica se puede generar in situ en los líquidos iónicos.
Propiedades ajustables de coordinación.	Los líquidos iónicos tienen el potencial aunque estén coordinados débilmente a través de complejos de metales de transición; pueden aumentar la velocidad de reacción a través de intermediarios catiónicos electrofílicos. Cuando hay aniones coordinados por ejemplo el cloruro, puede estabilizar intermediarios aniónicos de metales de transición por ejemplo catálisis de copulación.
Su miscibilidad se ajusta con compuestos orgánicos (puede ser hidrofílico o hidrofóbico).	Habilidad única de disolver los substratos polares en un ambiente no acuoso. Buenos solventes para la catálisis multifásica. Pueden suministrar una solución a la separación del producto de la mezcla catalizador/solvente. Pueden influenciar en la selectividad de la reacción principalmente por la extracción selectiva de los intermediarios de reacción.
Alta afinidad por intermediarios iónicos	Los catalizadores metal iónico se pueden inmovilizar sin modificación.
Propiedades complementarias con scCO <sub>2</sub> .	scCO <sub>2</sub> puede ser utilizado para la extracción del producto en combinación con los líquidos iónicos.
El catión Imidazolio puede ser funcionalizado.	La posibilidad de usar los líquidos iónicos tanto como solvente y <i>ligando</i> . Posibilidad de introducir quiralidad en el catión.
Disponible gran número de combinaciones potenciales de cationes y aniones.	Puede ser utilizado en química combinatoria del alto rendimiento de procesamiento

**Tabla 2.** Algunas limitaciones en el uso de los líquidos iónicos en catálisis<sup>[69]</sup>.

<b>Características de los Líquidos Iónicos</b>	<b>Limitaciones</b>
Presión de vapor muy baja.	La purificación puede ser un reto; los métodos de la purificación deben ser optimizados. Las impurezas en los líquidos iónicos pueden afectar perceptiblemente las propiedades de los mismos. La separación de los líquidos iónicos de los productos de reacción puede ser difícil.
Solventes polares.	El aislamiento de productos no volátiles polares puede ser problemático.
Alta viscosidad.	La difusión, agitación y bombeo del <i>soluto</i> para el proceso a gran escala son afectados.
La solubilidad del gas puede ser baja.	Efecto crítico sobre la velocidad de la reacción y la conversión.
Estabilidad.	Estabilidad hacia la hidrólisis (por ejemplo: $PF_6^-$ o $BF_4^-$ ) y estabilidad térmica (por ejemplo: $CF_3CO_2^-$ ) tiene que ser considerados cuidadosamente, los tiempo de vida de los <i>Lis</i> bajo condiciones de reacción tienen que ser estudiados.
Solvente muy complejo.	Difícil de hacer la buena escogencia del líquido iónico para una reacción determinada.
Toxicidad.	Muy pocos datos disponibles.
Disposición.	Ningunas pautas publicadas. Los métodos tienen que ser adaptados a los líquidos iónicos.

Al realizar una revisión de la literatura científica, en la última década, se encuentran numerosos reportes de aplicaciones catalíticas de nanopartículas metálicas en fase de líquidos iónicos, los más relevantes para este estudio, se reseñan continuación.

J. Dupont y colaboradores<sup>[70]</sup>, obtienen nanopartículas de iridio (2,0)nm soportadas en líquidos iónicos, a partir de la reducción y desplazamiento de ligandos del complejo  $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$  (COD = 1,5-ciclooctadieno), con  $\text{H}_2$  (4 atm) y  $75^\circ\text{C}$ , en presencia del LI hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio ( $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ ). Este sistema promueve la hidrogenación bifásica de varias olefinas bajo condiciones suaves de reacción y los productos fueron aislados casi cuantitativamente por simple decantación. Los resultados de la catálisis para distintos sustratos son mostrados en la (Tabla 3). El comportamiento catalítico y el reciclaje de este sistema, fue comparado con aquel del complejo precursor y el catalizador de Crabtree  $[\text{Ir}(\text{COD})\text{py}(\text{PCy}_3)][\text{PF}_6]$  en  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$  en la hidrogenación de 1-deceno bajo las mismas condiciones de reacción. La actividad catalítica del catalizador de Crabtree decrece de manera significativa con el reciclaje, mientras que el sistema de nanopartículas de Ir en  $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$  mantiene su eficiencia por lo menos durante 7 ciclos continuos (TOF > 8400).

**Tabla 3.** Hidrogenación de olefinas por nanopartículas de iridio en [BMI][PF<sub>6</sub>]<sup>[70]</sup>.

	Olefina	Olefina/Ir	P <sup>a</sup> (atm)	T (°C)	Tiempo(h)	Conv <sup>b</sup> (%)
1	1-deceno	1200	4	75	0,5	100
2	1-deceno	1200	4	30	3,0	92
3	1-deceno	12000	4	75	2,0	100
4	1-deceno	1200	2	75	0,7	100
5 <sup>c</sup>	1-deceno	1200	4	75	0,5	56
6	estireno	1200	4	75	1,0	63
7	ciclohexeno	1200	4	75	3,2	100
8	Metil metacrilato	1200	4	75	17	100
9	4-vinilciclohexeno	1200	4	75	1,0	91 <sup>d</sup>
10	4-vinilciclohexeno	1200	4	75	4,0	100 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>Presión constante. <sup>b</sup>Conversión. <sup>c</sup>Reacción catalizada con [IrCl(COD)]<sub>2</sub> (En ausencia de [BMI][PF<sub>6</sub>]). <sup>d</sup>Conversión y selectividad en 4-etilciclohexano. <sup>e</sup>Conversión en etilciclohexano.

El mismo Dupont<sup>[71]</sup> en un trabajo posterior, logra hidrogenar arenos con nanopartículas de iridio y rodio soportados en líquidos iónicos bajo condiciones suaves de reacción (75°C y 4 atm). Las nanopartículas de Ir(0) (2,1 ± 0,3)nm fueron preparadas como se describió en la referencia<sup>[70]</sup>. Las nanopartículas de Rh(0) (2,3 ± 0,6)nm se obtuvieron bajo condiciones similares, a partir de una solución de RhCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O en [BMI][PF<sub>6</sub>] la cual fue tratada con H<sub>2</sub> (4 atm) a 75°C por una hora; luego fueron aisladas por centrifugación a partir de las soluciones negras, lavadas con acetona y secadas bajo presión reducida. Además de la microscopia electrónica de transmisión (MET), las nanopartículas de Ir(0) y Rh(0) fueron también caracterizadas por EDS y DRX.

La hidrogenación de benceno bajo condiciones medias de reacción, se llevó a cabo bajo tres condiciones diferentes: a) Las nanopartículas aisladas de Ir(0) y Rh(0) pueden ser usadas como sólidos (en ausencia de solventes), simplemente suspendidas en el areno. b) En fase bifásica donde las nanopartículas aisladas de Ir(0) y Rh(0) se re-dispersan en el [BMI][PF<sub>6</sub>]. c) En fase “homogénea” utilizando acetona como solvente. Los resultados se muestran en la (Tabla 4).

**Tabla 4.** Hidrogenación de benceno con nanopartículas de Ir(0) y Rh(0) bajo 4 atm de H<sub>2</sub><sup>a[71]</sup>.

<b>Corrida</b>	<b>Cat</b>	<b>Sistema</b>	<b>[PhH]/[Metal]</b>	<b>t<sup>b</sup> (h)</b>	<b>TOF<sup>c</sup></b>
1	Ir	[BMI][PF <sub>6</sub> ]	250	5	50 (88)
2	Ir	[BMI][PF <sub>6</sub> ]	500	10	50 (88)
3	Ir	[BMI][PF <sub>6</sub> ]	1200	14	85 (150)
4	Ir	Sin solvente	500	7	71 (124)
5	Ir	Sin solvente	250	2	125 (219)
6	Ir	acetona	500	2,5 <sup>d</sup>	200 (351)
7	Rh	[BMI][PF <sub>6</sub> ]	250	22	11 (21)
8	Rh	Sin solvente	250	12	21 (41)
9	Rh	acetona	250	16	16 (32)

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: Presión de hidrógeno constante, 75°C, líquido iónico y acetona (1mL).

<sup>b</sup>Tiempo para 100% de conversión. <sup>c</sup>TOF basado en el total metal (mol ciclohexano formado por un mol de metal por hora) y en paréntesis TOF corregido para metal expuesto. <sup>d</sup>Tiempo para la completa conversión de benceno y 82% de reducción de acetona a isopropanol.

En comparación con las reacciones en [BMI][PF<sub>6</sub>], usando bien sea nanopartículas de Ir(0) o Rh(0), las reacciones realizadas en condiciones de ausencia de solvente o en fase homogénea requirieron tiempos de reacción más bajos para alcanzar la conversión completa. Esto puede atribuirse a la naturaleza bifásica de la reacción en LI, la cual es un proceso controlado por la transferencia de masa.

Se observó que cuando la reacción es realizada por Ir(0) en fase homogénea, el solvente acetona también es hidrogenado aún en las primeras etapas de la reacción, en contraste con la reacción promovida por las nanopartículas de Rh(0). Después de las catálisis realizadas en ausencia de solvente, tal como se pudo constatar por MET, las nanopartículas de Ir(0) no sufrieron cambios; por el contrario las de Rh(0) mostraron significativa aglomeración.

Bajo estas mismas condiciones, las nanopartículas de Ir(0) pueden ser recuperadas y reutilizadas, por lo menos siete veces, sin ninguna pérdida significativa de la actividad; sin embargo, aquellas recuperadas luego de la catálisis bifásica muestran significativa pérdida de actividad debido a la descomposición tanto del LI como de las nanopartículas (analizadas mediante DRX). También quedó evidenciado que, bajo las mismas condiciones de reacción, las nanopartículas de Ir(0) son mucho más activas para la hidrogenación de benceno que sus análogas de Rh(0). Ambos sistemas de Ir(0) y Rh(0) también demostraron ser catalizadores eficientes para la hidrogenación de otros compuestos aromáticos (Tabla 5).

Esta investigación fue extendida hacia metales como platino. El mismo grupo de Dupont<sup>[72]</sup> aisló nanopartículas de Pt(0) (2,0-2,5)nm estables, mediante la reacción de  $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$  (dba=bis-dibencilidenoacetona) dispersado a temperatura ambiente en el LI [BMI][PF<sub>6</sub>] con hidrógeno molecular (4 atm) a 75°C. Este sistema fue caracterizado mediante análisis MET y DRX. Las nanopartículas de Pt(0) pudieron ser re-dispersadas en el líquido iónico o en acetona o usadas en ausencia de solvente, para crear condiciones bifásicas líquido-líquido, homogéneas o heterogéneas, en la reacción de hidrogenación de alquenos y arenos bajo condiciones medias (75°C y 4 atm de H<sub>2</sub>). Después de la reacción, las nanopartículas pueden ser recuperadas y pueden ser re-usadas, como sólido en ausencia de solvente o re-dispersadas en el LI, varias veces sin pérdida significativa en su actividad catalítica.

**Tabla 5.** Hidrogenación de arenos con nanopartículas de Ir y Rh dispersadas en líquidos iónicos<sup>a[71]</sup>.

	M	Sistema	Arenos	Productos	[ArH]/ [M]	t[h]	Conv <sup>b</sup> (%)	TOF <sup>c</sup>
1	Ir	[BMI][PF <sub>6</sub> ]	Tolueno	Metilciclohexano	1200	25	93	44(78)
2	Ir	[BMI][PF <sub>6</sub> ]	p-xileno	p-dimetilciclohexano	500	18	86 <sup>d</sup>	24(42)
3	Ir	Sin soporte	p-xileno	p-dimetilciclohexano	250	12	100 <sup>e</sup>	92
4	Ir	Sin soporte	Metilbenzoato	Ciclohexilmetil-carboxilato	250	18	92	13(22)
5	Ir	Sin soporte	acetofenona	Etilciclohexano y 1-ciclohexil-1-Etanol	250	16	100 <sup>f</sup>	15(27)
6	Ir	Sin soporte	Anisol	Metoxiciclohexano y ciclohexano	250	18	74 <sup>g</sup>	10(18)
7	Rh	Sin soporte	tolueno	Metilciclohexano	250	22	62	7(14)
8	Rh	[BMI][PF <sub>6</sub> ]	p-xileno <sup>h</sup>	p-dimetilciclohexano	250	12	26 <sup>i</sup>	5(10)
9	Rh	Sin soporte	Metilbenzoato	Ciclohexilmetil-carboxilato	250	14	58	10(20)
10	Rh	[BMI][PF <sub>6</sub> ]	Anisol	Metoxiciclohexano	250	6	100	41(82)

<sup>a</sup>Condiciones de reacción:  $P_{H_2} = 4 \text{ atm}$  (Presión constante),  $[Ir] = 0,026 \text{ mmol}$ ,  $[Rh] = 0,1 \text{ mmol}$ ,

$V_{BMI,PF_6} = 1 \text{ mL}$ . <sup>b</sup>Conversión. <sup>c</sup>mol de producto formado por mol de meta\*hl. <sup>d</sup>cis/trans 5:1.

<sup>e</sup>cis/trans 3:1. <sup>f</sup>42% de etilciclohexano y 58% 1-ciclohexil-1-etanol. <sup>g</sup>84% de metoxiciclohexano y 16% de ciclohexano. <sup>h</sup>50 atm. <sup>i</sup>cis/trans 2:1

H. Gao<sup>[73]</sup> y colaboradores, reportaron la hidrogenación de olefinas en el líquido iónico [BMI][PF<sub>6</sub>], catalizada por nanopartículas de paladio protegidas con ligandos fenantrolina (Phen). Los resultados experimentales (Tabla 6) indican que este sistema es muy activo y selectivo para la hidrogenación de olefinas.

**Tabla 6.** Hidrogenación de olefinas catalizada con nanopartículas de Pd estabilizadas con fenantrolina en [BMIM][PF<sub>6</sub>]<sup>a</sup> [73].

	Olefina	Olefina/Pd(mol/mol)	T(°C)	Tiempo(h)	Conv <sup>b</sup> (%)
1	Ciclohexeno	2000	40	2,0	35
2	Ciclohexeno	500	40	5,0	10
3	Ciclohexeno	500	30	7,0	100
4	Ciclohexeno	500	50	4,0	100
5	Ciclohexeno	500	60	3,5	100
6	1-hexeno	500	20	3,0	100
7	1-hexeno	500	40	1,5	100
8	1,3-Ciclohexadieno	500	40	2,0	95 <sup>c</sup>
9	1,3-Ciclohexadieno	500	40	7,0	100 <sup>d</sup>
10	1-hexeno	83.3	20	6,0	100
11 <sup>e</sup>	Ciclohexeno	500	40	5,0	5

<sup>a</sup>P H<sub>2</sub>= 1 bar (presión constante). <sup>b</sup>Conversión. <sup>c</sup>El producto es ciclohexeno, el ciclohexano no fue detectado. <sup>d</sup>El producto es ciclohexano. <sup>e</sup>El solvente es ácido acético.

Se realizaron experimentos para demostrar la reutilización del catalizador en el líquido iónico y se comprobó que, después de diez veces de repetidas hidrogenaciones catalíticas de ciclohexeno, no se observó desactivación del catalizador y el número total de turnover (TON) excedió los 5000 mol de producto/mol de catalizador.

Al realizar experimentos de la hidrogenación catalítica de ciclohexeno en [BMI][PF<sub>6</sub>], utilizando nanopartículas de Pd sin la protección del ligando fenantrolina, en el primer ciclo la conversión del ciclohexeno fue de 95% después de 5 horas y se observó precipitación de una cantidad de nanopartículas de Pd. En el segundo ciclo la actividad del catalizador fue muy pobre, solamente se alcanzó el 35% de conversión después de 5 horas; esto se debe a que durante la reacción, las nanopartículas de Pd precipitan y se aglomeran formando partículas de mayor tamaño, disminuyendo la actividad del catalizador. Sin embargo, en presencia del ligando Phen, la precipitación y desactivación del catalizador no fue observada aún después de 10 ciclos catalíticos.

Tomando como referencia el trabajo de H. Gao y colaboradores<sup>[73]</sup>, reseñado anteriormente y teniendo en cuenta otros estudios donde se señala que, en algunos casos, la presencia de Phen como agente estabilizante, puede tener efectos adversos sobre las propiedades catalíticas de nanopartículas metálicas solubles<sup>[74]</sup>, Y. Kou y colaboradores<sup>[75]</sup> reportan que, nanopartículas de Pt (3,0)nm, Pd (3,0)nm y Rh (3,0)nm estabilizadas por poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) pueden ser sintetizadas mediante reducción etanólica de la correspondiente sal de haluro metálico y, después de ser inmovilizados en el líquido iónico [BMI][PF<sub>6</sub>], se comportan como catalizadores de hidrogenación de olefinas muy eficientes los cuales pueden ser reciclados sin pérdida de actividad.

Las nanopartículas fueron muy estables y solamente una pequeña fracción puede ser separada del líquido iónico por centrifugación (3h a 10.000rpm), además no se observó precipitación aún después de permanecer guardadas en solución del LI durante dos meses. El desempeño catalítico de estas nanopartículas inmovilizadas en [BMI][PF<sub>6</sub>], fue evaluado en la hidrogenación de olefinas y benceno bajo condiciones bifásicas. Los resultados son mostrados en (Tabla 7), junto con otros datos tomados de la literatura para sistemas relacionados.

**Tabla 7.** Hidrogenación de olefinas y benceno catalizada por nanopartículas de metales nobles estabilizados en PVP en [BMI][PF<sub>6</sub>]<sup>[75]</sup>.

Corrida	Sustrato	Metal	Sustrato/metal (mol/mol)	P (atm)	T (K)	Tiempo (h)	Conv. (%) <sup>a</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
1	Ciclohexeno	Pt	2000	1	313	16	100	125
2 <sup>c</sup>	Ciclohexeno	Pt	250	4	348	1.6	100	156
3	1-Hexeno	Pt	1000	1	313	1	100	1000
4 <sup>c</sup>	1-Hexeno	Pt	250	4	348	0.4	100	625
5	1-Dodeceno	Pt	1000	1	313	1	100	1000
6	Benceno	Pt	250	1	313	1	2	5
7 <sup>c</sup>	Benceno	Pt	250	4	348	10	46	11
8	Ciclohexeno	Pd	250	1	313	1	100	250
9 <sup>d</sup>	Ciclohexeno	Pd	500	1	313	5	100	100
10	Ciclohexeno	Rh	250	1	313	2	100	125
11	Benceno	Rh	250	1	313	10	100	25
12 <sup>e</sup>	Benceno	Rh	250	4	348	22	100	11

<sup>a</sup>Conversión de sustrato.

<sup>b</sup>Frecuencia de conversión (turnover) medida en [mol producto]/[mol metal]<sup>-1</sup> \* h<sup>-1</sup>.

<sup>c</sup>Datos tomados de Ref. [72].<sup>d</sup>Datos tomados de Ref. [73].

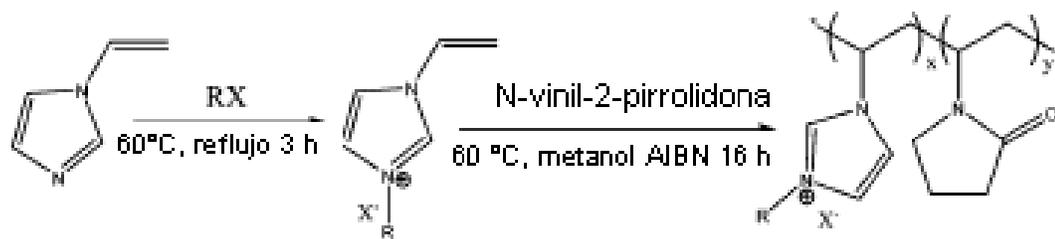
<sup>e</sup>Datos tomados de Ref. [71].

Como se puede observar, estas nanopartículas son catalizadores altamente activos para la hidrogenación de olefinas bajo condiciones medias (313 K y 1 atm de presión de H<sub>2</sub>). En el caso de las nanopartículas de Pt, los TOF son comparables (corridas 1 y 2) o mejores (corridas 3 y 4) que aquellas nanopartículas de Pt preparadas por reducción de Pt<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> e inmovilizadas en el mismo líquido iónico, a pesar de que en este último caso se emplearon condiciones más altas de temperatura y presión (348K y 4 atm de H<sub>2</sub>)<sup>[72]</sup>.

Bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, las nanopartículas de Pd dan TOF más alto en la hidrogenación de ciclohexeno, que las análogas estabilizadas por Phen e inmovilizadas en el mismo líquido iónico (corridas 8 y 9)<sup>[73]</sup>. En el caso del Rh, las nanopartículas son catalizadores activos para la hidrogenación del ciclohexeno (corrida 10). Se destaca que, en el caso del platino por lo menos y para la hidrogenación del 1-hexeno, el sistema fue reciclado 5 veces sin pérdida aparente de actividad y conservando su tamaño (tal como fue corroborado por MET después de catálisis).

Teniendo en cuenta que estabilizadores orgánicos de nanopartículas metálicas tales como Phen y PVP, generalmente presentan baja solubilidad en líquidos iónicos. Y. Kou<sup>[76]</sup> y colaboradores reportaron la síntesis de copolímeros iónicos conteniendo unidades análogas a los líquidos iónicos de imidazolio, los cuales son potencialmente capaces de actuar como co-estabilizadores bifuncionales solubles cuando se disuelven en líquidos iónicos.

La síntesis de los polímeros es ilustrada en la (Esquema. 4) a continuación.



**Esquema 4.** Síntesis del copolímero haluro de poli [(N-vinil-2-pirrolidona)-co-(1-vinil-3-alquilimidazolio)]<sup>[76]</sup>.

**Tabla 8.** Hidrogenación de benceno catalizado por nanopartículas de Rh soportadas sobre líquidos y polímeros iónicos<sup>[76]</sup>.

	Estabilizante	[NPV] (%mol) en el copolímero <sup>b</sup> .	Estabilizante / metal <sup>c</sup>	Conv. (%) <sup>d</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	Estabilidad del Catalizador
1	Polímero <sup>f</sup>	54	5:1	100	250	
2	Phen	-	1:1	<1	-	Pobre <sup>g</sup>
3	PVP	-	1:1	<1	-	Pobre <sup>g</sup>
4	-	-	-	<1	-	Pobre <sup>g</sup>
5	Polímero <sup>f,h</sup>	54	5:1	<1	-	Pobre <sup>g</sup>
6	Polímero <sup>f</sup>	39	5:1	79	197	
7	Polímero <sup>f</sup>	42	5:1	93	202	
8	Polímero <sup>f</sup>	54	1:1	2	5	Pobre <sup>g</sup>
9	Polímero <sup>f</sup>	54	10:1	64	160	

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: [Rh]=  $1,6 \times 10^{-5}$  mol, T= 75°C, P H<sub>2</sub>= 40 bar, Tiempo de reacción= 16h, [benceno]= 64mmol, Solvente (BMI.BF<sub>4</sub>)= 6mL. <sup>b</sup>La concentración de NPV (%mol) en el copolímero fue determinada por <sup>1</sup>H RMN. <sup>c</sup>Relación molar de metal/estabilizante. <sup>d</sup>Conversión. <sup>e</sup>Tiempo de vida catalítica. <sup>f</sup>Polí(NPV-co-VBIM<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>).

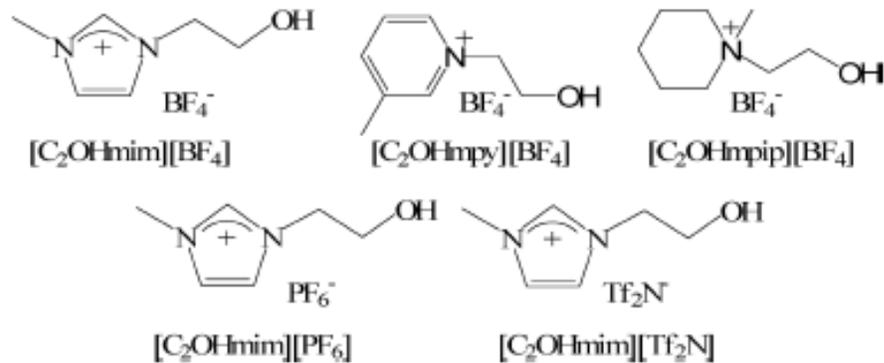
<sup>g</sup>Pobre: la catálisis se desactiva rápidamente (0-15)min y un precipitado negro se observa después de la reacción. <sup>h</sup>Se utilizó metanol en vez de líquido iónico como solvente.

Se sintetizaron nanopartículas de rodio ( $2,9 \pm 0,6$ )nm a partir de la reducción del (RhCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O) con hidrógeno molecular, en la presencia de estos copolímeros iónicos disueltos en [BMI][PF<sub>6</sub>]. Este nuevo sistema fue probado en la hidrogenación de benceno a 75°C y 40 bar de H<sub>2</sub>, los resultados se muestran en la (Tabla 8). Bajo estas condiciones se obtuvo un TOF de 250h<sup>-1</sup> en 16h de reacción (corrida 1). El producto ciclohexano pudo ser fácilmente separado del sistema por simple decantación y la fase del LI conteniendo las nanopartículas puede ser reciclado por lo menos 5 veces sin pérdida aparente de actividad y sin variación en el tamaño de las nanopartículas.

En contraste, cuando Phen o PVP fue utilizado como co-estabilizante (corridas 2 y 3), los catalizadores se desactivaron rápidamente y se observó un precipitado negro de rodio aglomerado.

Estos estudios fueron extendidos a otros arenos<sup>[77]</sup>. Los resultados experimentales se muestran en la (Tabla 9).

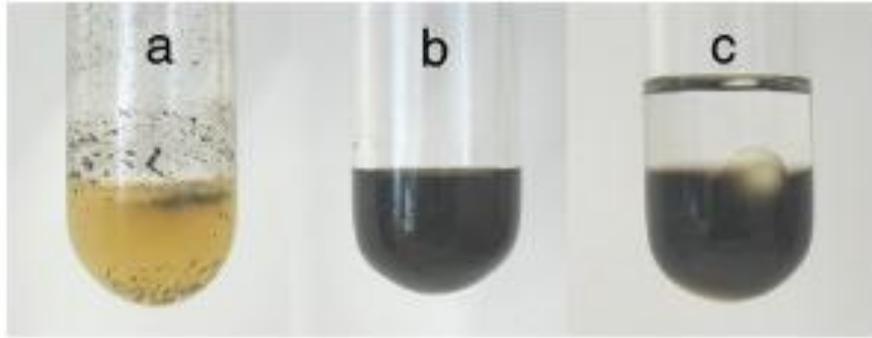
Con el objeto de mejorar la solubilidad de la polivinilpirrolidona en líquidos iónicos y aumentar su efecto como co-estabilizante, X. Yang y colaboradores<sup>[78]</sup> reportaron la directa combinación de PVP y líquidos iónicos funcionalizados con grupos hidroxilos como medio para estabilizar nanopartículas de Rh(0) (2,7)nm, los cuales suministran un sistema catalítico eficiente y altamente estable para reacciones de hidrogenación bifásica. La comparación con los líquidos iónicos no funcionalizados, demuestra la superioridad de estos novedosos sistemas con respecto a su actividad, estabilidad, lixiviación y reciclabilidad.



**Figura 7.** Líquidos iónicos funcionalizados con grupos hidroxilos<sup>[78]</sup>.



Los líquidos iónicos funcionalizados con grupos hidroxilo se presentan en la (Figura 7). La concentración de saturación de PVP en  $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{BF}_4]$  es  $>5\%$ , mientras que en  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  la PVP es casi insoluble ( $>0,5\%$ ). Las nanopartículas fueron primero estabilizadas en PVP y luego dispersadas en el LI funcionalizado. Como se puede observar en la [Figura 8 las nanopartículas de Rh/PVP se dispersan pobremente en  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  (Figura 8 (a)), en tanto que en  $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{BF}_4]$  forman una solución aparentemente homogénea (Figura 8 (b)).



**Figura 8.** Fotografías de nanopartículas de rodio dispersadas en: a)  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ , b)  $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{BF}_4]$ , c)  $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{BF}_4]$ , después de la hidrogenación de estireno<sup>[78]</sup>.

Estos sistemas fueron probados en la hidrogenación catalítica de estireno (Tabla 10). La actividad catalítica de todos los líquidos iónicos (LIs) funcionalizados con grupos hidroxilo es considerablemente más alta que aquella observada en  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ . Por ejemplo, en  $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{BF}_4]$  la conversión es esencialmente cuantitativa, mientras que en  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$  el rendimiento es 20%, y esta diferencia puede ser atribuida al catión.

**Tabla 10.** Hidrogenación de estireno<sup>a</sup> en diferentes líquidos iónicos<sup>[78]</sup>.

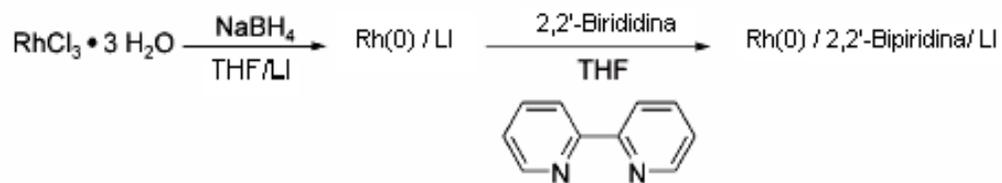
Líquido Iónico	Conversión (%)	
	Etilbenceno	Etilciclohexano
[C <sub>2</sub> OHmim][BF <sub>4</sub> ]	99,8	0,2
[C <sub>2</sub> min][BF <sub>4</sub> ]	21,5	0
[C <sub>2</sub> OHmpy][BF <sub>4</sub> ]	99,7	0,2
[C <sub>2</sub> OHmpy][BF <sub>4</sub> ] (reciclable)	99,7	0,3
[C <sub>2</sub> OHmpip] [BF <sub>4</sub> ]	99,7	0,3
[C <sub>2</sub> OHmpip][BF <sub>4</sub> ] (reciclable)	87,5	0
[C <sub>2</sub> OHmim][PF <sub>6</sub> ]	99,7	0
[C <sub>2</sub> OHmim][PF <sub>6</sub> ] (reciclable)	99,2	0
[C <sub>2</sub> OHmim][Tf <sub>2</sub> N]	80,1	0,1
[C <sub>2</sub> OHmim][Tf <sub>2</sub> N] (reciclable)	84,6	0,2

<sup>a</sup>Condiciones:  $2,5 \times 10^{-3}$  mmol de nanopartículas de Rh (Rh / PVP = 1:20) en LI (1mL), catalizador / sustrato = 1:4000, H<sub>2</sub> (50 bar) a 40°C por 2h.

Dupont y colaboradores<sup>[79]</sup> reportaron que, las nanopartículas de Rh(0) dispersas en el LI tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio, [BMI][BF<sub>4</sub>], pueden ser fácilmente inmovilizadas dentro de la estructura de la sílice, cuando ésta es preparada mediante el método sol-gel en medio ácido o básico. El contenido de Rh(0) en los xerogeles resultantes es independiente de la ruta preparativa, pero el medio ácido ofrece mayor contenido de líquido iónico encapsulado y los xerogeles poseen un diámetro de poro más grande, lo cual puede ser la razón de la mayor actividad catalítica en la hidrogenación de alquenos. La combinación “LI/Rh(0)/Sílice” da lugar a materiales con diferente morfología y textura, con un excelente efecto sinérgico que mejora la actividad catalítica y el tiempo de vida de los catalizadores de Rh(0) en las reacciones de hidrogenación.



A. Roucoux y colaboradores<sup>[80]</sup> estabilizan nanopartículas de Rh(0) (2,0)nm en líquidos iónicos usando 2,2'-bipiridina (Bipi), ligando polinitrogenado, como agente protector. Las nanopartículas fueron preparadas mediante reducción de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con  $\text{NaBH}_4$  en un medio monofásico del LI en tetrahidrofurano. El agente estabilizante Bipi, disuelto en THF, es añadido al rodio metálico preestabilizado inmediatamente después de la reducción de acuerdo al procedimiento descrito en el (Esquema 5).



**Esquema 5.** Síntesis de nanopartículas de Rh(0) en líquidos iónicos<sup>[80]</sup>.

En este protocolo, se considera una estabilización preliminar debido a la débil interacción con el LI y/o con el THF sobre la esfera externa de las nanopartículas, seguida por una fuerte estabilización a través de la coordinación de la Bipi. Para una relación estándar [2,2'-Bipi]/Rh de 0,5; se obtienen suspensiones muy estables sin ninguna aglomeración durante varios meses, que pueden ser almacenados al aire sin precauciones especiales. Se investigó la influencia de los líquidos iónicos, usando diferentes cationes y aniones, en la actividad catalítica de estos sistemas en la hidrogenación de estireno. Los resultados son mostrados en las (Tablas 12 y 13) respectivamente.



Se investigó también la influencia de diferentes cationes asociados a un mismo anión, el bis(trifluorometanosulfonil imida) (NTf<sub>2</sub>), el cual fue escogido porque los LI serían líquidos a temperatura ambiente. En todos los casos, las suspensiones coloidales de Rh(0) protegidas con 2,2'-Bipi son estables después de la catálisis y son activos en la hidrogenación de estireno: sin embargo, la mejor actividad fue obtenida en [HEA][NTf<sub>2</sub>] (Tabla 13). Las nanopartículas de Rh(0) estabilizadas en 2,2'-Bipi en [BMI][PF<sub>6</sub>], mostraron ser eficientes catalizadores para la hidrogenación de varios compuestos aromáticos; aunque la presencia de sustituyentes voluminosos sobre el anillo aromático tiende a disminuir la actividad catalítica (Tabla 14). Finalmente, las suspensiones coloidales son fácilmente reciclables y re-usadas en sucesivas hidrogenaciones.

**Tabla 14.** Hidrogenación de compuestos aromáticos sustituidos por nanopartículas de Rh(0) estabilizadas por 2,2'-Bipi en [BMI][PF<sub>6</sub>]<sup>a [80]</sup>.

Corrida	Sustrato	Conversión (%) <sup>b</sup>	Producto obtenido
1	Benceno	100	Ciclohexano
2	Etilbenceno	60	Etilciclohexano
3	Propilbenceno	85	Propilciclohexano
4	Cumeno	10	Iso-propilciclohexano
5	Estireno	100	Etilbenceno/etilciclohexano (40/60)
6	Tolueno	100	Metilciclohexano

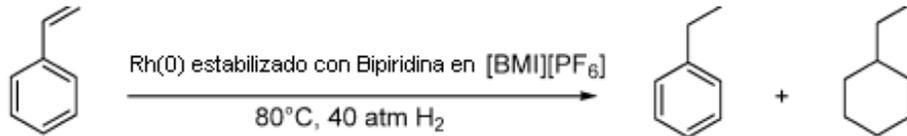
<sup>a</sup>Condiciones de reacción: Rh ( $3,8 \times 10^{-5}$  mol), ligando ( $1,9 \times 10^{-5}$  mol), [BMI][PF<sub>6</sub>] (2 mL), sustrato / Rh = 100 (relación molar), 40 atm de H<sub>2</sub>, 80°C, 15h, agitación 1500rpm.

<sup>b</sup>Determinado por análisis de CG.

Este trabajo fue ampliado a otros ligandos bipyridina<sup>[81]</sup>, tales como la 3,3'-bipyridina y la 4,4'-bipyridina, y las suspensiones coloidales en líquidos iónicos de nanopartículas de Rh(0) protegidas, por estos ligandos mostraron interesantes actividades y selectividades para la hidrogenación de compuestos aromáticos. En la (Tabla 15) se muestran los resultados para la hidrogenación de estireno en [BMI][PF<sub>6</sub>].

Las mejores selectividades fueron observadas con las nanopartículas de Rh(0) protegidas con 3,3'-bipyridina y la 4,4'-bipyridina, con completa conversión del estireno en etilciclohexano en 15 h, mientras que aquellas protegidas con la 2,2'-bipyridina conducen a la total conversión del sustrato en etilbenceno (40%) y etilciclohexano (60%) en el mismo tiempo. También investigaron la hidrogenación de benceno y sus derivados monoalquilsustituídos, con las nanopartículas de Rh(0) estabilizadas con la 4,4'-Bipi en [BMI][PF<sub>6</sub>]; los resultados catalíticos obtenidos fueron comparados con aquellos cuando se utilizó las nanopartículas de Rh(0) estabilizadas con la 2,2'-Bipi (Tabla 16). La diferencia de comportamiento entre los diferentes isómeros Bipi podría ser explicado por el hecho que, incrementado el impedimento estérico los compuestos aromáticos tienden a limitar su acceso a la superficie de las nanopartículas metálicas estabilizadas por los isómeros Bipi. Se podría proponer una interacción más fuerte y desfavorable entre el sustrato y el ligando bidentado 2,2''-Bipi. En el caso de las nanopartículas estabilizadas con la 3,3'-bipyridina y la 4,4'-bipyridina, es más factible.

**Tabla 15.** Influencia de los isómeros Bipi sobre la actividad catalítica y la selectividad en la hidrogenación de estireno<sup>a [81]</sup>.



Corrida	Isómero-Bipi	Productos <sup>b</sup>	
		Etilbenceno (%)	Etilciclohexano (%)
1	2,2'- Bipi	40	60
2	3,3'- Bipi	0	100
3	4,4'- Bipi	0	100

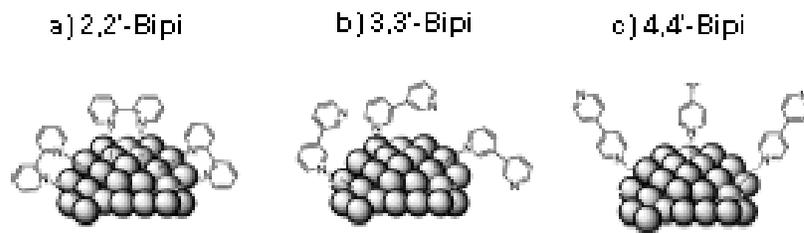
<sup>a</sup>Condiciones de reacción: 10mg de la sal de Rh ( $3,8 \times 10^{-5}$  mol), ligando ( $1,9 \times 10^{-5}$  mol), [BMI][PF<sub>6</sub>] (2mL), estireno / Rh(0) (mol/mol) =100; 40 bar de H<sub>2</sub>; 80 °C; tiempo 15h; agitación 1500 rpm. <sup>b</sup>Determinado por análisis de CG.

**Tabla 16.** Hidrogenación de derivados de arenos con nanopartículas de Rh(0) estabilizadas con 4,4'- o 2,2'-Bipi<sup>a [81]</sup>.

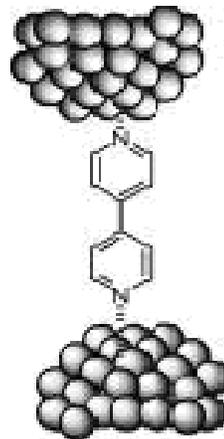
Corrida	Ligando	Sustrato	Producto	Conversión (%) <sup>b</sup>
1	2,2'- Bipi	Benceno	Ciclohexano	100
2	4,4'- Bipi	Benceno	Ciclohexano	100
3	2,2'- Bipi	Tolueno	Metilciclohexano	100
4	4,4'- Bipi	Tolueno	Metilciclohexano	100
5	2,2'- Bipi	Etilbenceno	Etilciclohexano	60
6	4,4'- Bipi	Etilbenceno	Etilciclohexano	100
7	2,2'- Bipi	Propilbenceno	Propilciclohexano	85
8	4,4'- Bipi	Propilbenceno	Propilciclohexano	96
9	2,2'- Bipi	Cumeno	Isopropilciclohexano	10
10	4,4'- Bipi	Cumeno	Isopropilciclohexano	100
11	2,2'- Bipi	Estireno	Etilbenceno/etilciclohexano	40/60
12	4,4'- Bipi	Estireno	Etilciclohexano	100

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: 10mg de la sal de Rh ( $3,8 \times 10^{-5}$  mol), ligando ( $1,9 \times 10^{-5}$  mol), [BMI][PF<sub>6</sub>] (2mL), estireno / Rh(0) (mol/mol) =100; 40 bar de H<sub>2</sub>; 80°C; tiempo 15h; agitación 1500rpm. <sup>b</sup>Determinado por análisis de CG.

Suponer una monocoordinación del ligando debido a la disminución del impedimento estérico alrededor de los coloides, el sustrato podría tener un mejor acceso a la superficie de la nanopartícula, en consecuencia, conducir a una mejor actividad catalítica (Esquema 6 y 7).

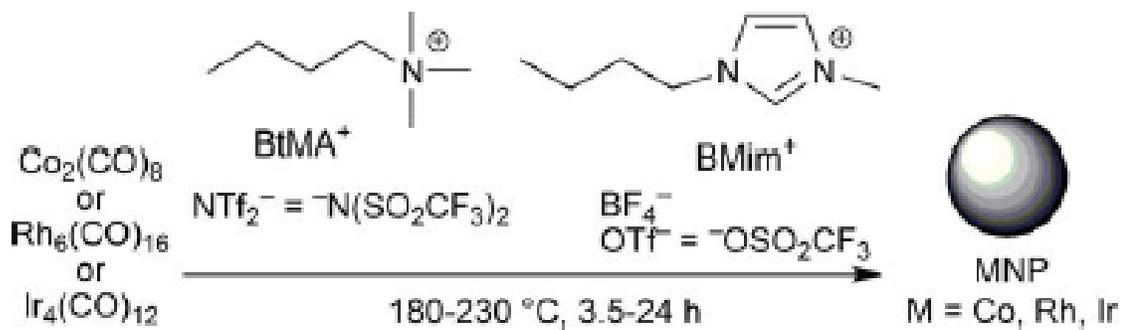


**Esquema 6.** Representación de potenciales modos de coordinación de los isómeros Bipi sobre las nanopartículas metálicas<sup>[81]</sup>.



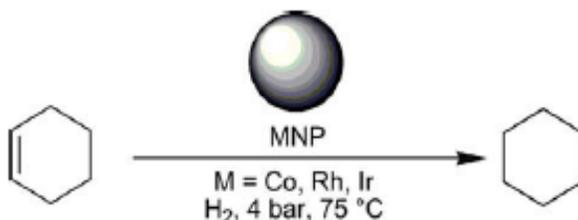
**Esquema 7.** Posible modo de coordinación en puente entre dos nanopartículas metálicas con el ligando simétrico 4,4'-Bipi<sup>[81]</sup>.

También se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas de Co (14,0)nm, Rh (3,0)nm e Ir (1,0)nm, a partir de la descomposición térmica de carbonilos metálicos,  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8, \text{Rh}_6(\text{CO})_{16}, \text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ , en diferentes líquidos iónicos (Esquema 8). Las nanopartículas así preparadas fueron utilizadas como catalizadores altamente eficientes y reciclables, en la hidrogenación de ciclohexeno en medio bifásico líquido-líquido, los resultados experimentales se muestran en la (Tabla 17) <sup>[82]</sup>.



**Esquema 8.** Formación de nanopartículas de Co, Rh e Ir, por descomposición térmica de sus carbonilos metálicos en diferentes líquidos iónicos <sup>[82]</sup>.

**Tabla 17.** Hidrogenación catalítica de ciclohexeno, en medio bifásico líquido-líquido, con nanopartículas de Co, Rh e Ir en el LI [BMI][BF<sub>4</sub>]<sup>[82]</sup>.



	Dispersión (metal)	Razón molar Ciclohexeno/metal	Temperatura de reacción (°C)	t (h)	Conversión (%)	Actividad mol de producto(mol metal) <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>
1 <sup>a</sup>	Co	60	80	3	0.8	0.16
2 <sup>a</sup>	Co	60	90	18	1.1	0.04
3 <sup>b</sup>	Rh	1000	75	2.5	95	380
4 <sup>c</sup>	Rh	80	75	2.5	98	32
5 <sup>b</sup>	Rh	1000	75	2.5	75	300
6 <sup>b</sup>	Rh	1000	75	2.5	93	370
7 <sup>b</sup>	Ir	2000	75	1	97	1940
8 <sup>b</sup>	Ir	2000	75	2.5	100	800
9 <sup>b</sup>	Ir	2000	75	1	90	1800
10 <sup>b</sup>	Ir	2000	75	1	80	1600

<sup>a</sup> 0,5 mL CoNP / LI dispersión ( $c = 0,166 \text{ mol/L}$ ) y 0,5mL ciclohexeno.

<sup>b</sup> 0,08 mL MNP / LI dispersión ( $M = \text{Rh}, c = 0,025 \text{ mol/L}; M = \text{Ir}, c = 0,0128 \text{ mol/L}$ ) y 0,2mL ciclohexeno. <sup>c</sup> 1,0 ml RhNP / LI dispersión y 1,0 mL ciclohexeno. Densidad del ciclohexeno = 0,811g/mL,  $M = 82,14 \text{ g/mol}$ , 1,0mL corresponde a 10mmol. Densidad de [BMI][BF<sub>4</sub>] = 1,21g/mL.

Mientras que las nanopartículas de Co presentaron poca o ninguna actividad, las nanopartículas de Ir y Rh resultaron ser nanocatalizadores muy activos bajo condiciones suaves de reacción. Especialmente, el sistema de Ir exhibió una extraordinaria alta actividad catalítica con TOF superiores a 1900 mol de producto/(mol de metal)<sup>-1</sup> \* h<sup>-1</sup>, a través de diferentes corridas catalíticas. El sistema de Rh mostró también una buena actividad catalítica con TOF de 300 mol de producto / (mol de metal)<sup>-1</sup> \* h<sup>-1</sup>. La mayor actividad del sistema de Ir fue atribuida al menor tamaño de partícula.

Tal como lo señala la revisión bibliográfica que reseñamos anteriormente, aunque los líquidos iónicos suelen ser buenos estabilizadores de nanopartículas, en algunos casos se observa aglomeración lo que resulta en la pérdida de actividad catalítica del sistema coloidal. Esto indica que la estabilización por líquidos iónicos tiene sus limitaciones. Añadiendo otros co-estabilizantes a los líquidos iónicos como por ejemplo 1-10-fenantrolina (Phen), polivinilpirrolidona (PVP), polímeros iónicos, ligandos nitrogenados bidentados) se obtienen coloides más estables en el tiempo y sistemas catalíticos más estables bajo condiciones de reacción severas. Otra alternativa para mejorar la estabilidad de estos sistemas, sería utilizar líquidos iónicos con cadenas alquílicas largas de tal manera de combinar los efectos de la estabilización electrostática con la estabilización estérica.

## **II.- OBJETIVOS.**

### **2.1.- Objetivos generales.**

En este trabajo, se propone como objetivo general, sintetizar nanopartículas de rodio estabilizadas en líquidos iónicos con cadenas alquílicas largas, de tal manera de combinar los efectos de la estabilización electrostática con la estabilización estérica. Estudiar la actividad catalítica de estos nuevos sistemas en reacciones de hidrogenación de hidrocarburos insaturados (olefinas y arenos).

### **2.2- Objetivos específicos.**

1.- Sintetizar los complejos organometálicos precursores de Rodio (Rh) y su caracterización por Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo.

2.- Sintetizar nanopartículas de rodio, estabilizadas por líquidos iónicos mediante el método químico de reducción y desplazamiento de ligandos en complejos organometálicos.

3.- Caracterizar las nanopartículas metálicas sintetizadas estabilizadas en los líquidos iónicos empleando las siguientes técnicas:

- a) Análisis Elemental (ICP-OES).
- b) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- c) Difracción de rayos X (DRX).

4.- Estudiar la actividad catalítica de las nanopartículas de Rodio (Rh) sintetizadas en la hidrogenación de hidrocarburos insaturados (ciclohexeno y benceno).

### III.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

#### 3.1.- Generalidades.

Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte (Ar), empleando técnicas experimentales tipo Schlenk para el manejo de compuestos sensibles al aire<sup>[83]</sup>.

El Argón (Ar) fue suministrado por AGA-GASES C.A., fue secado y desoxigenado haciendo pasar el gas por una columna rellena con catalizador Deoxo de la BASF (a una temperatura entre 150–180°C) y luego por ácido sulfúrico, sulfato de calcio, hidróxido de sodio, pentóxido de fósforo y sulfato de magnesio.

Los disolventes utilizados como tetrahidrofurano, éter de petróleo fueron secados por métodos convencionales<sup>[84]</sup>. El tricloruro de rodio (III) trihidratado utilizado fue adquirido comercialmente en Aldrich Chemical Company.

La caracterización de los precursores de rodio, así como de los ligandos utilizados se llevo a cabo por espectroscopia infrarroja.

Los espectros de infrarrojo fueron realizados en Csl, utilizando un espectrómetro con transformadas de Fourier, marca Thermo Nicolet modelo Nexus 470 ESP (UCV). Las frecuencias de las bandas IR se reportan en  $\text{cm}^{-1}$ .

El análisis elemental fue realizado en un equipo ICP-OES, Modelo ULTIMA 2.

Los análisis por microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de alta resolución marca JEOL, modelo JEM-2100 con un voltaje de aceleración de 200kV y filamento de hexaboruro de lantano. La difracción de electrones fue obtenida a través de la adquisición de la transformada de Fourier de las micrografías tomadas con el microscopio electrónico antes mencionado, empleando, para el análisis de las áreas seleccionadas (SAED), usando el software Digitalmicrograph™ versión 1.71.38 Copyright 1996-2007 Gatan Inc. Las distancias interatómicas obtenidas fueron comparadas con las líneas de la fase metálica mediante la base de datos del Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) PCPDFWIN, JCPDS-ICDD 1999 JCPDS- International Centre for Diffraction Data PDF-2 Data Base (Sets 1-49 plus 70-86). La distribución y tamaño de partículas de los nanomateriales sintetizados fue determinada mediante medidas realizadas empleando el software ImageJ 1.41o del Wayne Rasband National Institute of Health. USA.

Los resultados de tamaño, distribución de tamaño se obtuvieron mediante la medición del mayor número de partículas que permitieron las micrografías de cada muestra, a menos que se indique lo contrario. Los datos cristalográficos de difracción de electrones, presentados en este trabajo, se obtuvieron a partir del análisis de varias micrografías realizadas a cada uno de los materiales sintetizados, de manera de obtener resultados estadísticamente aceptables.

Los análisis mediante la Difracción de Rayos-X se realizaron en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X (228), Facultad de Ciencias, U. C. V. en un difractómetro marca Bruker D-8 con una fuente de Cobre (CuK $\alpha$ 1) generadora de una longitud de onda  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ . Los difractogramas fueron comparados con la misma base de datos cristalográficos ya mencionada.

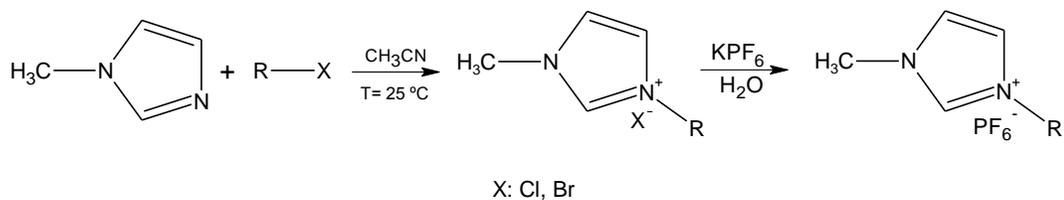
La cuantificación de las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un cromatógrafo de Gases Perkin-Elmer con un detector FID, utilizando una columna capilar PE624 de 30m de largo.

### 3.2.- Síntesis de los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos, hexafluorofosfato de 1-n-pentil-3-metilimidazolio, hexafluorofosfato de 1-n-dodecil-3-metilimidazolio, hexafluorofosfato de 1-n-pentil-4-picolinio y hexafluorofosfato de 1-n-dodecil-4-picolinio, fueron sintetizados en el laboratorio de síntesis organometálica (UCV) siguiendo métodos reportados en la literatura.

#### 3.2.1.- Síntesis del Hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metil-imidazolio.

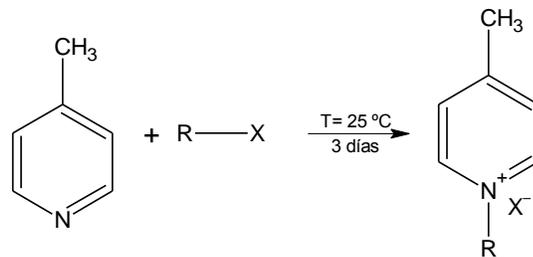
La síntesis del compuesto se llevo a cabo siguiendo la previamente reportada por Jairton Dupont y colaboradores<sup>[85]</sup>, donde hacen reaccionar el 1-metil-imidazol con un haluro de alquilo (1-bromopentano o 1-bromododecano) utilizando como solvente acetonitrilo a temperatura ambiente con agitación por espacio de 3 días. El compuesto obtenido se hace reaccionar con una solución de hexafluorofosfato de potasio con fuerte agitación, para así obtener el compuesto deseado. El (Esquema 9) nos muestra la síntesis del producto.



**Esquema 9.** Síntesis del Hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metil-imidazolio.

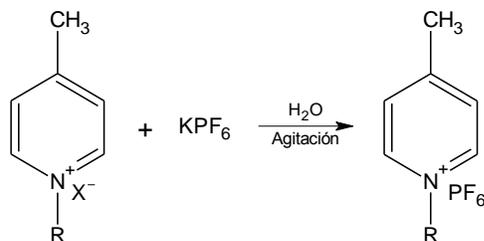
### 3.2.2.- Síntesis del Hexafluorofosfato de 1-alkil-4-picolinio.

Para la síntesis del compuesto se siguió el método reportado por Yinghuai Zhu y colaboradores<sup>[86]</sup>, con algunas modificaciones, en donde se hace reaccionar un haluro de alquilo (1-bromopentano o 1-bromododecano) con 4-picolina a temperatura ambiente de los reactivos, con fuerte agitación, por 3 días, tal como se muestra en el siguiente esquema:



**Esquema 10.** Síntesis del haluro de 1-alkil-4 picolinio.

El compuesto obtenido generalmente es higroscópico por lo que se hace necesario intercambiar el anión de la sal orgánica formada, siguiendo la síntesis reportada por Jairton Dupont y colaboradores<sup>[85]</sup>, la cual consiste en hacer reaccionar una cierta cantidad de hexafluorofosfato de potasio y la sal orgánica obtenida anteriormente en relación 1:1 disueltos en agua con fuerte agitación por 1h. el precipitado obtenido se filtró por succión y el sólido se recristalizó utilizando una mezcla diclorometano/éter etílico, para obtener el hexafluorofosfato de 1-n-alkil-4-picolinio; tal como se muestra en el siguiente esquema de reacción:



**Esquema 11.** Síntesis del Hexafluorofosfato de 1-alkil-4-picolinio.

### 3.3.- Síntesis de los precursores de Rodio.

En esta sección se detallará la síntesis de los complejos de partida  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  y  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})$ , los cuales fueron los precursores metálicos escogidos para la síntesis de las nanopartículas. El procedimiento utilizado se expone a continuación.

#### 3.3.1.- Síntesis del dímero [Bis- $\mu$ -cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)dirodio(I)].

La síntesis del dímero  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  (Figura 9) se llevo a cabo por el método propuesto por Chatt y Venanzi<sup>[87]</sup> empleando  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en EtOH (balón con agitador magnético). Una vez disuelto se agrego 1,5-ciclooctadieno (COD) (destilado) y se calentó a reflujo por 3h. Se dejo enfriar a temperatura ambiente y el sólido obtenido se filtro por succión y se lavo con dos porciones de n-pentano. Finalmente se seco al vacío.

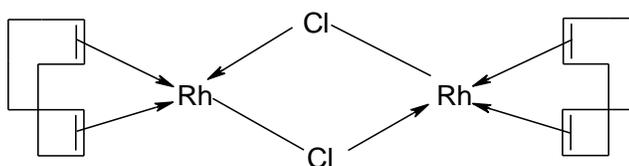
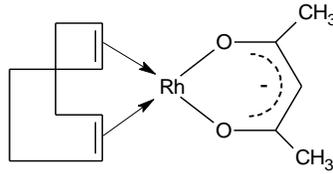


Figura 9. Bis- $\mu$ -cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)dirodio(I)<sup>[87]</sup>.

#### 3.3.2.- Síntesis del complejo 1,5-ciclooctadieno(2,4-pentanodiona)rodio(I).

El precursor organometálico  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})$  (Figura 10) se sintetizo siguiendo el método propuesto por Bennett y colaboradores<sup>[88]</sup> en el cual  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  anhidro se suspendieron en éter de petróleo seco y se trataron con 2,4-pentanodiona, se agito esta mezcla de reacción a temperatura ambiente por 1 hora, se filtro la solución amarilla resultante y finalmente se evaporo el disolvente.

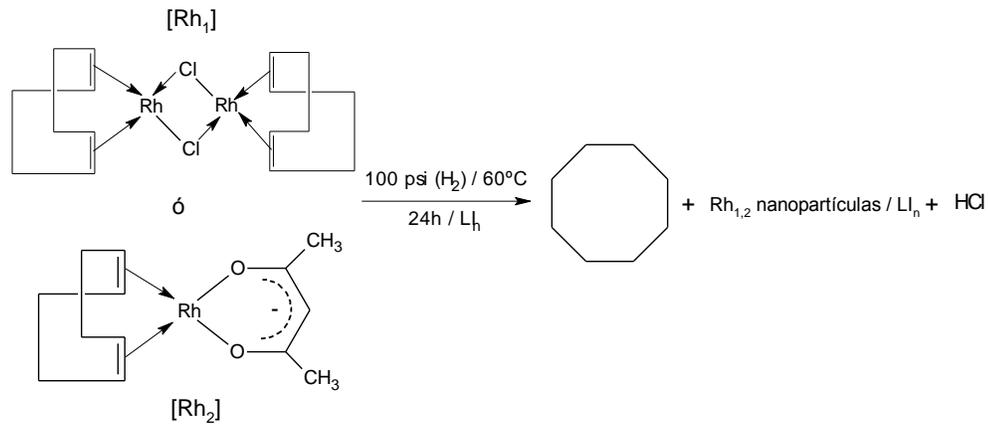


**Figura 10.** 1,5-ciclooctadieno(2,4-pentanodiona)rodio(I)<sup>[88]</sup>.

### 3.4.- Síntesis de las Nanopartículas de Rodio Estabilizadas por Líquidos Iónicos (Aspectos Generales).

La síntesis de los sistemas coloidales se llevaron a cabo siguiendo el método reducción y desplazamiento de ligandos ilustrado en el (Esquema 12), a partir de los complejos organometálicos  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  y  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{COD})$  dando como producto los sistemas denominados:  $(\text{Rh}_1\text{-LI}_n$  y  $\text{Rh}_2\text{-LI}_n)$  respectivamente. El procedimiento general seguido para la obtención de los nanomateriales de rodio estabilizados con los diferentes líquidos iónicos fue el siguiente: En un reactor Parr con agitador magnético se añadió la cantidad del precursor metálico y de cada uno de los estabilizantes requeridos a fin de obtener una relación molar 1Rh:10LI. Se procedió a disolver el complejo organometálico y el estabilizante en THF seco a temperatura ambiente. Finalmente se cargó el reactor con 100 psi de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y se dejó bajo agitación constante por 24 horas a  $60^\circ\text{C}$ .

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se descargó el reactor obteniendo una suspensión oscura de nanopartículas de rodio. El disolvente fue extraído vía cánula y el sólido restante se lavó con tres porciones de THF seco para de eliminar los productos secundarios de la reacción así como el exceso de reactivos. Las nanopartículas estabilizadas en los diferentes LIs fueron secadas y almacenadas bajo atmósfera inerte de argón hasta su utilización en los estudios de caracterización y catalíticos.



**Esquema 12.** Síntesis de los sistemas coloidales de rodio.

### 3.5.- Pruebas Catalíticas.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo empleando la siguiente metodología: 5mg de  $Rh_n-LI_n$  y 2mL del hidrocarburo insaturado fueron transferidos, bajo atmosfera inerte, a un Schlenk, esta mezcla fue luego trasvasada, vía cánula, a un reactor Parr con un agitador magnético en dichas pruebas se variaron los siguientes parámetros: la presión de hidrógeno, la temperatura y el tiempo de reacción, con la finalidad de encontrar las condiciones optimas para el sistema  $Rh_1-LI_1$  en la reacción de hidrogenación de ciclohexeno y benceno.

Para la hidrogenación del ciclohexeno el reactor fue presurizado con 100 psi de  $H_2$ . La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, bajo agitación constante, durante 3 horas variando los catalizadores  $Rh_n-LI_n$ . Después de culminado el tiempo de reacción, el exceso  $H_2$  fue expulsado lentamente del reactor. El mismo procedimiento se empleó para las reacciones de hidrogenación de benceno, salvo que se llevaron a cabo con 250psi de  $H_2$  y 6 horas de tiempo de reacción para todos los  $Rh_n-LI_n$ .

La disolución fue analizada por cromatografía de gases y la cuantificación de los productos se realizó por el método analítico del estándar interno.

### **3.6.- Caracterización de las nanopartículas sintetizadas.**

Las propiedades de las nanopartículas metálicas que son de interés en el estudio del sistema son: distribución del tamaño de partícula, estructura según el tamaño y estado de oxidación. Por tal motivo, las nanopartículas metálicas caracterizadas empleando las diferentes técnicas existentes, tales como: microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y la técnica espectroscópica de Difracción de Rayos X (DRX).

### **3.7.- Caracterización de los productos de la catálisis.**

La identificación de los productos obtenidos en las reacciones de hidrogenación fue realizada por: cromatografía de gases. Las evaluaciones cuantitativas de los productos se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases con un detector de llama (FID) empleando el método de estándar interno, determinando la desaparición de las moléculas modelo utilizadas en el estudio, las curvas de calibración obtenidas con tal fin son mostradas en los (Anexos 1 y 2).

## IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1.- Caracterización de los precursores metálicos empleados para la obtención de los nanomateriales.

- **Dímero de Rodio: Bis- $\mu$ -cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)diodio(I);**

El espectro IR-TF en Csl del dímero de rodio obtenido (Figura 11), señala bandas características del COD (Anexo 3) correspondientes a las vibraciones de tensión y de alargamiento de los enlaces =CH (olefínicos) entre la región de (2997-2828) $\text{cm}^{-1}$ . También puede observarse una banda ancha a  $1646\text{cm}^{-1}$  representativa de la vibración de alargamiento del enlace C=C y las bandas de deformación fuera del plano de los enlaces olefínicos en la región entre (994-775) $\text{cm}^{-1}$ .

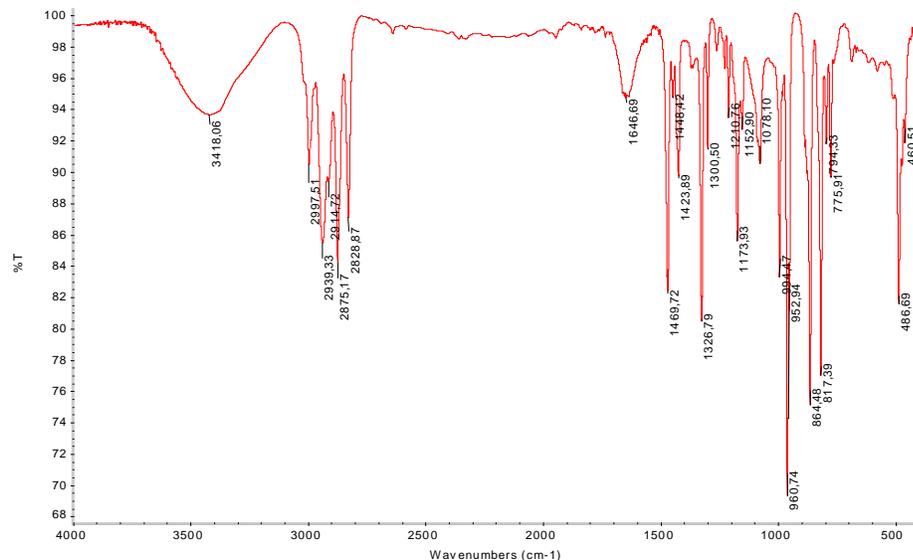
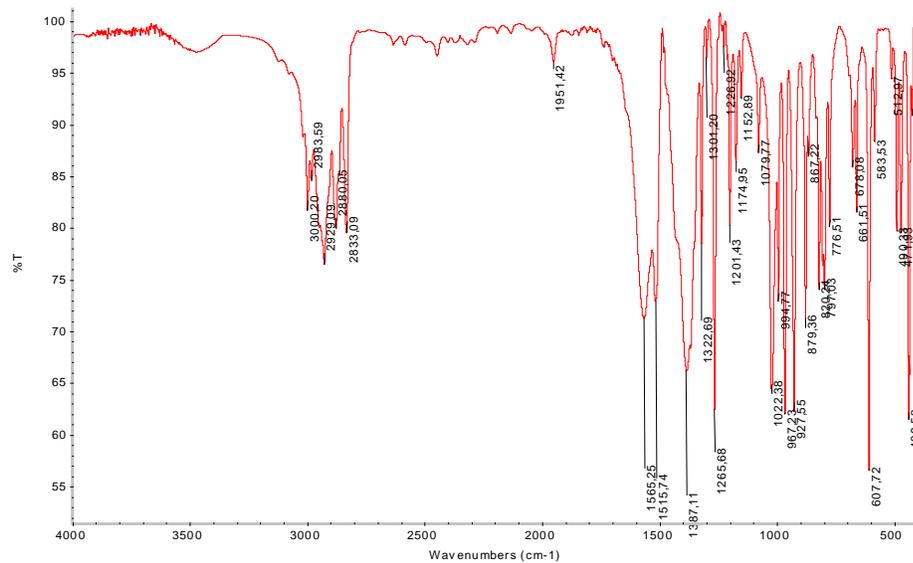


Figura 11. Espectro de Infrarrojo del Bis- $\mu$ -cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)diodio(I).

- **Complejo Monometálico de Rodio: 1,5-ciclooctadieno(2,4-pentanodiona)rodio(I):**

De acuerdo a las bandas de frecuencia señaladas en la (Tabla 18) para el espectro IR-TF del complejo (Figura 12), se puede establecer la presencia del COD en la estructura del mismo, por la presencia de bandas de absorción entre  $(3072-2833)\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los modo de vibración de alargamiento y de tensión para los enlaces  $=\text{CH}$  de dicho ligando. Además la ausencia del doblete de la vibración de alargamiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  entre  $(1729-1710)\text{cm}^{-1}$  como se reporta en el espectro de (acac) puro (Anexo 4) como una de sus bandas características denota la presencia de este ligando enlazado a este complejo.



**Figura 12.** Espectro de Infrarrojo del 1,5-ciclooctadieno(2,4-pentanodiona)rodio(I).

**Tabla 18.** Frecuencias de Absorción Infrarroja encontradas para el Complejo<sup>[98]</sup>.

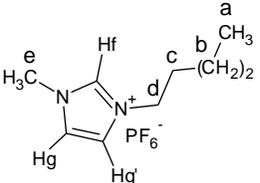
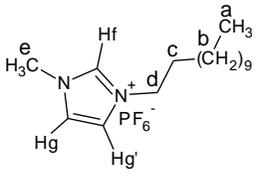
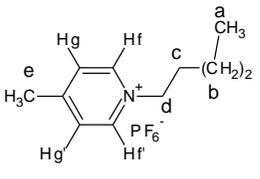
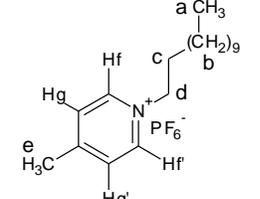
<b>Bandas de Frecuencia cm<sup>-1</sup></b>	<b>Asignación</b>
3072	Vibración de tensión enlace =CH <sub>2</sub>
3000-2983	Vibración de alargamiento =CH
2929	Vibración de tensión C-CH <sub>2</sub> -C / alargamiento CH
2880-2833	Vibración de alargamiento =CH
1951	Vibración de alargamiento simétrico de absorción del enlace C=C exocíclico
1565-1515	Vibración de alargamiento de enlace C=C
1201-1022	Vibración de alargamiento de enlace C-C
994-678	Vibración de deformación fuera del plano CH olefínico
490-424	Vibración de deformación del enlace

#### 4.2.- Caracterización de los estabilizantes empleados para los nanomateriales (Líquidos Iónicos).

**Tabla 19.** Resultados de MS y Análisis elementales para los LIs utilizados.

<b>MS (m/z) Referenciales</b>	<b>MS (m/z) Experimentales</b>	<b>AE ref. (% p/p)</b>	<b>AE exp. (% p/p)</b>
LI <sub>1</sub> = Y <sup>+</sup> : 153.24 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> : 144.96	Y <sup>+</sup> : 153.09 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> : 144.81	C: 36.25 H: 5.75 N: 9.39	-
LI <sub>2</sub> = Y <sup>+</sup> : 251.43 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> : 144.96	Y <sup>+</sup> : 251.25 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> : 144.90	C: 48.48 H: 7.88 N: 7.07	C:48.64 H: 8.25 N: 7.06
LI <sub>3</sub> = Y <sup>+</sup> : 164.27 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> :144.96	Y <sup>+</sup> : 164.13 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> : 144.88	C 42.72 H:5.87 N:4.53	C:42.6 H:6.16 N:4.49
LI <sub>4</sub> = Y <sup>+</sup> : 262.45 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> :144.96	Y <sup>+</sup> : 262.36 PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> : 144.88	C: 53.06 H:7.92 N:3.44	C:53.18 H:8.31 N:3.36

**Tabla 20.** Señales  $^1\text{H}$ -RMN características de los diferentes LIs utilizados.

Líquido iónico	$^1\text{H}$ -RMN $\delta$ (ppm)
<b>LI<sub>1</sub> = [PMIM]<sup>a</sup>[PF<sub>6</sub>]</b> 	0.85 (3H, t, Ha); 1.30 (4H, m, Hb); 1.83 (2H, q, Hc); 3.86 (3H, s, He); 4.10 (2H, t, Hd); 7.32 (2H, dd, Hg, g'); 8.39 (1H, s, Hf)
<b>LI<sub>2</sub> = [1-dodecil-MIM][PF<sub>6</sub>]</b> 	0.86 (3H, t, Ha); 1.31 (18H, m, Hb); 1.86 (2H, q, Hc) 3.90 (3H, s, He); 4.13 (2H, t, Hd); 7.26 (2H, dd, Hg, g'); 8.46 (1H, s, Hf)
<b>LI<sub>3</sub> = [1-pentil-4-PI][PF<sub>6</sub>]</b> 	0.88 (3H, t, Ha); 1.32 (4H, m, Hb); 1.95 (2H, q, Hc) 2.66 (3H, s, He); 4.4.46 (2H, t, Hd) ; 7.81 (2H, td, Hg, g'); 8.39 (2H, dd, Hf, f')
<b>LI<sub>4</sub> = [1-dodecil-4-PI][PF<sub>6</sub>]</b> 	0.85 (3H, t, Ha); 1.32 (18H, m, Hb); 1.96 (2H, q, Hc) 2.66 (3H, s, He); 4.46 (2H, t, Hd) ; 7.82 (2H, d, Hg, g'); 8.48 (2H, dd, Hf, f')

<sup>a</sup> Líquido a temperatura ambiente.

Los análisis de caracterización de los LIs realizados mediante espectrometría de masas (MS), análisis químico (AE) y resonancia magnética de protones  $^1\text{H}$ -RMN, se reportan en las (Tablas 19 y 20). Como puede observarse tanto los MS como los AE coinciden bien con los datos referenciales mostrados en la tabla 19, fueron obtenidos mediante el software ACDLabs 11.0.

### 4.3.- Caracterización de las nanopartículas sintetizadas.

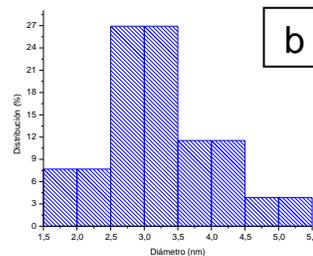
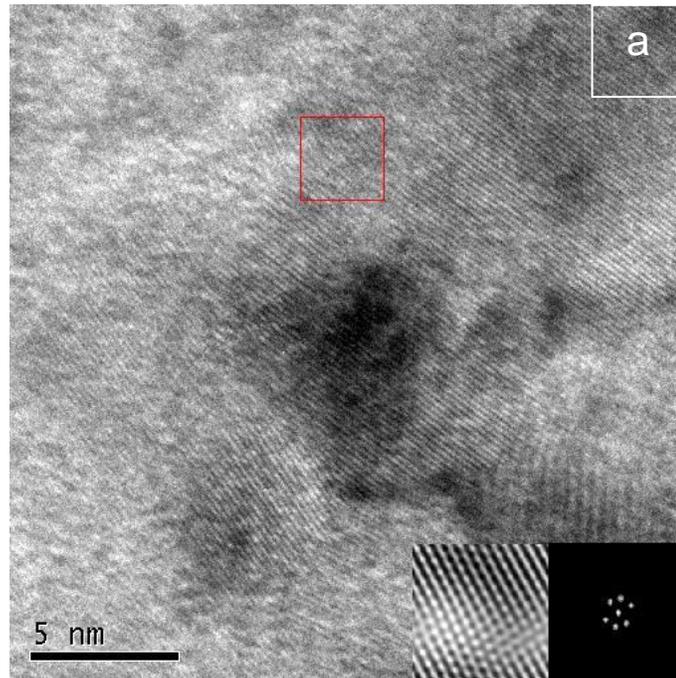
#### 4.3.1.- Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión.

Los resultados por microscopía electrónica de transmisión en la modalidad de campo claro para los sistemas ( $Rh_n-LI_n$ ) son presentados a continuación para cada catalizador. Todos los materiales sintetizados están conformados por partículas de tamaño nanométrico. En las micrografías se ve claramente los planos interpartículas que las definen. En la (Tabla 21) se resumen los resultados de contenido metálico y tamaño de partícula promedio para cada uno de los sistemas sintetizados.

**Tabla 21.** Contenido metálico y tamaño promedio de los sistemas  $Rh_n-LI_n$ .

Catalizador	Rh (p:p $\pm$ 1)%	Tamaño promedio (nm)
$Rh_1-LI_1$	62	(3,02 $\pm$ 0,06)
$Rh_1-LI_2$	45	(2,13 $\pm$ 0,08)
$Rh_1-LI_3$	37	(6,40 $\pm$ 0,04)
$Rh_1-LI_4$	50	(5,2 $\pm$ 0,1)
$Rh_2-LI_1$	21	(2,15 $\pm$ 0,09)
$Rh_2-LI_2$	25	(1,51 $\pm$ 0,03)
$Rh_2-LI_3$	3	(3,2 $\pm$ 0,2)
$Rh_2-LI_4$	14	(1,3 $\pm$ 0,2)

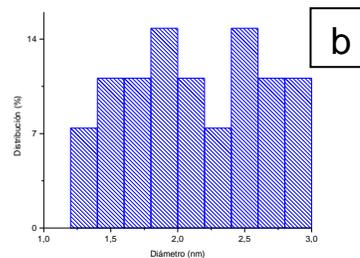
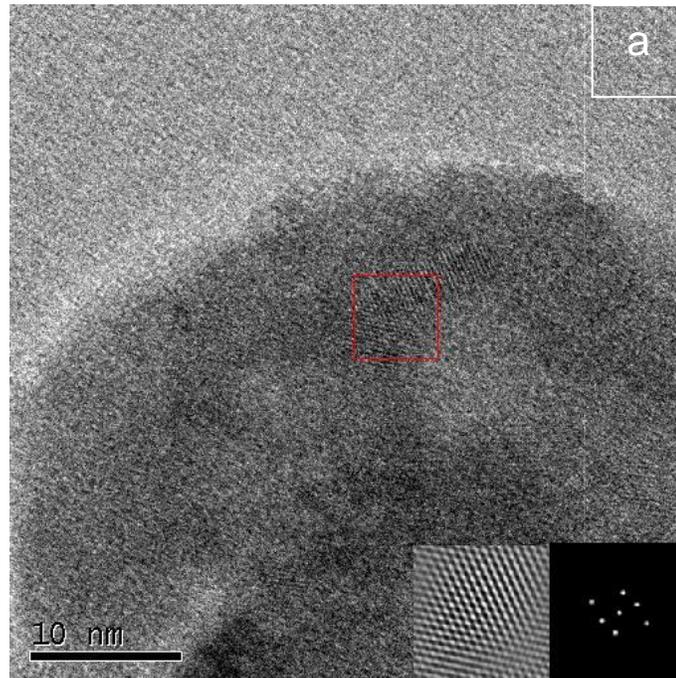
Las (Figuras 13-19 y 22) muestran las micrografías obtenidas para los diferentes sistemas  $Rh_n-LI_n$  sintetizados, donde se pueden observar claramente los planos interpartículas que definen a estos nanomateriales. En cada una de las figuras mencionadas anteriormente está inserta la imagen tipo patrón de difracción adquirida por transformada de Fourier rápida (SAED) y la imagen procesada con el filtro de apertura ulterior del área seleccionada.



$$d = (3,02 \pm 0,06)\text{nm}$$

**Figura 13.** Catalizador Rh<sub>1</sub>-LI<sub>1</sub>. a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

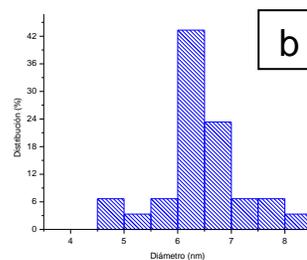
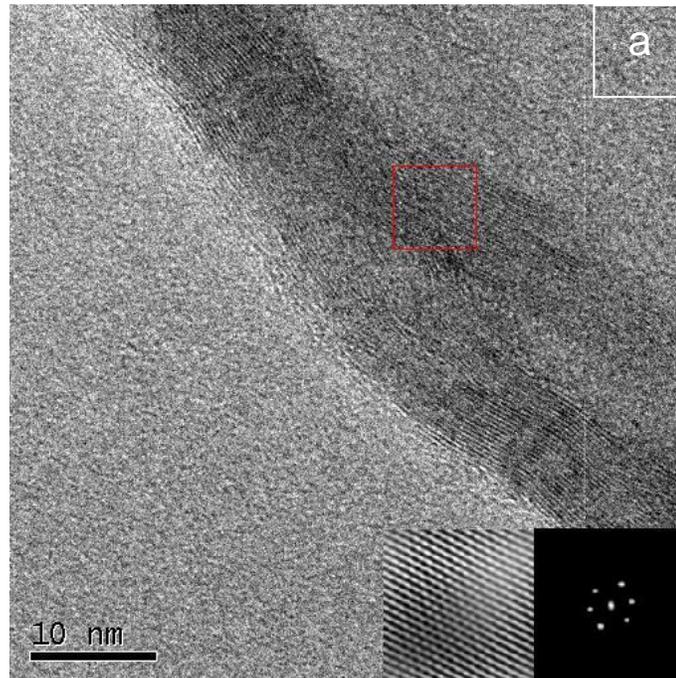
En la (Figura 13.a), se pueden observar los planos atómicos bien definidos lo que permite calcular la distancia interatómica del sistema. El histograma (Figura 13.b), muestra que el tamaño promedio de partícula es de  $(3,02 \pm 0,06)\text{nm}$  lo que indica una distribución homogénea de tamaño.



$$d = (2,13 \pm 0,08) \text{ nm}$$

**Figura 14.** Catalizador Rh<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub> a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

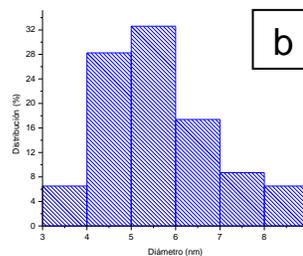
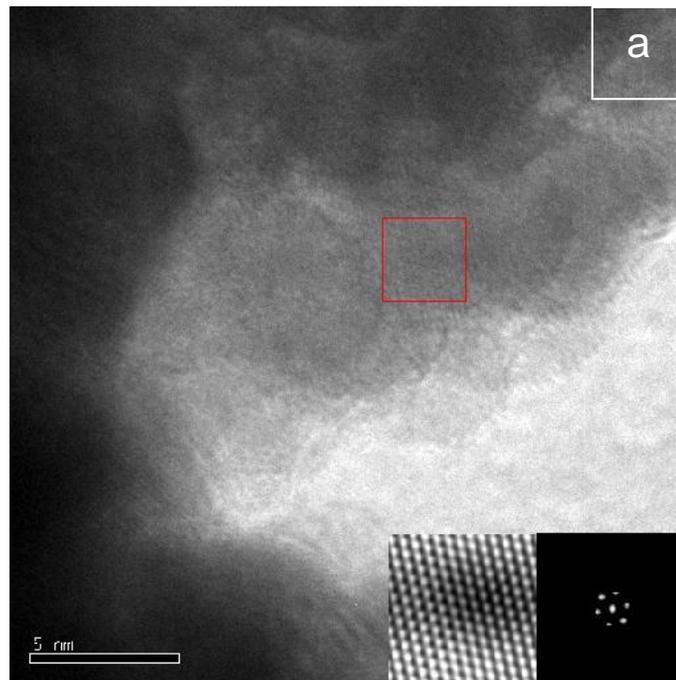
En la (Figura 14.a), se observan los planos atómicos pocos definidos, que se corroboró al observar la difracción de electrones modelada, mostrada en dicha figura, donde se aprecian puntos de diferente intensidad. Al analizar el histograma (Figura 14.b), se puede ver que el sistema no presenta una distribución de tamaño normal, a pesar de presentar un tamaño de partícula promedio de  $(2,13 \pm 0,08) \text{ nm}$  aun así, la desviación relativa es menor al 4% lo que indica que el sistema es monodisperso.



$$d = (6,40 \pm 0,04)\text{nm}$$

**Figura 15.** Catalizador  $\text{Rh}_1\text{-LI}_3$  a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

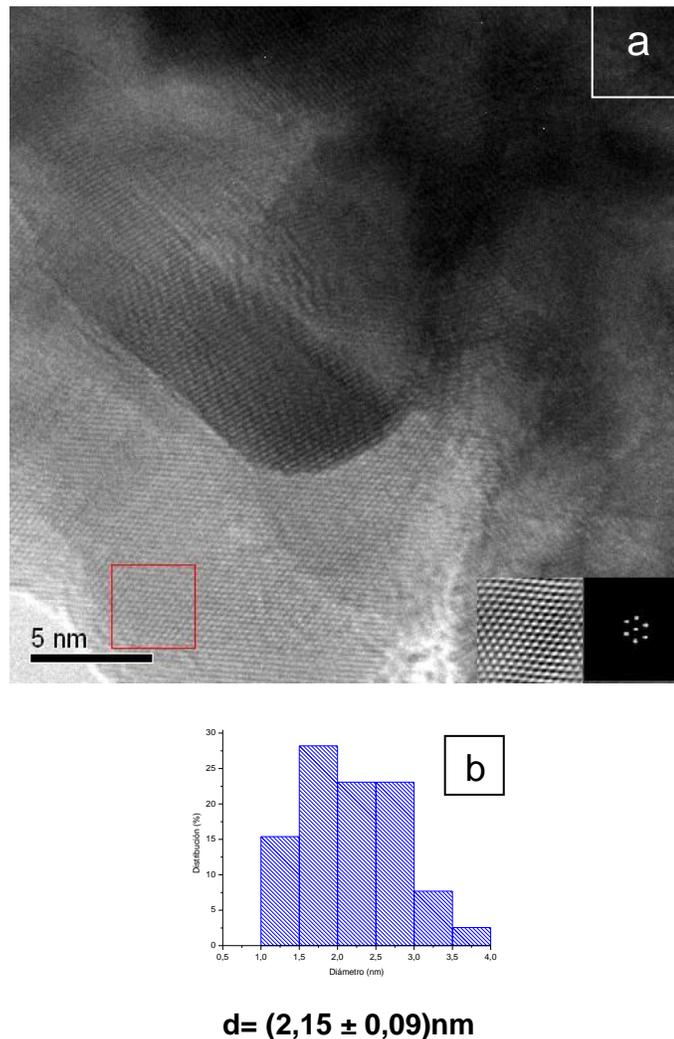
La (Figura 15.a), nos muestra planos laminares ordenados que sugieren la formación de nanotubos de aproximadamente 10nm de ancho. El histograma de la muestra (Figura 15.b), arrojó un tamaño de partícula promedio de  $(6,40 \pm 0,04)\text{nm}$ , lo que sugiere una distribución de tamaño normal y estrecha.



$$d = (5,2 \pm 0,1) \text{ nm}$$

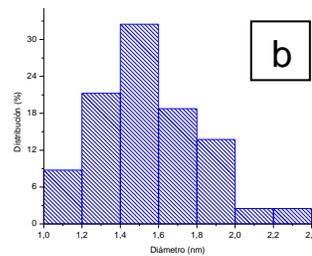
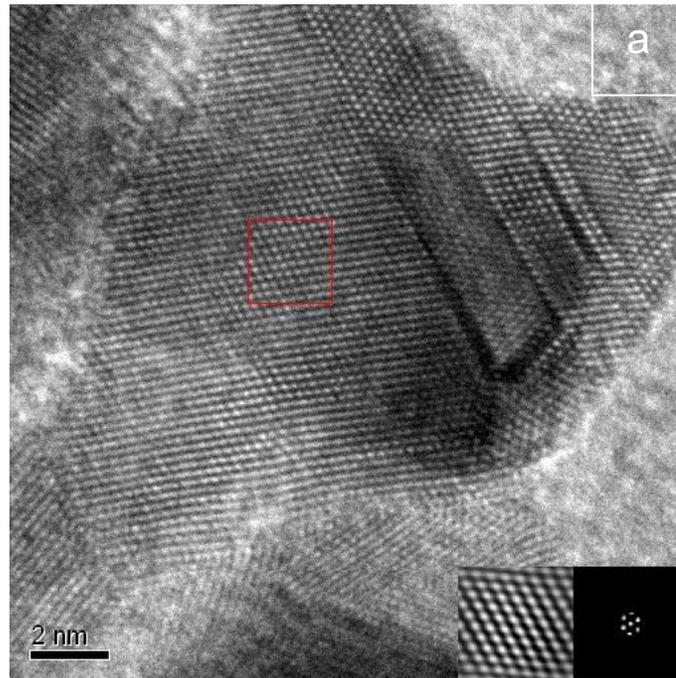
**Figura 16.** Catalizador Rh<sub>1</sub>-LI<sub>4</sub>. a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

En la (Figura 16.a), se aprecian los planos atómicos bien definidos en una pequeña zona de la micrografía que es la que muestra mejor contraste. Para este sistema se obtuvo un diámetro de partícula promedio de  $(5,2 \pm 0,1) \text{ nm}$  representado en la (Figura 16.b), con una desviación relativa del 2%, que indica monodispersidad del sistema catalítico.



**Figura 17.** Catalizador Rh<sub>2</sub>-LI<sub>1</sub>. a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

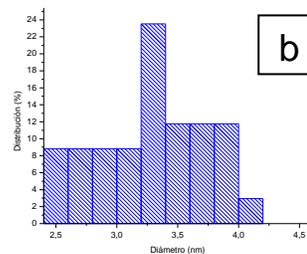
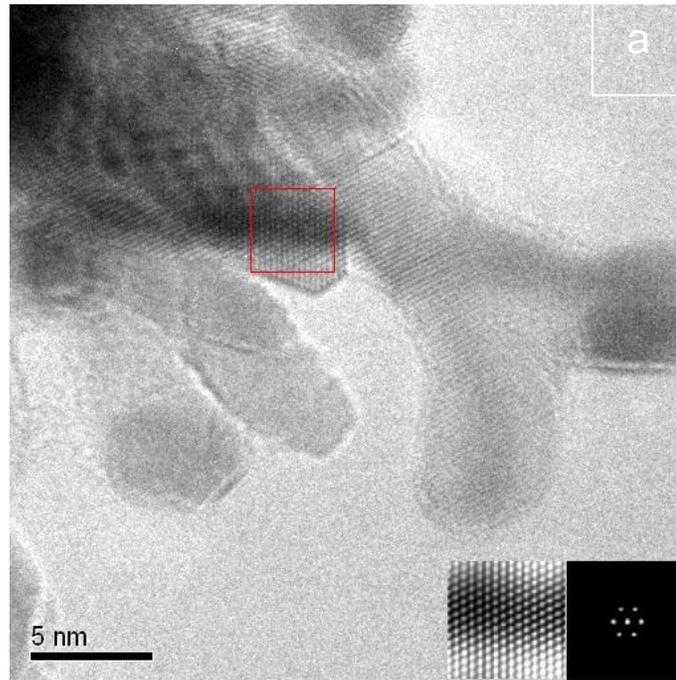
La (Figura 17.a), muestra claramente diferentes planos atómicos, así como los bordes interpartículas del material Rh<sub>2</sub>-LI<sub>1</sub>. El histograma correspondiente (Figura 17.b), muestra una distribución estrecha con un tamaño promedio de partícula de (2,15±0,09)nm. Este resultado revela que la distribución de tamaño es monodispersa.



$$d = (1,51 \pm 0,03) \text{ nm}$$

**Figura 18.** Catalizador  $\text{Rh}_2\text{-LI}_2$ . a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

En la (Figura 18.a), de igual manera, se aprecian los bordes interpartículas del material  $\text{Rh}_2\text{-LI}_2$ . El histograma para este material (Figura 18.b) muestra una distribución normal estrecha con un tamaño promedio de partícula de  $(1,51 \pm 0,03) \text{ nm}$ . De nuevo este material muestra una desviación relativa en su distribución de tamaño menor al 2% resultando ser monodispersa.



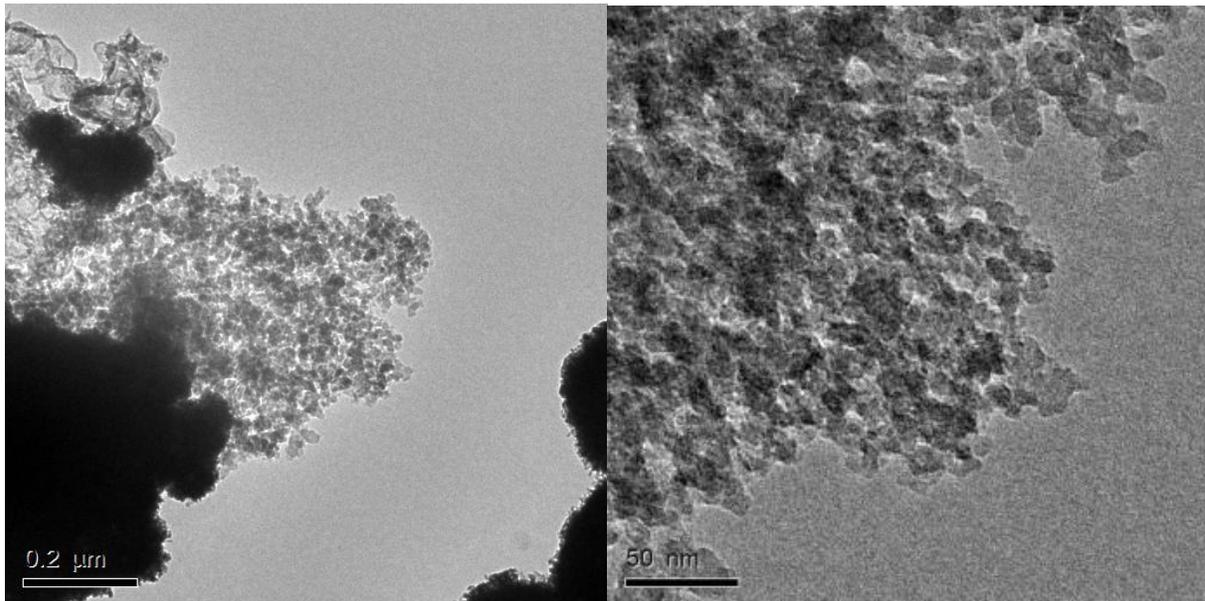
$$d = (3,2 \pm 0,2) \text{ nm}$$

**Figura 19.** Catalizador Rh<sub>2</sub>-LI<sub>3</sub>. a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

En la (Figura 19.a) se muestran los arreglos interplanares de las nanopartículas del material Rh<sub>2</sub>-LI<sub>3</sub>, también se puede apreciar que las nanopartículas están rodeadas por una membrana que pareciese generar arreglos en forma de dedos.

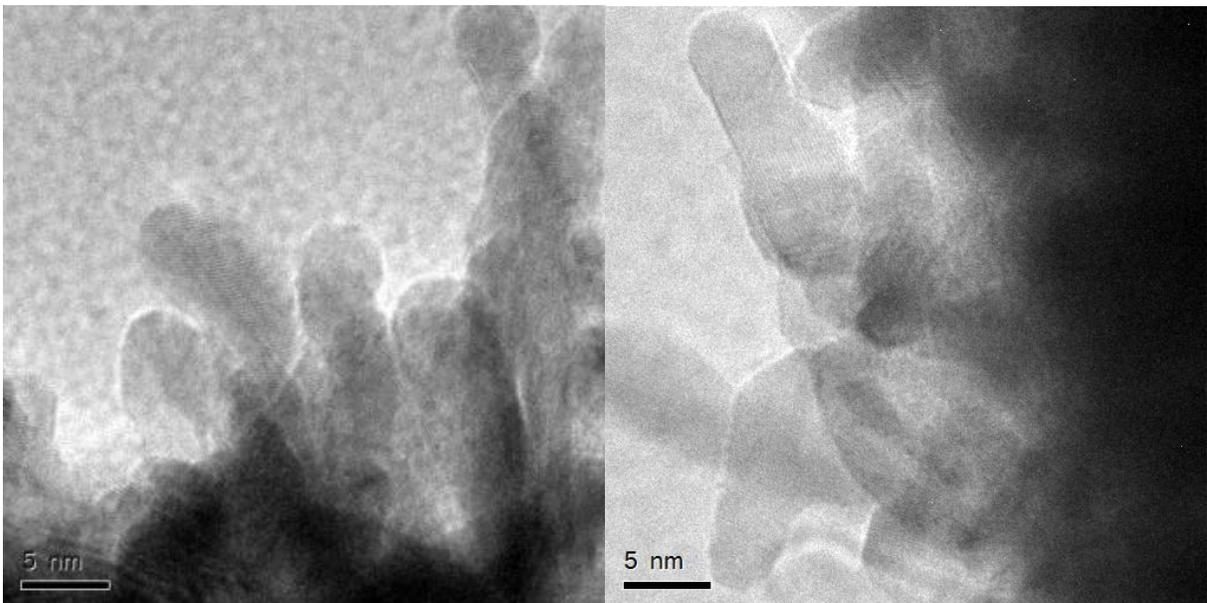
En la (Figura 20) se muestran micrografías a baja resolución del material  $\text{Rh}_2\text{-LI}_3$ , en ella se pueden apreciar las membranas que cubren las nanopartículas. Esta misma área al ser analizada en alta resolución (Figura 21) se ven las formas de filamentos que se generan con este  $\text{Rh}_2\text{-LI}_3$  similares a las ya mostradas en la (Figura 19.a).

Ahora bien, el histograma del sistema  $\text{Rh}_2\text{-LI}_3$  (Figura 19.b), sugiere una distribución de tamaño bastante más amplia que las encontradas para los sistemas con cationes imidazolio, tanto que se obtiene un tamaño promedio de partículas de  $(3,20 \pm 0,20)\text{nm}$  con una desviación relativa del 6,3%, aun así, se puede considerar un material nanométrico con una distribución de tamaño monodispersa.

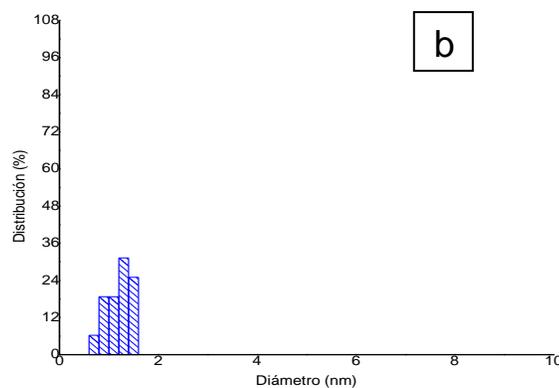
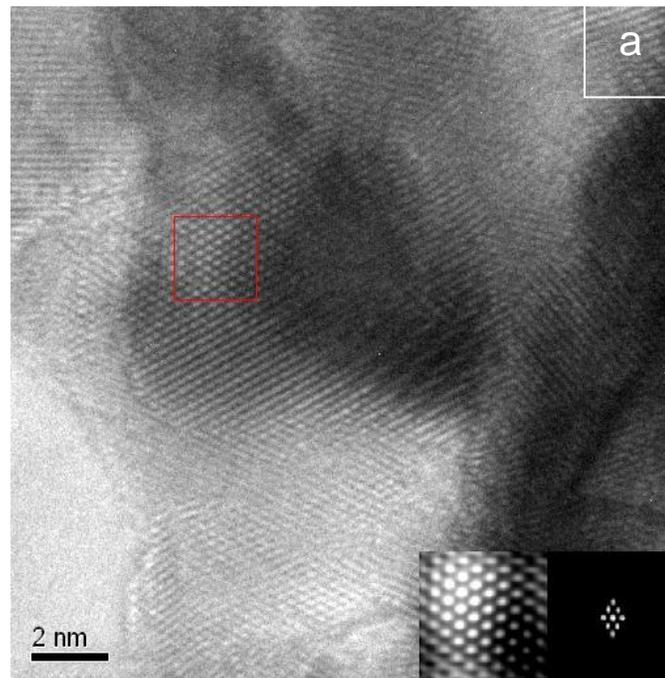


**Figura 20.** Micrografías a baja resolución de nanopartículas de  $\text{Rh}_2\text{-LI}_3$ .

No es sorprendente que al cambiar al catión 1-pentil-4-picolinio ( $LI_3$ ), que es un catión de mayor tamaño que el imidazolio, se aprecie un incremento de tamaño considerable. En este caso el tamaño del catión y no la cadena alquílica parece estar ejerciendo el mayor efecto.



**Figura 21.** Misma área de la micrografía 18 en alta resolución para las nanopartículas de  $Rh_2-LI_3$ .



$$d = (1,3 \pm 0,2) \text{ nm}$$

**Figura 22.** Catalizador Rh<sub>2</sub>-LI<sub>4</sub>. a) Micrografía mediante HRTEM. b) Histograma de frecuencia de tamaños de partícula.

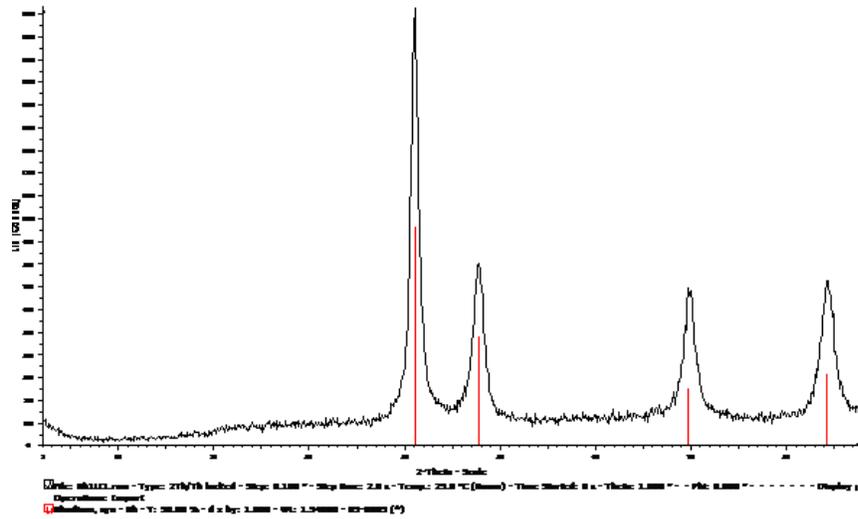
En la (Figura 22.a) se puede apreciar las nanopartículas que conforman el material Rh<sub>2</sub>-LI<sub>4</sub>. Este material resultó compuesto por las nanopartículas más pequeñas de los cuatro sistemas sintetizados, (1,3±0,2)nm.

Cabe destacar que entre los (Rh<sub>2</sub>-LI<sub>3</sub>) ([1-pentil-4-PI][PF<sub>6</sub>]) y (Rh<sub>2</sub>-LI<sub>4</sub>) ([1-dodecil-4-PI][PF<sub>6</sub>]) se mantiene la misma tendencia ya observada entre los sistemas (Rh<sub>2</sub>-LI<sub>1</sub>) y (Rh<sub>2</sub>-LI<sub>2</sub>), en este caso, la disminución de tamaño con el aumento de la cadena alquílica es más acentuada.

En el histograma (Figura 22.b) se aprecia una distribución de tamaño relativa más amplia que las anteriores, aun cuando el tamaño de las nanopartículas para el (Rh<sub>2</sub>-LI<sub>4</sub>) es el menor entre todos los sistemas sintetizados es un sistema con un 20% de desviación relativa, implicando que es una distribución de tamaño heterogénea.

#### **4.3.2.- Caracterización mediante Difracción de Rayos-X.**

Adicionalmente los sólidos obtenidos se caracterizaron por la técnica de difracción de rayos-X (DRX), lo cual permitió corroborar la presencia de nanopartículas metálicas. Esto se puede observar por la extensión o ensanchamiento en el eje de  $2\theta$  en los difractogramas de las líneas características para la fase metálica estudiada (Rodio). Como ejemplo se muestra el difractograma obtenido para el sistema (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>1</sub>) (Figura 23), donde se aprecia empleando la base de datos JCPDS-ICDD que estas señales corresponden a rodio en estado metálico Rh(0), con un arreglo cúbico centrado en las caras, las cuales pertenecen a las señales para  $2\theta = 41,067; 47,778; 69,874$  y  $84,389$  de la base de datos (ID: 06-0685). El resto de los difractogramas de los otros sistemas Rh<sub>n</sub>-LI<sub>n</sub> se encuentran en los Anexos (5-11).



**Figura 23.** Espectro de difracción de rayos-X Rh<sub>1</sub>-LI<sub>1</sub>.

En la (Tabla 22) se muestra los datos cristalográficos obtenidos mediante la DE (HRTEM) y la DRX. Las distancias reportadas corresponden a los puntos más brillantes o a los picos de mayor intensidad según la técnica utilizada. Los resultados fueron comparados con la ficha rodio de metálico ID: 06-0685. Aun cuando existe una discrepancia, no mayor al 12%, en las distancias interatómicas obtenidas a partir de la DE por HRTEM, se debe recordar que estas fueron adquiridas mediante SAED de nanopartículas de varias micrografías y se encuentran dentro del error aceptado para esta técnica. De estos resultados se puede aseverar que todos los sistemas sintetizados mediante este método están constituidos por nanopartículas de rodio metálico.

**Tabla 22.** Distancias cristalográficas obtenidas por DE y DRX para los sistema Rh<sub>n</sub>-Li<sub>n</sub> y reportadas en la literatura para Rodio metálico.

<b>Sistema</b>	<b>d(Å) DE</b>	<b>d(Å) DRX</b>	<b>d(Å) JCPDS-ICDD</b>
Rh <sub>1</sub> -Li <sub>1</sub>	2,020	2,191	2,196 (1,1,1) 1,902 (2,0,0) 1,345 (2,2,0)
	1,940	1,902	
	1,470	1,344	
Rh <sub>1</sub> -Li <sub>2</sub>	2,030	2,191	
	1,908	1,902	
	1,299	1,344	
Rh <sub>1</sub> -Li <sub>3</sub>	2,008	2,191	
	1,805	1,902	
	1,310	1,344	
Rh <sub>1</sub> -Li <sub>4</sub>	2,170	2,191	
	1,840	1,902	
	1,221	1,344	
Rh <sub>2</sub> -Li <sub>1</sub>	2,155	2,191	
	1,644	1,902	
	1,314	1,344	
Rh <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub>	2,066	2,191	
	1,799	1,902	
	1,189	1,344	
Rh <sub>2</sub> -Li <sub>3</sub>	2,149	2,191	
	1,745	1,902	
	1,189	1,344	
Rh <sub>2</sub> -Li <sub>4</sub>	2,150	2,191	
	1,930	1,902	
	1,272	1,344	

#### **4.4.- Estudios Catalíticos.**

El estudio catalítico consistió en analizar la reacción de hidrogenación para dos moléculas modelos por separado: ciclohexeno y benceno. La escogencia del ciclohexeno se debió a su facilidad a la hidrogenación, por otro lado la aromaticidad del benceno le infiere una estabilidad relativa ante la reacción hidrogenación. Este fenómeno permite utilizar al benceno como molécula modelo para comparar la actividad catalítica de cualquier catalizador potencial. Adicionalmente ambos sustratos pueden ser efectivamente hidrogenados a ciclohexano que es un producto de mayor valor agregado para la industria. A fin de obtener una comprensión más detallada del comportamiento de los nanosistemas, en las reacciones de hidrogenación catalítica de estos sustratos, se realizaron variaciones de los parámetros como: presión de  $H_2$ , temperatura, tiempo de reacción y sistemas catalíticos, es decir, los diferentes  $(Rh_n-LI_n)$  sintetizados con la finalidad de optimizar las condiciones de reacción y comparar la actividad de los distintos catalizadores. El estudio de todas las variables solo se realizó con el catalizador  $(Rh_1-LI_1)$ .

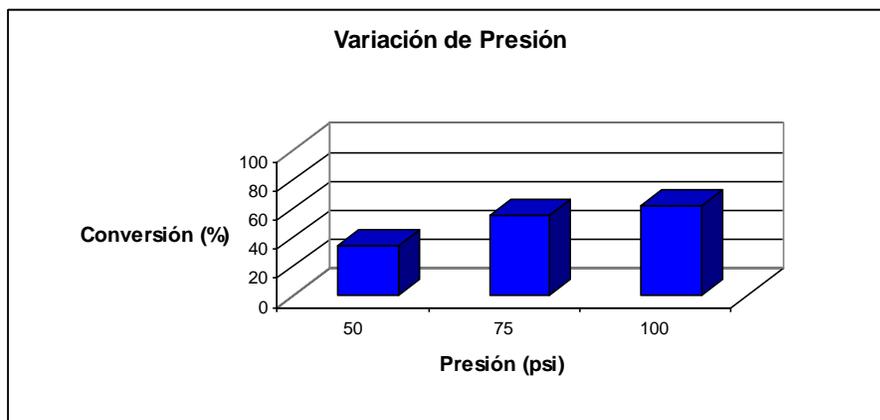
##### **4.4.1.- Influencia de la variación de los parámetros: presión de $H_2$ , temperatura y tiempo de reacción en la hidrogenación de ciclohexeno y benceno catalizada por el sistema $Rh_1-LI_1$ .**

En las evaluaciones de la actividad catalítica del sistema  $(Rh_1-LI_1)$  ante la reacción de hidrogenación de ciclohexeno se obtuvo como único producto de reacción el ciclohexano.

- **Efecto de la variación de la presión de H<sub>2</sub>.**

El primer estudio se llevó a cabo a temperatura ambiente durante dos horas de reacción teniendo como parámetro variable la presión de H<sub>2</sub>.

Los resultados obtenidos se ven gráficamente en la (Figura 24). Se observa que a 50psi de H<sub>2</sub> este sistema presenta una actividad catalítica de 35%, la cual aumenta con el aumento de presión llegando a tener 62,5% de conversión a 100psi de presión de H<sub>2</sub>.

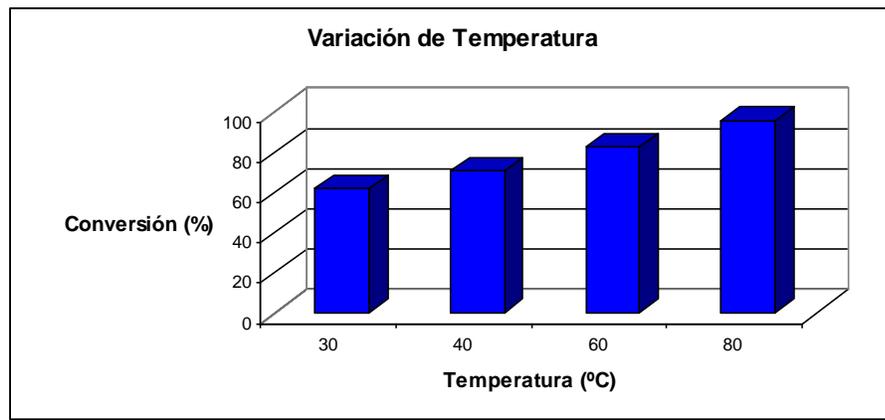


**Figura 24.** Gráfica de variación de presión vs. % de conversión.

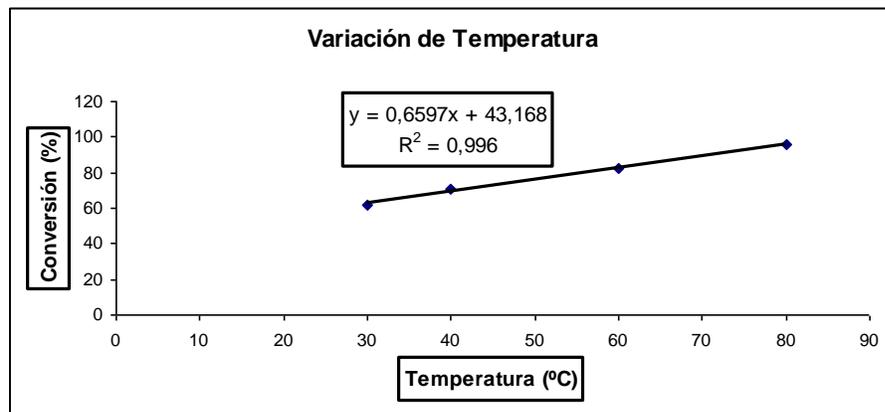
- **Efecto de la variación de la temperatura.**

Teniendo en cuenta los resultados de la variación de presión, se llevó a cabo un segundo estudio donde se escogió como parámetro variable la temperatura y se fijó la presión de H<sub>2</sub> a 100psi con un tiempo de reacción de 2 horas. Los resultados se presentan en la (Figura 25), donde se ve claramente que bajo estas condiciones, aun a 30°C y dos horas de reacción, se alcanza una conversión de 62% hacia el ciclohexano.

La conversión aumenta en forma lineal, con una regresión de 0,996, como se aprecia en la (Figura 26). A 80°C se obtiene una conversión de 96% bajo estas condiciones de reacción. Este resultado lleva a inducir que la temperatura juega un papel más importante que la presión bajo las condiciones de reacción aquí estudiadas.



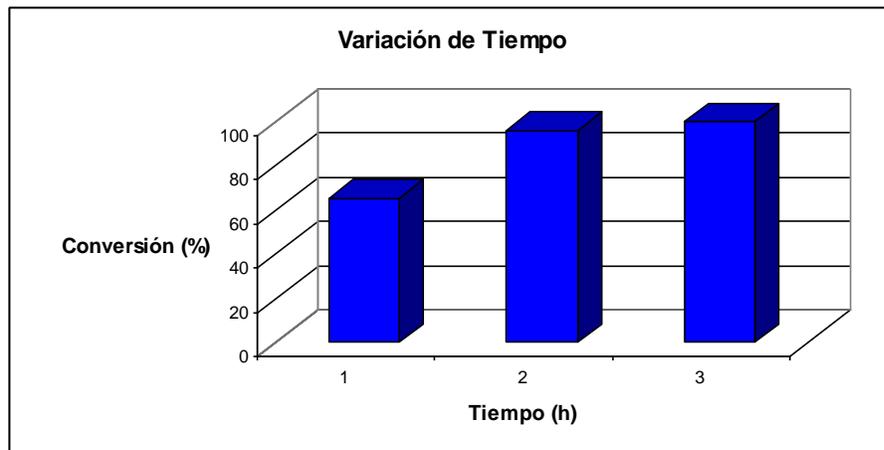
**Figura 25.** Gráfica de variación de temperatura vs. % de conversión.



**Figura 26.** Gráfica de variación de temperatura vs. % de conversión (XY Dispersión).

- **Efecto de la variación del tiempo de reacción.**

Al variar el tiempo de reacción fijando la temperatura y presión en los valores óptimos encontrados en las evaluaciones anteriores, se obtiene que el tiempo óptimo, para lograr 100% de conversión al ciclohexano, se encuentra entre 2 y 3 horas tal como se demuestra en la (Figura 27). Llama la atención que ya a dos horas de reacción el sistema ha logrado 96% y alcanza el 100% a las 3 horas.



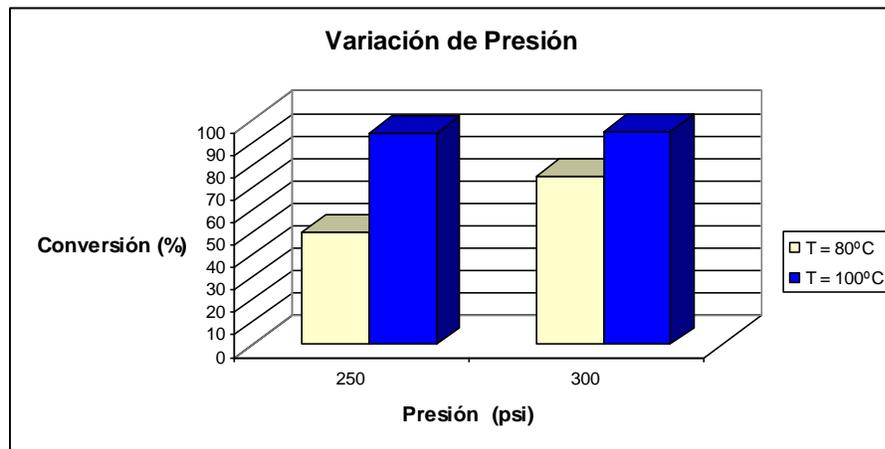
**Figura 27.** Gráfica de variación de tiempo vs. % de conversión.

Los resultados obtenidos permitieron determinar las condiciones óptimas para la hidrogenación de ciclohexeno a ciclohexano con el sistema ( $Rh_1-LI_1$ ), las cuales se encuentran resumidas en la (Tabla 23).

La misma evaluación catalítica fue llevada a cabo para la hidrogenación del benceno, encontrándose cómo único producto de reacción el ciclohexano.

- **Efecto de la variación de la presión de H<sub>2</sub>.**

La variación de presión fue realizada a dos temperaturas, 80°C y 100°C a 6 horas de reacción. En la (Figura 28) se aprecia el cambio de conversión.

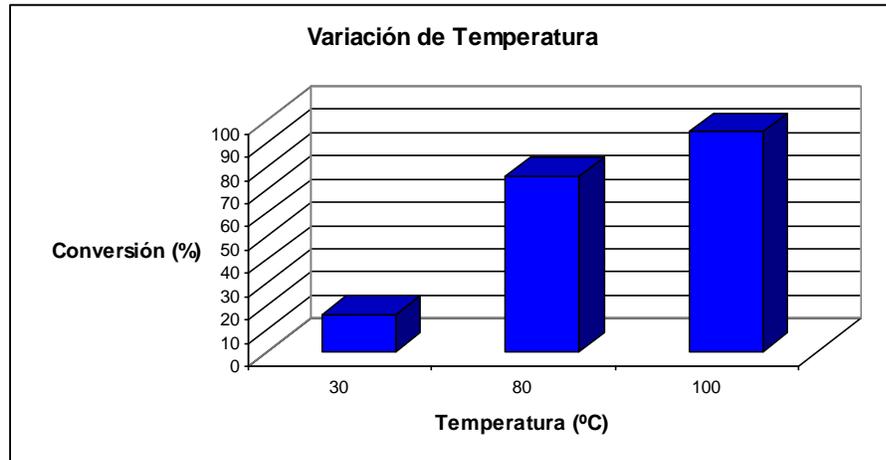


**Figura 28.** Gráfica de variación de presión vs. % de conversión.

- **Efecto de la variación de la temperatura.**

Al igual que los resultados encontrados con el ciclohexeno, la temperatura juega un papel preponderante en la reacción de hidrogenación del benceno.

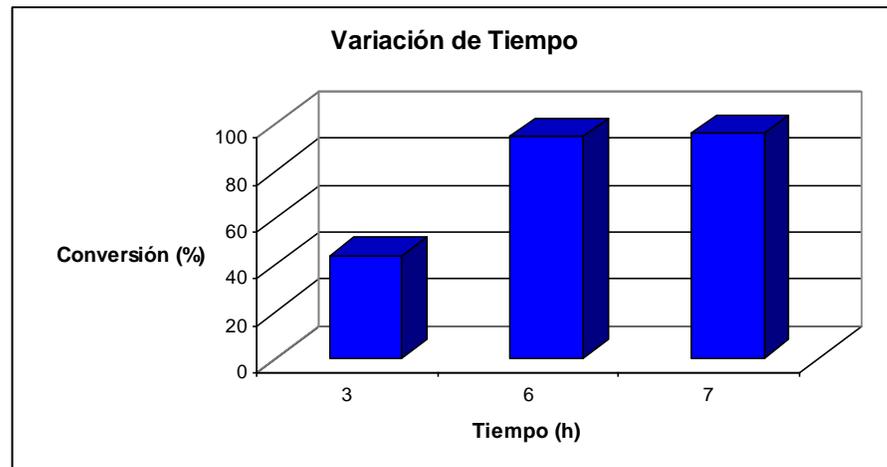
Como se muestra en la (Figura 29), la temperatura óptima para la conversión total de benceno a ciclohexano es de 100°C a 250psi de H<sub>2</sub> a seis horas de reacción. Cabe destacar que aun a 30°C el sistema muestra cierta actividad.



**Figura 29.** Gráfica de variación de temperatura vs. % de conversión.

- **Efecto de la variación del tiempo de reacción.**

El tiempo óptimo de reacción fue verificado a 100°C y 250psi de H<sub>2</sub>. Tal como se muestra en la (Figura 30).



**Figura 30.** Gráfica de variación de tiempo vs. % de conversión.

En la (Tabla 23) se resumen las condiciones optimas encontradas para la hidrogenación catalítica del ciclohexeno y benceno con los respectivos TOF expresado en mol de producto/mol de metal•h.

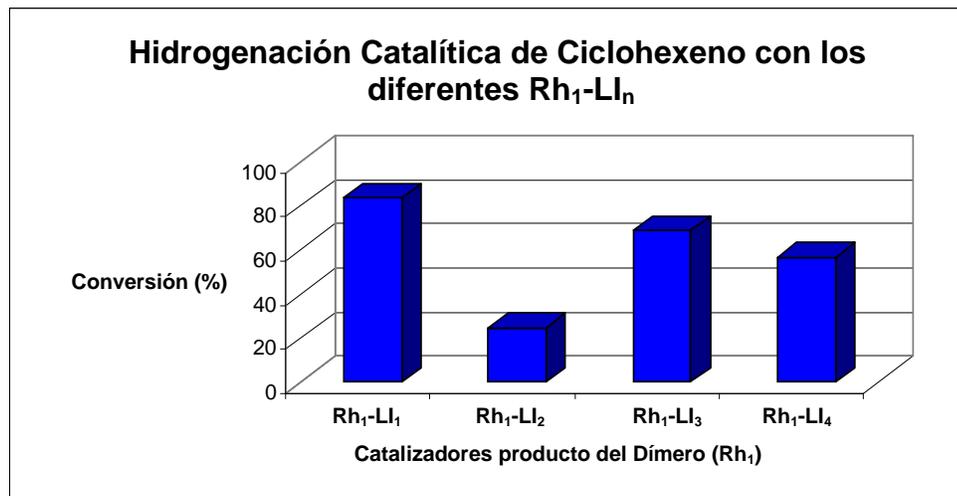
**Tabla 23.** Resultados de la actividad catalíticas de Rh<sub>1</sub>-LI<sub>1</sub> en las reacción de hidrogenación de ciclohexeno y benceno.

<b>Sustrato</b>	<b>Temperatura</b> (°C)	<b>Tiempo</b> (h)	<b>Presión</b> (psi)	<b>TOF</b> (mol prod./mol metal.h)
Ciclohexeno	80	3	100	218
Benceno	100	7	250	85

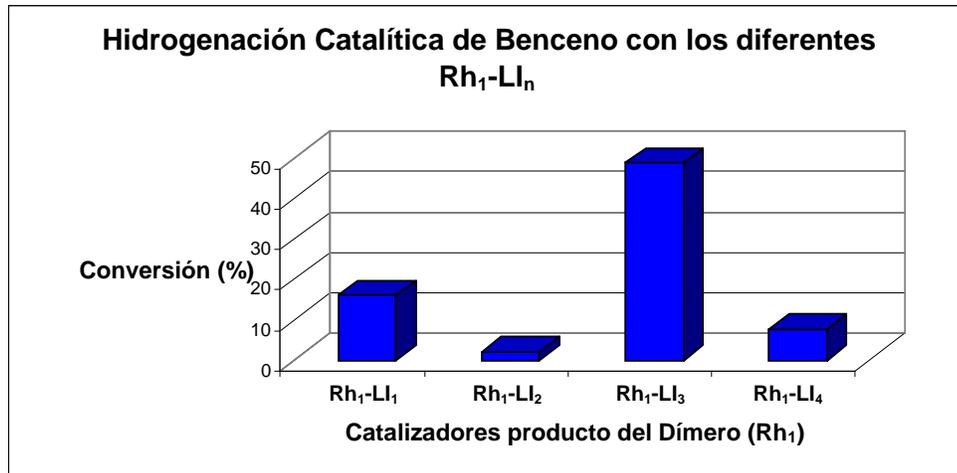
Este estudio demuestra que el sistema nanométrico de rodio sintetizado a partir del dimero [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> y estabilizado con el [PMIM][PF<sub>6</sub>] (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>1</sub>) muestra mayores actividades que aquellas reportadas por Kou y colaboradores<sup>[75]</sup>, sin embargo, estos autores utilizan temperaturas de 40°C para el ciclohexeno. Por otra parte, la hidrogenación del benceno también es superior a la reportada por Dupont y colaboradores<sup>[71, 79]</sup> en condiciones comparables a las utilizadas en este trabajo.

#### 4.4.2.- Influencia de la variación del precursor organometálico de rodio y los diferentes líquidos iónicos en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno y benceno con los sistemas $Rh_1-LI_n$ .

A continuación se describen los resultados obtenidos para el estudio catalítico de las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno y benceno empleando los diferentes líquidos iónicos de los sistemas ( $Rh_1-LI_n$ ) (Figuras 31 y 32) respectivamente.



**Figura 31.** Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Ciclohexeno con los diferentes  $Rh_1-LI_n$  vs. % de conversión.



**Figura 32.** Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Benceno con los diferentes  $Rh_1-LI_n$  vs. % de conversión.

Cómo se aprecia en la (Tabla 24) la hidrogenación catalítica del ciclohexeno con estos nanomateriales, se muestra una tendencia que indica que los sistemas con grupos alquílicos cortos en la estructura del LI, son más activos que los que poseen grupos alquílicos más largos ( $Rh_1-LI_1 > Rh_1-LI_2$  y  $Rh_1-LI_3 > Rh_1-LI_4$ ). Este fenómeno se puede atribuir a que los cationes con el sustituyente alquílico de menor tamaño ofrecen menor impedimento estérico al sustrato a hidrogenar.

Todos los sistemas nanoestructurados, presentaron buena actividad catalítica, con porcentajes de conversión superiores al 50%, exceptuando el sistema ( $Rh_1-LI_2$ ), que mostró conversiones cercanas al 25%. Esto debido, probablemente, a que el mismo no presenta una distribución de tamaño normal, además que posiblemente el tamaño de partícula del sistema nanoestructurado no sea el mejor para llevar a cabo la catálisis de manera adecuada.

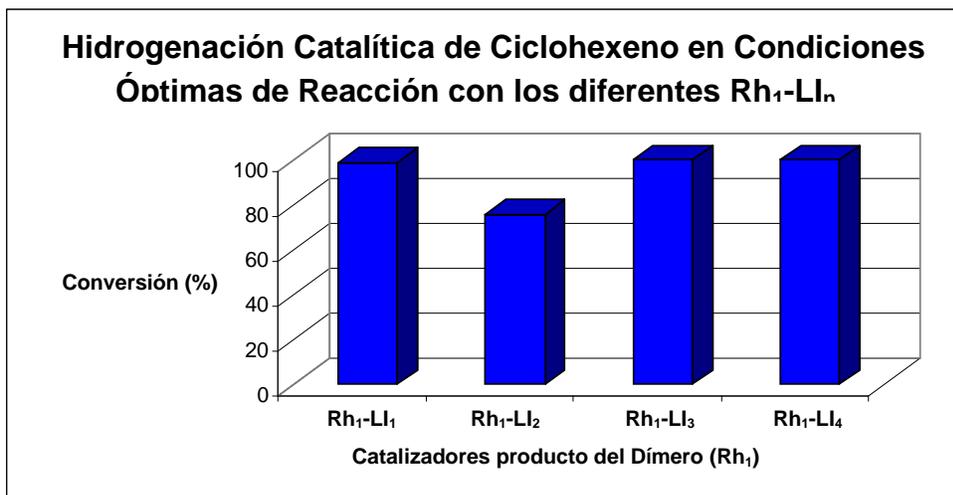
**Tabla 24.** Conversiones obtenidas en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno y benceno en presencia de  $Rh_1-LI_n$ , a condiciones moderadas de reacción.

Catalizadores	Ciclohexeno <sup>a</sup>		Benceno <sup>b</sup>	
	Conversión (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )	Conversión (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
$Rh_1-LI_1^c$	83	182	15	16
$Rh_1-LI_2$	24	73	2	3
$Rh_1-LI_3$	68	250	48	84
$Rh_1-LI_4$	56	153	7	10

<sup>a</sup>100psi de  $H_2$ ;  $T(amb)$ .; 3h de reacción. <sup>b</sup>250psi de  $H_2$ ;  $T(amb)$ .; 6h de reacción. <sup>c</sup> $LI_1$  es el único en estado líquido a temperatura ambiente.

Al ajustar la catálisis a condiciones más severas de reacción (Tabla 25), se observa que todos los sistemas catalíticos, muestran altas conversiones en la reacción de hidrogenación del ciclohexeno a ciclohexano (Figura 33 y Tabla 25). Los TOF obtenidos alcanzan casi el doble a los reportados en la literatura a temperaturas similares<sup>[75,82]</sup>.

En cuanto a la hidrogenación de benceno, con los sistemas catalíticos, bajo condiciones suaves de reacción, se observa que solo el sistema ( $Rh_1-LI_3$ ) mostró conversiones moderadas, cercanas al 50% con un TOF de 84h<sup>-1</sup>. El resto de los sistemas mostraron porcentajes de conversión, inferiores al 15% y TOF menores a 16h<sup>-1</sup>. Es de acotar, que todos los sistemas fueron selectivos hacia la formación de ciclohexano como producto de la reacción catalítica.



**Figura 33.** Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Ciclohexeno en condiciones óptimas de reacción con los diferentes Rh<sub>1</sub>-LI<sub>n</sub> vs. % de conversión.

**Tabla 25.** Conversiones obtenidas en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno en presencia de Rh<sub>1</sub>-LI<sub>n</sub>, a condiciones óptimas de reacción.

Catalizador	Ciclohexeno <sup>a</sup>	
	Conversión (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
RhLI <sub>1</sub> <sup>b</sup>	99,2	216
Rh-LI <sub>2</sub>	75,9	228
Rh-LI <sub>3</sub>	100	365
Rh-LI <sub>4</sub>	100	270

<sup>a</sup>100psi de H<sub>2</sub>; T: 80 °C.; 3h de reacción. <sup>b</sup> LI<sub>1</sub> es el único en estado líquido a temperatura ambiente.

#### 4.4.3.- Influencia de la variación del precursor organometálico de rodio y los diferentes líquidos iónicos en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno y benceno con los sistemas $Rh_2-LI_n$ .

Adicionalmente se realizó el estudio de la influencia del precursor metálico en la actividad catalítica de los sistemas ( $Rh_2-LI_n$ ) para las reacciones de hidrogenación de ciclohexeno y benceno. Las condiciones de reacción empleadas en la hidrogenación catalítica del ciclohexeno fueron presión de  $H_2$ : 100psi; temperatura: ambiente durante tres horas de reacción, mientras que para el benceno se empleó 250psi de presión de  $H_2$  a temperatura ambiente durante 6 horas de reacción.

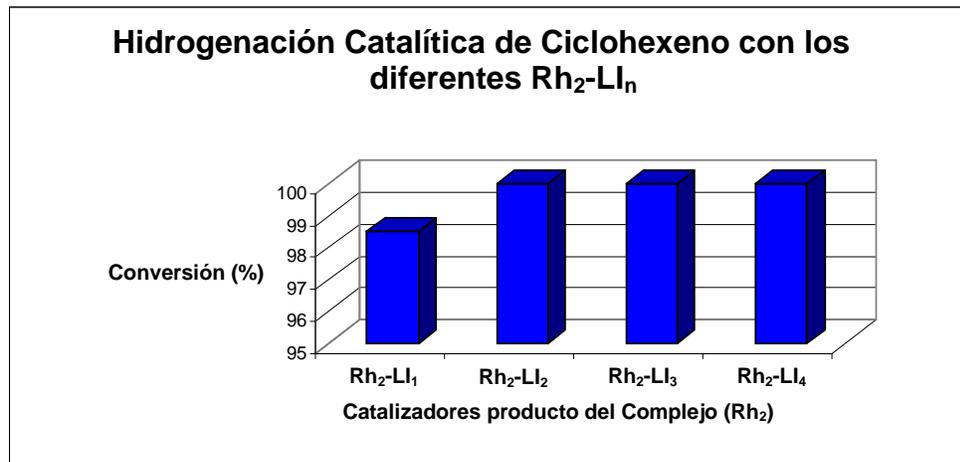
Cómo se puede apreciar en la (Tabla 26 y Figura 34) la hidrogenación catalítica del ciclohexeno con estos materiales es sumamente eficiente, generándose como único producto de la reacción el ciclohexano.

**Tabla 26.** Conversiones obtenidas en la hidrogenación catalítica de ciclohexeno y benceno en presencia de  $Rh_2-LI_n$ , a condiciones moderadas de reacción.

Catalizadores	Ciclohexeno <sup>a</sup>		Benceno <sup>b</sup>	
	Conversión (%)	TOF ( $h^{-1}$ )	Conversión (%)	TOF ( $h^{-1}$ )
$Rh_2-LI_1^c$	98,5	636	18,3	56
$Rh_2-LI_2$	100	531	25,8	66
$Rh_2-LI_3$	100	4509	63,4	1358
$Rh_2-LI_4$	100	966	16,1	74

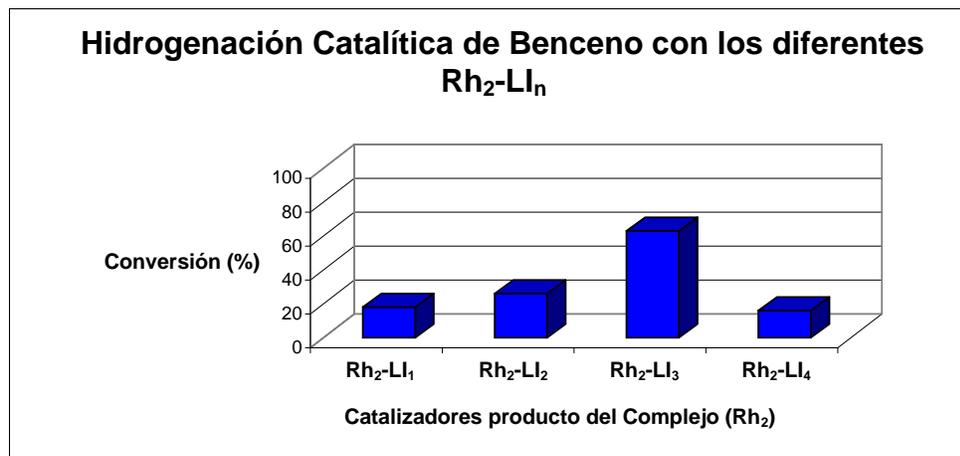
<sup>a</sup>100psi de  $H_2$ ; Tamb.; 3h de reacción.

<sup>b</sup>250psi de  $H_2$ ; Tamb; 6h de reacción. <sup>c</sup> $LI_1$  es el único en estado líquido a temperatura ambiente.



**Figura 34.** Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Ciclohexeno con los diferentes  $Rh_2-LI_n$  vs. % de conversión.

Para el caso de la hidrogenación catalítica del benceno, se encuentra un comportamiento bien diferenciado entre los sistemas aquí evaluados (Tabla 26, Figura 35).



**Figura 35.** Gráfica de la Hidrogenación Catalítica de Benceno con los diferentes  $Rh_2-LI_n$  vs. % de conversión.

Llama poderosamente la atención la gran diferencia que existe entre los TOF encontrados para la hidrogenación del ciclohexeno y la del benceno con los diferentes sistemas catalíticos. Sin embargo, esto pudiese deberse a la forma en que el benceno requiere coordinarse al sitio activo a fin de que ocurra la hidrogenación catalítica.

Los resultados obtenidos para esta reacción permiten realizar un análisis comparativo entre los diferentes sistemas. Si se comparan el sistema ( $Rh_2-LI_1$  y  $Rh_2-LI_2$ ) se puede apreciar en primer término que ambos catalizadores tienen una actividad muy pobre. Sin embargo, se observa que el sistema cuyo sustituyente alquílico es de mayor tamaño ( $Rh_2-LI_2$ ) presenta una actividad levemente superior a su análogo ( $Rh_2-LI_1$ ). Este efecto pudiese estar relacionado con el hecho que el tamaño promedio de las nanopartículas de ( $Rh_2-LI_2$ ) es considerablemente menor al obtenido para el ( $Rh_2-LI_1$ ). De ser este parámetro el que influenciara la actividad catalítica, el sistema ( $Rh_2-LI_4$ ) debería presentar la mayor actividad entre todos los aquí estudiados, sin embargo los resultados obtenidos demuestran lo contrario. Por otra parte si la influencia fuera por el tamaño del catión se esperaría que los sistemas estabilizados con los LIs de cationes tipo 1-aquil-4-picolinio fuesen ambos más activos que los estabilizados con los LIs de cationes tipo 1-aquil-3-metil-imidazolio, y los resultados tampoco muestran esta tendencia. El hecho que el ( $Rh_2-LI_3$ ) sea tres veces más activo que su contraparte ( $Rh_2-LI_1$ ) y casi cuatro veces más activo que su análogo ( $Rh_2-LI_4$ ) solo puede explicarse por la forma de organización de “dedos” que el  $LI_3$  le confiere a este material, lo cual es único entre todos los sistemas aquí evaluados. No obstante, este resultado también podría adjudicarse a que la hidrogenación del benceno requiera un tamaño de partícula óptimo para que ocurra una catálisis efectiva. No se descarta que ambas hipótesis expuestas estén actuando sinérgicamente en este resultado.

Con los resultados mostrados en las (Tablas 24 y 26) se puede apreciar que de las dos familias de catalizadores sintetizados ( $Rh_1-LI_n$  y  $Rh_2-LI_n$ ), los obtenidos a partir del precursor organometálico 1,5-ciclooctadieno(2,4-pentanodiona)rodio(I) ( $Rh_2-LI_n$ ) presentan mayor actividad catalítica en las reacciones de hidrogenación llevadas a cabo que los catalizadores producto del dímero [Bis- $\mu$ -cloro-di-(1,5-ciclooctadieno)dirodio(I)] ( $Rh_1-LI_n$ ), esta diferencia de comportamiento se atribuye al contenido metálico en dichos sistemas (Tabla 21), los catalizadores ( $Rh_2-LI_n$ ) al poseer menor contenido metálico sugiere una mejor distribución de las nanopartículas y las nubes pi de los sustratos a hidrogenar puede que interactúen con mayor facilidad con los centros activos.

## V.- CONCLUSIONES.

- Mediante el método de síntesis propuesto en este trabajo, se obtuvieron nanopartículas de rodio estabilizadas con diferentes líquidos iónicos de cationes imidazolio y 4-picolinio, con tamaños de partículas menores a 10nm, para todos los sistemas.
- Mediante las técnicas de análisis utilizadas se pudo corroborar que los sistemas sintetizados, están constituidos por nanopartículas de rodio metálico.
- Bajo las condiciones optimas encontradas, el nanocatalizador (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>1</sub>) logra el 100% de conversión en la hidrogenación catalítica del ciclohexeno y alrededor del 96% de benceno.
- En la hidrogenación catalítica del ciclohexeno, los sistemas (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>n</sub>) fueron eficientes a temperatura ambiente, exceptuando al (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub>), que solo presentó un 24% de conversión a estas condiciones. Al aumentar la temperatura a 80°C todos los sistemas (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>n</sub>) presentaron 100% de conversión a excepción del (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub>). Sin embargo todos los TOF obtenidos son altos en relación a los reportados en la literatura para la hidrogenación del ciclohexeno en condiciones similares.
- En la hidrogenación catalítica del benceno, todos los catalizadores (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>n</sub>) fueron selectivos hacia la formación de ciclohexano como producto de la catálisis. El sistema (Rh<sub>1</sub>-LI<sub>3</sub>) resulto ser el mejor catalizador presentando una conversión cercana al 50% con un TOF de 84h<sup>-1</sup> el resto de los sistemas presentaron conversiones muy bajas a condiciones suaves de reacción.
- Todos los sistemas (Rh<sub>2</sub>-LI<sub>n</sub>) fueron 100% eficientes en la hidrogenación catalítica del ciclohexeno a temperatura ambiente.
- Todos los sistemas (Rh<sub>2</sub>-LI<sub>n</sub>) fueron activos en la hidrogenación catalítica del benceno.

- Solo el sistema ( $\text{Rh}_2\text{-LI}_3$ ) presentó una conversión mayor al 60% en la hidrogenación catalítica del benceno a temperatura ambiente con un TOF de 4509 moles de productos/ mol de metal•h, lo cual es muy superior a los reportes encontrado en la literatura<sup>[71, 80]</sup>.
- Los sistemas ( $\text{Rh}_2\text{-LI}_n$ ) presentaron mayor poder catalítico que sus análogos ( $\text{Rh}_1\text{-LI}_n$ ).

## VI.- RECOMENDACIONES.

- Se sugiere que en trabajos de investigación posteriores se pueda:
  - Aprovechar que el estabilizante hexafluorofosfato de 1-n-pentil-3-metil-imidazolio (LI<sub>1</sub>) es líquido a temperatura ambiente, y realizar pruebas catalíticas bifásicas, con lo que se podría reciclar el catalizador y por ende conocer si se desactiva o por cuantos ciclos catalíticos es activo en reacciones de hidrogenación.
  - Realizar pruebas catalíticas bajo sistemas de flujo continuo a fin de determinar la vida útil de cada uno de los catalizadores aquí estudiados.
  - Realizar reacciones catalíticas variando la relación sustrato / catalizador para conocer la máxima cantidad de sustrato que soportan los catalizadores.

## VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] J.S. Bradley; Clusters and Colloids; Ed: G. Schmid; VHG Weinheim; (1994).
- [2] T. Graham; Phil. Trans. Roy. Soc.; (1861); 151; 183-190.
- [3] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, G. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni; Angew. Chem. Int. Ed. Engl.; (1985); 24; 696-698.
- [4] W. Ostwald; Colloid-Zeitschrift; (1907); 1; 291-331.
- [5] W. P. Halperin; Rev. Mod. Phys.; (1986); 58; 533-606.
- [6] J. Turkevich, R. S. J. Miner, I. Okura, S. Namba; Proc. Swedish. Symp. Catal.; (1981); 111-126.
- [7] J. T. G. Overbeek, in Coloidal Dispersions; J. W. Goodwin; ed. Royal Society of Chemistry; London (1981); pp. 1-23.
- [8] H. H. Kung, M. C. Kung; Catal. Tod.; (2004); 5; 320-325.
- [9] R. Brayner; Nanotoday; (2008); 3; 1-2.
- [10] P. H. Hess, P.H. Parker; J. Appl. Polymer. Sci.; (1966); 10; 1915-1927.
- [11] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshina, J. Macromol. Sci. Chem.; (1979); A13; 727-750.
- [12] H. Hirai; Macromol. Chem. Suppl.; (1985); 14; 55-69.
- [13] C. G. Blatchford, J. R. Campbell, J. A. Creighton; Surface Science; (1982); 120; 435-455.
- [14] B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbigou, A. Roucoux; Inorg. Chem.; (2008); 22; 1348-1350.
- [15] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshina, J. Macromol. Sci. Chem.; (1978); A12; 1117-1141.
- [16] H. Hirai; Macromol. Sci. Chem.; (1979); A13; 633-649.
- [17] A. Henglein, J. Lille; J. Phys. Chem.; (1981); 85; 1246-1251.
- [18] A. Henglein, M. Guttirez, E. Janata, B. G. Ershov; J. Phys. Chem.; (1992) 96; 4598-4602.
- [19] J. Butler, A. Henglein; Radiat. Phys. Chem.; (1980); 15; 603-612.
- [20] B. G. Ershov, A. Henglein; J. Phys. Chem.; (1993); 3434-3436.

- [21] A. Henglein, A. Holzwarth, P. Mulvaney; *J. Phys Chem.*; (1992); 96; 8700-8702.
- [22] A. Henglein, Ber. Bunserges; *Phys. Chem.* (1977); 81; 556-561.
- [23] A. Henglein, R. Tauch-Tremel; *J. Coll. Interfac. Sci.*; (1981); 80; 84-93.
- [24] S. Mosseri, A. Henglein, E. Janata; *J. Phys. Chem.*; (1989) 93; 6791-6795.
- [25] G. Mills, A. Henglein; *Radiat. Phys. Chem.* (1985); 26; 385-390.
- [26] M. O. Delcourt, J. Belloni, J. L. Marignier, C. Mory,, C. Colliex; *Radiat. Phys. Chem.* (1984); 23; 485-487.
- [27] J. Belloni, M. D. Delcourt, C. Leclere; *Nouv. J. Chim.* (1982); 6; 507-509.
- [28] M. O. Delcourt, N. Keghouche, J. Belloni; *Nouv. J. Chim.*; (1983); 7; 131-136.
- [29] B. G. Ershov, E. Janata, A. Henglein; *Radiat. Phys. Chem.* (1992); 39; 123-126.
- [30] B. G. Ershov, E. Janata, M. Michaelis, A. Henglein; *J. Phys. Chem.* (1991); 95; 8996-8999.
- [31] R. Rafaeloff, Y. Haruvy, J. Binenboym, G. Baruch, L.A. Rajbenbach; *J. Mol. Catal.*; (1983); 22; 219-233.
- [32] N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai; *Chem. Lett.*; (1985); 1245-1248.
- [33] Y. Yonezawa, T. Sato, M. Ohno, H. Hada; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; (1987); 83; 1559-1567.
- [34] P. Barnickel, A. Wokaun; *Mol. Phys.*; (1990); 69; 1-9.
- [35] Y. Yonezawa, T. Sato, S. Kuroda, K. Kuge; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; (1991); 87; 1905-1910.
- [36] T. Sato, S. Kuroda, A. Takami, Y. Yonezawa, H. Hada; *Appl. Organomet. Chem.*; (1991); 5; 261-268.
- [37] Y. Takahashi, T. Ito, S Sakai, Y. Ishii; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970); 1065-1066.
- [38] A. Duteil, R. Quéau, B. M. Chaudret, C. Roucau; *J. S. Bradley Chem. Mater.*; (1993); 5; 341-347.
- [39] J. R. Blackborow, D. Young; *Metal Vapor Synthesis*; Springer Verlag; New York; (1979).

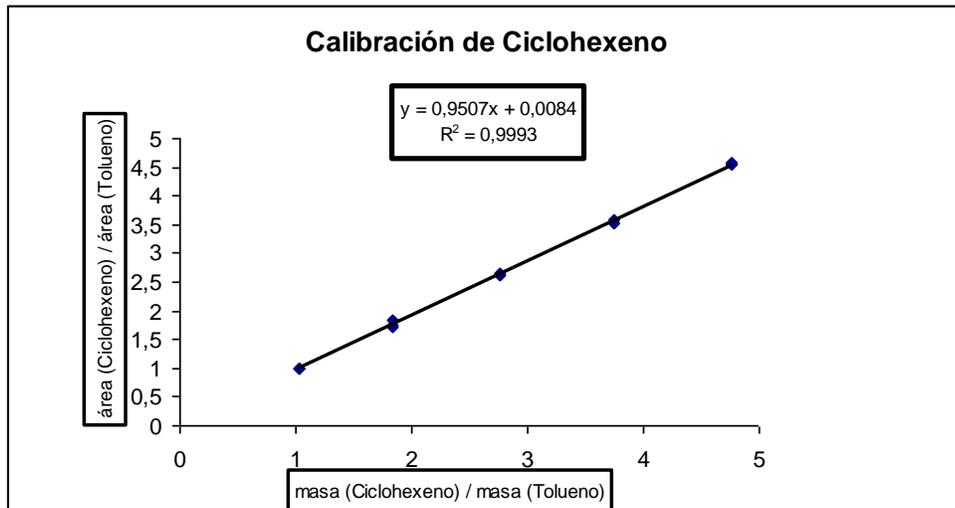
- [40] J. D. Hoefelmeyer, H. Liu, G. A. Somorjai, T. D. Tilley; *Journal of Colloid and Interface Science*; (2007).
- [41] H. Siedentopf, R. Zsigmondy; *Annalen der Physik*; (1903); 10; 1-8.
- [42] N. J. Long, R. F. Marzke, M. McKelvy, W. S. Glaunsinger; *Ultramicroscopy*; (1986); 20; 15-20.
- [43] H. Poppa, F. Rumpf, R. D. Moohead, C. Henry; *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*; 111; *Materials Research Society*; (1988); pp. 1-11.
- [44] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman; *J. Appl. Phys.*; (1976); 47; 2200-2219.
- [45] C. G. Granqvist, R. A. Buhrman; *J. Catal.*; (1976); 42; 477-479.
- [46] D. G. Duff, A.C. Curtis, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, D. E. Logan; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; (1987); 1264-1266.
- [47] J. A. Moujine, P. W. N. M. van Leeuwen and R. A. van Santen; *Catalysis*; Elsevier; Amsterdam; (1993); 201.
- [48] Y. J. Yang, L. Y. He, Q. F. Zhang; *Electrochemistry Communications*; (2005); 7; 361.
- [49] B. Cornils and W. A. Herrmann; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; VCH; Weinheim; (1996).
- [50] a) I. T. Horváth; *Catal. Left*; (1990); 6; 43. b) M.E. Davis; *Chemtech*; (1992); 22; 498.
- [51] F. R. Hartely; *Supported Metal Complexes*; Reidel; Dordrecht; (1985).
- [52] W. Keim; *Chem. Ing. Tech*; (1984); 56; 850.
- [53] a) T. Welton, *Chem. Rev.*, (1999); 99; 2071. b) P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2000); 39; 3772.
- [54] Y. Chauvin, B. Gilbert and I. Guibard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*; (1990); 1715.
- [55] a) Y. Chauvin and H. Olivier, *Chemtech.*; (1995); 26. b) Y. Chauvin, L. Mussmann and H. Olivier; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; (1995); 34; 2698.
- [56] a) P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza and J. Dupont, *Polyhedron.*; (1996); 15; 1217. b) P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker, T. Welton; *Chem. Commun.*; (1999); 25.

- [57] a) G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.*; (1972); 94; 8716. b) N. Karodia, S. Guise, C. Newlands and J.-A. Andersen; *Chem. Commun.*; (1998); 2341. c) C. C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt and P. Wasserscheid; *Organometallics*; (2000); 19; 3818.
- [58] a) B. Cornils, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1997); 36; 2057. b) I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.*; (1998); 31; 641. c) E. de Wolf, G. Van Koten and B.-J. Deelman; *Chem. Soc. Rev.*; (1999); 28; 37. d) L. P. Barthel-Rosa and J. A. Gladysz; *Coord. Chem. Rev.*; (1999); 190-192; 587.
- [59] I. T. Horváth and J. Rábai; *Science*; (1994); 266; 72.
- [60] W. Keim, M. Vogt, P. Wasserscheid and B. Drieben-Hölscher; *J. Mol. Catal.*; (1999); 139; 171.
- [61] a) B. Betzemeier, P. Knochel; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; (1997); 36; 2623. b) R. Kling, D. Sinou, G. Pozzi, A. Choplin, F. Quignard, S. Busch, S. Kainz, D. Koch and W. Leitner; *Tetrahedron Lett.*; (1998); 39; 9439. c) D. Sinou, G. Pozzi, E. G. Hope and A. M. Stuart; *Tetrahedron Lett.*; (1999); 40; 849. d) H. Kleijn, J. T. B. H. Jastrzebski, R. A. Gossage, H. Kooijman, A. L. Spek and G. van Koten; *Tetrahedron*; (1998); 54; 1145.
- [62] a) G. Pozzi, M. Cavazzini, S. Quici and S. Fontana; *Tetrahedron Lett.*; (1997); 38; 7605. b) J. M. Vincent, A. Rabion, V. K. Yachandra and R. H. Fish; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; (1997); 36; 2346. c) S. Quici, M. Cavazzini, S. Ceragioli, F. Montanari and G. Pozzi; *Tetrahedron Lett.*; (1999); 40; 3647.
- [63] a) D. Rutherford, J. J. Juliette, C. Rocaboy, I. T. Horváth and J. A. Gladysz, *Catal. Today*; (1998); 42; 381. b) C. M. Haar, J. Huang, S. P. Nolan and J. L. Peterson; *Organometallics*; (1998); 17; 5018.
- [64] I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rabai and E. J. Mozeleski; *J. Am. Chem. Soc.*; (1998); 120; 3133.

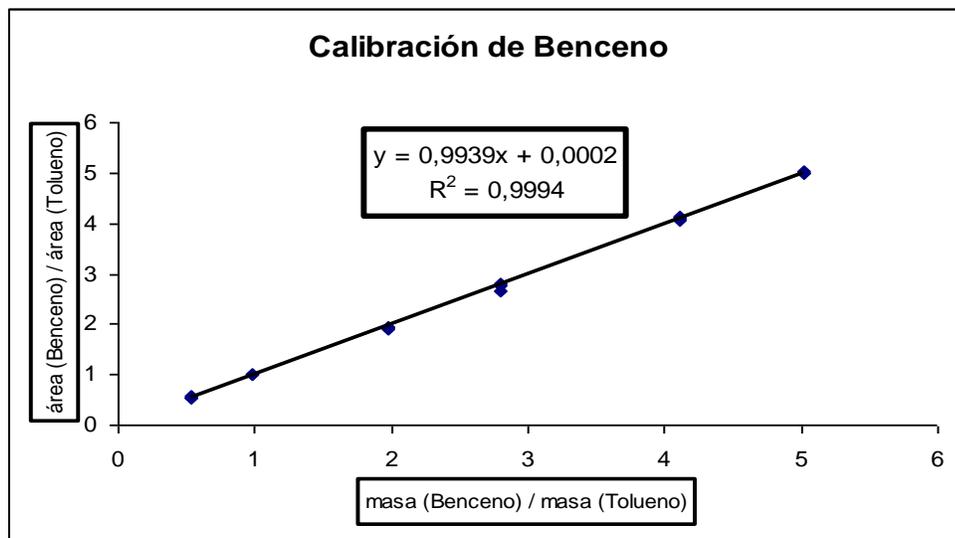
- [65] a) D. F. Foster, D. J. Adams, D. Gudmunsen, A. M. Stuart, E. G. Hope and D. J. Cole-Hamilton; *Chem. Commun.*; (2002); 722. b) D. F. Foster, D. Gudmunsen, D. J. Adams, A. M. Stuart, E. G. Hope, D. J. Cole-Hamilton, G. P. Schwarz and P. Pogorzelec; *Tetrahedron*; (2002); 58; 390.
- [66] D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min; *Catal. Today*; (2002); 74; 157-189
- [67] L.N Lewis; *Chem Rev.*; (1993); 93; 2693.
- [68] G. Schmid, In *Clusters and Colloids- From Theory to Applications*; Schmid G. Ed., VCH: Weinheim, Germany (1994), Chap. 6.
- [69] B. Cornils, W.W. Herrmann; *Multiphase Homogeneous Catalysis*; Volume 2; Ed: Wiley-VHG Verlag; (2005).
- [70] J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira; *J. Am. Chem. Soc.*; (2002); 124; 4228.
- [71] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont; *Chem. Eur. J.*; (2003); 9; 3263.
- [72] C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P.F. P. Fichtner and S. Ribeiro Texeira; *Inor. Chem.*; (2003); 42; (15); 4738.
- [73] J. Huang, T. Jiang, B. Han, H. Gao, Y. Chang, G. Zhao, W. Wu; *Chem. Commun.*; (2003); 1654.
- [74] N. Toshima, Y. Shiraishi, T. Teranishi, M. Miyake, T. Tominaga, H. Watanabe, W. Brijoux, H. Bonnemann and G. Schimid; *Appl. Organometal. Chem.*; (2001); 15; 178.
- [75] X. Mu, D. G. Evans and Y. Kou; *Catal. Lett.*; (2004); 97; 151-153.
- [76] X.-d. Mu, J.-q. Meng, Z.-C. Li and Y. Kou; *J. Am. Chem. Soc.*; (2005); 127; 9694.
- [77] C. Zhao, H.-z. Wang, N Yan, C.-X. Xiao, X.-d- Mu, P. J. Dyson and Y. Kou; *J. of Catal.*; (2007); 33; 250.
- [78] X. Yang, N. Yan, Z. Fei, R. M. Crespo-Quesada, G. Laurency, L. Kivi-Minsker, Y. Kou, Y. Li, . J. Dyson; *Inorg. Chem.*; (2008); 47; 7444.
- [79] M. A. Gelesky, S.S.X. Chiaro, F.A. Pavan, J.H.Z. dos Santos y J. Dupont; *Dalton Trans.*; (2007); 5549.

- [80] B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux and H. Olivier-Bourbigou ; Adv. Synth.Catal.; (2008); 350; 153.
- [81] B. Léger, A. Denicourt-Nowicki, H. Olivier-Bourbigou and A. Roucoux; Adv. Inorg. Chem.; (2008); 47; 9090.
- [82] E.Redel, J. Krämer, R. Thomann, C. Janiak. J. Organometallic Chem.; (2009), 694; 1069-1075.
- [83] D. F. Shriver; The Manipulation of Air Sensitive Compounds; New York; (1969).
- [84] D. D. Perrin, W. L. F. Armarengo and D. R. Perrin; Purification of Laboratory Chemicals; The Pergamon Press; Oxford; (1988).
- [85] J. Dupont, C. S. Consorte, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza; Org. Syntheses. Coll. ; (2004) ; 10 ; 184.
- [86] Y. Zhu, C. Ching, K. Carpenter, R. Xu, S. Selvaratnam, N. Hosmane, J. Maguire; Appl. Organometal. Chem.; (2003); 17; 346.
- [87] J. Chatt y L.M. Venanzi; J. Am. Chem. Soc.; (1957); IV; 4735-4740.
- [88] M. A. Bennett, J. D. Saxby, Advan. Organometal. Chem.; (1968); 7; 321-324.
- [89] R. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill; Identificación Espectrometrica de Compuestos Orgánicos; Editorial Diana; (1980).
- [90] Spectral Database for Organic Compounds:  
[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (SDBS No.: 2054),  
[http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (SDBS No.: 1030);  
Fecha de Visita: 05-03-2010.

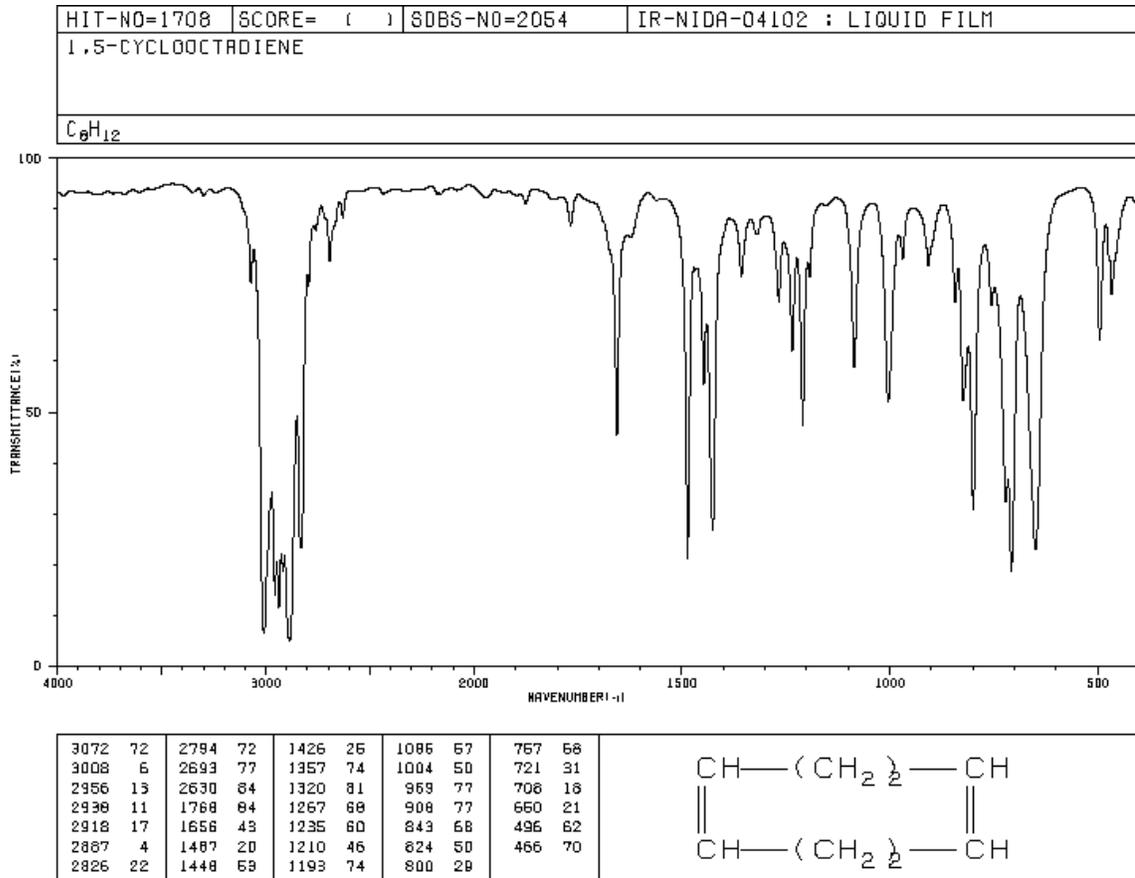
## VIII.- ANEXOS.



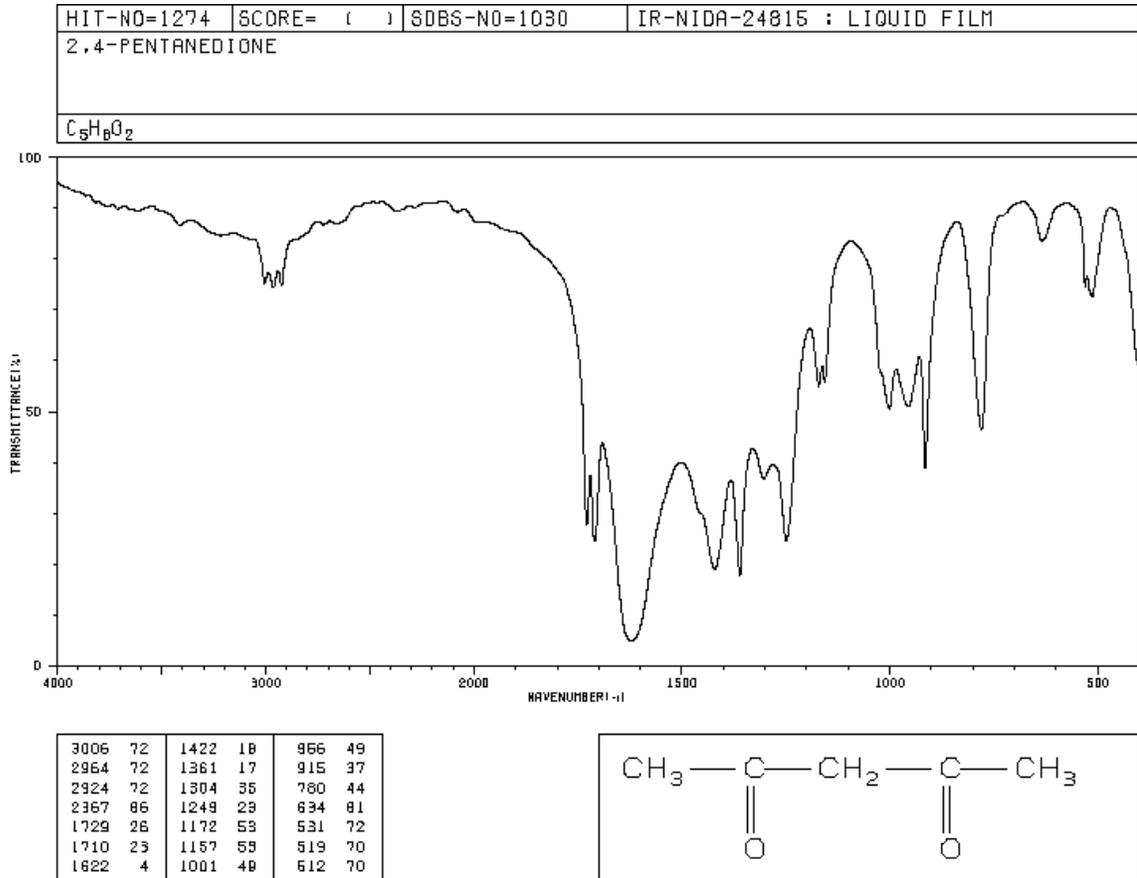
Anexo 1. Curva de Calibración de Ciclohexeno obtenida.



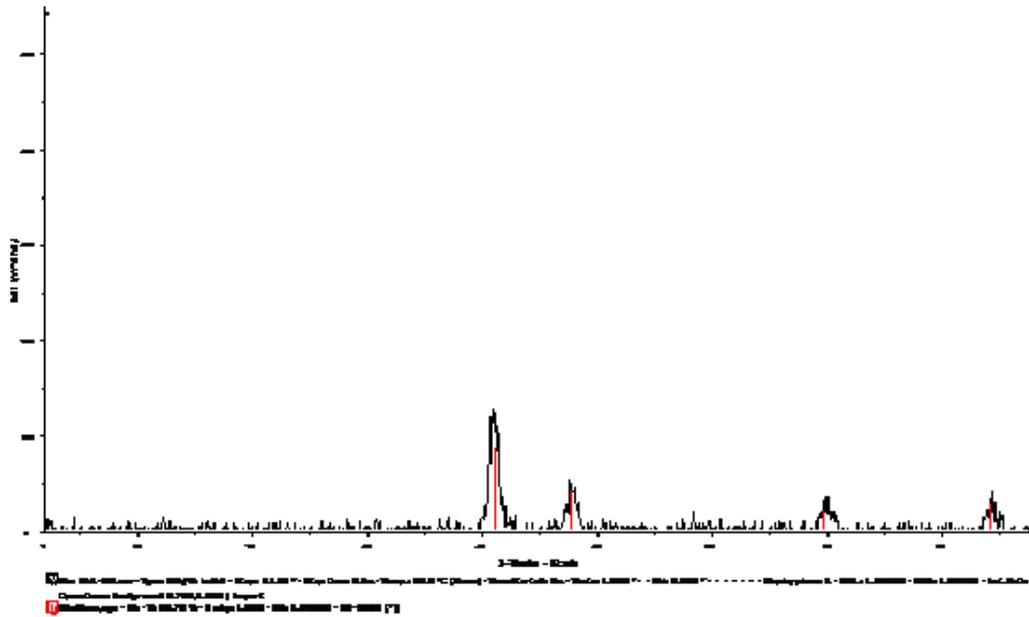
Anexo 2. Curva de Calibración de Benceno obtenida.



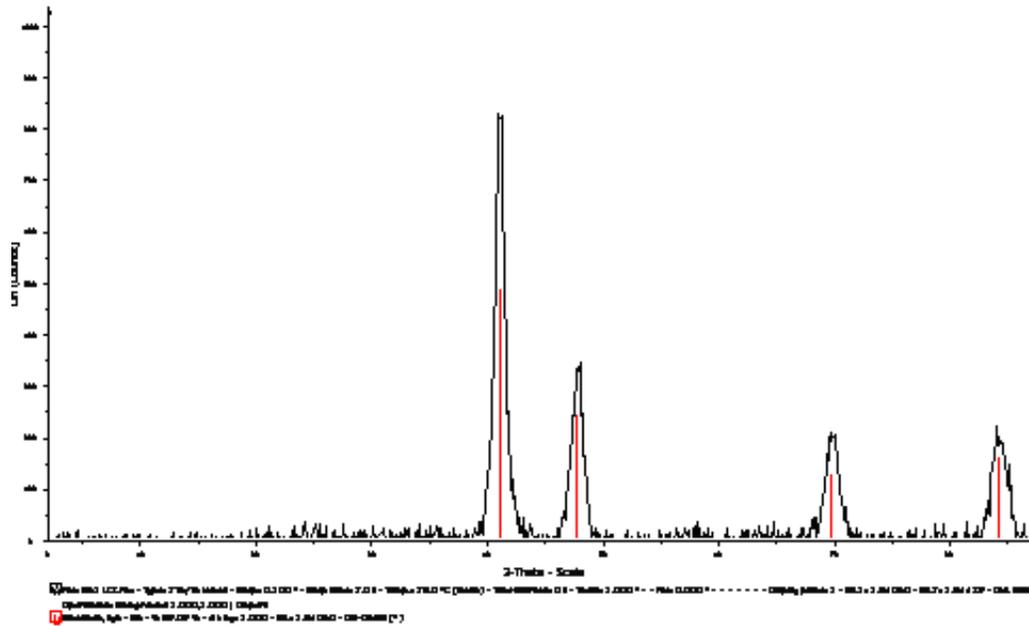
**Anexo 3.** Espectro de Infrarrojo del ligando 1,5-ciclooctadieno (COD)<sup>[90]</sup>.



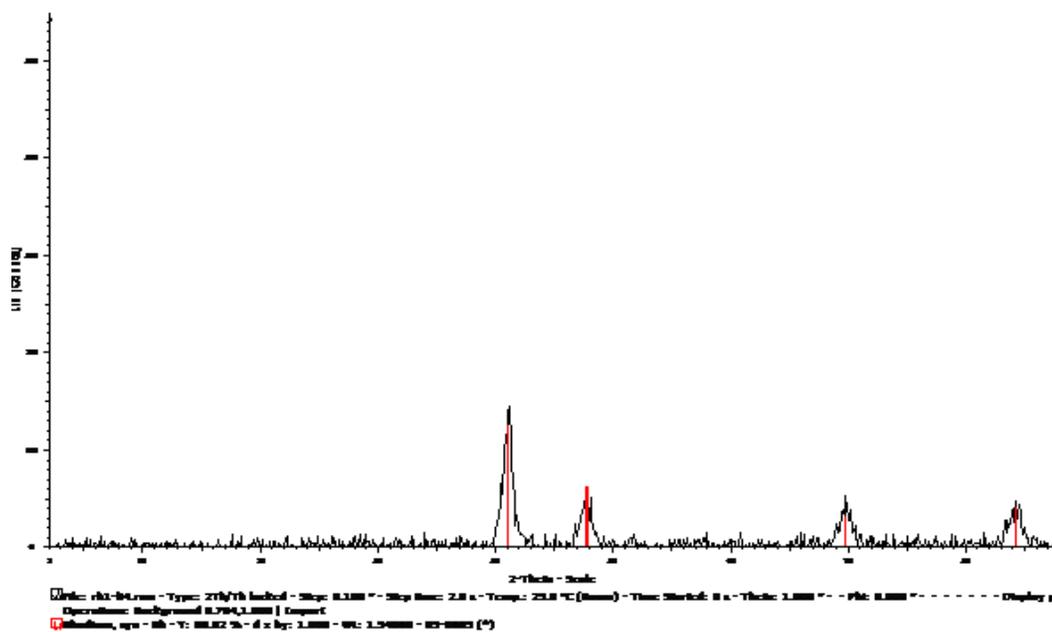
**Anexo 4.** Espectro de Infrarrojo del ligando 2,4-pentanodiona (acac)<sup>[90]</sup>.



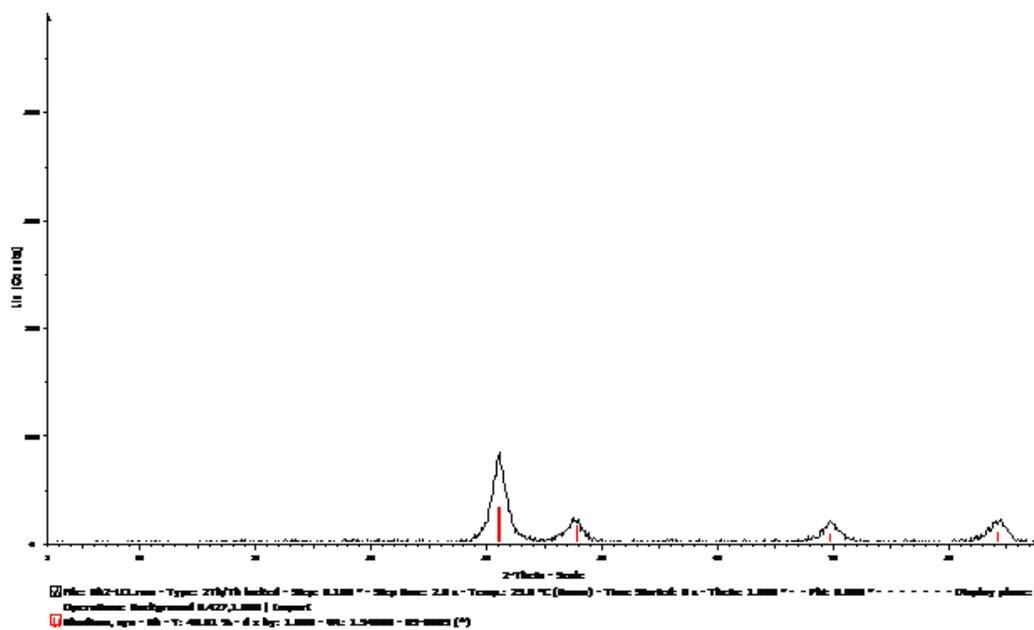
Anexo 5. Espectro de difracción de rayos-X Rh<sub>1</sub>-LI<sub>2</sub>.



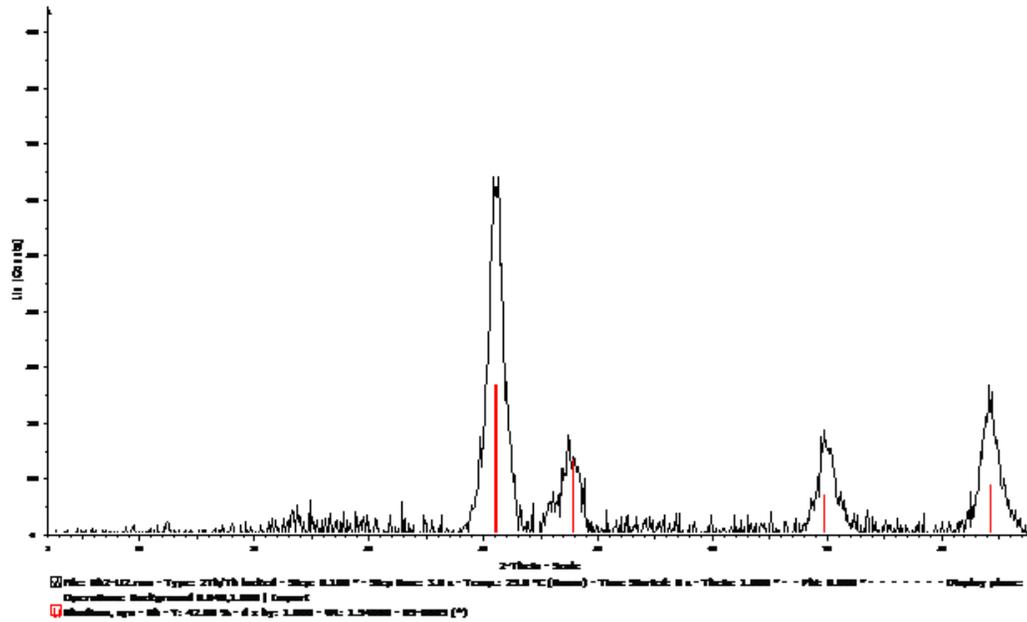
Anexo 6. Espectro de difracción de rayos-X Rh<sub>1</sub>-LI<sub>3</sub>.



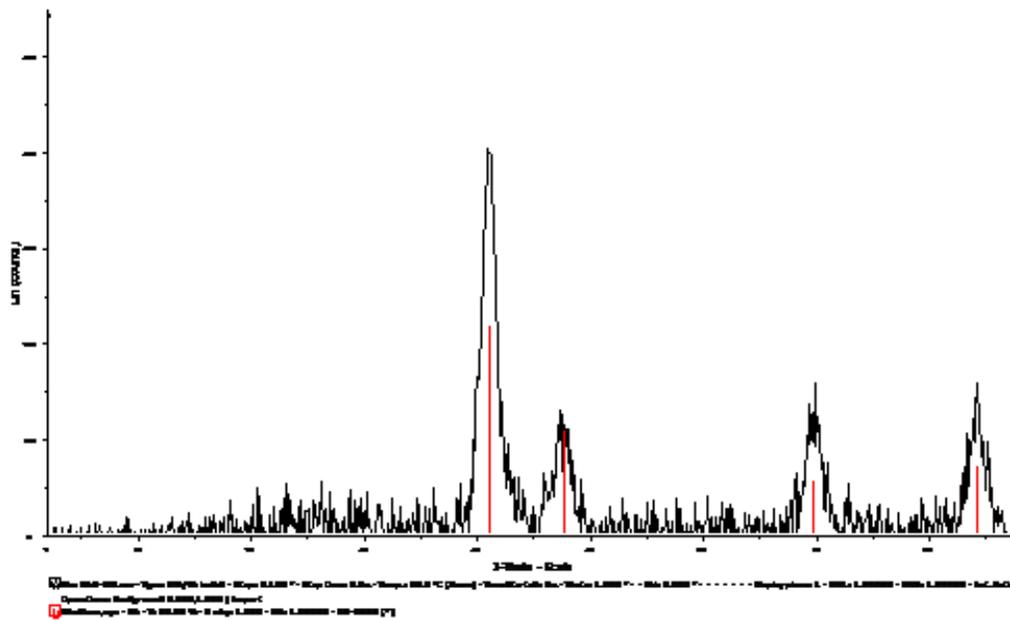
Anexo 7. Espectro de difracción de rayos-X Rh<sub>1</sub>-LI<sub>4</sub>.



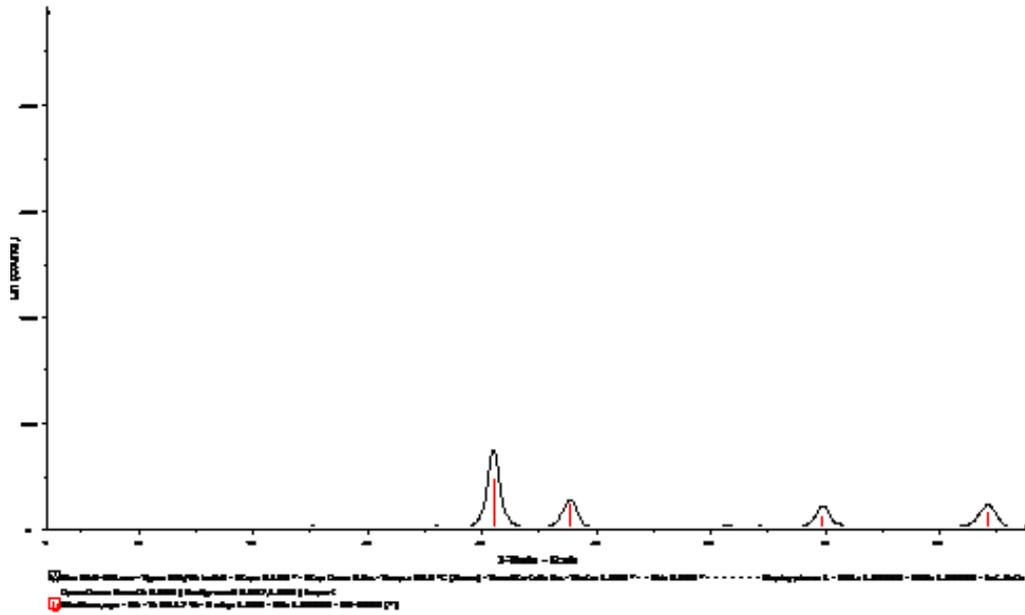
Anexo 8. Espectro de difracción de rayos-X Rh<sub>2</sub>-LI<sub>1</sub>.



Anexo 9. Espectro de difracción de rayos-X Rh<sub>2</sub>-LI<sub>2</sub>.



Anexo 10. Espectro de difracción de rayos-X Rh<sub>2</sub>-LI<sub>3</sub>.



Anexo 11. Espectro de difracción de rayos-X Rh<sub>2</sub>-LI<sub>4</sub>.