

---

**Universidad Nacional del Litoral**  
**Facultad de Ingeniería Química**

**Tesis**

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para obtener el grado académico de

**Doctor en Química**

En el campo de:  
Catálisis Heterogénea

Título de la Tesis:

**“METÁTESIS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS  
INSATURADOS: AUTOMETÁTESIS Y METÁTESIS  
CRUZADA DE OLEATO DE METILO, EMPLEANDO  
COMPLEJOS INMOVILIZADOS”**

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas  
(GICIC) – Instituto de Investigaciones en Catálisis y  
Petroquímica (INCAPE), UNL-CONICET

Autor:

**Juan Zelin**

Director de Tesis: Carlos R. Apesteguía  
Co-Director de Tesis: Andrés F. Trasarti

Jurado:

Dra. Laura E. Briand  
Dr. Pedro M. E. Mancini  
Dr. Gustavo P. Romanelli

Año de presentación:  
2014

---

*A mis padres, Mónica y José,  
mis maestros de la vida.*

*A Jesi por el amor que me brindó  
en estos seis años y a mis hermanos  
por el afecto incondicional que nos une*

# Agradecimientos

En estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que me han apoyado y ayudado en la culminación de la presente Tesis Doctoral.

En primer lugar agradecer de manera especial a Carlos y Andrés por aceptarme para realizar esta tesis bajo su dirección. Agradecerles el tiempo invertido, su entrega total, su paciencia, su estímulo y optimismo en las distintas etapas de la investigación. De idéntica forma, me gustaría agradecer a Pablo N. por su amplia colaboración prestada a lo largo de la tesis.

Quiero destacar a personas como Albert, Tere, Edu Rincón, Nico B., Isabel, Cristina, Euge y Véro por las enseñanzas brindadas en estos 5 años a nivel profesional y humano.

Deseo también expresar mi agradecimiento a los compañeros y amigos con los que he compartido mi espacio de trabajo, Ale, Magdis, Camilo, Darío, Mati, Edu, Cristián, Mauro, Silvina, Pablo L., Sol, Charito, Virginia, Andrés H. y Micael por su predisposición total y, principalmente, por su buena onda.

A mis amigos Nico V. y Hernán, buenos compañeros de café, y a los amigos que me han dado la vida Nico C., Cueva, Ale, Bola, Tato y Larry, gracias por estar siempre.

Y, por supuesto, mi más profundo y sentido agradecimiento va a toda mi familia: a mis viejos Mónica y José, a mis hermanos, Laura, Ana, José y Luis, a mis abuelitos y a mi novia Jesica, porque con su ayuda, incondicional apoyo, afecto y comprensión me posibilitaron la conquista de esta meta. Gracias.

# ÍNDICE GENERAL

	Página
<b><u>CAPÍTULO I: OBJETIVOS E INTRODUCCIÓN</u></b>	
<b>I.1. Objetivos de la tesis</b> .....	I-1
<b>I.2. Introducción</b> .....	I-2
I.2.1. Relevancia técnico-económica del tema.....	I-2
I.2.2. Aplicación de las reacciones de metátesis.....	I-7
I.2.3. Catalizadores de metátesis de olefinas.....	I-12
I.2.4. Características generales de las reacciones a estudiar.....	I-14
<b>Bibliografía</b> .....	I-18
<b><u>CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS EN METÁTESIS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS</u></b>	
<b>II.1. Autometátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados</b> .....	II-1
<b>II.2. Metátesis cruzada de ésteres de ácidos grasos insaturado</b> .....	II-10
<b>Bibliografía</b> .....	II-14
<b><u>CAPÍTULO III: SECCIÓN EXPERIMENTAL</u></b>	
<b>III.1. Reactivos y drogas utilizadas</b> .....	III-3
III.1.1. Gases.....	III-3
III.1.2. Solventes.....	III-3
III.1.3. Precursores.....	III-3
III.1.4. Reactivos.....	III-4
III.1.5. Soportes.....	III-4
<b>III.2. Caracterización de los soportes</b> .....	III-5
III.2.1. Superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de N <sub>2</sub> .....	III-5
III.2.1.1. Fundamentos del método BET.....	III-5
III.2.1.2. Condiciones experimentales.....	III-8
III.2.2. Caracterización de la acidez por desorción de amoníaco a temperatura programada y espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida.....	III-9

III.2.2.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (DTP-NH <sub>3</sub> )...	III-9
III.2.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida (FTIR-Pir).....	III-11
<b>III.3. Caracterización de los catalizadores.....</b>	<b>III-15</b>
III.3.1. Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplada inductivamente (ICP-AES).....	III-15
III.3.1.1. Fundamentos de la técnica ICP-AES.....	III-15
III.3.1.2. Condiciones experimentales para ICP-AES.....	III-16
III.3.2. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis).....	III-16
III.3.2.1. Fundamentos de la técnica UV-Vis.....	III-16
III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales.....	III-18
III.3.3. Estructura cristalina por Difracción de Rayos X (DRX).....	III-18
III.3.3.1. Fundamentos de la técnica de DRX.....	III-18
III.3.3.2. Procedimientos y condiciones experimentales.....	III-20
III.3.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	III-21
III.3.4.1. Descripción experimentales de la técnica.....	III-21
III.3.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT).....	III-22
III.3.5.1. Fundamentos de la técnica de DRIFT.....	III-22
III.3.5.2. Descripción experimentales de la técnica.....	III-22
<b>III.4. Ensayos de actividad catalítica.....</b>	<b>III-24</b>
III.4.1. Descripción general del sistema de reacción utilizado.....	III-24
III.4.2. Cálculos de los índices utilizados en las evaluaciones catalíticas.....	III-27
<b>Bibliografía.....</b>	<b>III-31</b>

## **CAPÍTULO IV: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

<b>IV.1. Caracterización de los soportes.....</b>	<b>IV-3</b>
IV.1.1. Área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro.....	IV-3
IV.1.2. Caracterización de la acidez.....	IV-6
IV.1.2.1. Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada.....	IV-6

IV.1.2.2. Espectro infrarrojo de piridina adsorbida.....	IV-8
<b>IV.2. Preparación de catalizadores.....</b>	<b>IV-13</b>
IV.2.1. Tratamiento térmico de los soportes empleados.....	IV-13
IV.2.2. Preparación de Hoveyda-Grubbs/SiO <sub>2</sub> (H-G/SiO <sub>2</sub> ).....	IV-13
IV.2.3. Preparación de Metiltioxorenio/Soportado (MTO/Soportado).....	IV-15
<b>IV.3. Caracterización de los catalizadores.....</b>	<b>IV-16</b>
IV.3.1. H-G/SiO <sub>2</sub> .....	IV-16
IV.3.1.1. Espectroscopía UV-Vis.....	IV-16
IV.3.1.1.1 Determinación de la carga de H-G .....	IV-16
IV.3.1.1.2 Cálculo de la monocapa de H-G.....	IV-18
IV.3.1.2. Difracción de rayos X (DRX).....	IV-21
IV.3.1.3. Identificación del complejo H-G sobre la superficie del soporte.....	IV-22
IV.3.1.4. Estabilidad térmica del complejo H-G.....	IV-24
IV.3.2. MTO/Soportado.....	IV-26
IV.3.2.1 Espectroscopía UV-Vis.....	IV-26
IV.3.2.1.1. Determinación de la carga de MTO.....	IV-26
<b>Bibliografía.....</b>	<b>IV-27</b>

## **CAPÍTULO V: PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA DE EVALUACIÓN CATALÍTICA**

<b>Introducción.....</b>	<b>V-3</b>
<b>V.1. Pretratamiento del solvente.....</b>	<b>V-3</b>
<b>V.2. Desarrollo de la técnica operatoria para las experiencias de evaluación catalítica.....</b>	<b>V-5</b>
<b>V.3. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica.....</b>	<b>V-6</b>
V.3.1. Análisis cualitativo.....	V-6
V.3.1.1. Identificación de los productos de la autometátesis de oleato de metilo .....	V-6
V.3.1.2. Descripción general del sistema de análisis utilizado.....	V-8
V.3.1.3 Condiciones de análisis cromatográfico.....	V-8
V.3.2 Análisis cuantitativo.....	V-10
<b>V.4. Pruebas catalíticas preliminares empleando Hoveyda-Grubbs/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>V-12</b>

V.4.1. Selección de las condiciones de reacción para las pruebas catalíticas preliminares.....	V-12
V.4.2. Blanco de reacción.....	V-14
V.4.3. Ensayo preliminar de actividad catalítica.....	V-15
V.4.4. Ensayo de lixiviación del complejo H-G depositado sobre sílice.....	V-17
V.4.5. Influencia del tamaño de partícula.....	V-19
V.4.6. Influencia de la transferencia de materia en la velocidad de reacción.....	V-19
V.4.7. Influencia de la masa de catalizador.....	V-25
<b>Bibliografía.....</b>	<b>V-27</b>

## **CAPÍTULO VI: AUTOMETÁTESIS DE OLEATO DE METILO SOBRE H-G/SiO<sub>2</sub>**

<b>Introducción .....</b>	<b>VI-3</b>
<b>VI.1. Estudio del equilibrio.....</b>	<b>VI-3</b>
<b>VI.2. Influencia de la inmovilización sobre la actividad catalítica.....</b>	<b>VI-4</b>
<b>VI.3. Influencia de la carga de H-G.....</b>	<b>VI-6</b>
<b>VI.4. Influencia de la temperatura.....</b>	<b>VI-10</b>
<b>VI.5. Influencia de la concentración inicial de OM.....</b>	<b>VI-13</b>
<b>VI.6. Estudio de la desactivación in-situ del catalizador H-G/SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>VI-20</b>
<b>VI.7. Estudio de la reutilización del catalizador .....</b>	<b>VI-25</b>
<b>VI.8. Influencia del solvente.....</b>	<b>VI-27</b>
<b>VI.9. Conclusiones.....</b>	<b>VI-29</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>VI-31</b>

## **CAPÍTULO VII: AUTOMETÁTESIS DE OLEATO DE METILO SOBRE MTO SOPORTADO**

<b>Introducción.....</b>	<b>VII-3</b>
<b>VII.1. Influencia de la inmovilización sobre la actividad catalítica.....</b>	<b>VII-3</b>
<b>VII.2. Blanco de reacción.....</b>	<b>VII-7</b>
<b>VII.3. Estudio de la lixiviación del complejo MTO inmovilizado en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>....</b>	<b>VII-9</b>
<b>VII.4. Influencia de la acidez del soporte.....</b>	<b>VII-10</b>
<b>VII.5. Influencia de la masa de catalizador.....</b>	<b>VII-13</b>
<b>VII.6. Influencia de la temperatura.....</b>	<b>VII-15</b>

<b>VII.7. Influencia del solvente</b> .....	VII-18
<b>VII.8. Conclusiones</b> .....	VII-22
<b>Bibliografía</b> .....	VII-24

**CAPÍTULO VIII: METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO y 1-HEXENO SOBRE H-G/SiO<sub>2</sub>**

<b>Introducción</b> .....	VIII-3
<b>VIII.1. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica</b> .....	VIII-5
VIII.1.1. Análisis cualitativo.....	VIII-5
VIII.1.1.1. Identificación de los productos de la metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno.....	VIII-5
VIII.1.1.2 Condiciones de análisis cromatográfico de las muestras de reacción.....	VIII-7
VIII.1.2 Análisis cuantitativo.....	VIII-8
<b>VIII.2. Autometátesis de 1-hexeno</b> .....	VIII-9
VIII.2.1. Metátesis de 1-hexeno en fase homogénea.....	VIII-9
VIII.2.2. Metátesis de 1-hexeno en fase heterogénea.....	VIII-12
<b>VIII.3. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno</b> .....	VIII-14
VIII.3.1. Estudio del equilibrio.....	VIII-14
VIII.3.1.1 Reacción en fase homogénea.....	VIII-14
VIII.3.1.2 Reacción en fase heterogénea.....	VIII-16
VIII.3.2. Influencia de la concentración inicial de 1-hexeno.....	VIII-26
VIII.3.3. Influencia de la inmovilización del complejo H-G sobre la actividad catalítica en la metátesis cruzada.....	VIII-34
VIII.3.4. Influencia de la temperatura.....	VIII-38
<b>VIII.4. Conclusiones</b> .....	VIII-43
<b>Bibliografía</b> .....	VIII-45

**CAPÍTULO IX: CONCLUSIONES**

<b>IX.1. Conclusión finales de la Tesis</b> .....	IX-3
---	------

IX.1.1. Autometátesis de oleato de metilo.....	IX-3
IX.1.2. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno.....	IX-6
<b>IX.2. Prospectiva.....</b>	<b>IX-7</b>

## Resumen

La presente Tesis aborda la valoración de un derivado de la industria oleoquímica como el oleato de metilo, obteniendo a partir del mismo productos químicos valiosos mediante la aplicación de reacciones de autometátesis y metátesis cruzada con 1-hexeno, en fase líquida y en un proceso catalítico heterogéneo. Además, se evalúan la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores empleados, basados todos ellos en complejos organometálicos inmovilizados en soportes inorgánicos, estos sistemas catalíticos en el área de metátesis se encuentran en un creciente desarrollo.

Se utilizaron dos complejos organometálicos: el complejo de Hoveyda-Grubbs (H-G) y metiltrioxorenio (MTO), que fueron inmovilizados en distintos soportes inorgánicos como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El H-G es un catalizador activo en fase homogénea, escogiéndose  $\text{SiO}_2$  como soporte debido a su inercia química, de modo de no alterar el centro activo del complejo. Se logró soportar el H-G en sílice (H-G/ $\text{SiO}_2$ ), con una alta dispersión y sin que tenga lugar la lixiviación del complejo al utilizar ciclohexano como solvente. El catalizador H-G/ $\text{SiO}_2$  exhibió alta actividad en la autometátesis de oleato de metilo, pudiendo utilizarse en dos ciclos catalíticos consecutivos en forma eficiente. A relaciones reactivo/catalizador y carga de H-G apropiadas, se alcanzaron rápidamente conversiones, rendimientos y selectividades de equilibrio a los productos de autometátesis: 9-octadeceno y 9-octadecen-1,18-dioato.

El MTO, inactivo en fase homogénea, fue inmovilizado en los tres soportes ya mencionados con diferentes resultados en la autometátesis de oleato de metilo. El catalizador no

sufrió lixiviación del complejo en las condiciones de trabajo. Los mejores resultados se obtuvieron cuando el complejo se soportó sobre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , alcanzando altos rendimientos en 9-octadeceno. Sin embargo, el rendimiento en 9-octadecen-1,18-dioato fue muy bajo debido a la presencia de procesos de adsorción sobre el soporte, procesos que también se detectaron para el oleato de metilo, constituyendo ésta una desventaja en la aplicación del catalizador a nivel tecnológico en la metátesis de ésteres de ácidos grasos.

El catalizador H-G/ $\text{SiO}_2$  resultó más eficiente y activo en la autometátesis de oleato de metilo que el catalizador MTO/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El rendimiento en 9-octadecen-1,18-dioato alcanzado con H-G/ $\text{SiO}_2$  superó en un factor de 10 al obtenido con MTO/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El H-G/ $\text{SiO}_2$  mostró estabilidad y actividad superiores a los catalizadores heterogéneos estudiados hasta el momento en la autometátesis de oleato de metilo.

En segunda instancia, se estudió la metátesis cruzada de oleato de metilo con 1-hexeno sobre H-G/ $\text{SiO}_2$ . Nuevamente, no se detectó lixiviación significativa del complejo en esta mezcla de reacción. Se observó que el aumento de la concentración inicial de 1-hexeno produjo un aumento en los rendimientos y selectividad es hacia los productos de interés (9-decenoato de metilo y 9-tetradecenoato de metilo), pero cierto nivel de exceso de la olefina no funcionalizada condujo al envenenamiento del catalizador. El aumento de la temperatura aceleró más la desactivación del catalizador que la metátesis, impidiendo que se alcancen las conversiones de equilibrio. En esta reacción se lograron conversiones de oleato de metilo próximas al 95% y selectividades hacia los productos de metátesis cruzada cercanas al 90%.

## **I.1. Objetivos de la tesis**

La presente Tesis Doctoral tiene como objetivo sintetizar productos químicos valiosos a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs) derivados de aceites vegetales, utilizando reacciones de metátesis y catalizadores sólidos. Específicamente, se investiga el desarrollo de catalizadores sólidos activos, selectivos y estables para la síntesis de productos valiosos a partir de la autometátesis de oleato de metilo y de la metátesis cruzada oleato de metilo/1-hexeno.

El empleo de reacciones de metátesis para convertir FAMEs en productos químicos valiosos es relativamente reciente; se han utilizado esencialmente procesos homogéneos. A pesar de los avances realizados, los procesos homogéneos tienen como desventajas a superar el alto costo de los catalizadores y la necesidad de su recuperación. Por ello es que en los últimos años se ha comenzado a investigar el empleo de sólidos catalíticos para estas reacciones, de manera de superar las desventajas señaladas al utilizar procesos homogéneos. Los trabajos publicados muestran que si bien se pueden convertir ésteres de ácidos grasos en productos químicos valiosos utilizando catalizadores sólidos, la actividad de los mismos es aún baja para alcanzar competitividad tecnológica. Además, los catalizadores sólidos que se han utilizado hasta el presente presentan serios problemas de estabilidad debido a la desactivación de los mismos por la presencia de los grupos funcionales que poseen los FAMEs, tal como el grupo éster. Se requiere, de esta manera, mejorar sustancialmente la actividad por masa del catalizador, a través de nuevas formulaciones y/o métodos de preparación, para desarrollar un nuevo proceso ingenieril que sea eficiente a nivel comercial, lo cual no se ha logrado hasta el presente. Precisamente, la posibilidad de lograr este objetivo

es la principal motivación que se tuvo para llevar adelante el tema que se investiga en el presente proyecto.

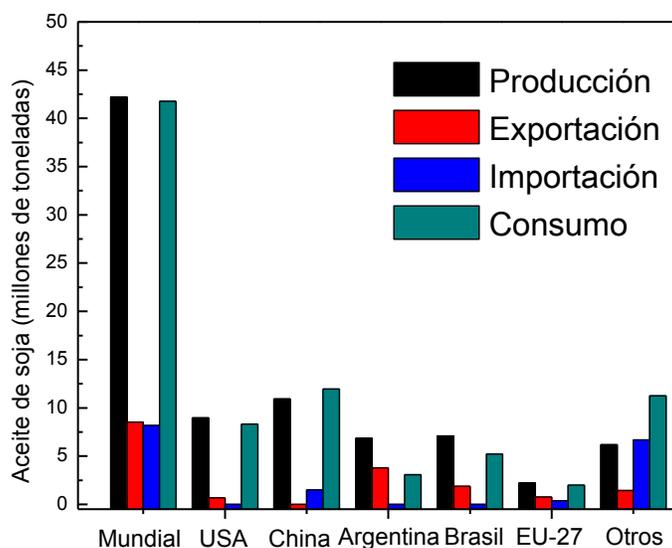
## **I.2. Introducción**

### **I.2.1. Relevancia técnico-económica del tema**

Uno de los imperativos en el desarrollo de una industria química sustentable constituye la sustitución de materias primas agotables, generalmente provenientes de fuentes fósiles, por materias primas que provengan de fuentes renovables. La industria oleoquímica es en tal sentido una industria de fuentes renovables, ya que utiliza aceites vegetales obtenidos del cultivo de oleaginosas. Desde ese punto de vista, países como la Argentina juegan un rol clave en la industria oleoquímica por su condición de principales productores de oleaginosas como soja, girasol, maíz, etc.

Los productos derivados de la industria oleoquímica tienen la importante ventaja, desde el punto de vista ambiental, de ser fácilmente biodegradables, no contribuir con su uso al aumento de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, ni a la acidificación de suelos y aguas y no contener niveles perjudiciales de azufre. Más aún, los oleoquímicos son a menudo subproductos o desechos de la industria alimenticia que no son aptos para consumo humano, pero que pueden ser usados beneficiosamente en la industria oleoquímica. Desde el punto de vista químico, los aceites y grasas naturales están compuestos predominantemente por triglicéridos (ésteres de glicerol) de ácidos grasos de cadena larga [1]. Los triglicéridos tienen relevancia en nutrición y como materias primas en la industria oleoquímica. Su procedencia es vegetal (80%) o animal (20%), y son utilizados en alimentos (80%) y para uso industrial (20%). La producción mundial de aceites y grasas utilizada en oleoquímica entre

1999/2000 fue de 84,6 millones de toneladas e incrementó a 137 millones de toneladas entre 2009/2010, representando un crecimiento del 62%. Los aceites más importantes son aceites vegetales de cadena larga, tales como el aceite de soja, girasol y el aceite de colza, ricos en ácido oleico (consistiendo todos ellos principalmente de cadenas insaturadas de ácidos grasos, C18), que provienen de países con climas templados [1,2]. Argentina, junto a Brasil y Estados Unidos son los mayores productores y exportadores de soja en el mundo. Estos tres países, junto a China, lideran la producción mundial de aceite de soja (Figura I.1), segundo en fabricación a nivel global después del aceite de palma, siendo Argentina el país de mayor exportación de aceite de soja [3].



**Figura I.1:** Producción, comercio y consumo de aceite de soja en 2011/2012 [3].

Alrededor del 14% de la producción mundial de aceites y grasas es usado en la industria oleoquímica como materia prima de partida para la obtención de una amplia gama de productos químicos. Los productos oleoquímicos encuentran aplicación como lubricantes,

combustibles líquidos, pinturas, surfactantes, detergentes, jabones, cosméticos, agroquímicos, etc. Al presente, la Argentina se limita solamente a la producción de biocombustibles (biodiesel y bioetanol) como producto de la industria oleoquímica. La producción mundial de biodiesel en 2010 ubicó a la Argentina en el cuarto lugar detrás de Alemania, Francia y Brasil, y como mayor exportador a nivel mundial de este biocombustible. El precio del biodiesel a fines del 2010 en la Argentina rondó 1 dólar/kg, Figura I.2 [4].

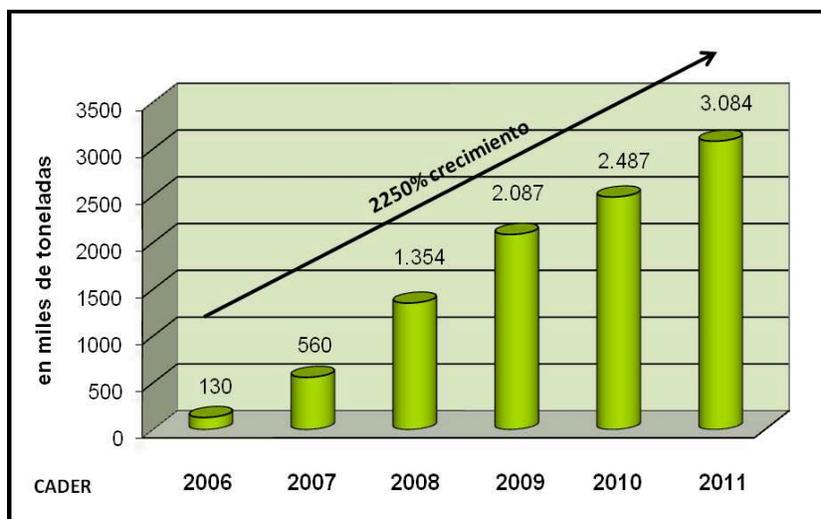
La investigación que se llevará a cabo en esta Tesis involucra el desarrollo de un proceso que representaría una mejora sustancial en la cadena de valor de la ruta aceites vegetales



**Figura I.2:** Precio internacional del biodiesel, FOB Rosario [4].

y biodiesel. Se pretende, en efecto convertir los FAMES en productos químicos finos, los cuales, por definición son productos cuyo valor es mayor de 25 dólares por kg. Surge con claridad, en consecuencia, que la motivación de la presente tesis es técnico-económica, además de científica.

La producción nacional de biodiesel creció 2250% desde el 2006, alcanzando más de tres millones de toneladas al final del 2011 (Figura I.3). Santa Fe ejerce un marcado liderazgo, dado que las plantas instaladas en esta provincia representan el 80% del total nacional.



**Figura I.3:** Capacidad de producción de biodiesel en Argentina [4].

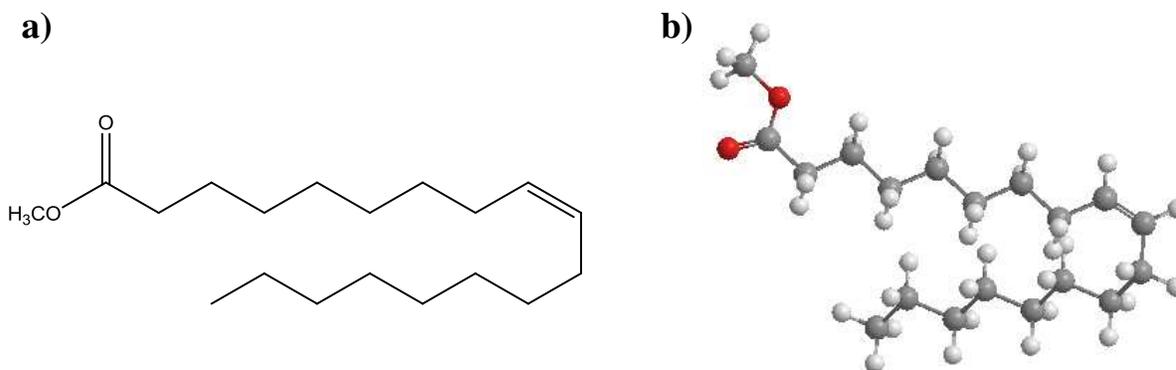
La manera industrialmente conocida de obtener biodiesel a partir de aceites vegetales es por trans-esterificación con metanol. La reacción de transesterificación o alcóholisis de un aceite vegetal consiste en la reacción de los triglicéridos del aceite con un alcohol liviano bajo la acción de un catalizador, usualmente un álcali disuelto, para producir una mezcla de ésteres de ácidos grasos y glicerol. En la Figura I.4 se muestra la reacción de transesterificación de aceite vegetal con metanol, para producir ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) y glicerol. Según la estequiometría de la reacción, se requieren tres moléculas de metanol por cada molécula de triglicérido; sin embargo se utiliza un exceso del alcohol para



**Figura I.4:** Transesterificación o alcóholisis de un aceite vegetal con metanol para formar ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs) y glicerol

aumentar los rendimientos de los ésteres de alquilo y permitir su separación de la fase de glicerol [5].

El FAME utilizado como reactivo en esta tesis es el oleato de metilo (cis-9-octadecenoato de metilo), el cual deriva del ácido oleico presente en el aceite de oleaginosas como la soja, el girasol, la colza y el maíz. El oleato de metilo (Figura I.5) es un líquido de consistencia aceitosa incoloro e inoloro. Sus propiedades físicas se listan en la Tabla I.1.



**Figura I.5:** Molécula de oleato de metilo. a) Representación de la molécula en el plano, b) Representación de la molécula en fase gas y tres dimensiones.

**Tabla I.1:** Propiedades fisicoquímicas del oleato de metilo

Sinónimos	Cis-9-octadecenoato de metilo, Z-9-octadecenoato de metilo,
Peso molecular	296,49 g/mol
Densidad	0,874 g/ml
Punto de ebullición	318°C
Punto de fusión	-20°C
Índice de refracción	1,452

### I.2.2. Aplicación de las reacciones de metátesis

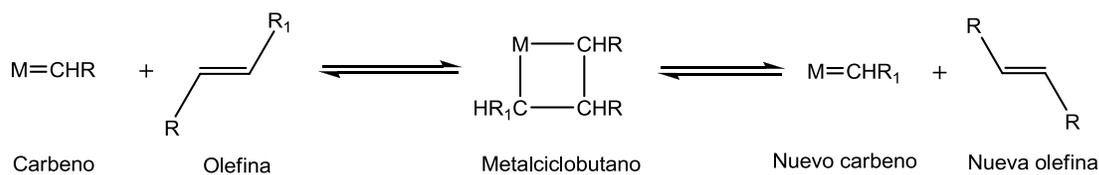
Más del 90% de las reacciones oleoquímicas en las que intervienen los ésteres de ácidos grasos tienen lugar a través de la función éster de la molécula [6]. No obstante, las transformaciones por reacción de dobles enlaces carbono-carbono en la cadena alquílica de los ésteres de ácidos grasos insaturados, tales como hidrogenación, epoxidación, ozonólisis y dimerización, han adquirido cada vez mayor importancia industrial. Entre estas reacciones, en los últimos años se ha destacado la metátesis de olefinas [1,7]. La metátesis de olefinas (del griego metha, cambio, y thesis, posición) consiste en la ruptura y regeneración de dobles enlaces entre dos moléculas de olefina, que produce como resultado final el intercambio de los sustituyentes al doble enlace. La reacción general se representa en la Figura I.6. Esta reacción tiene lugar en presencia de un carbeno metálico como catalizador [7,8].



R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son sustituyentes alquílicos

**Figura I.6:** Reacción de metátesis de olefinas

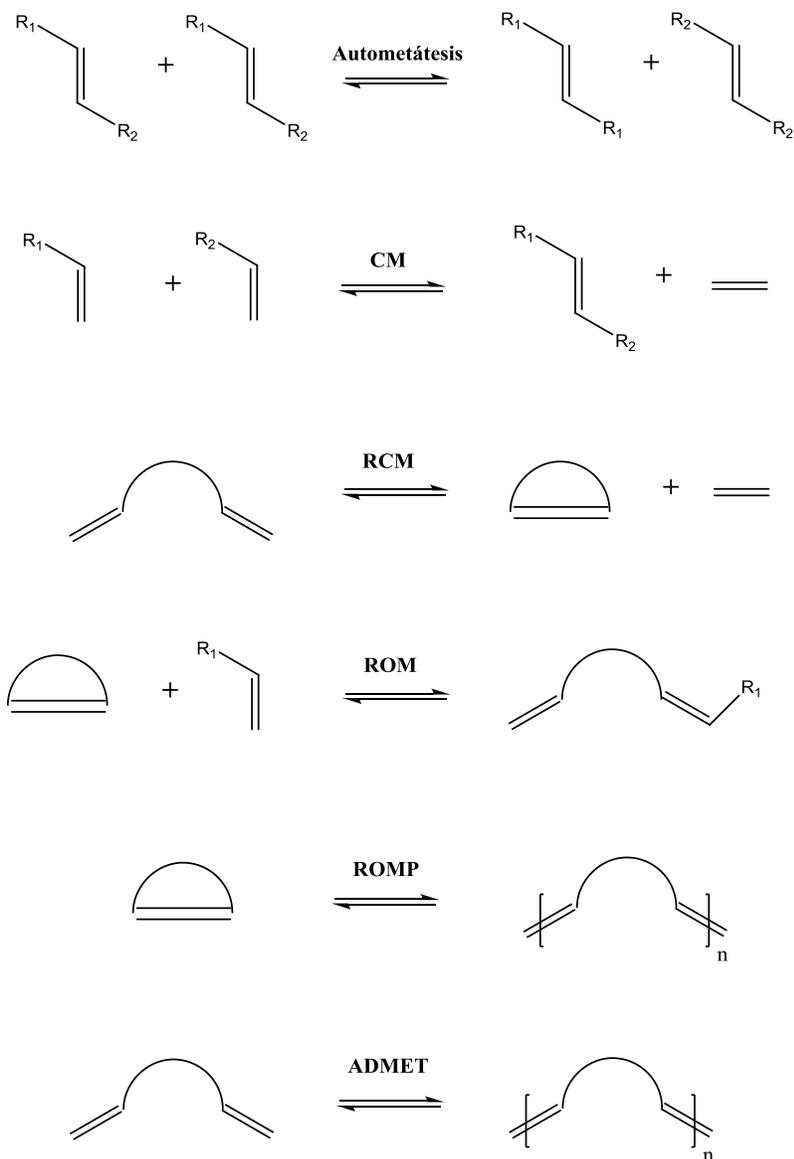
La metátesis de olefinas fue observada por primera vez en 1931, pero recién en la década del '60 Banks y Bailey de la Phillips Petroleum publicaron un trabajo sobre la transformación de propeno a eteno y 2-buteno llamando a la reacción “desproporción de olefinas” [9]. El término metátesis de olefinas lo introducen N. Calderon y col. en 1967 [10]; estos autores observaron que en la reacción del 3-penteno se produce la ruptura de la molécula sobre el doble enlace y el posterior intercambio de los sustituyentes con otra molécula de 3-penteno fragmentada, generándose una mezcla de equilibrio de 25% de cada uno de los productos, 2-buteno y 3-hexeno, y 50% de 2-penteno. En 1973 Chauvin propuso un mecanismo de reacción para la metátesis de olefinas, actualmente aceptado, que se basa en la reacción de una olefina con un carbeno metálico para generar un intermediario metalociclobutano inestable, que se fragmenta para producir una nueva olefina y un nuevo carbeno metálico (Figura I.7). La aplicación tecnológica de la reacción de metátesis ha sido fuertemente impulsada gracias al desarrollo de los catalizadores sintetizados por Schrock (Catalizadores de Schrock) y Grubbs (catalizadores de Grubbs), complejos alquilidenos metálicos que desde la década del '90 se producen comercialmente. Por todos estos avances asociados con la reacción de metátesis de olefinas, Chauvin, Schrock y Grubbs fueron galardonados con el premio Nobel en Química 2005 [7].



R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son sustituyentes alquílicos

**Figura I.7:** Mecanismo de reacción de la metátesis de olefinas propuesto por Chauvin

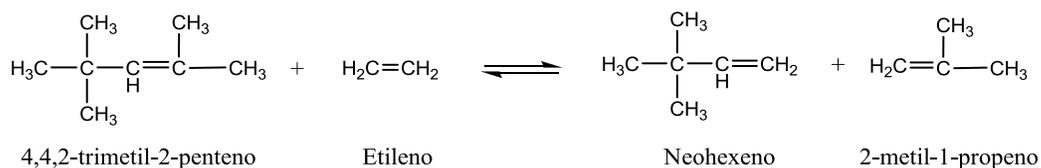
Las reacciones de metátesis de olefinas pueden clasificarse como i) autometátesis, cuando la reacción tiene lugar entre dos moléculas de la misma olefina, ii) metátesis cruzada (MC), cuando la reacción involucra dos moléculas de olefinas diferentes, iii) metátesis por cierre de anillo (RCM), en el caso de la reacción intramolecular de una di-olefina ací-



**Figura I.8:** Casos de reacciones de metátesis.

clica, iv) metátesis por apertura de anillo ( ROM), reacción entre una olefina cíclica y una olefina acíclica, v) polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) que implica la polimerización olefinas cíclicas y vi) polimerización por metátesis de dienos acíclicos (ADMET) , cuando la reacción involucra la polimerización de olefinas acíclicas terminales [11]. En la Figura I.8 se ilustran estos distintos casos detallados.

La reacción ha alcanzado aplicación en el campo industrial, fundamentalmente en petroquímica e industria de polímeros. La primera aplicación industrial de la reacción de metátesis de olefinas data de 1966 en el área de la petroquímica, en el proceso triolefina de Phillips para la producción de etileno y 2-buteno a partir de propileno. Un cambio en el marco económico y el aumento de la demanda de propeno llevó al cierre de la planta en 1972. En la década del 80, Lyondell utilizó el proceso inverso de triolefina de Phillips para convertir etileno y 2-buteno a propileno, proceso que devino comercialmente ventajoso [12,13,14]. También se produce propeno por el proceso llamado Meta-4, en el cual el eteno y 2-buteno reaccionan en fase líquida a 35°C y una presión de 60 bar. Por metátesis cruzada de 4,4,2-trimetil-2-penteno y etileno se produce neo-hexeno (3,3-dimetil-1-buteno, Figura

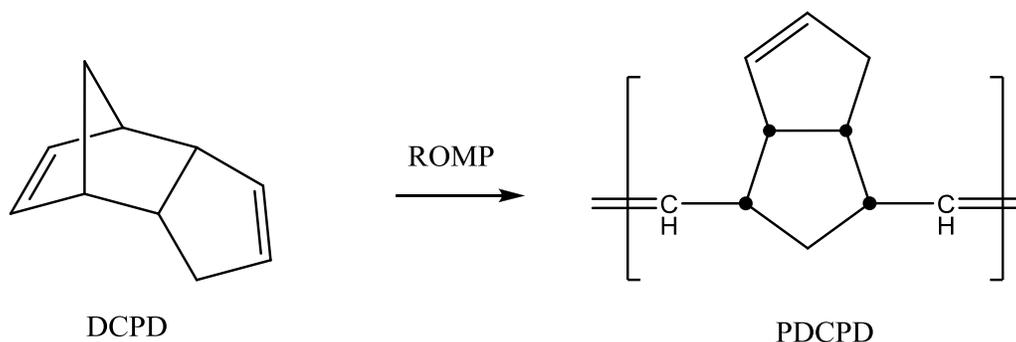


**Figura I.9:** Síntesis del neohexeno por metátesis cruzada del 4,4,2-trimetil-2-penteno con etileno.

I.9), un importante intermediario en la síntesis de fragancias como Tonalide® o agentes antifúngicos como Terbinafine®. En la producción de olefinas superiores a partir de eteno,

se ha desarrollado el proceso Shell de olefinas superiores (SHOP), basado en la metátesis de olefinas inferiores, y que se aplica en la síntesis de lubricantes, detergentes, alcoholes, etc. El isopreno se puede producir por deshidrogenación oxidativa del isoamileno, éste se genera por metátesis cruzada entre el 2-metil propeno y el 2-buteno [13].

Además de su aplicación en la industria petroquímica, por metátesis de olefinas se han desarrollado procesos basados en la polimerización por metátesis de apertura de anillo (ROMP) de cicloalquenos, para la producción en gran escala de diversos materiales poliméricos, como el Vestenamer® 8012, o el polímero del cicloocteno, y el polinorborneno, en el mercado desde 1976, utilizado como aditivo en la industria de la goma [13,14]. Por el proceso ROMP de endo-diciclopentadieno (DCPD), subproducto del craqueo de naftas, se obtiene policiclopentadieno (PDCPD, Figura I.10), un polímero de alta resistencia a los impactos y la corrosión química y de alta temperatura de deflexión térmica. Otros polímeros relevantes obtenidos por esta vía son el Teleno®, un plástico altamente resistente, flexible y



**Figura I.10:** Síntesis del PDCPD por proceso ROMP del DCPD

liviano empleado, para producir grandes piezas moldeadas como pueden ser la carrocería de vehículos, y los productos Metton® y Pentam®, plásticos ligeros empleados en equipamientos médicos [13,14,15].

Desde 1991 Zeon ha producido Zeonex®, desarrollado para aplicaciones ópticas, y obtenido por hidrogenación parcial o total de productos del proceso ROMP del norborneno. Otras aplicaciones comercialmente atractivas de la metátesis de olefinas comprenden la producción de ciclohexadecadieno por metátesis de cicloocteno, que se utiliza para la elaboración de la fragancia Globanone®. También se producen productos químicos finos como feromonas para el control de insectos perjudiciales para los cultivos. Actualmente se producen E-5-decenil acetato, feromona del gusano del durazno “Anarsia lineatella”, una mezcla de E y Z-11-tetradecenil acetato feromona de “Platynota stultana” un gusano que se alimenta de cítricos y una mezcla desigual de E y Z-11-tetradecenil acetato feromona de “Sparganothis” un gusano que se alimenta de frutos, una plaga en arándanos [13].

Mediante reacciones de metátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados pueden obtenerse, a través de vías ambientalmente amigables y altamente selectivas, un considerable número de productos químicos finos, ya sea en forma directa o por medio de unas pocas etapas. Actualmente no se encuentran aplicaciones en el campo industrial que partan de estos reactivos, debido a baja tolerancia de los catalizadores heterogéneos frente a los grupos polares (en este caso el grupo éster), y el requerimiento de altas relaciones catalizador/sustrato para la síntesis de los productos de interés, demandas que no lo hacen comercialmente viable [13].

### **I.2.3. Catalizadores de metátesis de olefinas**

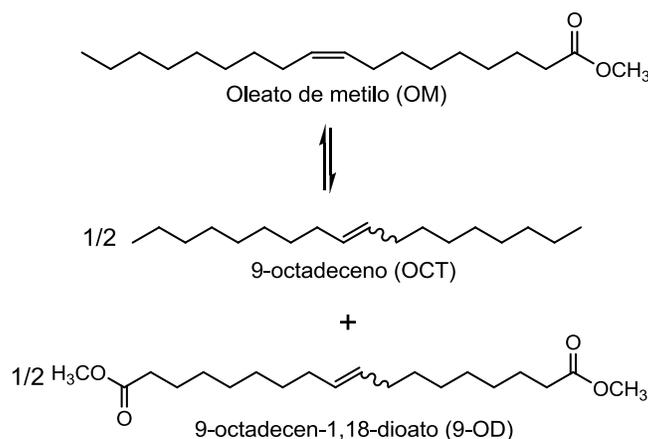
Desde el punto de vista catalítico, la metátesis de olefinas puede ser llevada a cabo en forma homogénea o heterogénea. Los catalizadores homogéneos de metátesis pueden consistir en una combinación de un haluro u oxo-haluro de un metal de transición con un pro-

motor alquilante (sistema de dos componentes), o también de un complejo alquilideno metálico (carbeno) de un metal de transición como Ru, Mo o W. Los sistemas de dos componentes, son más sensibles a la humedad y al aire pero son menos costosos que los complejos metal-alquilideno. Los primeros catalizadores complejos alquilidenos empleado en la metátesis de FAMEs fueron los complejos de Grubbs (Ru-alquilideno), desarrollados en la década del '90, y que se caracterizan por presentar una elevada actividad y tolerancia a los grupos funcionales. La inmovilización del complejo alquilideno sobre un soporte inerte, una tecnología muy poco estudiada en la actualidad, añade muchas posibilidades de aplicación industrial a estos catalizadores [16]. Los catalizadores de metátesis heterogéneos tienen la ventaja de que son convenientes en cuanto a la separación del catalizador de los productos de reacción, y también en cuanto a su reutilización y aplicación en procesos continuos. Los catalizadores generalmente consisten en un óxido o cloruro de metal de transición soportado sobre un óxido inorgánico de elevada área específica, como  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  o  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ . Estos catalizadores no contienen el alquilideno en su esfera de coordinación original, sino que éste se forma en una reacción de iniciación entre el catalizador y el sustrato olefínico [13,14]. Sin embargo, los óxidos metálicos son inactivos frente a olefinas funcionalizadas como los ésteres de ácido grasos. No obstante, se encontró que si los óxidos de Re soportados en óxidos ácidos se promueven con alquilestano ( $\text{SnMe}_4$ ,  $\text{SnBu}_4$ , etc.) la metátesis de oleato de metilo es viable [12]. Sin embargo, la preparación de estos catalizadores no es sencilla, se necesitan condiciones de atmósfera estrictamente controlada, ya que son extremadamente sensibles a la presencia de agua y oxígeno. Además estos cocatalizadores resultan tóxicos, y se descomponen formando óxidos durante las etapas de regeneración, que bloquean los sitios el óxido de renio y limi-

tan los ciclos de regeneración del catalizador. Tales desventajas han impedido que este sistema catalítico encuentre a la fecha aplicación industrial.

### I.2.4. Características generales de las reacciones a estudiar

La metátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados puede ser de dos tipos: autometátesis o reacciones de metátesis cruzada. Por reacciones de autometátesis de ciertos ésteres de ácidos grasos se pueden obtener diésteres; siendo ésta una de las primeras reacciones estudiadas en el campo de la oleoquímica [17]. Una de las reacciones que se estudiarán en esta tesis es la autometátesis de oleato de metilo (Figura I.11). Los productos de esta reacción son el 9-octadeceno y el diéster 9-octadecen-1,18-dioato. No existen datos termodinámicos

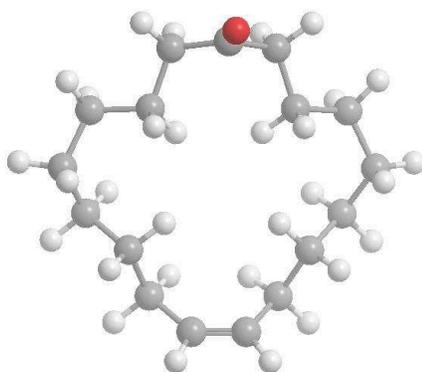


**Figura I.11:** Autometátesis de oleato de metilo

suficientes para calcular la constante de equilibrio con exactitud en fase líquida para la autometátesis de oleato de metilo; no obstante las referencias bibliográficas son unánimes en aseverar que el resultado es una distribución al azar de grupos alquilidenos. Por lo tanto, en la autometátesis de oleato de metilo, la mezcla en el equilibrio consistiría de 50 % mol de

oleato de metilo y 25 % mol de cada uno de los productos, 9-octadeceno y 9-octadecen-1,18-dioato [12,14], sugiriendo una distribución e intercambio estadístico de grupos sustituyentes al enlace olefínico.

El diéster 9-octadecen-1,18-dioato es un valioso producto empleado en las industrias de fragancias, polímeros y lubricantes. En particular, puede aprovecharse en la obtención de civetona, un ingrediente atractivo y costoso en la preparación de perfumes [18]. La civetona (cis-9-cicloheptadecen-1-ona) fue aislada por primera vez en 1915 por E. Sack, quien la

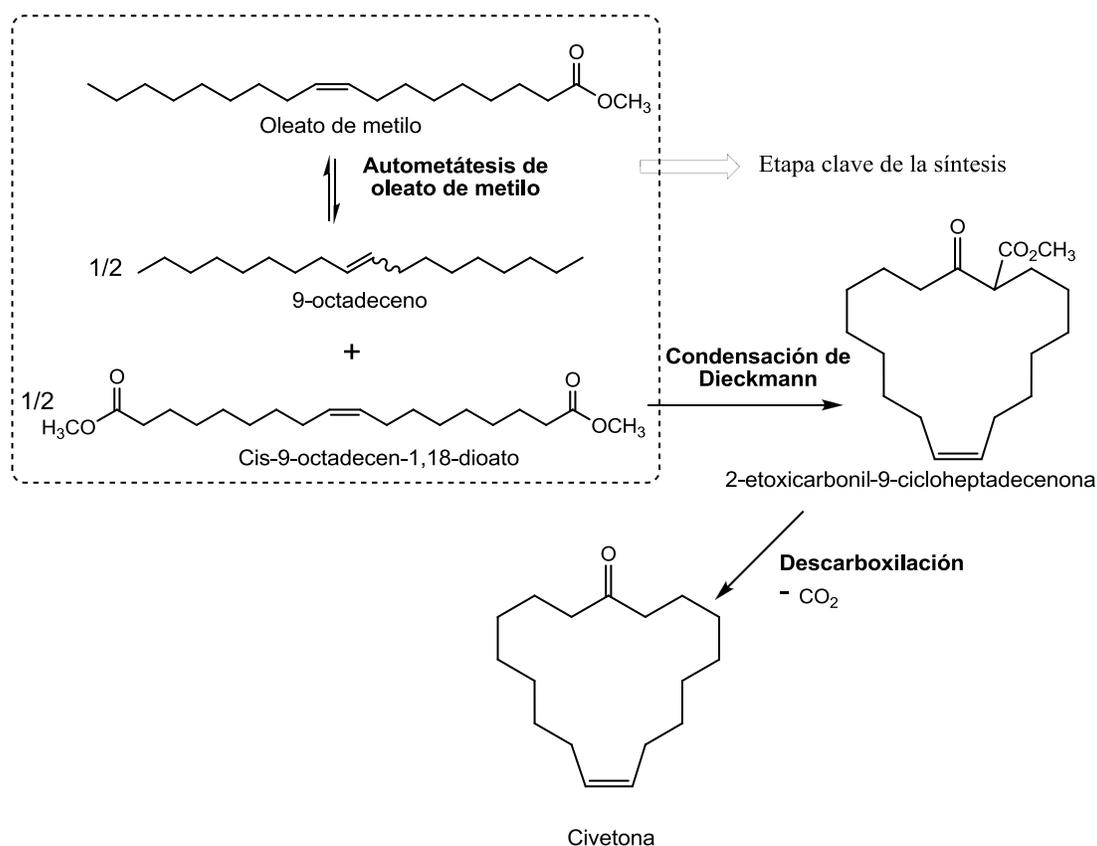


**Figura I.12:** Civetona.

extrajo de la secreción de un mamífero llamado civeta. Su estructura química fue dilucidada recién en 1923, y corresponde a una cetona cíclica de 17 átomos de carbono con una insaturación en el carbono 9 (Figura I.12) [19]. A la fecha se han publicado varias síntesis de laboratorio de civetona. Los primeros trabajos involucraron varias etapas de síntesis [20,21,22] haciendo la obtención del producto poco práctica y rentable, mientras que a partir de 1980 la introducción de una etapa de autometátesis del oleato de metilo condujo a una síntesis más simple y elegante (Figura I.13), sin que la bibliografía haya abundado demasiado en estudios relacionados con esta etapa [23,24,25]. Como se mencionó anteriormente, la autometátesis de oleato de metilo no se ha aplicado industrialmente hasta el momento,

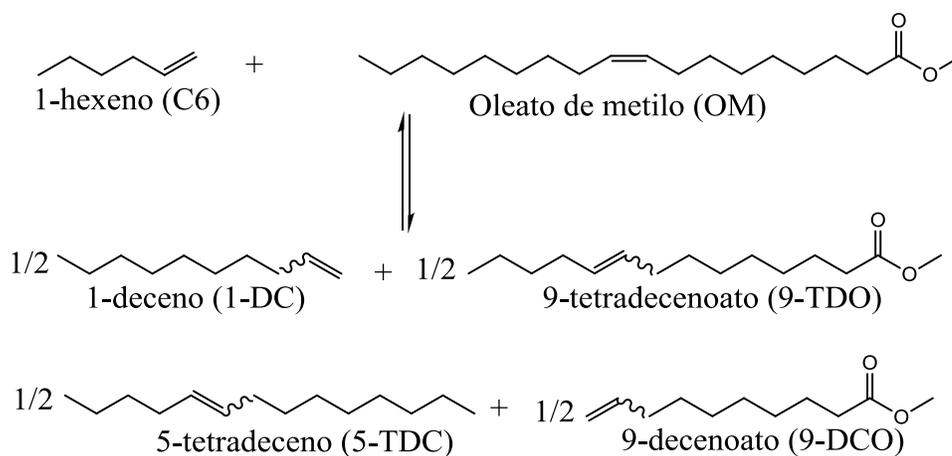
por lo que en la actualidad no hay un proceso industrial para la obtención de civetona sintética, que sigue obteniéndose de la fuente natural que implica la extracción de las glándulas secretoras de la civeta.

Mediante la metátesis cruzada de ésteres de ácidos grasos insaturados con un alqueno normal se pueden sintetizar FAMES menos abundantes o disponibles naturalmente, lo que extiende considerablemente la versatilidad de la reacción de metátesis en el campo de la oleoquímica [17]. Así, las largas cadenas de átomos de carbono de los ésteres más abundantes en oleaginosas pueden ser acortadas, vía metátesis cruzada con una olefina menor, obteniéndose de esta manera ésteres de longitud de cadena media, menos abundantes, que pueden utilizarse en la elaboración de detergentes de longitud de cadena en el rango C12-C14,



**Figura I.13:** Síntesis de la civetona a partir de oleato de metilo.

de alta demanda, o ésteres de cadena corta con insaturaciones terminales ( $\omega$ -insaturados) que tienen un amplísimo campo de aplicación [26]. En esta tesis, se estudiará la metátesis cruzada de oleato de metilo con 1-hexeno (Figura I.14), la cual genera intermediarios de gran aplicación en el campo de la química fina, como el 9-tetradecenoato de metilo y 9-decenoato de metilo. El primero de estos compuestos puede emplearse como precursor en la síntesis de 9-tetradecenol y 9-tetradecenal, ambos feromonas sexuales utilizadas para el control de plagas de cultivo como la polilla del girasol “*Homoeosoma electellum*” y el gusano “*Helicoverpa armígera*”, que se alimentan de muchas oleaginosas cultivadas en nuestro país, tales como soja, maíz y girasol [27]. Las rutas sintéticas convencionales de feromonas implican múltiples etapas, haciendo oneroso el proceso global. La utilización de la reacción de metátesis puede acortar entre uno y tres pasos el proceso [28]. El 9-decenoato de metilo tiene un rango de aplicación amplio; puede utilizarse como un intermediario en la elaboración de fragancias como es el 9-decenol, prostaglandinas, polímeros precursores nylon-10, y lubricantes [12].



**Figura I.14:** Metátesis cruzada de oleato de metilo con 1-hexeno.

## Bibliografía

---

- [1] D. Anneken, S. Both, R. Christoph, G. Fieg, U. Steinberner, A. Westfechtel, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH Verl, Weinheim (2006).
- [2] U. Biermann, U. Bornscheuer, M. A. R. Maier, J. O. Metzger, H. J. Schafer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 3854-3871.
- [3] Franck D. Gunstone, Commodity oils and fats soybean oils, en "Oils and fats in the market place", 2013, The AOCS Lipid Library, American Oil Chemist's Society, <http://lipidlibrary.aocs.org/market/soybean.htm>
- [4] Información de la Cámara Argentina de Energía Renovable, <http://www.cader.org.ar>
- [5] H. Ngo, N. Zafirooulos, T. Foglia, E. Samulski, W. Lin, *J Am Oil Chem Soc* 87 (2010) 445-452.
- [6] F. Gunstone, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*,103(2001)307
- [7] P. Ahlberg, en "*Advanced information on the Nobel Price in Chemistry 2005*", 30 de noviembre 2005, The Royal Swedish Academy of Science , [http://www.kva.se/Documents/Priser/Nobel/2005/sciback\\_ke\\_en\\_05.pdf](http://www.kva.se/Documents/Priser/Nobel/2005/sciback_ke_en_05.pdf)
- [8] J. Mol, R. Buffon, *J. Braz. Chem. Soc.* 9 (1998) 1-11.
- [9] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 3 (1964) 170-173.
- [10] N. Calderon, H. Chen, K. Soott, *Tetrahedron Lett.* 34 (1967) 3327-3329.
- [11] C. Avendaño, *Anales de la Real Academia Nacional de Farmacia*, (2006), Vol. 72: 107-137.
- [12] K. Ivin y J. Mol, "*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*", Academic Press, 1997.
- [13] R. Grubbs, "*Handbook of Metathesis*", Wiley-Vch, Weinheim (2003).
- [14] J. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 213 (2004) 39-45.
- [15] URL: <http://www.rimtec.co.jp/en/telene/case/06.html>
- [16] P. Nieczypor, W. Buchowicz, W. Meester, F. Rutjes, *J. Mol, Tetrahedron Lett.* 41 (2001) 7103.
- [17] J. Mol, *Green Chem.*, 4 (2002) 5-13.
- [18] R. Bosma, G. van den Aardweg, *J. Mol, J. Organomet. Chem.*,255(1983)159.

- [19] L. Ruzicka “In The Borderland Between Bioorganic Chemistry And Biochemistry, Switzerland, 1973.
- [20] A. Blomquist, R. Holley, R. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 34-35.
- [21] M. Stoll, J. Hulstkamp, *Helv. Chim Acta.*, 31 (1948) 543.
- [22] J. Tsuji, T. Mandai, *Tetrahedron Lett.*, 37 (1977) 3285-3286.
- [23] J. Tsuji, S. Hashiguch, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 2955-2958.
- [24] J. Tsuji, S. Hashiguch, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 69-80.
- [25] Y. Choo, K. Ooi, I. Ooi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71 (1994) 911-913.
- [26] M. Sibeijin, *J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 345-358.
- [27] Y. Berezin, V. Ignatov, P. Belov, I. Elev, B. Shelimov, V. Kazanskii, *Kinet. Katal.*, 32 (1991) 335-343.
- [28] D. Banasiak, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 107 - 115

# Antecedentes bibliográficos en metátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados

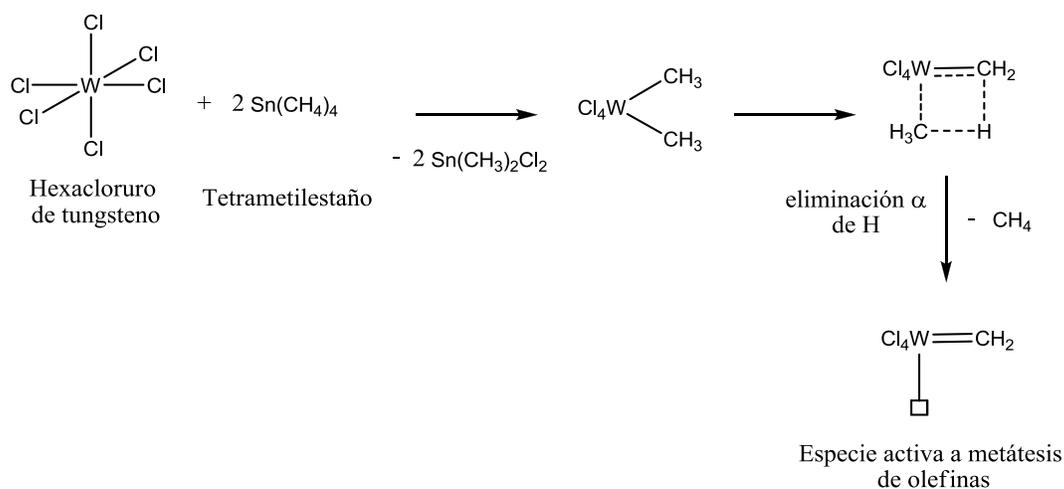
## II.1. Autometátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados

Primeros catalizadores utilizados

En la actualidad no hay ningún proceso comercial que involucre la metátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados. Desde la década del '70 se han publicado numerosos trabajos de investigación a escala laboratorio; sin embargo, la baja estabilidad y el alto costo de los sistemas catalíticos desarrollados hasta el momento no permitieron su aplicación a nivel industrial.

La primera reacción de metátesis de FAMEs fue llevada a cabo con éxito por van Dam y col. en 1972 [1], empleando oleato de metilo (OM) como reactivo y hexacloruro de tungsteno ( $WCl_6$ ) promovido con tetrametilestano ( $SnMe_4$ ) como catalizador. Después de 24 h de reacción a  $70^\circ C$ , estos autores observaron que la conversión alcanzó un 50%, que se corresponde con la conversión de equilibrio de OM [1,2,3]. Los sistemas catalíticos de dos componentes en fase homogénea fueron los primeros utilizados en metátesis de ésteres insaturados, y constan de un haluro u oxohaluro de metal de transición como  $WCl_6$ ,  $WOCl_3$ ,  $WO_2Cl_2$ ,  $WOCl_2$  o  $WOCl_4$ , combinados con un co-catalizador alquilante como  $SnMe_4$ ,  $PbMe_4$ ,  $AlMe_3$ ,  $Cp_2TiMe_2$ ,  $Cp_2TiClMe$ , entre otros. La función del cocatalizador es generar el centro activo a la metátesis, ligando alquilideno ( $W=CH_2$ ), a través de una doble alquilación del centro metálico, seguido de una eliminación  $\alpha$  del H perteneciente al carbono unido al W para la formación del carbeno metálico. En la Figura II.1 se muestra la formación de la especie alquilideno a partir de  $WCl_6$  y  $Sn(CH_3)_4$ . En primera instancia se pro-

duce una dimetilación del tungsteno y posteriormente una eliminación  $\alpha$  del H con la consecuente pérdida de metano [4].

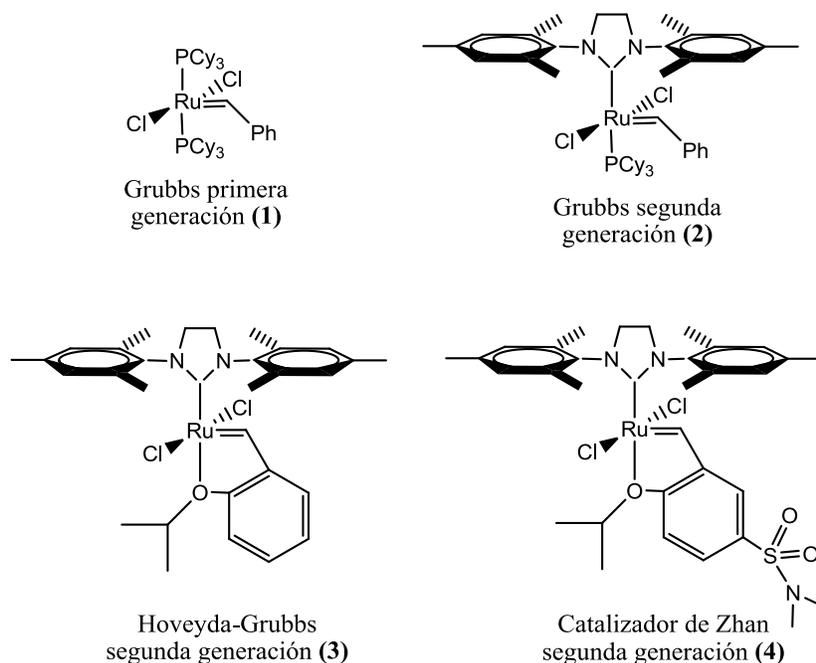


**Figura II.1:** Formación de la especie alquilideno a partir de  $\text{WCl}_6$  y  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ .

El catalizador que mayor eficiencia mostró hacia estas olefinas funcionalizadas fue  $\text{WOCl}_4/\text{Cp}_2\text{TiMe}_2$  [5]. El empleo de los catalizadores de dos componentes se restringieron solamente a reacciones de autometátesis como la del 10-undecenoato (un derivado de los FAMES derivado del aceite de castor) o el oleato de metilo, ambos como alternativas en el proceso de síntesis de la civetona [2,3,5,6]. Las relaciones molares Éster/Metal ( $R_{\text{Éster/Metal}}$ ) utilizadas fueron extremadamente bajas, con valores entre 2 y 80, lo que implica la desventaja de un elevado consumo de catalizador [1,2,3,5,6].

### Metátesis por complejos metalorgánicos

Los catalizadores desarrollados por Grubbs en la década del noventa significaron un gran avance en la metátesis de ésteres insaturados. Estos complejos de Ru son activos en la metátesis de olefinas funcionalizadas, y en contraste con los catalizadores de tungsteno, incluyen en su esfera de coordinación el carbeno metálico como un ligando, lo que hace innecesaria la presencia de un promotor. Además, toleran condiciones ambientales como la presencia de aire y humedad [7]. En la Figura II.2 se muestran los catalizadores Ru alquilideno más utilizados en la metátesis de FAMEs insaturados y que actualmente se encuentran disponibles comercialmente.



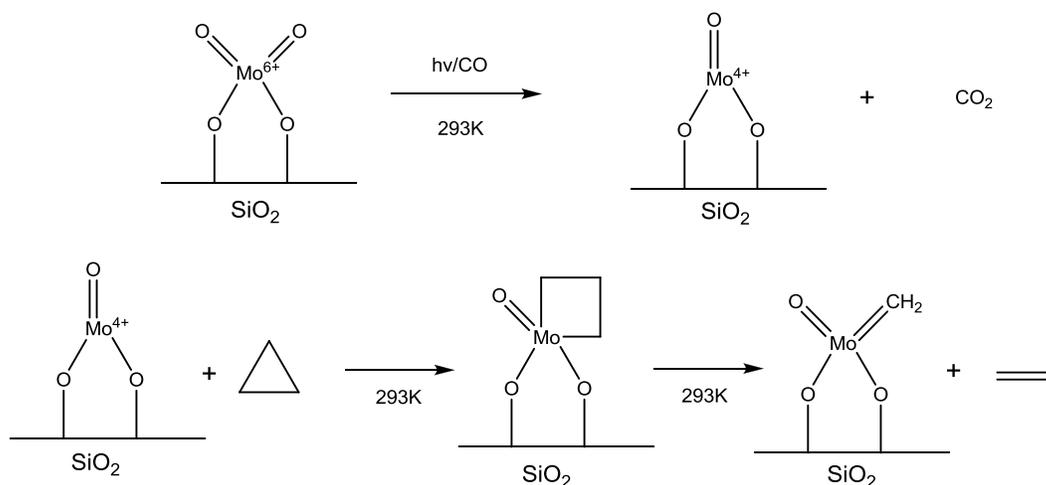
**Figura II.2:** Catalizadores Ru-alquilideno empleados en la metátesis de FAMEs insaturados.

En comparación con los catalizadores de W de dos componentes, el empleo de complejos de Ru-alquilideno significó una mejora importante tanto en actividad como en relación éster/metal. El catalizador Grubbs de primera generación (Figura II.2-(1)) fue evaluado en la metátesis de FAMEs insaturados como oleato de metilo y erucato de metilo a  $T = 20^{\circ}\text{C}$ , alcanzándose en ambas reacciones conversiones entre 35-40%, pero empleando relaciones  $R_{\text{Éster/Metal}} = 5500$ , prácticamente 70 veces mayor a los límites requeridos con los halogenuros de tungsteno [8]. Sin embargo el catalizador Grubbs de primera generación es poco estable térmicamente, descomponiéndose a temperaturas superiores a  $50^{\circ}\text{C}$  [7,9,10]. Esta desventaja se solucionó con el catalizador de Grubbs de segunda generación (Figura II.2-(2)), que mostró conversiones máximas a la autometátesis de OM a  $55^{\circ}\text{C}$ , de 45% frente a solo el 10% con el de primera generación [11]. Marvey y col. compararon el comportamiento de los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación en la metátesis de OM a  $20^{\circ}\text{C}$ , y observaron que al aumentar la relación  $R_{\text{Éster/Metal}}$  por encima de 1000 comienza a caer la conversión de OM. Estos autores informaron a  $R_{\text{Éster/Metal}} = 1500$  conversiones de OM de 29 y 40% para los catalizadores de primera y segunda generación, respectivamente [12]. El catalizador de segunda generación mostró una superior tolerancia a los grupos polares que el de primer generación. La superior tolerancia del catalizador de segunda generación se asocia a una mayor estabilidad del intermediario metalociclobutano formado, que tiene su origen a su vez en la presencia del ligando N-heterociclo, más voluminoso y de carácter más básico que el de su análogo de primera generación [7,12]. No obstante, una desventaja observada en los catalizadores de segunda generación fue que la selectividad disminuía con el aumento de la temperatura, lo cual se identificó con la aparición de procesos de isomerización de las olefinas de la mezcla de reacción. [12,13]. Esa isomerización tienen lugar como consecuencia de la formación de un hidruro de Ru [14], y

puede ser suprimida con el agregado de quinonas, por ejemplo 1,4-benzoquinona, que se reduce a hidroquinona por el hidruro metálico. Forman y col. [10] sintetizaron un complejo foban-indenilideno partiendo del catalizador de primera generación, que resultó más estable a alta temperatura (50°C) en la metátesis de OM que el catalizador de Grubbs primera generación, alcanzando la conversión de equilibrio a relaciones  $R_{\text{Éster/Metal}}$  extremadamente elevadas (40000). Un comentario que cabe remarcar en las publicaciones comentadas hasta aquí, es que sólo se presentaron resultados bajo la forma de conversiones a tiempo final de reacción, sin profundizar en los aspectos cinéticos de la reacción. Tampoco se detallan estudios de la desactivación y reutilización del catalizador.

#### Primeros catalizadores heterogéneos

Los primeros trabajos sobre metátesis de olefinas funcionalizadas utilizando catalizadores heterogéneos se asocian con estudios sobre óxidos de molibdeno y de renio. El catalizador de Mo fue sintetizado por Berizin y col. en 1991 [15], fotorreduciendo  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  previamente calcinado en aire con una lámpara de Hg en atmósfera de CO, para llevar el Mo (VI) a Mo (IV). Posteriormente, este óxido soportado fue tratado con ciclopropano, incrementando su actividad específica y logrando activarlo frente a esteres olefínicos. El catalizador fue activo en la autometátesis de OM, alcanzando a 40°C la conversión de equilibrio para una relación  $R_{\text{Éster/Metal}} = 1250$ , resultando así más estable y eficiente que los catalizadores de tungsteno; no obstante, este comportamiento es inferior respecto a los catalizadores de Grubbs. Debido a la alta complejidad de su preparación, este catalizador de Mo no tuvo aplicaciones prácticas y solamente se encontraron dos trabajos relacionados con este sistema catalítico [16]. En la Figura II.3 se muestran los pasos de síntesis del óxido de molibdeno soportado en sílice.



**Figura II.3:** Síntesis del catalizador de óxido de molibdeno soportado en sílice.

Los catalizadores sólidos más usados en metátesis de olefinas funcionalizadas fueron los óxidos de renio depositados en soportes ácidos, tales como  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , siempre promovidos con alquilestaño, alquilgermanio, alquilplomo o alquilsilicio [17,18,19,20,21,22]. El primer catalizador heterogéneo utilizado en la metátesis de olefinas funcionalizadas fue  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido con tetrametilestaño, evaluado en la autometátesis de OM. La eficiencia en estos catalizadores se incrementa con el contenido de renio sobre la alúmina hasta que la carga alcanza un límite de 12% de  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , lo que se asocia con la formación de un perrenato monomérico que se ancla a baja carga en los grupos OH más básicos, mientras que al aumentar paulatinamente la carga lo hacen con los grupos más ácidos, que son los que dan lugar a los sitios de metátesis más activos. Estos centros de renio son electrodeficientes, y por lo tanto pueden aceptar más fácilmente un compuesto rico en electrones como los doble enlace carbono-carbono ( $\text{C}=\text{C}$ ), dando como resultado un carbeno iniciador del ciclo catalítico de metátesis. Por encima del 12% de carga, la caída de

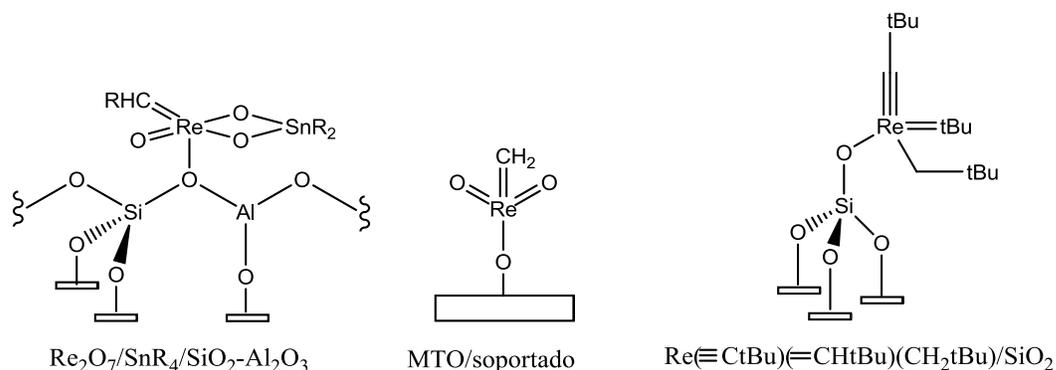
la actividad estaría relacionada con la saturación de la superficie del soporte y la formación de óxido de renio tridimensional, inactivo en la metátesis. Por otro lado, y al contrario de lo observado con  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuando se emplea  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte la eficiencia del catalizador decrece cuando aumenta la carga de renio. En este caso la relación se debe a que a bajas cargas los perrenatos monoméricos se anclan preferencialmente a los sitios ácidos más fuertes y dan lugar a los sitios más activos en metátesis, mientras que al elevar la carga se ocupan los sitios de grupos silanoles menos ácidos y que dan lugar a sitios menos activos en metátesis. Más precisamente, a baja carga los grupos  $\text{ReO}_4^-$  se anclan en los sitios ácidos de Brønsted, fundamentalmente en los OH puente (Si-OH-Al), lo que da lugar a un centro de renio pobre de electrones y más activo a la metátesis de olefinas [23]. El catalizador de la serie de óxidos de renio soportado con el que mejor resultado se informó en la metátesis de ésteres insaturados fue  $\text{Re}_2\text{O}_7(3\%)/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  promovido con tetrabutilestano. En metátesis de olefinas funcionalizadas la presencia del promotor es indispensable; en ausencia del mismo la metátesis del oleato de metilo no procede. [19,22]. No obstante, el rol preciso del promotor se encuentra aún en debate. Una hipótesis es que los compuestos de alquilestano generan in situ un trióxido organorenio (VII) que da lugar a la especie activa (Figura II.4). Esta presunción fue sustentada por estudios computacionales y espectroscópicos [24]. Sobre estos sistemas catalíticos, a diferencia de los catalizadores homogéneos, se han llevado a cabo estudios más detallados en términos de la cinética, desactivación y reutilización del catalizador.

Mol y col. mostraron que  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede ser reactivado calcinándolo en aire y agregando tetrabutilestano fresco, pero su actividad disminuye debido a que el tetrabutilestano agregado en el primer ciclo catalítico forma dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) en la etapa de

activación por calcinación, que conduce al bloqueo de parte de los sitios activos disponibles [25].

#### Catalizadores de Re heterogéneos libres de promotor

La búsqueda de un catalizador heterogéneo libre de promotor tiene como objetivo superar las desventajas de la toxicidad de los promotores de organoestaño y la dificultad de generar la especie activa, ya que el alquilestaño puede interactuar con el soporte y no formar el organotrioxorenio. Un organotrioxorenio libre de estaño es el complejo metiltrióxorenio ( $\text{CH}_3\text{ReO}_3$ , MTO), que ha mostrado ser activo en la metátesis de oleato de metilo inmovilizado en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  o en  $\text{ZnCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [26,27]. Se han publicado pocos estudios en metátesis de ésteres olefínicos empleando este sistema catalítico, y hay debate sobre los aspectos de la inmovilización del MTO en sólidos ácidos. Muchos trabajos señalan que la interacción de la superficie del soporte con el organometal tiene lugar via un sitio Lewis [26,27,28], mientras que otros consideran una interacción del tipo Brønsted (Figura II.4) [29,30]. El mejor resultado frente a la autometátesis de OM se logró empleando MTO(3% wt)/ $\text{ZnCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que alcanzó la conversión de equilibrio utilizando una  $R_{\text{Éster/Metal}} = 25$  [31] Cabe mencionar que los catalizadores de MTO soportado encuentra aplicaciones no solamente en el área de la metátesis de olefinas, sino también en diversas aplicaciones en el campo de la síntesis química, como epoxidaciones, oxidaciones de compuestos aromáticos, formación de aldehídos y cetonas partiendo de olefinas, etc [32]. Otro complejo de Re, menos estudiado que el MTO en la metátesis de FAMES insaturados, es  $\text{Re}(\equiv\text{CtBu})(=\text{CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_2$ , que también puede inmovilizarse en sílice (Figura II.4). El uso de este catalizador en la autometátesis de OM con una carga de 4% wt de Re dio como resultado una conversión del 50% .



**Figura II.4:** Especies activas de los catalizadores heterogéneos de Re utilizados en la metátesis de FAMEs insaturados.

#### Uso de complejos inmobilizados

El estudio de complejos inmobilizados en la metátesis de ésteres de ácido grasos recibió impulso con la introducción de los catalizadores de Grubbs (Figura II.2) inmobilizados sobre soportes orgánicos e inorgánicos. Uno de los primeros trabajos en metátesis de ésteres insaturados fue realizado por Niecypor y col. [33], quienes emplearon complejos alquilideno de rutenio inmobilizados, utilizando como soporte una resina de poliestireno-divinilbenceno (PE-DVB) funcionalizada con grupos ácidos carboxílicos. Sobre esta resina inmobilizaron el catalizador de Grubbs de primera generación (Figura II.2-(1)) y evaluaron la metátesis de OM con una relación  $R_{\text{Éster}/\text{Metal}} = 550$ , obteniendo en esas condiciones un 45% de conversión. Sin embargo el catalizador presentó una pérdida de Ru del 20% por lixiviación del complejo de la superficie de la resina. Por otro lado, el catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (Figura II.2-(3)) pudo ser soportado en sílice sin

presentar lixiviación, mostrando actividad en la metátesis frente a diferentes olefinas, entre ellas el 10-undecenoato de metilo. Se encontró que la actividad varió significativamente con el sustrato, con conversiones del 67% en la autometátesis del 10-undecenoato debido al pasaje del etileno formado a la fase gas [34]. Otro complejo soportado en sílice que se aplicó en la metátesis de FAMEs fue un catalizador derivado del de Hoveyda-Grubbs, denominado catalizador de Zhan (Figura II.2-(4)). El catalizador fue evaluado frente a distintas olefinas funcionalizadas, entre ellas oleato de metilo y 10-undecenoato de metilo. La autometátesis de oleato de metilo alcanzó el equilibrio después de 2 h de reacción, mientras que la autometátesis de 10-undecenoato fue más lenta y la conversión final alcanzó un valor de 65%. El estudio de la influencia del solvente mostró que un aumento en la polaridad del mismo favorece la lixiviación del complejo de la superficie del soporte [35].

## **II.2. Metátesis cruzada de ésteres de ácidos grasos insaturados**

La metátesis cruzada (MC) de ésteres de ácidos grasos insaturados es más frecuentemente aplicada con olefinas lineales, lo que puede resultar en un alargamiento o acortamiento en la cadena de carbono de la molécula, dependiendo las olefinas que se escojan. En un principio, el exceso de una olefina respecto a la otra, y sí el catalizador presente baja actividad hacia la olefina en excedente, produciría un aumento en la selectividad hacia los productos de metátesis cruzada. La MC de ésteres insaturados con una olefina de cadena corta proporciona productos de gran interés en el mercado mundial, como son los derivados de C12 que son de alta demanda en la industria de producción de surfactantes, o alquenos que presenten el doble enlace cerca del final de la cadena pueden ser usados para la producción de alcoholes de C12-C14. También estos derivados de ésteres insaturados pueden ser

usados en la producción de feromonas de insectos, polímeros, fragancias etc. [22]. No se encontraron trabajos de relevancia utilizando los catalizadores de tungsteno en la metátesis cruzada. Complejos alquilidenos de Ru fueron empleados con éxito en MC de olefinas funcionalizadas y no funcionalizadas. Entre las olefinas funcionalizadas que se han empleado en la MC de FAMEs insaturados se pueden mencionar ésteres insaturados, nitrilos insaturados y halogenuros insaturados. Ribak y col. [36] investigaron la MC de OM y 10-undecenoato de metilo con acrilato de metilo, utilizando catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación y el de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (Figura II.2-(1), (2) y (3) respectivamente). El catalizador de Grubbs de primera generación (Figura II.2-(1)) no presentó actividad en la MC de los ésteres insaturados con acrilato de metilo utilizando una relación molar Acrilato/Éster ( $R_{\text{Olefina/Éster}}$ ) entre 5 y 10. Por su parte, los catalizadores de Grubbs de segunda generación (Figura II.2-(2)) y de Hoveyda Grubbs de segunda generación (Figura II.2-(3)) alcanzaron a  $R_{\text{Olefina/Éster}} = 10$  conversiones superiores al 80% para ambas reacciones, siendo el catalizador de Hoveyda Grubbs de segunda generación el que mejor resultados produjo, con un 99% de conversión de OM y de 10-undecenoato de metilo en 30 min de reacción, sin que se observen productos de autometátesis para ninguna de las dos reacciones. Ambos ésteres se hicieron reaccionar con acrilonitrilo, utilizando los catalizadores de Grubbs de segunda generación (Figura II.2-(2)) y de Hoveyda Grubbs de segunda generación (Figura II.2-(3)), siendo este último el que mejor desempeño mostró con rendimientos en productos de MC superiores al 90% [37]. El oleato de metilo fue utilizado para la síntesis de  $\alpha,\omega$ -olefinas intermediarios químicos usados en la síntesis de polímeros, por vía de la MC con cloruro de alilo. En la metátesis cruzada con cloruro de alilo utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación, la conversión de OM no excedió el

20% (con  $R_{\text{Olefina/Éster}} = 6$  y  $R_{\text{Éster/metal}} = 100$ ), posiblemente a causa de una desactivación por exceso de cloruro de alilo. Los catalizadores de Hoveyda-Grubbs de segunda generación y de Zhan de segunda generación, alcanzaron en las mismas condiciones rendimientos en productos de MC superiores al 90%. No obstante, con el incremento de  $R_{\text{Éster/metal}}$  se observa un descenso en el rendimiento de los productos de MC, posiblemente debido a una desactivación del catalizador por reactivo [38].

La metátesis cruzada de FAMEs insaturados con eteno, denominada etenólisis, es una de las metátesis cruzadas más estudiadas, y merece un tratamiento especial. Esta reacción puede desplazarse totalmente a los productos de interés aplicando altas presiones de etileno [9]. La etenólisis de oleato de metilo permite la síntesis de 9-decenoato de metilo y 1-deceno, importantes intermediarios de síntesis [2,5,21,39]. En los complejos de Grubbs el intermediario rutenio metilideno producido en la etenólisis resulta poco estable, con el consiguiente acortamiento del tiempo de vida del catalizador. Estas limitaciones se reducen cuando se emplea un complejo foban- indenilideno sintetizado a partir de un catalizador de primera generación de Grubbs, o catalizadores N-aril, N-Alquil, N-heterociclo rutenio carbeneo basado en el complejo Hoveyda-Grubbs, ya que muestran en muchos casos valores de conversiones de OM, en la reacción de etenólisis, entre el 70-80%. [10,40]. Un aumento en el tamaño de los ligandos en estos sistemas catalíticos produce un aumento en los rendimientos y selectividades hacia los productos de la etenólisis (90%), aunque existe un límite con el tamaño de los ligandos, ya que si son demasiado voluminosos inhiben la reacción de metátesis. En ambos sistemas catalíticos se obtienen selectividades próximas al 90% hacia los productos de MC.

Los trabajos en MC con FAMEs insaturados que se han reportado hasta el momento utilizando catalizadores heterogéneos se limitan casi exclusivamente a reacciones de etenólisis

y algunas otras con olefinas no funcionalizadas. Sibeijn y Mol realizaron la etenólisis de OM empleando catalizadores de óxido de Re soportados y eteno a 30 bar. El catalizador  $\text{Re}_2\text{O}_7(18\%)/\text{SnBu}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  llevó a un 90% de conversión de OM en 4 h (que sólo aumentó al 97% después de 60 h). Por su parte el catalizador  $\text{Re}_2\text{O}_7(3\%)/\text{SnBu}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sólo alcanzó una conversión del 70%, evidenciando una cierta desactivación [36].

La MC de OM con 1-hexeno da lugar a los productos de etenólisis más 9-tetradecenoato de metilo y 5-tetradeceno, siendo el primero de éstos un éster de cadena corta con aplicación en la síntesis de feromonas [41,42]. Distintos autores atribuyen al empleo y la producción de olefinas terminales los fenómenos de desactivación que se observan en el transcurso de las reacciones de metátesis cruzada [43,44]. Las olefinas terminales son capaces de generar con el catalizador un intermediario metilideno inestable responsable de la desactivación.

No existen a la fecha en la bibliografía estudios en MC de FAMEs insaturados empleando complejos inmovilizados. Esto supone un desafío, encontrar vías de aplicar la MC de FAMEs en catálisis heterogénea podría viabilizar ambiental y económicamente la reacción.

## Bibliografía

---

- [1] P. van Dam, M. Mittelmeijer y C. Boelhouwer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 1221-1222.
- [2] J. Tsuji, S. Hashiguch, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 2955-2958.
- [3] E. Verkuijlen, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 107 – 117.
- [4] F. Quignard, M. Leconte, J. Basset, *J. Mol. Catal.*, 36 (1986) 13-29.
- [5] J. Tsuji, S. Hashiguch, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 69-80.
- [6] Y. Choo, K. Ooi, I. Ooi, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 71 (1994) 911-913.
- [7] R. Grubbs, “*Handbook of Metathesis*”, Wiley-Vch, Weinheim (2003).
- [8] W. Buchowicz, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 148 (1999) 97-103.
- [9] S. Scott, *Helv.*, 30 (2007) 133-142.
- [10] G. Forman, R. Bellabarba, R. Tooze, A. Slawin, R. Karch y R. Winde, *J. of Organomet. Chem.*, 691 (2006) 5513–5516.
- [11] M. Dinger, *J. Mol. Adv. Synth. Catal.*, 344 (2002) 671-677.
- [12] B. Marvey, C. Segakweng, M. Vosloo, *Int. J. Mol. Sci.*, 9 (2008) 615-625.
- [13] A. Kajetanowicz, A. Sytniczuk, K. Grela, *Green Chem.* (2014).
- [14] S. Hong, D. Sanders, C. Lee, R. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 17160-17161.
- [15] M. Berezin, V. Ignatov, P. Belov, I. Elev, B. Shelimov, V. Kazanskii, *Kinet. Katal.*, 32 (1991), 379-389.
- [16] *J. Mol. Catal. Letters* 23 (1994) 113-118.
- [17] H. Kohashi, T. Foglia, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 62 (1985) 549-554.
- [18] B.B. Marvey, J.A.K. Plessis, H.C.M. Vosloo y J.C. Mol, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 201(2003)297-308.
- [19] R. Bufón, I. Marochio, C. Rodella, *J. Mol. Catal. A*, 190 (2002) 171-176.
- [20] M. Sibeijin, *J. C. Mol, Appl. Catal.*, 67 (1990) 279-295.
- [21] X. Xiaoding , C. Boelhouwer , J. Benecke , *J. C. Mol, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 82(1986)1945-1953.
- [22] *J. Mol., Top. Catal.*, 27 (2004) 97-104.
- [23] *J. Mol, Catal. Today*, 51 (1999) 289-299.

- [24] A. Moses, H. Leifeste, N. Ramsahye, J. Eckert, S. Scott, *Catal. Org. React.*, 115 (2006) 13-22.
- [25] R. Spronk y J. Mol, *Appl. Catal.*, 76 (1991) 143-152.
- [26] W. Herrmann, W. Wagner, U. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angew. Chem. Inr. Ed. Engl.*, 30 (1991) 1636-1638.
- [27] S. Pillai, S. Hamoudi, K. Belkacemi, *Appl. Catal. A*, 455 (2013) 155– 163
- [28] A. Moses, C. Raab, R. Nelson, H. Leifeste, N. Ramsahye, S. Chattopadhyay, J. Eckert, B. Chmelka, S. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 8912-8920.
- [29] L. Morris, A. Downs, T. Greene *Organomet.* 20 (2001), 2344-2352
- [30] A. Rost, H. Schneider, J. Zoller, W. Herrmann, F. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, 690 (2005) 4712-4718.
- [31] S. Pillai, S. Hamoudi, K. Belkacemi, *Appl. Catal. A.*, 455 (2013) 155– 163
- [32] F. Kuhn, A. Scherbaum, W. Herrmann, *J. Organom. Chem.* 689 (2004) 4149–4164.
- [33] P. Nieczypor, W. Buchowicz, W. Meester, F. Rutjes, *J. Mol, Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 7103-7105.
- [34] B. Van Berlo, K. Houthoofd, B. Sels, P. Jacobs, *Adv. Synth. Catal.*, 350 (2008) 1949-1953.
- [35] H. Balcar, T. Shinde, N. Zilkova, Z. Bastl, *Beilstein J. Org. Chem.*, 7 (2011) 22–28.
- [36] A. Rybak, M. Meier, *Green Chem.*, 9 (2007) 1356–1361.
- [37] R. Malacea, C. Fischmeister, C. Bruneau, J. Dubois, J. Couturier, P. Dixneuf, *Green Chem.*, 11 (2009) 152–155.
- [38] T. Jacobs, A. Rybak, M. Meier, *Appl. Catal. A*, 353 (2009) 32–35.
- [39] M. Sibeijin, *J. Mol, J. Mol. Catal.*, 76 (1992) 345-358.
- [40] R. Thomas, B. Keitz, T. Champagen y R. Grubbs, *J. Am. Chem.*, 133 (2011) 7490-7496
- [41] Y. Berezin, V. Ignatov, P. Belov, I. Elev, B. Shelimov, V. Kazanskii, *Kinet. Katal.*, 32 (1991) 335-343.
- [42] D. Banasiak, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 107-115.
- [43] B. Matyska, A. Dosedlová, L. Petrusová y H. Balcar, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 59 (1989) 455-461.

[44] S. Warwel, F. Brüse, C. Demes, M. Kunz y M. Rüsck Gen. Klaas, *Chemosphere*, 43 (2011) 39-48.

## **CAPÍTULO III: SECCIÓN EXPERIMENTAL**

<b>III.1. Reactivos y drogas utilizadas</b>	<b>III-3</b>
• <b>III.1.1. Gases</b>	
• <b>III.1.2. Solventes</b>	
• <b>III.1.3. Precursores</b>	
• <b>III.1.4. Reactivos</b>	
• <b>III.1.5. Soportes</b>	
<b>III.2. Caracterización de los soportes</b>	<b>III-5</b>
• <b>III.2.1. Superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de N<sub>2</sub></b>	<b>III-5</b>
– III.2.1.1. Fundamentos del método BET	<b>III-5</b>
– III.2.1.2. Condiciones experimentales	<b>III-8</b>
• <b>III.2.2. Caracterización de la acidez por desorción de amoníaco a temperatura programada y espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida</b>	<b>III-9</b>
– III.2.2.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (DTP-NH <sub>3</sub> )	<b>III-9</b>
– III.2.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida (FTIR-Pir)	<b>III-11</b>
<b>III.3. Caracterización de los catalizadores</b>	<b>III-15</b>
• <b>III.3.1. Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplada inductivamente (ICP-AES)</b>	<b>III-15</b>

– III.3.1.1. Fundamentos de la técnica ICP-AES	<b>III-15</b>
– III.3.1.2. Condiciones experimentales para ICP-AES	<b>III-16</b>
• <b>III.3.2. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)</b>	<b>III-16</b>
– III.3.2.1. Fundamentos de la técnica UV-Vis	<b>III-16</b>
– III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales	<b>III-18</b>
• <b>III.3.3. Estructura cristalina por Difracción de Rayos X (DRX)</b>	<b>III-18</b>
– III.3.3.1. Fundamentos de la técnica de DRX	<b>III-18</b>
– III.3.3.2. Procedimientos y condiciones experimentales	<b>III-20</b>
• <b>III.3.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier</b>	<b>III-21</b>
– III.3.4.1. Descripción experimentales de la técnica	<b>III-21</b>
• <b>III.3.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT)</b>	<b>III-22</b>
– III.3.5.1. Fundamentos de la técnica de DRIFT	<b>III-22</b>
– III.3.5.2. Descripción experimentales de la técnica	<b>III-22</b>
<b>III.4. Ensayos de actividad catalítica</b>	<b>III-24</b>
• <b>III.4.1. Descripción general del sistema de reacción utilizado</b>	<b>III-24</b>
• <b>III.4.2. Cálculos de los índices utilizados en las evaluaciones catalíticas</b>	<b>III-27</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>III-31</b>

## III.1. Reactivos y drogas utilizadas

### III.1.1. Gases

- Hidrógeno: Indura 4.5
- Nitrógeno: Indura 4.5
- Aire: Indura, calidad industrial
- Argón: Indura 6.0
- O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: Indura 5.0, TOC
- Helio: Indura 4.5

### III.1.2. Solventes

- Ciclohexano anhidro 99,5%, pro-análisis (Sigma-Aldrich)
- Tolueno anhidro 99,8%, pro-análisis (Sigma-Aldrich)
- Acetonitrilo 99%, pro-análisis (Sigma-Aldrich)
- Agua: desionizada y destilada producida en la Facultad de Ingeniería Química.

### III.1.3. Precursores

- Hoveyda-Grubbs, Sigma-Aldrich 97%
- Metiltrioxorenio, Acros 98%

### III.1.4. Reactivos

- Oleato de metilo 99%, pro-análisis (Sigma-Aldrich)
- 1-hexeno 99%, pro-análisis (Sigma-Aldrich)
- Benzofenona 99% (Sigma-Aldrich)
- Sodio metálico 99% (Tetrahedron)

### III.1.5. Soportes

- Sílice: Sigma-Aldrich Grado 62, 60-200 mesh, 99.7%
- $\gamma$ -Alúmina: Ketjen CK 300.
- Sílice-Alúmina: Sigma-Aldrich Si/Al=6,63 Davison Grado 62 150 Å, mesh 60-200 (99,7%).

## III.2. Caracterización de los soportes

### III.2.1. Superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de N<sub>2</sub>

Para la caracterización textural de los catalizadores se realizó la determinación de la superficie específica por el método BET (Brunauer, Emmet y Teller).

#### III.2.1.1. Fundamentos del método BET

En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller desarrollaron el método que más tarde sería conocido como el método BET [1]. El mismo determina la superficie específica de un sólido a partir de la isoterma de adsorción física de un gas inerte, usualmente N<sub>2</sub>, a la temperatura de ebullición del gas (-196°C en el caso del N<sub>2</sub>).

Este método se basa en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se hace uso de la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, dada por la Ecuación III-1:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_M \cdot C} + \left( \frac{C-1}{V_M \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación III-1}$$

donde:

V<sub>m</sub>: volumen de monocapa

V: volumen de gas adsorbido en las condiciones normales (PTN: P=1 atm y T=0°C) a la presión parcial P de adsorbato

$p$ : presión de equilibrio

$p^0$ : presión de saturación del nitrógeno

$c$ : constante relacionada con la energía de adsorción neta según la Ecuación III-2:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{R.T}\right) \quad \text{Ecuación III-2}$$

$E_1$ : calor de adsorción.

$E_2$ : calor de condensación.

$R$ : constante de los gases.

$T$ : temperatura absoluta.

Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa ( $V_M$ ) se miden los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas ( $P/P_0$ ) de adsorbato ( $N_2$ ) comprendido entre 0,05 y 0,3. Con estos datos, reemplazando en  $P/[V.(P_0-P)]$  y en  $P/P_0$ , por regresión lineal con la Ecuación III.1 se obtiene una recta de pendiente  $(C-1)/(V_M.C)$  y ordenada al origen  $1/(V_M.C)$ . Si a la pendiente se la denomina  $A$  y a la ordenada al origen  $B$ , se tiene:

$$A = \left(\frac{C-1}{V_M.C}\right) \quad \text{Ecuación III-3}$$

$$B = \left(\frac{1}{V_M.C}\right) \quad \text{Ecuación III-4}$$

A partir de de estas dos constantes obtenidas experimentalmente se determina el volumen de la monocapa con la Ecuación III-5:

$$V_M = \frac{1}{A+B} \quad \text{Ecuación III-5}$$

Una vez obtenido el valor del volumen de la monocapa, es posible obtener el valor de C haciendo uso de las ecuaciones III.3 y III.4. Finalmente se calcula el valor de la superficie específica  $S_g$  mediante la expresión:

$$S_g = \frac{10^{-20} \cdot V_M \cdot N_0 \cdot \sigma}{v \cdot W} \quad \text{Ecuación III-6}$$

Siendo:

$S_g$ : superficie específica ( $m^2/g$ ).

$V_M$ : volumen de gas requerido para formar una monocapa (ml).

$v$ : volumen molar ( $22400 \text{ ml} \cdot \text{gmol}^{-1}$ ).

$N_0$ : número de Avogadro ( $6,03 \cdot 10^{23} \text{ g/mol}$ ).

$W$ : masa de muestra (g).

$\sigma$ : área ocupada por una molécula de  $N_2$  adsorbida ( $16,2 \text{ \AA}^2$  a  $-196^\circ\text{C}$ ).

### III.2.1.2. Condiciones experimentales

Las mediciones de superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (temperatura de ebullición normal del  $\text{N}_2$ ) se realizaron en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000. Esta determinación se realizó para todos los soportes utilizados. Las muestras, previamente pesadas, se cargaron en un reactor de cuarzo y fueron desgasadas a  $500^{\circ}\text{C}$  en vacío. A continuación, y en el mismo reactor se determinaron las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  mediante el método volumétrico. Para ello se introdujeron sucesivas cargas de gas  $\text{N}_2$  a presiones crecientes en el reactor que contiene la muestra refrigerada con  $\text{N}_2$  líquido. El tiempo establecido de verificación del equilibrio entre medidas fue de 30 segundos, con una tolerancia del 5% ( o 5 mmHg). El tiempo de evacuación de 30 minutos

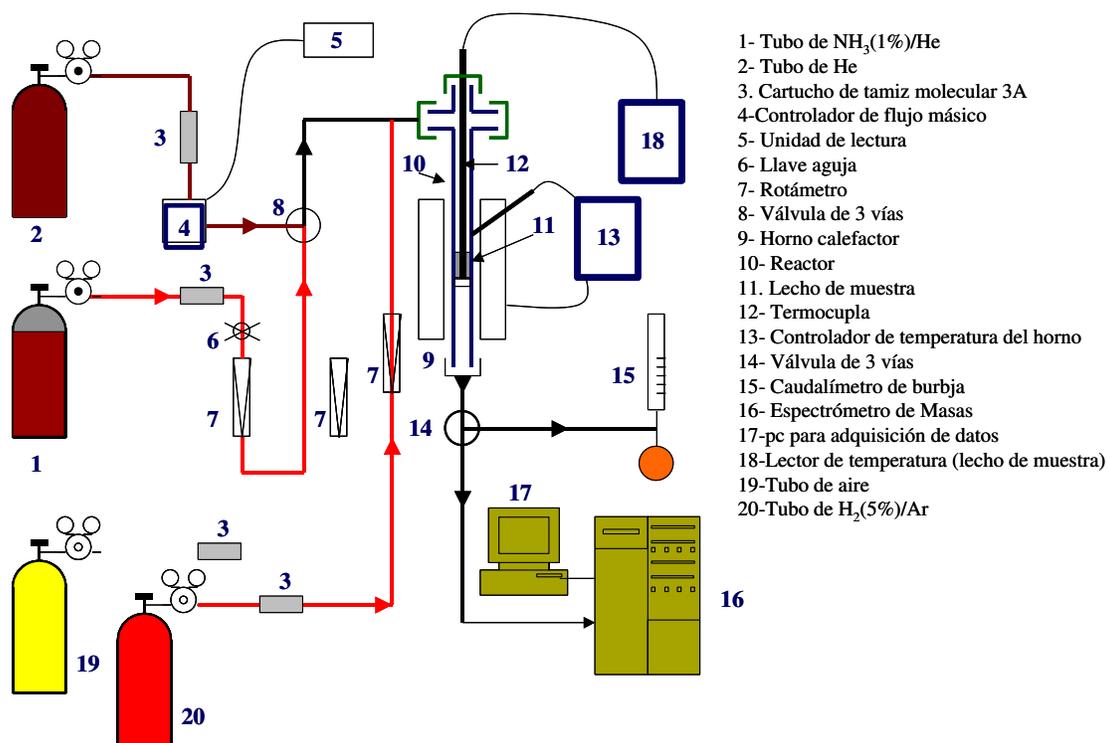
Finalmente, con los resultados obtenidos por regresión lineal de la ecuación de BET y aplicando las ecuaciones antes presentadas en este apartado (Ecuaciones III-5 y III-6) se determina la superficie específica.

Por otro lado, para la determinación de la distribución de tamaño de poros se utilizó el método BJH, basado en un modelo de poro cilíndrico, usando los datos obtenidos de la isoterma de adsorción y desorción.

### III.2.2. Caracterización de la acidez por desorción de amoníaco a temperatura programada y espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida

#### III.2.2.1. Desorción de amoníaco a temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>)

Con la finalidad de determinar la densidad de sitios ácidos presentes en los soportes, así también como la distribución de fuerzas relativa de dichos sitios, se utilizó la técnica de desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH<sub>3</sub>) preadsorbido a 100°C. El sistema utilizado para realizar las experiencias se muestra en la Figura III.1.



**Figura III.1:** Sistema utilizado para analizar la acidez de las muestras por DTP-NH<sub>3</sub>.

Una masa de muestra de 200 mg (exactamente pesada) se cargó en un reactor tubular de cuarzo, calefaccionado por un horno conectado a una unidad de programación de temperatura (RKC, REX-P90). El reactor tubular se conectó a un tren de suministro, purificación y control de caudal de los distintos gases requeridos para pretratamiento de las muestras, adsorción de amoníaco y desorción del mismo por flujo de un gas portador inerte. La composición de los gases provenientes del reactor se analizó por espectrometría de masas (MS) utilizando una unidad Baltzers Omnistar. Las curvas de desorción de amoníaco se construyeron siguiendo la señal correspondiente al fragmento de relación carga/masa  $m/e=16$ . Las muestras fueron pretratadas en una corriente de  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$  de aire, calentando a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $500^\circ\text{C}$  durante 1 h y enfriando en flujo de aire hasta temperatura ambiente. Se cambió la alimentación del reactor a una corriente de  $\text{NH}_3(1,1\%)/\text{He}$  (caudal total:  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ), siguiendo la evolución del amoníaco con el detector. Cuando se alcanzó el cubrimiento de equilibrio de la superficie de la muestra con amoníaco (señal a  $m/e=16$  constante), se cambió la alimentación del reactor nuevamente a He. Cuando no se detectó amoníaco en la corriente de gas proveniente del reactor, se dio inicio al programa de calentamiento del reactor, aplicando una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta la temperatura final ( $700^\circ\text{C}$ ).

Los datos adquiridos (señal en amperes versus tiempo), fueron convertidos en velocidad de desorción de  $\text{NH}_3$  por gramo de muestra en función del tiempo. Para éstos se aplicó la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de desorción de } \text{NH}_3 \text{ } (\mu\text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \text{ g}^{-1}) = S \cdot Q_{\text{Carrier}} \cdot f_{\text{cal}}$$

donde:

S: Señal de amoníaco (Amper)

$Q_{\text{carrier}}$ : Caudal molar de carrier, helio (mol/min)

A su vez:

$f_{\text{cal}}$ : factor de calibración, donde  $f_{\text{cal}} = C_{\text{NH}_3} / (S_{\text{std}} - S_z)$

con:

$C_{\text{NH}_3}$ : Concentración molar de amoníaco en la mezcla de  $\text{NH}_3/\text{He}$  (mol  $\text{NH}_3$ /mol total)

$S_{\text{std}}$ : Señal producida por la mezcla de  $\text{NH}_3(1,01\%)/\text{He}$

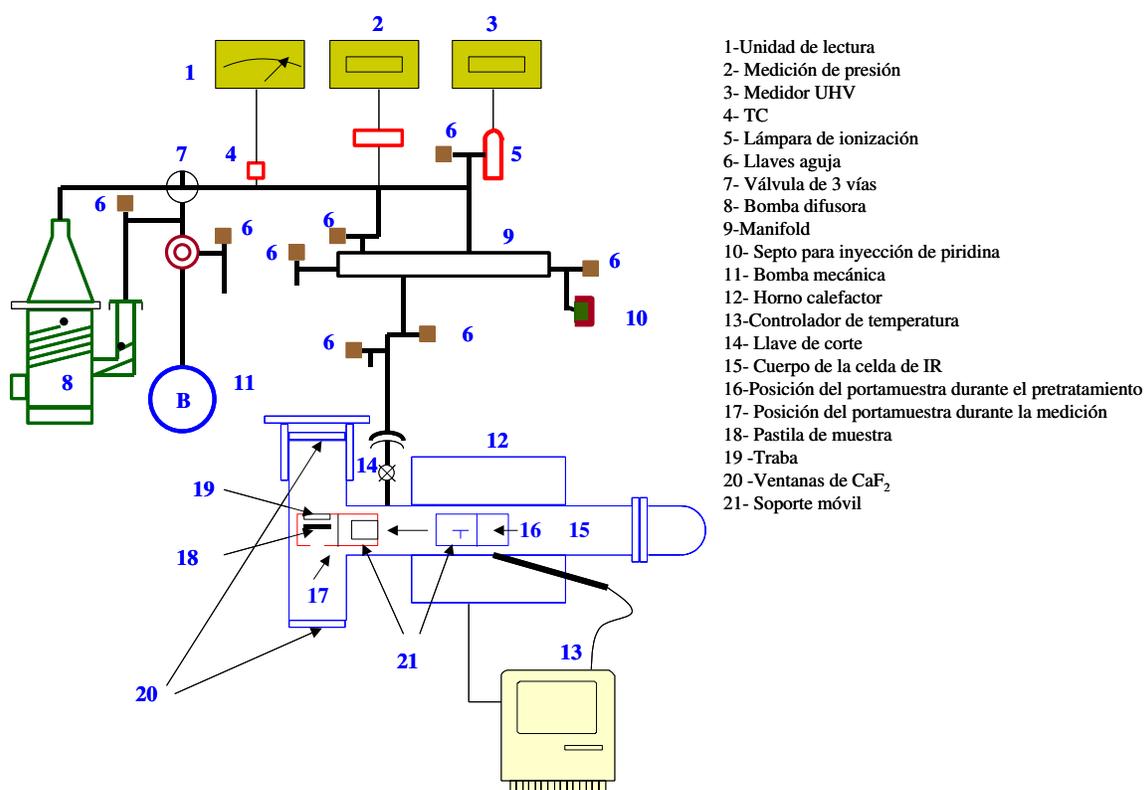
$S_z$ : Valor de la línea de base para la señal  $m/e=16$ , antes de comenzar la desorción (cero de la señal)

La integración de la curva de velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo corresponde a la densidad másica de sitios ácidos totales. La densidad superficial de sitios ácidos totales es la cantidad anterior dividida por el área específica de la muestra.

### **III.2.2.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de piridina adsorbida (FTIR-Pir)**

La naturaleza de los sitios ácidos superficiales de las muestras fue determinada por espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) utilizando piridina como molécula sonda. Las mediciones se hicieron para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ , empleando un sistema como el representado en la Figura III.2.

Como puede apreciarse en la Figura III.2, la muestra, consistente en una pastilla (ref. 19) de 20-40 mg (formada por compresión a 5 ton/cm<sup>2</sup>), se emplazó en una celda con ventanas de F<sub>2</sub>Ca (ref. 21). Esta celda se diseñó para permitir la admisión de vapor de piridina a través de un manifold, que permitió también la evacuación mediante el acople de una bomba mecánica (Welch, de doble efecto) y un bomba difusora. La pastilla de muestra se situó en un soporte de cuarzo móvil (ref. 22). Cuando se requirió el calentamiento de la muestra, dicho soporte se desplazó a la posición adecuada (ref. 17), donde se aplicó el tratamiento térmico necesario mediante un horno conectado a un controlador de temperatura.



**Figura III:2:** Sistema utilizado para la caracterización de los sitios ácidos superficiales de las muestras por espectroscopía infrarroja de piridina adsorbida (FTIR-Pir). Detalle de la celda de medición y del sistema acoplado de vacío/admisión de piridina.

Luego del tratamiento térmico y/o de evacuación necesario, el soporte móvil (ref. 22) volvió a desplazarse a la posición para la toma de espectros FTIR (ref. 18).

Las mediciones del espectro FTIR fueron realizadas en un equipo Shimadzu FTIR-8101M. Se colectaron 50 barridos con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Luego de la evacuación, admisión de piridina, y posteriores evacuaciones a temperaturas crecientes, la celda se desacopló del sistema de vacío/admisión de piridina y se trasladó al espectrómetro. Para cada tratamiento térmico y de evacuación de piridina a temperaturas crecientes, se volvió a conectar la celda al sistema. La piridina a adsorber sobre la muestra se inyectó desde un septo situado en el manifold (ref. 10). Luego de la evacuación de la muestra en la celda a  $450^{\circ}\text{C}$ , la piridina se admitió inyectando a través del septo  $1\ \mu\text{l}$  de piridina (con lo que la presión generada por el vapor de piridina llegó a alrededor de  $1\text{ mmHg}$ ), y se dejó estabilizar durante 20 minutos, antes de evacuar a temperatura ambiente.

Con más detalle, el procedimiento general consistió en el siguiente protocolo:

- Instalación de la pastilla de muestra en el soporte móvil (22).
- Acople de la celda al sistema de vacío/admisión de piridina.
- Evacuación de la muestra a  $450^{\circ}\text{C}$  hasta un vacío de  $5 \times 10^{-5}\text{ mmHg}$  durante 120 minutos.
- Enfriamiento de la celda a temperatura ambiente.
- Desacople de la celda del sistema de vacío/admisión de piridina, instalación en el espectrómetro y obtención del espectro FTIR (espectro de la matriz)
- Reconexión de la celda al sistema de vacío/admisión de piridina.
- Inyección al sistema de  $1\ \mu\text{l}$  de piridina a través del septo (ref. 11).
- Evacuación de la celda a  $25^{\circ}\text{C}$  hasta  $5 \times 10^{-5}\text{ mmHg}$ , 25 minutos.

- Desacople de la celda del sistema de vacío/admisión de piridina, instalación en el espectrómetro y obtención del espectro FTIR (espectro de piridina adsorbida a 25°C).
- Reconexión de la celda al sistema de vacío/admisión de piridina.
- Calentamiento a 150°C y evacuación hasta  $5 \times 10^{-5}$  mmHg, 25 minutos.
- Enfriamiento a temperatura ambiente, desacople de la celda del sistema de vacío/admisión de piridina y obtención del espectro FTIR (espectro de piridina adsorbida a 150°C).
- Reconexión de la celda al sistema de vacío/admisión de piridina.
- Calentamiento a 300°C y evacuación hasta  $5 \times 10^{-5}$  mmHg, 25 minutos.
- Enfriamiento a temperatura ambiente, desacople de la celda del sistema de vacío/admisión de piridina y obtención del espectro FTIR.
- Reconexión de la celda al sistema de vacío/admisión de piridina.
- Calentamiento a 450°C y evacuación hasta  $5 \times 10^{-5}$  mmHg, 25 minutos.
- Enfriamiento a temperatura ambiente, desacople de la celda del sistema de vacío/admisión de piridina y obtención del espectro FTIR.

Los espectros obtenidos por este método fueron digitalizados con un programa de digitalización de curvas (Windig, versión 2.5, D. Lovy). Los datos de absorbancia, finalmente, fueron afectados por la masa de muestra para obtener la absorbancia específica, que en esta Tesis se representa en función del número de onda para todos los espectros analizados.

## **III.3. Caracterización de los catalizadores**

### **III.3.1. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)**

#### III.3.1.1. Fundamentos de la técnica de ICP-AES

La espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-ES) es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría atómica. Tiene como principio registrar la intensidad de radiación de frecuencia de la línea espectral característica emitida por un determinado elemento (proporcional a la concentración del mismo en la muestra), que se consigue luego de atomizar la muestra (romper su estructura molecular), y excitar los átomos hasta ionizarlos, lo que se logra a elevadas temperaturas (6000 a 8000 K) [2]; conseguidas inyectando la muestra en un plasma de Ar generado por calentamiento inductivo con un campo electromagnético de alta frecuencia. El plasma de Ar excita los átomos presentes en la muestra a un estado  $M^+$ , y luego tanto el plasma como los iones de la muestra pasan a un policromador que separa las líneas espectrales de los diferentes elementos. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección (partes por billón) y versatilidad, ya que se analiza la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos. Es por lo tanto una técnica ideal en el análisis del contenido elemental de sólidos.

El instituto cuenta con una unidad Perkin-Elmer Optima 2100 DV

### III.3.1.2. Condiciones experimentales para el ICP-AES

Se pesó una determinada cantidad de muestra, se agregó 20 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (49% v/v), luego se colocó sobre una plancha calefactora a 250°C durante 2 horas a reflujo para evitar la evaporación del agua, a fin de asegurar la completa disociación de los cationes metálicos en la muestra. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se diluyó para lograr una concentración determinada. Luego se colocó una alícuota en el nebulizador del ICP y midiendo la intensidad de la radiación correspondiente a la línea espectral en cuestión se midió la cantidad de átomos del catión M<sup>n+</sup> por volumen de muestra, a través de una curva de calibrado del analito realizada previamente con una muestra patrón se pudo determinar la cantidad porcentual en peso de dicho catión en la muestra sólida inicial.

## III.3.2. Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

### III.3.2.1. Fundamentos de la técnica de UV-Vis

La espectroscopía de absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una técnica que estudia la absorción por parte de la materia de las radiaciones comprendidas en las zonas UV y Vis (100-700 nm) del espectro electromagnético. La absorción de la radiación suele estar asociada a las transiciones de electrones de las últimas capas. La absorción se produce cuando el fotón con la energía adecuada choca con un electrón que absorbe esa energía para promocionarse a un nivel electrónico superior, obteniéndose un estado excitado. De esta manera, la espectroscopía UV-Vis informa sobre las diferencias de energía entre los niveles electrónicos. Las transiciones electrónicas en moléculas se presentan en forma de bandas, caracterizadas por la posición del máximo, su intensidad y su anchura. La posición del máximo de la banda depende de la energía de la transición electrónica, y se reporta usual-

mente como  $\lambda_{\max}$ . La intensidad de la banda puede expresarse como absorptividad molar ( $\epsilon$ ). Esta intensidad depende del cuadrado del momento dipolar de la transición, o sea, del cambio de distribución cargas eléctricas durante la transición. Por último, la anchura de la banda depende del número e intensidad de los componentes vibracionales de las transiciones correspondiente [3].

La cantidad de radiación absorbida por la muestra se denomina absorbancia, esta se puede definir como menos el logaritmo del cociente de la intensidad de luz transmitida ( $I_T$ ) que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, y la intensidad incidente ( $I_0$ ) ( $A = -\log \frac{I_T}{I_0}$ ). La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración, a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas; esta relación directa se puede expresar a través de la ley de Lambert-Beer (Ecuación III-7) [3].

$$A = c \cdot \epsilon \cdot b$$

**Ecuación III-7**

donde:

- A: absorbancia de la solución.
- c: concentración de la solución (M)
- $\epsilon$ : coeficiente de extinción, constante de proporcionalidad (1/cmM)
- b: ancho de cubeta (cm)

### III.3.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las mediciones por espectroscopía UV-Vis se realizaron utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 20. En este caso en particular, se aplicó la presente técnica para conocer la carga de complejo Hoveyda-Grubbs (H-G) y Metiltrioxorrenio (MTO) sobre los catalizadores. Las cargas de complejo H-G o MTO fueron calculadas por diferencia de concentración de complejo en la solución impregnadora y en la solución post impregnación. Previo al cálculo de la carga de H-G y MTO en los catalizadores, midiendo el espectro total de absorbancia en función de la longitud de onda, se determinaron los máximos de absorción para cada complejo ( $\lambda_{\text{H-G}}=570$  nm y  $\lambda_{\text{MTO}}=280$  nm), que coincidieron con los reportados en bibliografía [4,5], y que se utilizaron para las determinaciones ya que en esas longitudes de onda se obtienen las máximas sensibilidades de la técnica. A partir de soluciones estándar de distintas concentraciones de H-G o MTO, se midió la absorbancia y se confeccionó una curva de calibrado (absorbancia vs concentración de complejo). Midiendo la absorbancia de la solución post impregnación y utilizando la curva de calibrado se determinó la concentración residual de complejo, y por diferencia con la solución impregnadora estimó la concentración de complejo en el catalizador. Este tipo de determinaciones suele denominarse en química analítica por retorno.

### III.3.3. Estructura cristalina por Difracción de Rayos X (DRX)

#### III.3.3.1. Fundamentos de la técnica DRX

El fundamento del método de difracción de rayos X, radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio de átomos, iones o moléculas y que si la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de la de una onda

de radiación incidente, el cristal puede, de acuerdo a las leyes óptica, producir fenómenos de difracción de esa radiación. Los rayos dispersados (o reflejados) que no están en fase dan lugar a una interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a una interferencia constructiva.

Con esta técnica es posible determinar con gran exactitud el espaciado entre planos cristalográficos en un metal o aleación a partir del difractograma de rayos X obtenido. Por otra parte, es posible determinar todas las fases cristalinas presentes en la muestra de una manera directa comparando el difractograma de rayos X de la misma con los patrones de DRX pertenecientes a muestras de estructura cristalina conocida.

Las líneas de difracción de rayos X son relativamente angostas en presencia de cristales bien formados (monocristales), películas delgadas o polvos con tamaño de cristal relativamente grande, y su ancho depende de las limitaciones del instrumento. En materiales policristalinos cuyo tamaño de cristalitas es menor a 100 nm se produce un ensanchamiento de las líneas de difracción debido a la incompleta interferencia destructiva de los rayos X, y a partir del ancho de la señal, es posible estimar el tamaño promedio del cristal.

La intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomo contenido en el cristal y de su localización en la celda reticular unitaria, mientras que el ángulo incidente al que se produce el fenómeno de difracción depende únicamente de la forma de la unidad repetitiva del cristal y de la longitud de onda del haz. Por último, la potencia dispersora de un átomo depende del número de electrones que posee. Considerando estas características del fenómeno de difracción, no existen dos sustancias que tengan patrones de difracción idénticos cuando se tiene en cuenta la ubicación y la intensidad de todas las líneas de difracción [6].

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

El ángulo de incidencia del haz, la longitud de onda de la radiación y la distancia entre los planos cristalinos, están relacionados entre sí según la ley de Bragg [7,8].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \qquad \text{Ecuación III-8}$$

donde:

$\theta$ : ángulo de difracción (grados)

$d_{hkl}$ : distancia entre los planos cristalinos (Å)

$\lambda$ : longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada (Å)

n: número entero que representa el orden de reflexión .

### III.3.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales

Las experiencias de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro de rayos X Shimadzu XD-D1 en la configuración Bragg-Brentano en el formato  $\theta:2\theta$ , y con una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  filtrada con Ni ( $\lambda \text{ CuK}\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ ).

Las muestras fueron colocadas en un portamuestra en forma de polvo fino. Los difractogramas fueron obtenidos por barrido continuo a una velocidad de  $2^\circ/\text{min}$ .

### III.3.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

#### III.3.4.1. Descripción experimental de la técnica

Se utilizó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier Shimadzu IR-Prestige-21 controlado por el software IRsolution. Los espectros se tomaron con 140 barridos y una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Las muestras de H-G y H-G/SiO<sub>2</sub> se redujeron a polvo fino y diluyeron en KBr, sal que no absorbe radiación infrarroja. Esta mezcla se trituroó empleando un mortero y se prensó para formar una pastilla de bajo espesor (Figura III. 3) que se introdujo en un portamuestra sin ventanas para luego emplazarla en su posición en el equipo. Previo a la introducción de la pastilla en el equipo, se tomó el espectro de la radiación de fondo (background, BKG) a ser sustraído de los demás espectros experimentales.



**Figura III.3:** Pastilla de H-G diluida con KBr ubicada en el portamuestra.

### **III.3.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT)**

#### III.3.5.1. Fundamentos de la técnica DRIFT

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT) es una técnica que colecta información fundamentalmente en la superficie, especialmente en el caso de polvos de elevada superficie específica. En consecuencia, esta técnica representa una herramienta poderosa en catálisis [9]. Además, el catalizador puede ser empleado en polvo, lo que es una ventaja cuando se trabaja con materiales difíciles de pastillar y/o cuando su dilución puede causar cambios en la muestra [10].

La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación incide sobre la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, las partículas tienen faces orientadas aleatoriamente, y así la radiación es reflejada en todas direcciones [11]. En una celda DRIFT, parte de la radiación reflejada es recogida por un espejo elíptico y dirigida hacia el detector del espectrómetro.

#### III.3.5.2. Descripción experimental de la técnica

Se utilizó el mismo espectrómetro infrarrojo que el descrito en la sección III.3.4. En el espectrómetro se acopló una celda de reacción Spectra Tech con ventanas de  $\text{CaF}_2$ . La celda posee un sistema de refrigeración por donde circula agua destilada y desionizada. De la misma forma que en III.3.4.1, los espectros se tomaron con 140 barridos y una resolución espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Los catalizadores finamente divididos se colocaron en la copa de la celda. El control de temperatura de la muestra se realizó a través de un controlador conec-

tado a una termocupla ubicada en la celda de tal manera que toque el lecho de la muestra. La celda de reacción permite trabajar en condiciones de presión y temperatura de 70 bar y 550°C.

Mediante la técnica DRIFTS se estudió la estabilidad térmica del H-G y la interacción del complejo H-G sobre la sílice bajo barridos en flujo de Ar. A continuación, se detallan el procedimiento realizado para cada una de las dos experiencias.

El procedimiento experimental de esta experiencia constó de las siguientes etapas:

- 1- Obtención de una muestra finamente dividida.
- 2- Carga en la celda la muestra pulverizada, aproximadamente 50 mg.
- 3- Barrido de la muestra con Ar durante 5 min empleando un caudal de 50 ml/min.
- 4- Toma del background de radiación (BKG). Para el catalizador soportado (H-G/SiO<sub>2</sub>) el BKG se tomó sobre la muestra de SiO<sub>2</sub>, a 30°C durante 5 min bajo flujo de Ar. Cuando se estudió la estabilidad térmica del H-G, el BKG fue tomado en ausencia de la muestra.
- 5- Toma del espectro de la muestra, H-G o H-G/SiO<sub>2</sub>, a 30, 50, 75, 100, 150°C durante 5 min barrida en Ar, siempre en flujo de Ar.

## III.4. Ensayos de actividad catalítica

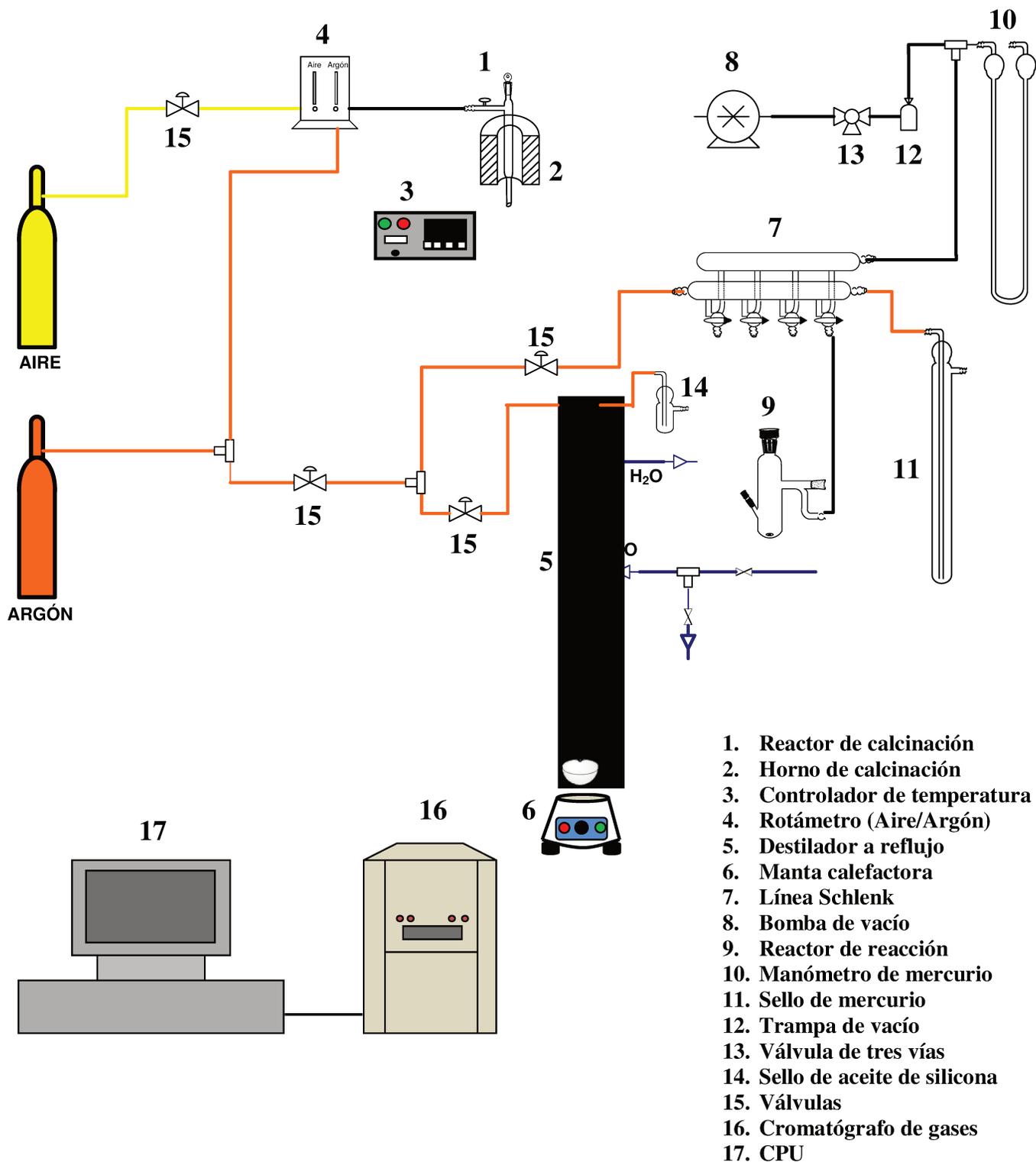
Los ensayos catalíticos de autometátesis de oleato de metilo y metátesis cruzada de oleato de metilo con 1-hexeno, se realizaron en distintas condiciones operativas con el objeto de investigar el efecto sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador de variables tales como solvente, temperatura de reacción, concentración de reactivo y naturaleza del catalizador.

### III.4.1. Descripción general del sistema de reacción utilizado

El sistema utilizado para realizar las pruebas de actividad catalítica se muestra en la Figura III.4. El sistema se lo puede dividir en tres secciones:

- Equipo de tratamiento térmico: se utiliza para tratar los soportes térmicamente con el objeto de eliminar posibles impureza y humedad. Estos se introducen en un reactor de calcinación de vidrio (1) calefaccionado por un horno (2), conectado a su vez a un controlador de temperatura (3), que a través de la señal de una termocupla controla la temperatura del interior del reactor. El reactor se acopló a un sistema de suministro y control de caudal de gas (4), que permitió la provisión alternativa de argón o aire.
- Equipo de tratamiento del solvente: se emplea para la deshidratación del solvente un equipo de destilación a reflujo (5), el cual trabaja bajo atmósfera de argón y está calefaccionado por medio de una manta calefactora (6).
- Equipo de reacción catalítica: está constituido por un manifold, línea Schlenk (7), el cual se conecta a una bomba mecánica (8) para evacuar del sistema el aire húmedo y

oxígeno presentes. El manifold permite el ingreso de argón para operar bajo atmósfera inerte. La velocidad de agitación del reactor y la temperatura de reacción fue controlada por un agitador IKA (Modelo C-Mag HS7). El reactor está provisto de una entrada lateral septada, para la extracción de muestras con jeringa durante el curso de la reacción. El análisis de estas muestras se realizó ex situ, por cromatografía de gases (16).



**Figura III.4:** Esquema del sistema utilizado en las pruebas de actividad catalítica

### III.4.2. Cálculo de los índices utilizados en las evaluaciones catalíticas

- Conversión del reactivo A a un determinado tiempo t, ( $X_A$ ):

$$X_A = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0} = 1 - \frac{n_A}{n_A^0} \quad \text{Ecuación III-9}$$

donde:

$n_A^0$ : moles iniciales del reactivo A en la mezcla de reacción

$n_A$ : moles de reactivo A al tiempo t

- Rendimiento molar del producto i a un determinado tiempo t en la autometátesis de oleato de metilo, ( $\eta_i$ ):

$$\eta_i = \frac{n_i}{n_{OM}^0} \frac{\nu_{OM}}{\nu_i} \quad \text{Ecuación III-10}$$

donde:

$n_i$ : moles del producto i al tiempo t

$n_{OM}^0$ : moles de oleato de metilo iniciales

$\nu_{OM}$ : factor estequiométrico del OM

$\nu_i$ : factor estequiométrico del producto i

- Rendimiento, en átomos de carbono, del producto i a un determinado tiempo t, referidos al oleato de metilo en la metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno, ( $\eta_i^C$ , átomos de C de i producidos provenientes de OM /átomos de C de OM iniciales):

$$\eta_i^C = \frac{\alpha_i}{\alpha_{OM}} \cdot \frac{n_i}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación III-11}$$

donde:

$\alpha_{OM}$ : número de átomos de carbono en la molécula de oleato de metilo

$\alpha_i$ : número de átomos de carbono en la molécula del producto i provenientes del OM

- Selectividad molar hacia el producto i a un determinado tiempo t en la autometátesis de oleato de metilo ( $S_i$ ):

$$S_i = \frac{\eta_i}{X_{OM}} \quad \text{Ecuación III-12}$$

- Selectividades, en átomos de carbono y referidas al reactivo oleato de metilo, hacia todos los productos obtenidos por la metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno ( $S_{MC}$ , átomos de C de producidos por metátesis cruzada provenientes de OM/átomos de C de OM convertidos), y por autometátesis de OM ( $S_{AOM}$ ):

$$S_{MC} = \frac{\sum_i \eta_{MC}^C}{X_{OM}^f} \quad \text{Ecuación III-13}$$

donde:

$\eta_{MC}^C$ : rendimiento en átomos de carbono en la metátesis cruzada

$$S_{A.OM} = \frac{\sum_i \eta_{A.OM}^C}{X_{OM}^f} \quad \text{Ecuación III-14}$$

donde:

$\eta_{A.OM}^C$ : rendimiento en átomos de carbono en la autometátesis de OM

- Balance de átomos de carbono a un determinado tiempo t, en la autometátesis de oleato de metilo ( $BC_i$ ):

-

$$BC_i = \frac{\alpha_{OM} n_{OM} + \sum_i \omega_i n_i}{\alpha_{OM} n_{OM}^o} \quad \text{Ecuación III-15}$$

donde:

$\omega_i$  : número de átomos de carbono en la molécula del producto i

- Balances de carbono de oleato de metilo ( $BC_{OM}$ ), de 1-hexeno ( $BC_{C6}$ ) y total ( $BC_{Total}$ ) a un determinado tiempo t en la metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno :

$$BC_{OM} = \frac{\alpha_{OM} n_{OM} + \sum_i \alpha_i n_i}{\alpha_{OM} n_{OM}^o} \quad \text{Ecuación III-16}$$

$$BC_{C6} = \frac{\varphi_{C6} n_{C6} + \sum_i \varphi_i n_i}{\alpha_{C6} n_{C6}^0} \quad \text{Ecuación III-17}$$

donde:

$\varphi_{C6}$ : número de átomos de carbono en la molécula de 1-hexeno

$\varphi_i$ : número de átomos de carbono en la molécula del producto  $i$  provenientes del C6

$$BC_{Total} = \frac{\varphi_{C6} n_{C6} + \alpha_{OM} n_{OM} + \sum_i \varphi_i n_i}{\varphi_{C6} n_{C6}^0 + \alpha_{OM} n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación III-18}$$

## Bibliografía

---

- [1] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309
- [2] D. Skoog, J. Holler, S. Crouch, “Principles of Instrumental Analysis”, Sixth Edition, Brooks/Cole, 2007
- [3] N. Diaz “Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas”, Campus Universitario de Rabanales, España
- [4] G. Wilson, M. Caruso, N. Reimer, S. White, N. Sotto, J. Moore, *Chem. Mater*, 20 (2008) 3288-3297
- [5] W. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 500 (1995) 149-174
- [6] Powder Diffraction File, Search Manual, Fink Method, JCPDS, Pennsylvania, USA,(1978).
- [7] C. Goberna, “Técnicas de análisis y caracterización de materiales”, Editorial CSIC Madrid (2002).
- [8] L. Azároff, “Elements of X-Ray Crystallography”, Mc Graw Hill, New York (1968).
- [9] S. Neophytides, A.Marchi, G.Froment, *Appl. Catal. A*, 86 (1992) 45[
- [10] A.Marchi, *Trends in Appl. Spectroscopy*, 4 (2002) 239.

## **CAPÍTULO IV: Preparación y caracterización de catalizadores**

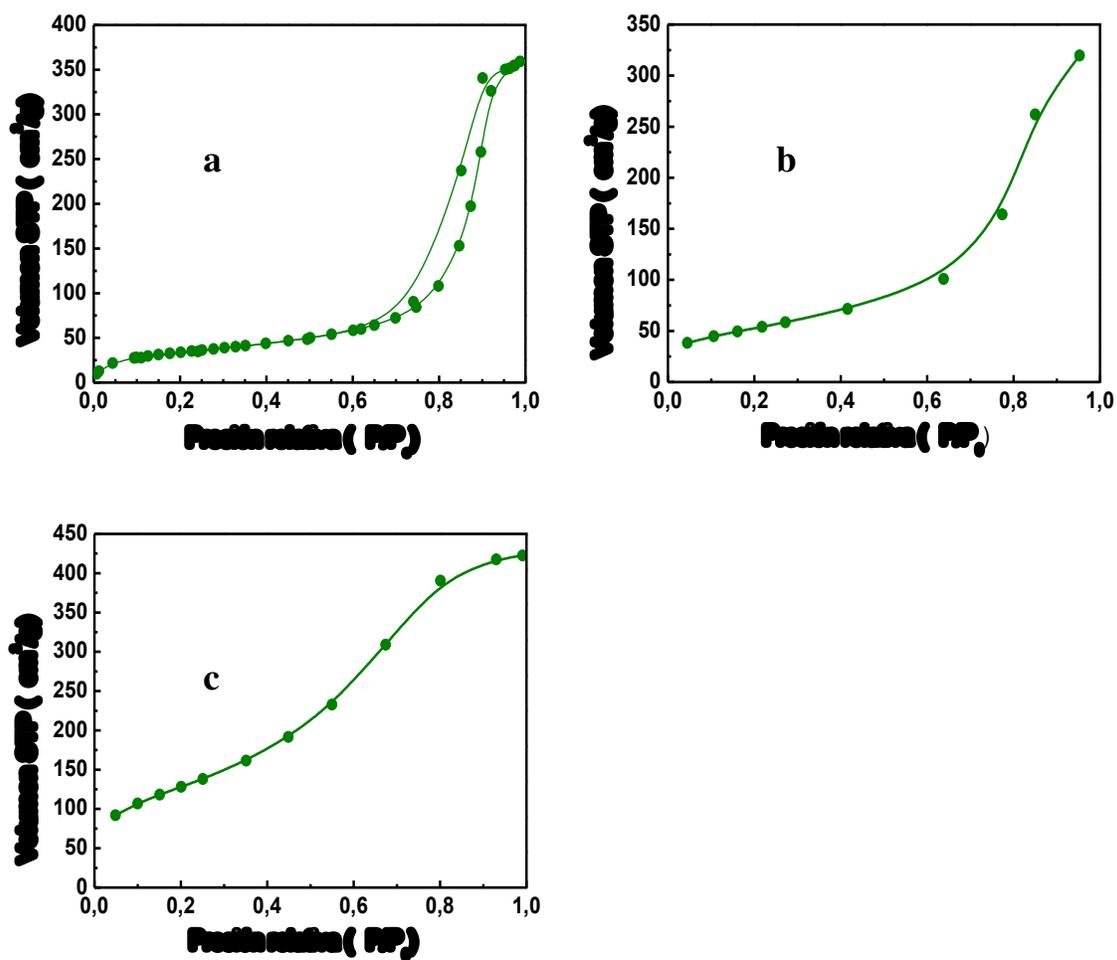
<b>IV.1. Caracterización de los soportes</b>	<b>IV-3</b>
• <b>IV.1.1. Área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro</b>	<b>IV-3</b>
• <b>IV.1.2. Caracterización de la acidez</b>	<b>IV-6</b>
– IV.1.2.1. Desorción de NH <sub>3</sub> a temperatura programada	<b>IV-6</b>
– IV.1.2.2. Espectro infrarrojo de piridina adsorbida	<b>IV-8</b>
<b>IV.2. Preparación de catalizadores</b>	<b>IV-13</b>
• <b>IV.2.1. Tratamiento térmico de los soportes empleados</b>	<b>IV-13</b>
• <b>IV.2.2. Preparación de Hoveyda-Grubbs/SiO<sub>2</sub> (H-G/SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>IV-13</b>
• <b>IV.2.3. Preparación de Metiltrioxorenio/Soportado (MTO/Soportado)</b>	<b>IV-15</b>
<b>IV.3. Caracterización de los catalizadores</b>	<b>IV-16</b>
• <b>IV.3.1. H-G/SiO<sub>2</sub></b>	<b>IV-16</b>
– IV.3.1.1. Espectroscopía UV-Vis	<b>IV-16</b>
○ IV.3.1.1.1 Determinación de la carga de H-G	<b>IV-16</b>
○ IV.3.1.1.2 Cálculo de la monocapa de H-G	<b>IV-18</b>
– IV.3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)	<b>IV-21</b>
– IV.3.1.3. Identificación del complejo H-G sobre la superficie del soporte	<b>IV-22</b>

– IV.3.1.4. Estabilidad térmica del complejo H-G	<b>IV-24</b>
• <b>IV.3.2. MTO/Soportado</b>	<b>IV-26</b>
– IV.3.2.1 Espectroscopía UV-Vis	<b>IV-26</b>
○ IV.3.2.1.1. Determinación de la carga de MTO	<b>IV-26</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>IV-27</b>

## IV.1. Caracterización de los soportes utilizados

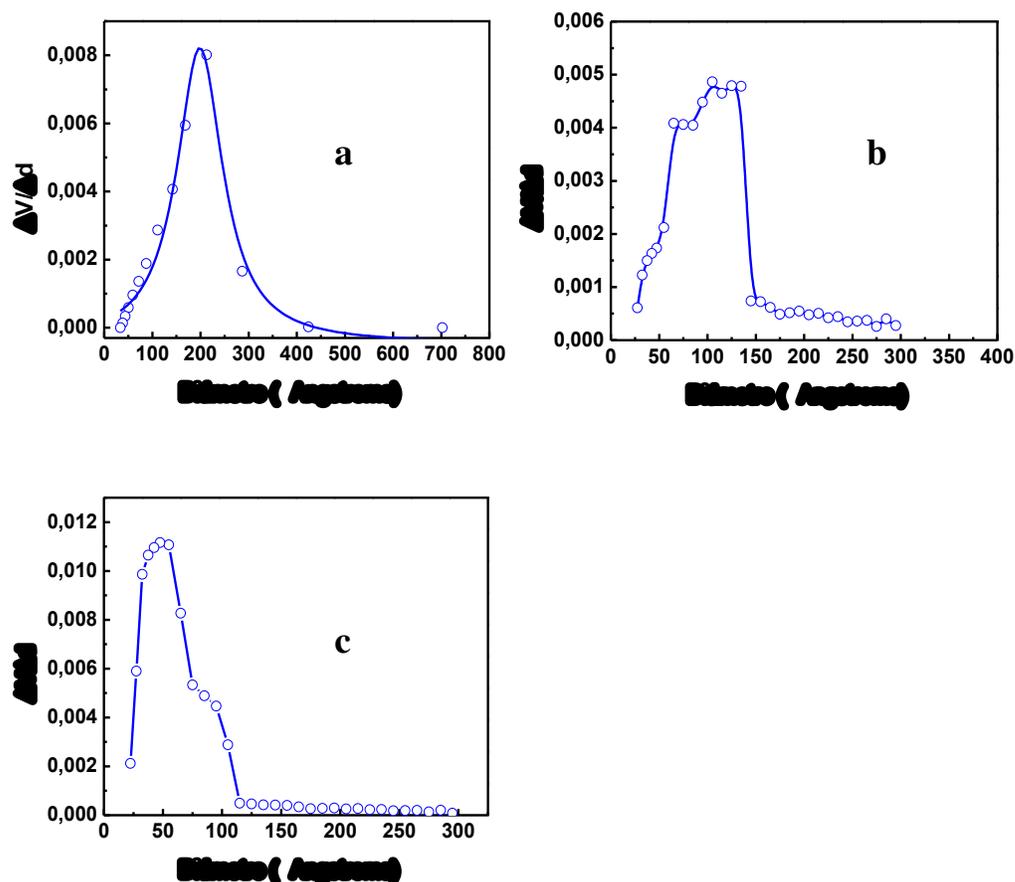
### IV.1.1. Área específica, volumen de poros y distribución de tamaños de poros

Todos los soportes utilizados en esta tesis fueron de origen comercial. Los óxidos utilizados fueron  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; la marca y purezas de estos soportes están detalladas en el Capítulo III. A continuación se describen las principales características fisicoquímicas de los soportes, luego de someterlos a un tratamiento de estabilización térmica a  $500^\circ\text{C}$ . En la Figura IV.1 se muestran las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  para los tres óxidos, y en todos los casos corresponden a una isoterma tipo IV de la clasificación original de Brunauer, Emmet y Teller [1], con el usual ciclo de histéresis. El tipo de isoterma producida por un sólido está relacionada con la textura que le es propia; así, una isoterma de tipo IV se asocia al perfil textural de un sólido mesoporoso. Mediante el método BET aplicado a las isotermas de adsorción se determinó el área o superficie específica obtenida. También se aplicó el método de Barret–Joyner–Halender (BJH), que asume geometría de poros cilíndrica, en la estimación del volumen de poro y la distribución del tamaño de poro. Los resultados de esos estudios se muestran en la Figura IV. 2 para los tres soportes utilizados. La textura de los materiales se caracteriza por la presencia de mesoporos de radio medio de  $200 \text{ \AA}$  para la sílice,  $99,6 \text{ \AA}$  para la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $55 \text{ \AA}$  para la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura IV.1:** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C obtenidas para los soportes utilizados.

a) SiO<sub>2</sub>, b) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura IV.2:** Distribución de tamaño de poro determinada por el método BJH a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C .a) SiO<sub>2</sub>, b) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Tabla IV.1 se detalla el área específica ( $S_g$ ), volumen de poro ( $V_p$ ) y diámetro promedio de poro ( $D_p$ ) de los soportes utilizados, luego de ser sometidos a un tratamiento térmico a 500°C. Se puede apreciar que la SiO<sub>2</sub> presenta un área específica intermedia (290 m<sup>2</sup> /g) , con los valores más elevados de  $V_p$  y  $D_p$  entre los soportes estudiados. La SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibe el mayor  $S_g$ , pero su  $D_p$  es el menor de toda la serie de soportes. La γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

muestra la menor superficie específica y volumen de poro, mientras que su diámetro promedio de poro es el doble respecto a la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla IV.1:** Área específica, volumen de poro y diámetro de poro promedio (método BJH) para los soportes previamente calcinados a 500°C medidos a partir de la adsorción de N<sub>2</sub> a -196°C por el método BET

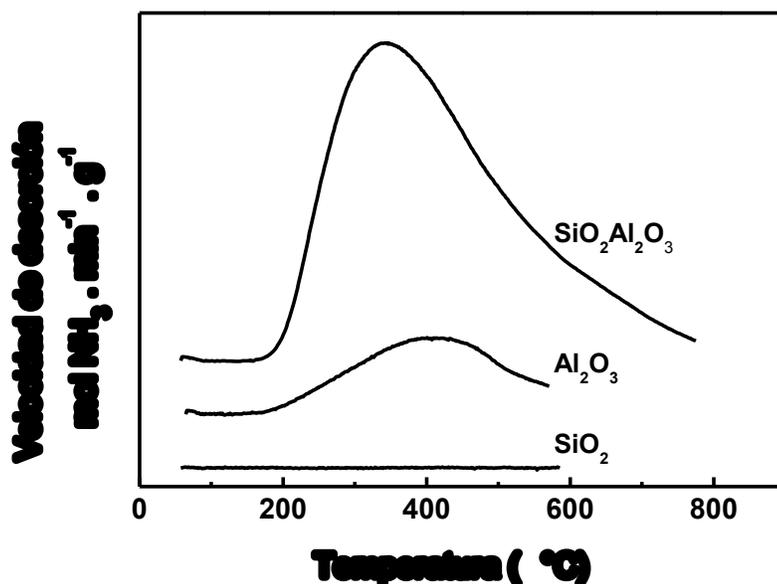
Soporte	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> <sup>a</sup> (Å)
SiO <sub>2</sub>	290	1,19	200
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	190	0,47	99,6
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	467	0,68	55,4

<sup>a</sup> Determinado a partir de un modelo de poro cilíndrico, método BJH.

## IV.1.2. Caracterización de la densidad, fuerza y naturaleza de los sitios ácidos superficiales

### IV.1.2.1. Desorción de NH<sub>3</sub> a temperatura programada

Se investigó la densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales de los soportes por desorción de amoníaco a temperatura programada. En la Figura IV.3 se presentan los perfiles obtenidos bajo las condiciones descritas en el Capítulo III, representados como velocidad de desorción de amoníaco en función del tiempo. A partir de las áreas bajo las curvas se determinó la densidad específica de sitios ácidos (expresada como mmoles de amoníaco por gramo de muestra), que combinada a su vez con el área superficial (Tabla IV.1) permitió obtener la densidad de sitios ácidos por m<sup>2</sup> de muestra.



**Figura IV.3:** Perfiles de DTP de NH<sub>3</sub> preadsorbido a 100°C ( $\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $F_v=60\text{cm}^3\text{ STP}/\text{min}$ ). Evolución de NH<sub>3</sub> seguida por espectroscopía de masas.

El perfil de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muestra que la elusión del amoníaco preadsorbido comenzó a 150°C y continuó hasta 700°C aproximadamente, con el máximo de desorción a una temperatura de 348°C. Este rango de temperaturas de desorción tan amplio es indicativo de que en la superficie de la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existen sitios ácidos con una distribución de fuerza ácida muy heterogénea. La muestra de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró desorción de amoníaco desde 150°C hasta 550°C, con máximo a mayor temperatura que la sílice-alúmina (400°C). El perfil de SiO<sub>2</sub> no muestra desorción de amoníaco, dando cuenta de una muy baja concentración y fuerza de sitios ácidos en este soporte.

En la Tabla IV.2 se muestra la densidad específica de sitios ácidos y temperaturas máximas ( $T_{\text{max}}$ ) de desorción. La densidad de sitios ácidos por gramo sigue el orden SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>. El mayor valor de densidad específica de sitios ácidos corresponde a la muestra de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16,2 mmol/g). La SiO<sub>2</sub> no presenta acidez detectable por esta

técnica en su estructura, mientras que por su parte la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  muestra valores intermedios de 3,2 mmol/g..

**Tabla IV.2:** Caracterización de la acidez de las muestras: DTP de  $\text{NH}_3$ .

Catalizador	DTP de $\text{NH}_3$	
	(mmol/g) <sup>a</sup>	Tmax (°C) <sup>b</sup>
$\text{SiO}_2$	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	3,2	400°C
$\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	16,2	348°C

<sup>a</sup>: Densidad másica de sitios, obtenida por integración de las curvas de Figura IV.3.

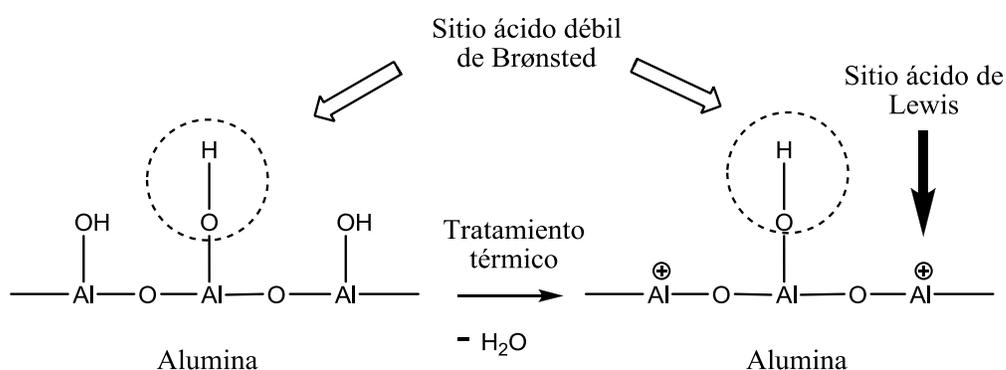
<sup>b</sup> Temperatura correspondiente al máximo de las curvas de Figura IV.3.

#### IV.1.2.2. Espectro infrarrojo de piridina adsorbida

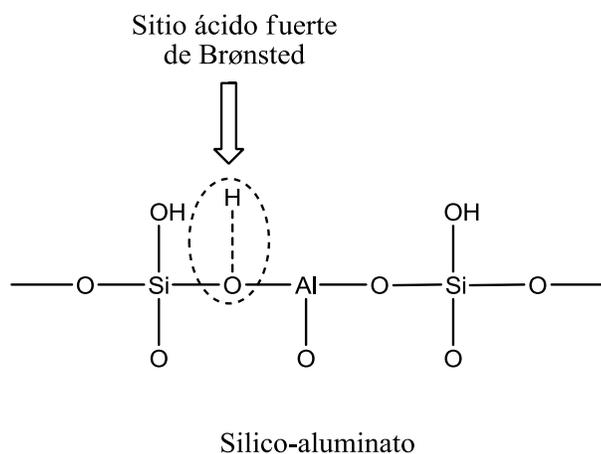
Los óxidos ácidos presentan en su superficie centros próticos (ácido de Brønsted) y no próticos (ácido de Lewis). Los sitios de Brønsted pueden donar protones de la superficie, mientras que los sitios de Lewis aceptan pares libres de electrones. La alúmina posee sitios débiles de Brønsted (Al-OH), debido de los grupos aislados hidroxilos que se encuentran presentes en la superficie, cuando se deshidroxila parcialmente deja átomos de Al deficientes de electrones y estos actúan como ácido de Lewis [2], Figura IV.4. Los silico-aluminatos presentan alta acidez protónica, que puede ser esperada debido a que sus óxidos simples. En contraste a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los silico-auminatos además de presentar sitios de Lewis fuertes muestran fuerte acidez de Brønsted. Esto puede ser explicado en término de la sustitución de un ion  $\text{Si}^{+4}$  por un ion  $\text{Al}^{+3}$  en la red, esta alteración en la red produce grupos

hidroxilos puentes (Si-OH-Al), generando así un sitio ácido fuerte de Brønsted [2,3] Figura IV.5. El  $\text{Si}^{4+}$  el cual es más electropositivo que el  $\text{Al}^{3+}$ , debilita el enlace O-H e incrementando la acidez del sitio [2].

A fin de conocer experimentalmente la naturaleza de los sitios ácidos superficiales presentes en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se aplicó la técnica de espectroscopía IR utilizando piridina como molécula sonda. La región del espectro IR comprendida entre los 1400 a

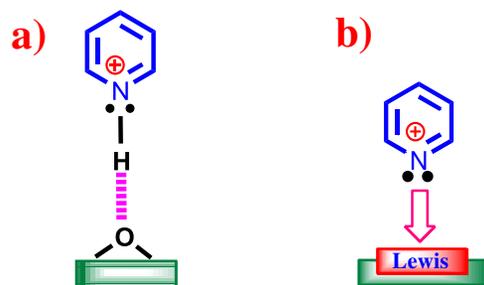


**Figura IV.4:** Representación de los sitios ácido de Lewis y Brønsted en la alúmina .



**Figura IV.5:** Representación de los sitios ácido fuerte de Brønsted en la sílice-alúmina.

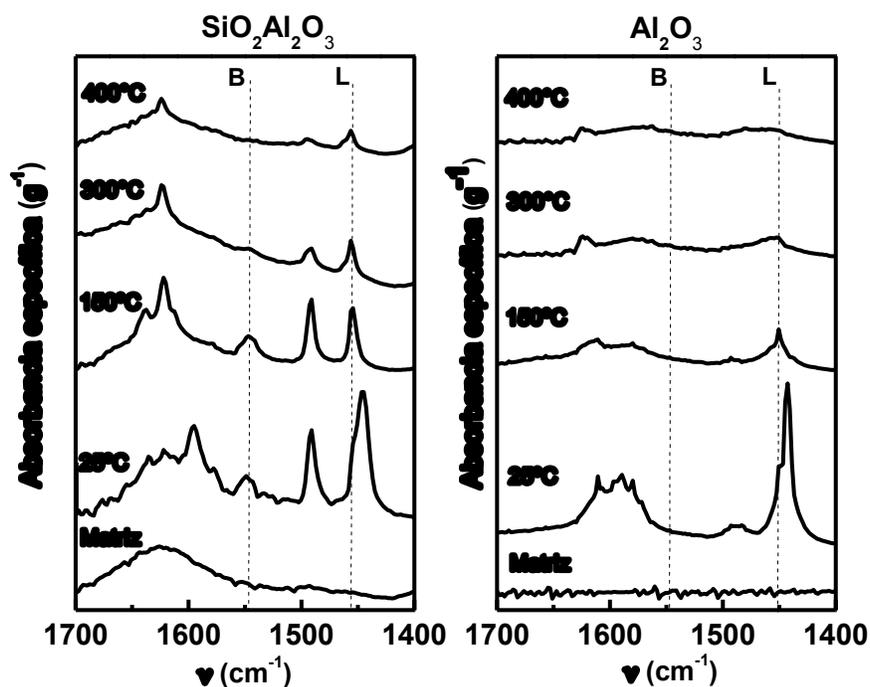
$1700\text{ cm}^{-1}$  provee información acerca del tipo de sitio ácido existente en la superficie del sólido. La presencia de una señal a  $1540\text{ cm}^{-1}$  se origina por la vibración de enlaces de interacción de la piridina con sitios ácidos de Brønsted, y que dan lugar al ion piridinio (Figura IV.6a) A su vez, la aparición de una banda próxima a  $1450\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al



**Figura IV.6 :** Modelos de adsorción de piridina adsorbida sobre sitios ácidos Brønsted y Lewis. a) Interacción de la piridina con sitios Brønsted (ion piridinio). b) Interacción de la piridina con sitios Lewis (ion piridonio)

enlace coordinativo de la piridina sobre sitios ácidos de Lewis asociados con átomos de aluminio tricoordinado (Figura IV.6b) [4,5,6], denominado ion piridonio. Sobre la base de estas consideraciones, el análisis de los espectros IR de piridina adsorbida obtenidos luego de evacuación a diferentes temperaturas ( $25$ ,  $150$ ,  $300$  y  $450^{\circ}\text{C}$ ), permite obtener información acerca del tipo y relación cuantitativa de sitios ácidos presentes en las muestras.

La Figura IV.7 muestra, para  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los espectros FTIR del soporte antes y después de la adsorción de piridina (a temperatura ambiente) y evacuación a 25, 150, 300 y 450°C. El espectro obtenido luego de la evacuación a 25°C presenta bandas de absorción anchas, características de la presencia de piridina fisisorbida, debido a la interacción puente de hidrógeno con grupos OH superficiales débilmente ácidos. Estas bandas (1446 y 1590  $\text{cm}^{-1}$ ) son eliminadas por evacuación a 150°C, y así el espectro FTIR resultante presenta picos de absorción bien definidos. Por esta razón se adoptó el espectro de piridina adsorbida luego de evacuación a 150°C para caracterizar la acidez de las



**Figura IV.7:** Espectros infrarrojos para  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la región de vibración de la piridina adsorbida. Matriz evacuada a 450°C, y piridina adsorbida y evacuada a 25°C, 150°C, 300°C y 450°C. Las líneas punteadas muestran las posiciones correspondientes a la adsorción de piridina sobre sitios ácidos de Lewis (L) o Brønsted (B).

muestras empleadas en esta Tesis. La relación entre sitios Lewis y Brønsted de las muestras se obtuvo por deconvolución e integración de las bandas de adsorción de piridina a 150°C (Tabla IV.3).

**Tabla IV.3:** Caracterización de la acidez de las muestras por FTIR de piridina.

<b>Soporte</b>	<b>Sitios ácidos de Brønsted (B) (area/g)<sup>a</sup></b>	<b>Sitios ácidos de Lewis (L) (area/g)<sup>a</sup></b>	<b>Relación de sitios L/(L+B)</b>
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	215	1
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	114	0,79

<sup>a</sup> Determinado a partir del espectro obtenido luego de evacuar la muestra a 150°C.

El espectro FTIR correspondiente a la muestra de SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura IV.7) muestra la banda asociada al ion piridonio que aparece a 1455 cm<sup>-1</sup>, ligeramente corrida a mayores frecuencias debido a la fuerza de la interacción de la base con el óxido mixto. La señal de 1540 cm<sup>-1</sup>, característica del ion piridinio (Figura IV.6a), pone en evidencia la presencia de sitios ácidos de Brønsted en la superficie del soporte. En el caso de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Figura IV.7), sólo se detecta la banda de absorción a 1450 cm<sup>-1</sup>, indicando la presencia de sitios de Lewis exclusivamente en esta muestra.

En la Tabla IV.3 se listan los resultados de la deconvolución de estas bandas, expresadas como área/g, con lo cual se calculó la relación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis como L/(L+B), relación que evidencia la ausencia de acidez de Brønsted en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (L/(L+B) = 1), y un predominio de acidez de Lewis en la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (L/(L+B) = 0,79).

## IV.2. Preparación de catalizadores

### IV.2.1. Tratamiento térmico de los soportes empleados

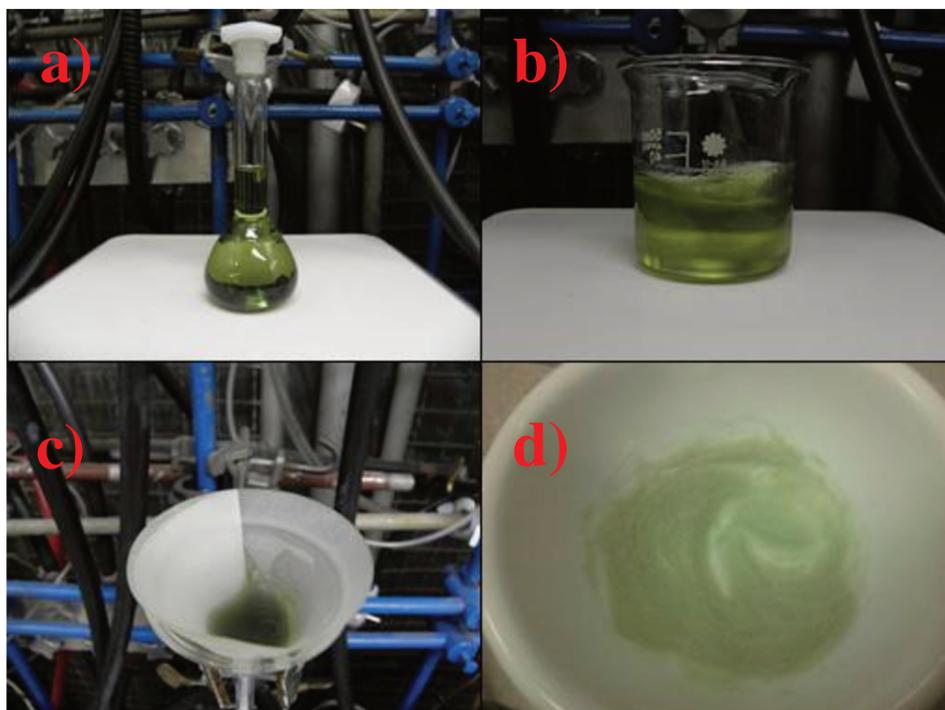
A fin de eliminar impurezas, agua adsorbida y deshidroxilar la superficie y estabilizar la textura de los soportes, éstos se sometieron a un tratamiento térmico en el sistema descrito en el Capítulo III. En todos los casos el tratamiento térmico consistió en un calentamiento a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $520^{\circ}\text{C}$ , bajo un flujo de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$  de aire, durante 2 h. Los soportes utilizados para inmovilizar el complejo metiltrioxorenio (MTO), posteriormente al tratamiento en aire, fueron tratados con Ar ultra puro durante 30 min y un caudal de  $50\text{ cm}^3/\text{min}$ .

### IV.2.2. Preparación de Hoveyda-Grubbs/ $\text{SiO}_2$ (H-G/ $\text{SiO}_2$ )

Se sintetizaron catalizadores con distinta carga de H-G(0,43; 0,87; 1,12; 1,20; 1,67; 6,00; 11,6%)/ $\text{SiO}_2$ . Para ello, las soluciones impregnadoras se prepararon disolviendo el precursor (H-G) en ciclohexano y tolueno, preparándose 25 ml de solución  $7,28 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  y  $1,30 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ , respectivamente, que en ambos casos dio lugar a una solución color verde intenso (Figura IV.8.a). Una masa perfectamente pesada de  $\text{SiO}_2$  se impregnó con un volumen apropiado de solución impregnadora a temperatura ambiente, manteniendo en agitación durante 30 min (Figura IV.8.b). En trabajos precedentes en los que se describió el empleo de soluciones de tolueno para depositar el H-G, se informa una decoloración total de la fase líquida, asumiendo una total transferencia del complejo a la interfase de la sílice [7,8]. En nuestros experimentos, por el contrario, la solución impregnadora se decoloró sólo parcialmente. Shinde y col. utilizaron este catalizador en reacción empleando ciclohexano como solvente sin observar lixiviación del complejo [8]. Sobre la base de esta información

se propuso la utilización de ciclohexano como solvente del H-G, esperando una adsorción cuantitativa del H-G presente en solución, con el consiguiente mejor control de la carga de H-G obtenida en los catalizadores.

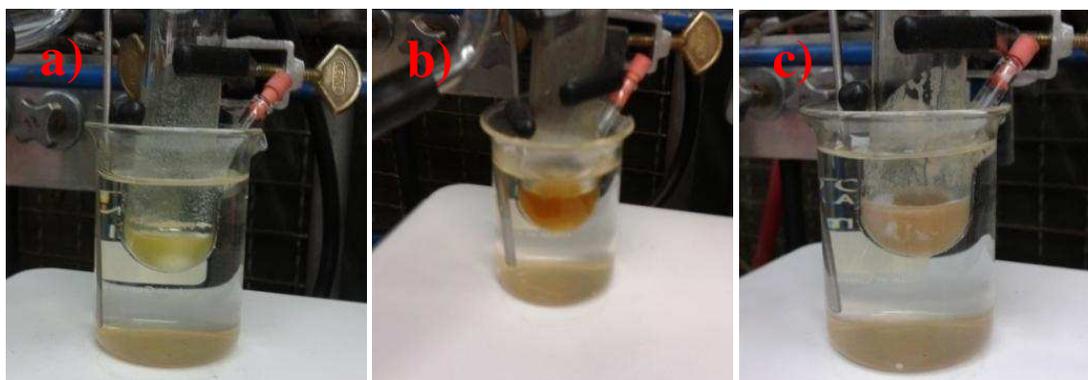
El volumen empleado de la solución impregnadora determinó la concentración del complejo sobre el soporte. La solución remanente se separó del sólido verde, H-G/SiO<sub>2</sub> por filtración (Figura IV.8.c), seguido de secado al vacío para obtener un sólido verde como el mostrado en la Figura IV.8.d.



**Figura IV.8:** Distintas etapas de la síntesis del H-G/SiO<sub>2</sub>. a) Solución impregnadora. de H-G tolueno 1,30 M, b) Agitación de la solución impregnadora (25 ml) y sílice (1 g) durante 1 h, c) H-G/SiO<sub>2</sub> después del filtrado , d) H-G/SiO<sub>2</sub> después del secado.

### IV.2.3. Preparación de Metiltrioxorenio(1,67 %)/Soportado (MTO/Soportado)

Se pesaron 10 mg del precursor (MTO) y se disolvieron en 3 ml de solvente, ciclohexano o de tolueno previamente deshidratados en el equipo de destilación bajo reflujo detallado en el Capítulo III.4.1. Esta solución impregnadora o solución precursora se preparó en un tubo Schlenk, agitando la misma con un buzo magnético durante 30 min y operando en atmósfera de argón (Ar). La solución precursora se retiró con una jeringa y se puso en contacto con 600 mg de soporte ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), previamente tratado térmicamente como se describió en IV.2.1 y dispuesto en otro tubo Schlenk provisto de un buzo magnético y en barrido de Ar. La mezcla resultante se agitó durante 1 h. El gradual cambio de color desde el blanco de la sílice a una gama que puede variar según el soporte desde verde parduzco, marrón rojizo o marrón claro según se utilice  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Figuras IV.9 a, b y c respectivamente) es un indicio del anclaje del MTO como especies  $\text{-ReO}_2\text{CH}_2$  ligadas a átomos de oxígeno superficiales de los soportes [9,10,11].



**Figura IV.9:** Síntesis del MTO/Soportado. Aspecto final luego del anclaje del complejo:  
a) MTO/ $\text{SiO}_2$ , b) MTO/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , c) MTO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## IV.3. Caracterización de los catalizadores

### IV.3.1. H-G/SiO<sub>2</sub>

El contenido de H-G de las muestras fue determinada por espectroscopía UV-Vis. A fin de conocer la estructura cristalina de la muestra, se realizaron ensayos de difracción de rayos X (XRD). La estabilidad térmica y la interacción complejo-soporte fueron determinadas por espectroscopía infrarroja (IR) y por espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa (DRIFT).

#### IV.3.1.1. Espectroscopía UV-Vis

##### IV.3.1.1.1. Cálculo de la carga de H-G

En la Tabla IV.4 se detallan las cargas de complejo teórica y nominales determinadas por espectroscopía UV-Vis utilizando tolueno como solvente para la solución precursora. El equilibrio de distribución de H-G entre el tolueno y la superficie del soporte puede ser representado a través de una constante de reparto ( $K_{rep}$ , Ecuación IV-1).

**Tabla IV.4:** Contenidos de H-G de los catalizadores soportados.

Catalizador	Carga de complejo teórica (% w)	Carga de complejo obtenida(% w) <sup>a</sup>
H-G/SiO <sub>2</sub>	0,54	0,43
	1,12	0,87
	1,59	1,24
	2,04	1,61

<sup>a</sup> Determinada por Espectroscopía de UV-Vis.

$$K_{rep} = \frac{[H-G]_{solución}}{\theta_{H-G}} \quad \text{Ecuación IV-1}$$

donde:

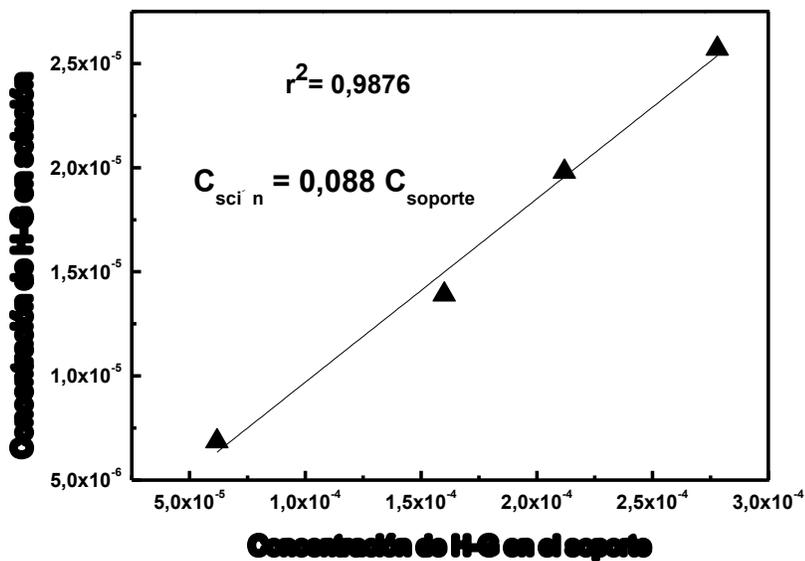
$[H-G]_{solución}$ : concentración final de H-G en la solución.

$\theta_{H-G}$ : cubrimiento final de H-G en la superficie de la sílice.

de donde:

$$\theta_{H-G} = [H - G]_{solución} * \frac{1}{K_{rep}} \quad \text{Ecuación IV-2}$$

$K_{rep}$  puede entonces estimarse como la derivada de la recta obtenida al representar  $\theta_{H-G}$  (mol H-G/g catalizador) en función de la  $[H-G]_{solución}$  (mol H-G/lit solución). En la Figura



**Figura IV.10:** Concentración de H-G en solución en función de la concentración de H-G en el soporte. Cálculo de la  $K_{rep}$  en tolueno.

IV.10 se representa la concentración de H-G en solución en función de la concentración de H-G en el soporte, obteniéndose un valor de  $K_{rep} = 11,3$  en tolueno.

Al poner en contacto las soluciones de H-G en ciclohexano con la sílice, se observó la total decoloración de la fase líquida, paralelamente con la coloración del sólido con el color característico del H-G.

#### IV.3.1.1.2. Cálculo de la monocapa de H-G

La carga teórica de H-G para formar la monocapa se estimó a partir del área de una molécula obtenida por modelado molecular utilizando software Chemdraw. En la Figura IV.11 se muestra la molécula de H-G contenida dentro de un volumen cilíndrico, del cual el área de la base se adoptó como área molecular del complejo de H-G. Finalmente, se estimó la monocapa de H-G aplicando la Ecuación IV-3 a partir del área molecular de H-G estimada y el área superficial del soporte.

$$wt_{monocapa} \% = \frac{\frac{S_g}{\pi \left[ \frac{d_f}{2} \right]^2 \cdot N_A} \cdot M}{\frac{S_g}{\pi \left[ \frac{d_f}{2} \right]^2 \cdot N_A} \cdot M + 1} \cdot 100\% \quad \text{Ecuación IV-3}$$

donde:

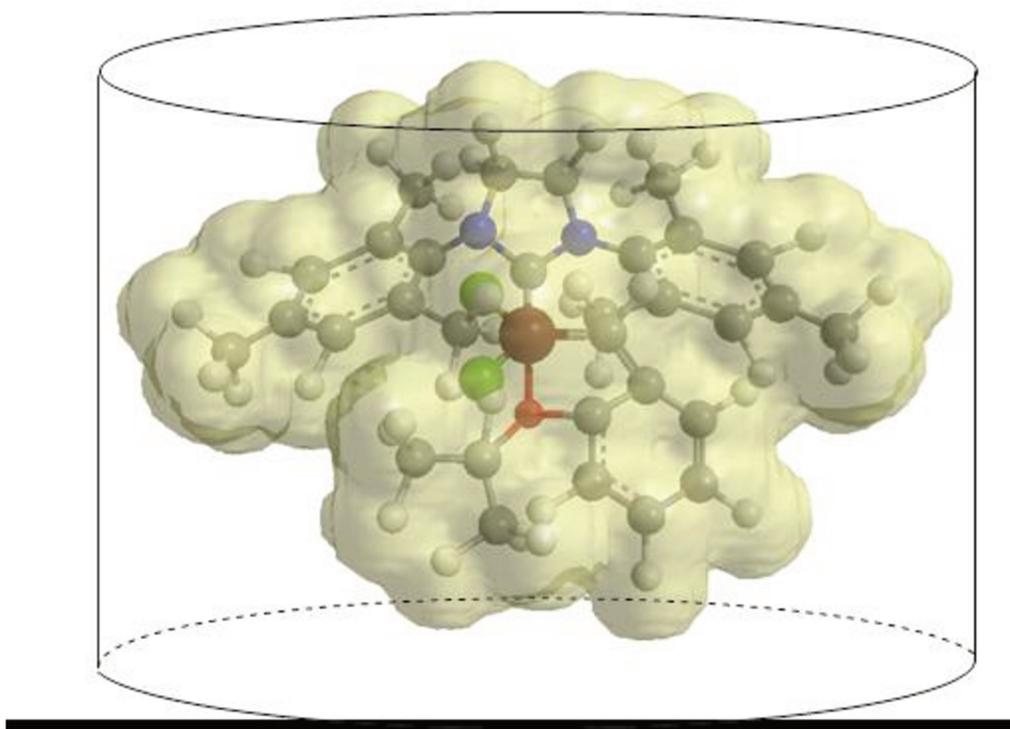
$S_g$ : Superficie específica de la sílice ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )

$d_f$ : diámetro molecular del H-G (m)

$N_A$ : Número de Avogadro ( $molec \cdot mol^{-1}$ )

$M$ : Peso molecular del H-G ( $g \cdot mol^{-1}$ )

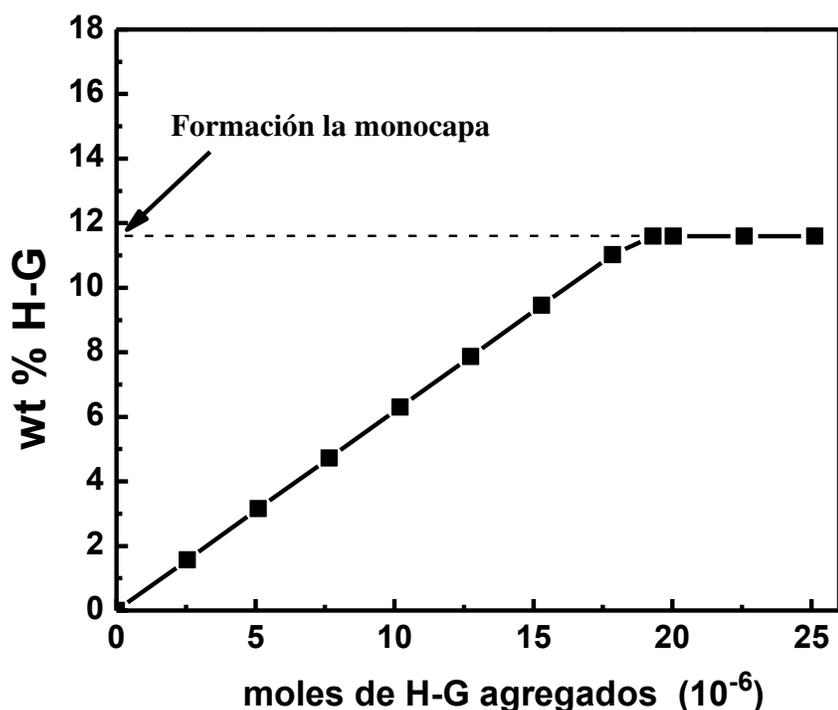
Como se mencionó en IV.1.1, la superficie específica de la sílice tiene un valor de  $290 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mientras que el diámetro de la molécula de H-G se estimó en  $1,31 \text{ nm}$ . Considerando que las moléculas no se encuentran en contacto (debido a las fuerzas de repulsión intermoleculares), y asumiendo una separación entre moléculas equivalente al 35% del diámetro molecular estimado, el  $d_f$  efectivo adoptado fue de  $1,76 \text{ nm}$ . Con todas estas consideraciones la carga equivalente a la monocapa resultó del 11,03 wt %.



**Figura IV. 11:** Molécula de Hoveyda-Grubbs contenida en un volumen cilíndrico.

Paralelamente, a fin de evaluar experimentalmente la monocapa de HG, se preparó una solución de H-G  $1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  en ciclohexano, que fue agregada en alícuotas a  $100 \text{ mg}$  de  $\text{SiO}_2$  suspendidos en  $3 \text{ ml}$  de ciclohexano mantenidos en agitación. Luego de  $20 \text{ min}$  del agregado de cada alícuota de solución de H-G, se extrajo una porción de sobrenadante, del

cual se midió la absorbancia a 570 nm (máximo de absorción del complejo). Este procedimiento se repitió hasta la detección de absorbancia asociada al H-G en el sobrenadante, directamente asociada a la saturación de la superficie del sólido con el complejo, ya que una segunda capa que implique enlaces H-G – H-G sería disuelta por el ciclohexano, y fácilmente detectada debido al elevado coeficiente de absorptividad molar de

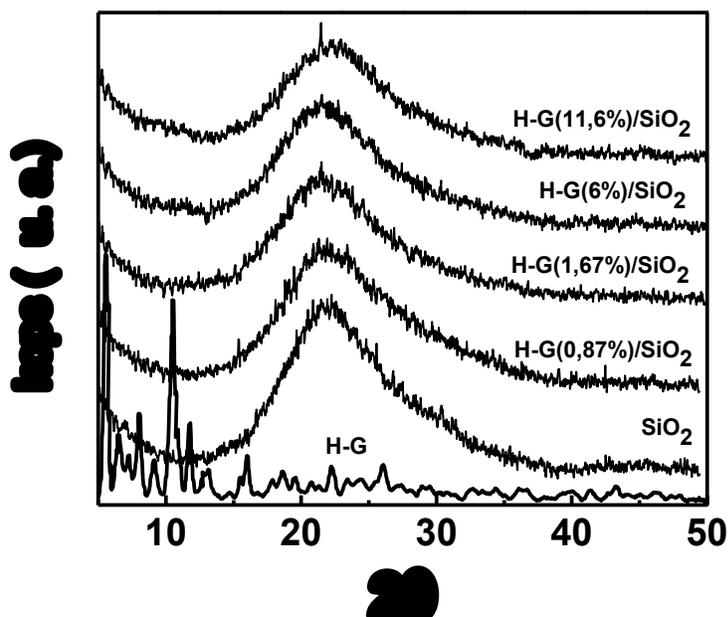


**Figura IV.12:** Carga de H-G (wt %) en el catalizador en función de los moles de H-G agregados.

las soluciones de H-G en ciclohexano ( $226 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). En la Figura IV.12 se muestra la carga de H-G (wt%) del catalizador en función de los moles de H-G agregados. El valor de la carga de H-G que se obtuvo fue de 11,6 %, muy próximo al calculado en forma teórica.

### IV.3.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

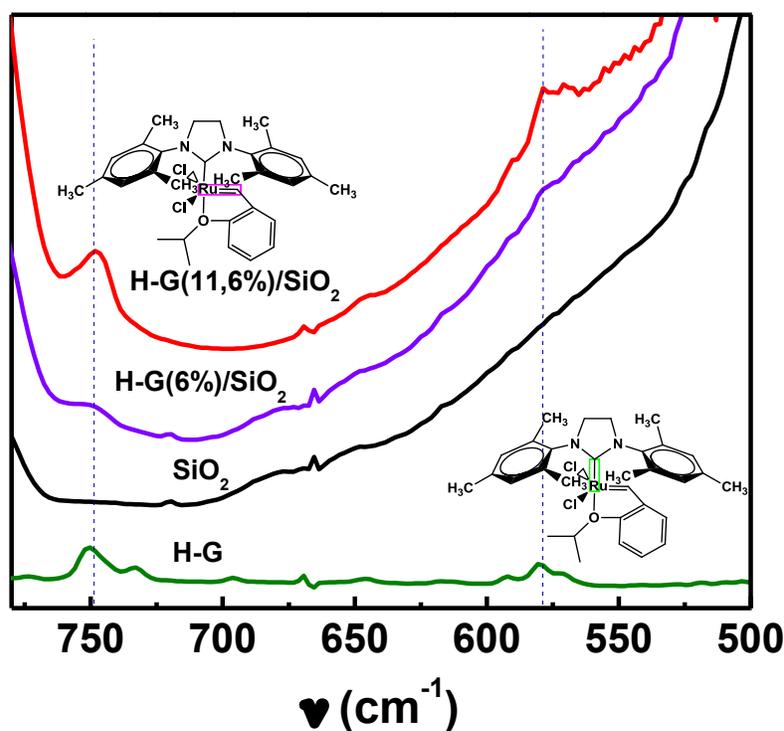
En la Figura IV.13 se representan los espectros de difracción de rayos X (DRX) de las muestras de H-G/SiO<sub>2</sub> de diferentes cargas (0,87%, 1,67%, 6% y 11,8%). Las muestras no presentaron señales de difracción asociables a la estructura cristalina del complejo H-G [12], cuyo patrón se muestra en la Figura IV.11, apreciándose sólo el halo amorfo del soporte.



**Figura IV.13:** Difractogramas de rayos X de las muestras (velocidad de barrido: 2°/min).

### IV.3.1.3. Identificación del complejo H-G sobre la superficie del soporte

La ausencia de patrones de difracción asociados a cristales de H-G sobre la superficie del catalizador no permitió confirmar la presencia del complejo. No obstante, las muestras luego de filtrado y lavado mostraron un color verde característico, por lo que probablemente la falta de patrones de difracción pueda tener origen en una elevada dispersión del complejo sobre la superficie del sólido. Para confirmar este hecho, se realizó un estudio por FT-IR para muestras de catalizadores de H-G/SiO<sub>2</sub> en la zona de 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Particularmente, se trabajó en el rango de 500-800 cm<sup>-1</sup>, con motivo de constatar la

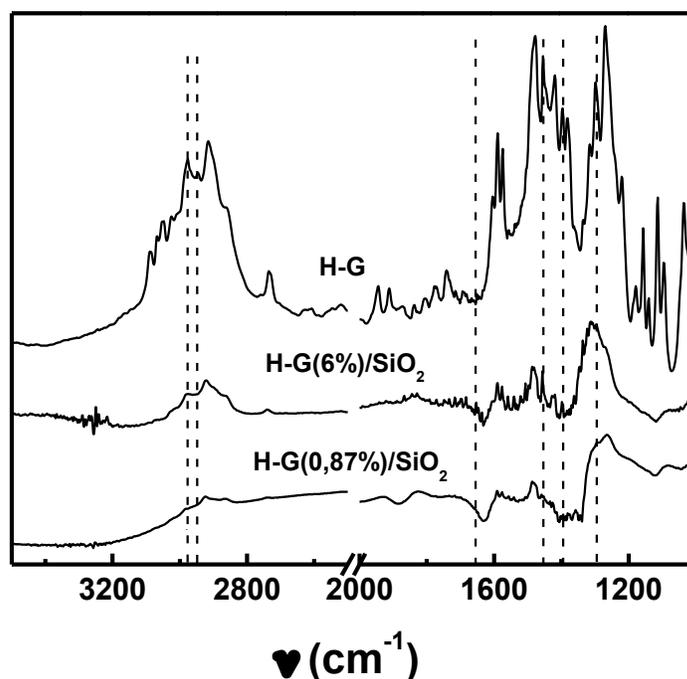


**Figura IV.14:** Espectros FTIR de las muestras H-G, SiO<sub>2</sub> y H-G(6 y 11,6%)SiO<sub>2</sub> correspondientes a la zona de vibración del carbeno metálico (Ru=C) y de del rutenio-heterociclo.

conservación de la señal asociada a la vibración del enlace Ru=C (carbeno metálico), sitio donde se inicia el ciclo catalítico, y un buen indicio de la presencia del complejo.

En la Figura IV.14 se muestra el espectro FT-IR de las muestras de H-G, SiO<sub>2</sub> y H-G(6 y 11,6%)/SiO<sub>2</sub>. La señal 748 cm<sup>-1</sup> en la curva de H-G, característica del estiramiento Ru=C, coincide en las curvas de H-G/SiO<sub>2</sub> a 6 y 11,6 % de complejo, esto muestra que no hubo modificación en el centro activo del complejo al soportarse en sílice. También resultó detectable el estiramiento rutenio-heterociclo (Ru-C), como una señal tenue para H-G(6%)/SiO<sub>2</sub> a 580 cm<sup>-1</sup>. La muestra H-G(11,6%)/SiO<sub>2</sub> presenta una mayor intensidad de ambas señales debido a una mayor carga de complejo.

Con motivo de obtener información acerca de los ligandos pertenecientes al complejo,

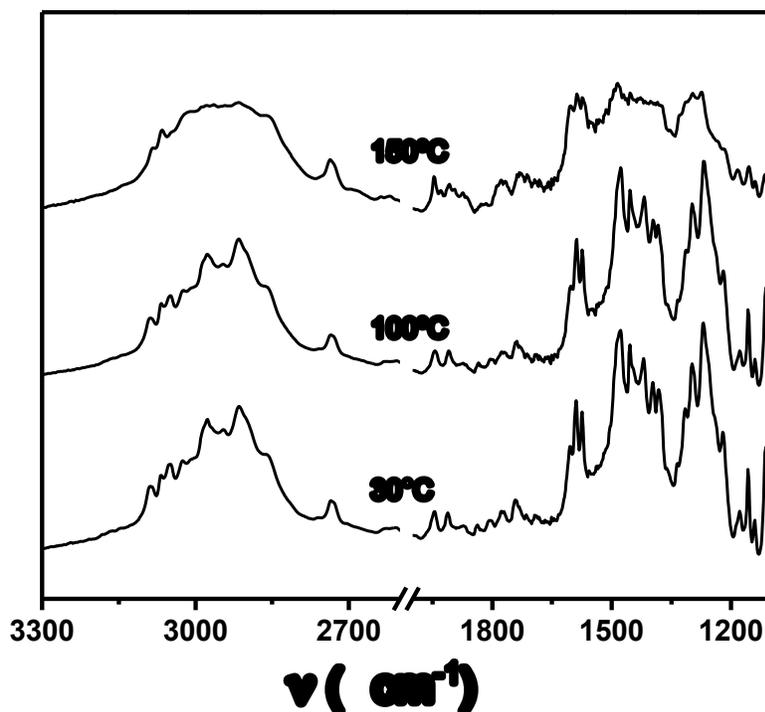


**Figura IV.15:** Espectros DRIFT de las muestras H-G, H-G(0,87%)SiO<sub>2</sub> y H-G(6%)SiO<sub>2</sub> correspondientes a la zona de vibración de 1100 cm<sup>-1</sup> a 3200 cm<sup>-1</sup>.

se realizó un estudio de espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS) en el rango de 1000-4000  $\text{cm}^{-1}$ . En la Figura IV.15 muestra el espectro DRIFT de H-G y H-G (6% y 0,87%)/ $\text{SiO}_2$  a 30°C bajo atmósfera de Ar en la zona de 1000-3500  $\text{cm}^{-1}$ . Las principales bandas de absorción para las muestras de H-G puro se observan en el rango de 1200-1700  $\text{cm}^{-1}$  y 2800-3200  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales coinciden con bibliografía [13], y se conservan para la muestra H-G(6%)/ $\text{SiO}_2$ , pero son prácticamente indistinguibles para el catalizador H-G(0,87%)/ $\text{SiO}_2$ , debido a la baja carga del complejo. Las bandas a 1651  $\text{cm}^{-1}$ , 1454  $\text{cm}^{-1}$ , 1392  $\text{cm}^{-1}$  y 1298  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del estireno,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  del aromático (bencilideno),  $\delta(\text{CH}_3)$  y  $\delta(\text{CH}_2)$  respectivamente. La intensidad de la vibración del estireno  $\nu(\text{C}=\text{C})$  a 1651  $\text{cm}^{-1}$  es relativamente débil debido a la coordinación del Ru. Las bandas a 2945 y 2975  $\text{cm}^{-1}$  son atribuibles a vibraciones asimétricas  $\nu(\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2)$  y simétricas  $\nu(\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2)$  [14].

#### IV.3.1.4. Estabilidad térmica de H-G

La estabilidad térmica del complejo H-G se estudió por DRIFTS, en el rango de 1100 a 3300  $\text{cm}^{-1}$ . La muestra de H-G se llevó a la temperatura deseada y transcurrido un tiempo de 5 min se realizó la medición del espectro bajo atmósfera de argón (60 ml/min). En la Figura IV.16 se muestra el espectro de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS) para la muestra estudiada, luego del tratamiento térmico a 30, 100 y 150°C durante 5 min bajo flujo de Ar.



**Figura IV.16:** Espectros DRIFT de la muestra de H-G tomada a distinta temperatura, 30,100 y 150°C correspondientes a la zona de vibración de 1100  $\text{cm}^{-1}$  a 3300  $\text{cm}^{-1}$ .

Como se observa en la Figura IV.16 no hay diferencia entre los espectros tomados a 30°C y 100°C. Sin embargo, el espectro tomado a 150°C muestra la desaparición de distintas bandas, posiblemente por la descomposición del complejo H-G. No obstante, en el experimento realizado por FT-IR para conocer la estabilidad térmica del catalizador se discutió que la alteración química del complejo se produce a 80°C, o sea, a temperaturas menores que el experimento realizado por DRIFT, posiblemente debido al mayor tiempo de exposición de la muestra al tratamiento.

### IV.3.2. MTO/Soportado

La caracterización de muestras de MTO soportado requiere que el catalizador no entre en contacto con el aire húmedo de la atmósfera, ya que la presencia de agua, peróxidos, oxígeno, dióxido de carbono, etc. pueden formar con el centro metálico (Re) del complejo especies no activas en metátesis (Capítulo I). La vía húmeda mediante la cual se obtienen el catalizador in-situ, imposibilita la aplicación de muchas de las técnicas de caracterización usualmente empleadas en catálisis, debido a una inevitable exposición a los agentes atmosféricos. Esto dificultó, en el marco de esta tesis, el estudio en profundidad de la interacción MTO-soporte, de su estabilidad térmica, dispersión del complejo en la superficie del soporte, etc., restringiéndose la caracterización de las muestras al contenido metálico alcanzado durante la preparación.

#### IV.3.2.1. Espectroscopía UV-Vis

##### IV.3.2.1.1. Cálculo de la carga de MTO

Con el objeto de determinar la carga de MTO se realizó un análisis por Espectroscopía UV-Vis, como se describió en el Capítulo III. Como se observa en la Tabla IV.5 las cargas de MTO obtenidas fueron muy próximas a las teóricas.

**Tabla IV.5:** Contenidos de MTO en los catalizadores soportados.

Catalizador	Carga de complejo teórica (% w)	Carga de complejo obtenida (% w) <sup>a</sup>
MTO/ SiO <sub>2</sub>	1,67	1,56
MTO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,67	1,58
MTO/SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,67	1,64

<sup>a</sup> Determinada por Espectroscopía de UV-Vis.

## Bibliografía

- [1] J. Thomas y W. Thomas, *“Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis”*, Wiley, Weinheim (1996).
- [2] W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger, *Appl. Catal. A*, 196 (2000) 247–260.
- [3] M. Zaki, H. Knözinger, *J. Catal.* 119 (1989) 311.
- [4] A. Trasarti, *“Tesis Doctoral”*, UNL, Santa Fe, Argentina (2005).
- [5] J. Wang, L. Huang, H. Chen, Q. Li, *Catal. Lett.* 55 (1998) 157.
- [6] A. Sakthivel, S. Dapurkar, N. Gupta, S. Kulshreshtha, P. Selvam, *Microporous Mesoporous Mater.* 65 (2003) 177-187.
- [7] H. Balcar, T. Shinde, N. Zilková, Z. Bastl, *Beilstein J. Org. Chem.* 7 (2011) 22–28.
- [8] T. Shinde, N. Zilková, V. Hanková, H. Balcar, *Catal. Today* 179 (2012) 123-129
- [9] L. Morris, A. Downs, T. Greene, *Organomet.* 20 (2001) 2344-2352.
- [10] A. Rost, H. Schneider, J. Zoller, W. Herrmann, F. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 4712–4718.
- [11] A. Moses, C. Raab, R. Nelson, H. Leifeste, N. Ramsahye, S. Chattopadhyay, J. Eckert, B. Chmelka, S. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8912-8920.
- [12] G. Wilson, M. Caruso, N. Reimer, S. White, N. Sotto, J. Moore, *Chem. Mater.* 20 (2008) 3288-3297.
- [13] S. Garber, J. Kingsbury, B. Gray, A. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 8168-8179.
- [14] A. Keraani, C. Fischmeister, T. Renouard, M. Le Floch, A. Baudry, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 357 (2012) 73-80.

## **CAPÍTULO V: Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica**

<b>Introducción</b>	<b>V-3</b>
<b>V.1. Pretratamiento del solvente</b>	<b>V-3</b>
<b>V.2. Desarrollo de la técnica operatoria para las experiencias de evaluación catalítica</b>	<b>V-5</b>
<b>V.3. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica</b>	<b>V-6</b>
• <b>V.3.1. Análisis cualitativo</b>	<b>V-6</b>
– V.3.1.1. Identificación de los productos de la autometátesis de oleato de metilo	<b>V-6</b>
– V.3.1.2. Descripción general del sistema de análisis utilizado	<b>V-8</b>
– V.3.1.3 Condiciones de análisis cromatográfico	<b>V-8</b>
• <b>V.3.2 Análisis cuantitativo</b>	<b>V-10</b>
<b>V.4. Pruebas catalíticas preliminares empleando Hoveyda-Grubbs/SiO<sub>2</sub></b>	<b>V-12</b>
• <b>V.4.1. Selección de las condiciones de reacción para las pruebas catalíticas preliminares</b>	<b>V-12</b>
• <b>V.4.2. Blanco de reacción</b>	<b>V-14</b>
• <b>V.4.3. Ensayo preliminar de actividad catalítica</b>	<b>V-15</b>
• <b>V.4.4. Ensayo de lixiviación del complejo H-G depositado sobre sílice</b>	<b>V-17</b>
• <b>V.4.5. Influencia del tamaño de partícula</b>	<b>V-19</b>

• <b>V.4.6. Influencia de la transferencia de materia en la velocidad de Reacción</b>	<b>V-19</b>
• <b>V.4.7. Influencia de la masa de catalizador</b>	<b>V-25</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>V-27</b>

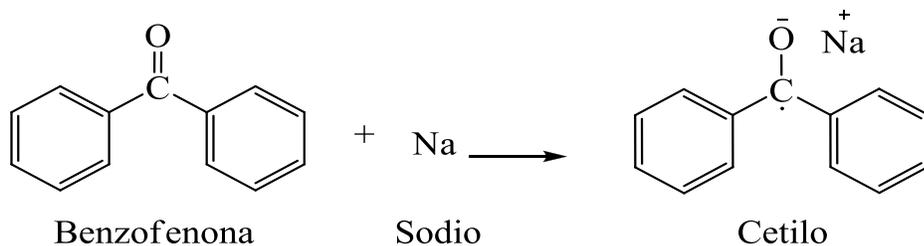
## Introducción

En el presente capítulo se describe la puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica. Se detallan el pretratamiento del solvente y el catalizador así como la técnica operatoria utilizada en las experiencias catalíticas. Se empleó la reacción de autometátesis de oleato de metilo, utilizando como catalizador el complejo de Hoveyda-Grubbs soportado en  $\text{SiO}_2$  (H-G/ $\text{SiO}_2$ )

### V.1. Pretratamiento del solvente

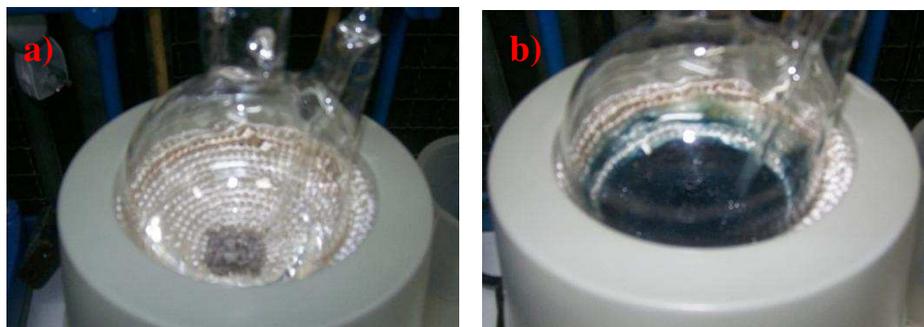
Previo a los ensayos de actividad catalítica, el solvente fue sometido a un tratamiento de deshidratación, ya que trazas de agua presente en la mezcla de reacción son un potencial veneno para los sitios activos de la mayoría de los catalizadores de metátesis [1]. Para tal tratamiento se utilizó el sistema de destilación bajo reflujo detallado en el capítulo III, operando bajo atmósfera inerte ( $\text{Ar}$  6.0), y poniendo en íntimo contacto el solvente a deshidratar con sodio metálico y benzofenona. Los hidrocarburos aromáticos y moléculas orgánicas con sistemas  $\pi$  deslocalizados pueden ser reducidos fácilmente por metales alcalinos (de potencial redox próximo a  $-3$  V) y por ello estos metales son conocidos como reductores fuertes. La degeneración propia de los orbitales  $\pi$  en sistemas con resonancia da lugar a la presencia de niveles antienlazantes  $\pi^*$  de energía poco elevada, lo que corresponde a un potencial de reducción relativamente fácil de alcanzar. La benzofenona, que posee un potencial redox de  $-1,88\text{V}$ , se reduce en presencia del Na generando un radical aniónico tipo cetilo (Figura V.1) de color azul intenso. Este par redox se utiliza

como indicador colorimétrico en ausencia de agua en solventes orgánicos, pues al reaccionar el radical con agua se decolora rápidamente [2].



**Figura V.1:** Formación del radical cetilo aniónico.

La formación de este radical en ciclohexano produjo el esperado color azul intenso (Figura V 2b) y un color violeta oscuro en tolueno.



**Figura V.2:** Pretratamiento del solvente. a) Ciclohexano al inicio del tratamiento, b) Ciclohexano deshidratado, con la coloración azul propia del radical cetilo que indica la ausencia de agua en la mezcla.

Mediante una salida lateral en el sistema de reflujo, el solvente deshidratado se extrae bajo atmósfera inerte y se utiliza inmediatamente en las pruebas de actividad catalítica.

## **V.2. Desarrollo de la técnica operatoria para las experiencias de evaluación catalítica**

Para realizar un test catalítico en este tipo de reacciones, es necesario evacuar el aire húmedo dentro del equipo, ya que los catalizadores empleados son sensibles a la acción del agua y el oxígeno del aire. De esta manera, las líneas y tubos Schlenk utilizados como reactores fueron inicialmente evacuados y luego purgados con Ar 6.0, manteniéndose el sistema bajo presión ligeramente superior a la atmosférica con un sello líquido de aceite de silicona (condición vulgarmente denominada “presión positiva”).

En un experimento típico, se transfirieron bajo atmósfera inerte 10 ml de solvente anhidro a un tubo Schlenk ya seco, barrido con Ar y provisto de un núcleo para agitación magnética (buzo). Se agregaron entonces volúmenes conocidos de reactivo y n-dodecano (estándar interno). El tubo con esta mezcla se sumergió en un baño termostatzado sobre un agitador magnético. El catalizador se agregó a la mezcla líquida bajo atmósfera inerte (Ar).

La toma de muestras se realizó mediante una microjeringa de vidrio de 1 ml. Las muestras (de unos 10  $\mu$ l), se trasvasaron a un vial y fueron diluidas en el solvente de reacción para obtener un volumen de muestra más manejable. Cada muestra fue pasada a través de un filtro para jeringa (Supelco) de acero inoxidable, con el fin de eliminar cualquier partícula de catalizador presente.

## **V.3. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica**

Como se adelantó más arriba, se escogió como reacción de estudio la autometátesis de oleato de metilo y catalizador de prueba H-G/SiO<sub>2</sub>. Mediante una etapa previa de análisis por espectroscopía de masas para identificar los productos se optimizó el análisis cualitativo y cuantitativo de la mezcla de reacción.

### **V.3.1. Análisis cualitativo**

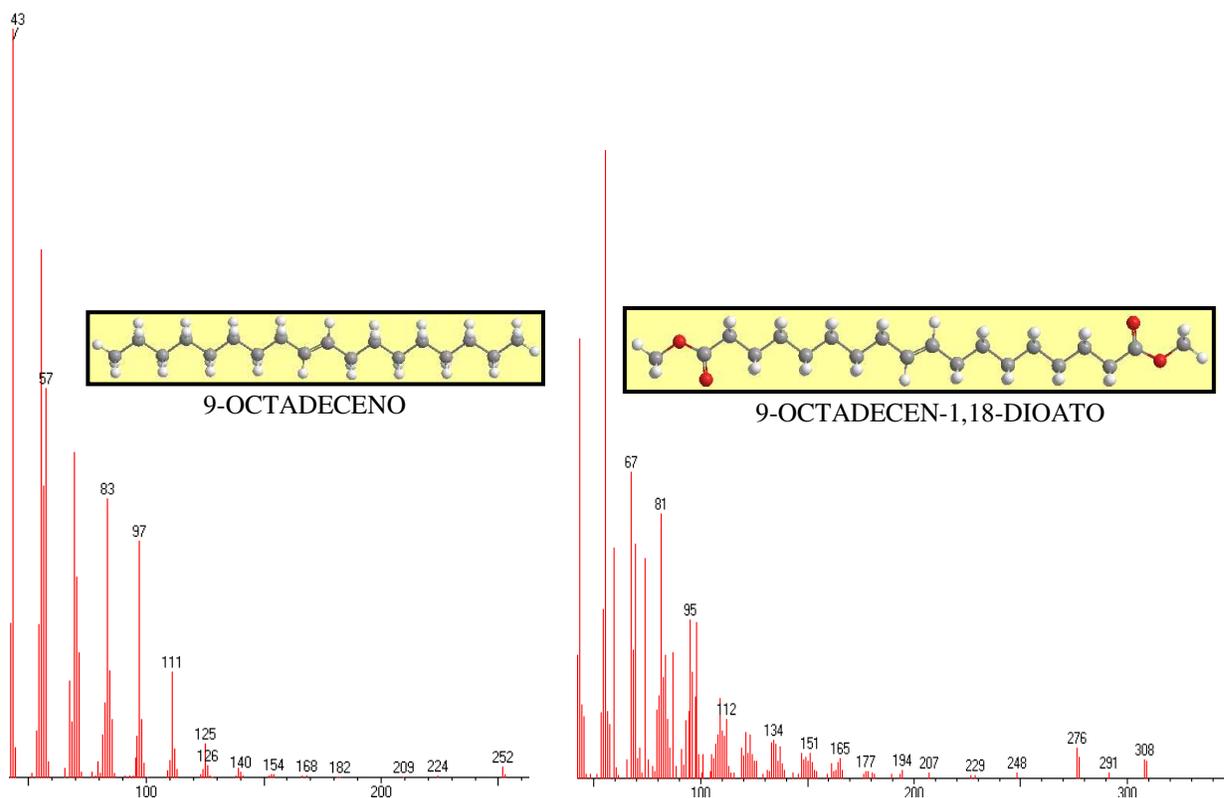
#### **V.3.1.1. Identificación de los productos de la autometátesis de oleato de metilo**

La identificación de productos para los cuales no se pudo disponer de patrones comerciales, se realizó empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Varian Saturn 2000 GC-MS y Shimadzu QP-5000 CG-MS ambos equipados con una columna capilar HP-5).

Las condiciones cromatográficas para la identificación de los productos fueron las siguientes:

- Temperatura del inyector: 250°C
- Temperatura del detector: 290°C
- Caudal del gas portador (He): 1,1 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>
- Programa de temperatura del horno: 60°C-5°C/min-280°C

En la Figura V.3 se muestran los espectros de masas obtenidos para los productos de reacción de la autometátesis de oleato de metilo.

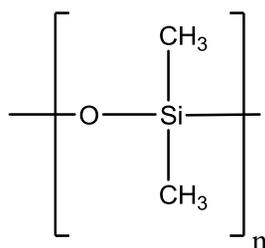


**Figura V.3:** Espectros de masa obtenidos en la identificación de los productos de reacción por GC-MS. Condiciones cromatográficas:  $T_{\text{inyector}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{detector}} = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Caudal del gas portador (He) =  $1,1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ , Programa de temperatura del horno:  $60\text{ }^{\circ}\text{C}-5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}-280\text{ }^{\circ}\text{C}$

Como se observa en la Figura V.3 se logró identificar en la mezcla de reacción los productos esperados, 9-octadeceno y 9-octadecen-1,18-dioato.

### V.3.1.2. Descripción general del sistema de análisis utilizado

Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6850 GC, equipado con un detector de ionización por llama (FID), control electrónico de caudales de gas y una columna cromatográfica capilar HP-1 (Hewlett Packard; longitud: 50 m, diámetro interno: 0,32 mm, espesor de película: 1,05  $\mu\text{m}$ ). La columna cromatográfica empleada consiste en una fase estacionaria 100% de dimetilpolisiloxano (Figura V.4), que mostró alta resolución hacia los productos y reactivos de reacción, y bajos tiempos de análisis gracias al elevado límite de temperatura de operación propio de esta fase estacionaria.



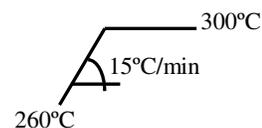
**Figura V.4:** Dimetilpolisiloxano.

### V.3.1.3. Condiciones de análisis cromatográfico

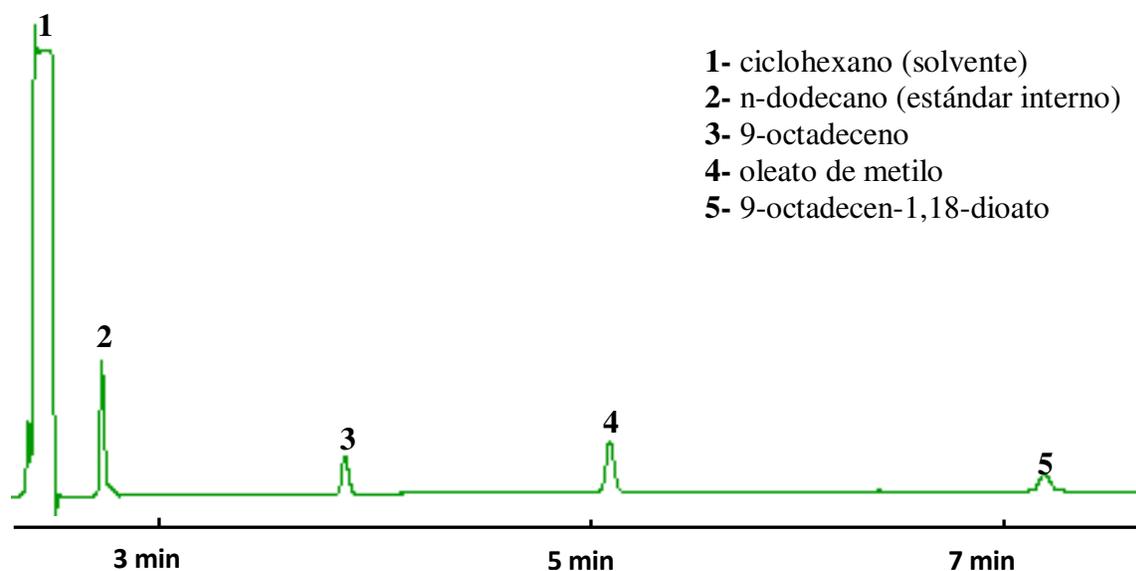
Se realizaron ensayos para conocer las condiciones óptimas de análisis cromatográfico. Para ello se tomó una muestra de reacción previamente filtrada, como se detalló anteriormente en V.2, y se inyectó en el cromatógrafo. Se evaluaron los distintos parámetros como temperatura del inyector, temperatura del detector, caudal del gas

portador y programa de temperatura del horno. Los parámetros optimizados se listan a continuación:

- Temperatura del inyector: 300°C
- Temperatura del detector (FID): 310°C
- Caudal del gas portador (N<sub>2</sub>): 1,61 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>
- Programa de temperatura del horno: 260°C-15°C/min-300°C



En la Figura V.5 se muestra un cromatograma obtenido en el análisis de una muestra de la reacción de autometátesis de oleato de metilo a conversión final, empleando como catalizador H-G/SiO<sub>2</sub>.



**Figura V.5:** Cromatograma típico obtenido como resultado de la optimización del análisis cualitativo de las muestras de la reacción de autometátesis de oleato de metilo. Condiciones de análisis:  $T_{\text{iny}}=300^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{FID}}=310^{\circ}\text{C}$ ,  $Q(\text{N}_2)=1,61\text{ cm}^3/\text{min}$ , Programa de temperaturas de horno,  $260^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;  $300^{\circ}\text{C}$ .

### V.3.2 Análisis cuantitativo

La cuantificación de los componentes en la mezcla de reacción se realizó aplicando el método del estándar interno. Se escogió como estándar interno n-dodecano, debido a que puede ser resuelto cromatográficamente de los componentes de la mezcla de reacción (como puede apreciarse en la optimización del análisis mostrada en la Figura V.5) y por ser inerte en las condiciones de reacción.

En el método del estándar interno, los factores de respuestas de los componentes de las mezclas en el detector empleado (FID en este caso) se calculan en forma relativa al del estándar interno, permitiendo prescindir en el análisis cuantitativo del volumen exacto de muestra que se inyecta en el cromatógrafo, muy difícil de reproducir en micromuestras líquidas.

El factor de respuesta relativo del oleato de metilo se obtuvo mediante la preparación de una solución patrón de oleato de metilo (OM) y n-dodecano en ciclohexano analizada por GC con 10 réplicas para promediar el resultado. El factor de respuesta relativo del OM se calculó como:

$$f_{OM} = \frac{n_{OM} \cdot A_p}{n_p \cdot A_{OM}} \quad \text{Ecuación V-1}$$

donde:

$f_{OM}$ : factor de respuesta relativo del OM

$n_{OM}$ : moles del OM en la solución patrón

$n_p$ : moles del estándar interno en la solución patrón

$A_p$ : área del pico del estándar interno en el cromatograma de la solución patrón

$A_{OM}$ : área del pico del OM en el cromatograma de la solución patrón

Los patrones de los productos 9-octadeceno (OCT), 9-octadecen-1,18-dioato (9-OD) no están disponibles comercialmente imposibilitando su cálculo directo. Si bien la cantidad de enlaces C-H en los productos es la misma que la del reactivo, no puede asegurarse que las diferencias estructurales de las moléculas no impliquen diferencias en los factores de respuesta que puedan impedir un balance de carbono confiable. Para solucionar este inconveniente, los factores de respuesta (Ecuación V-2) fueron evaluados a partir del balance de carbono para una reacción llevada a cabo en fase homogénea con el complejo H-G, asegurando que se alcanzara la conversión de equilibrio de OM, cuyo valor bien conocido de bibliografía es del 50% [3]; a su vez que se asumió válida una relación molar de productos 1:1. En la Tabla V.1 se muestran los factores de respuesta medidos y estimados.

$$f_i = \frac{n_{OM} \cdot A_{OM}}{n_i \cdot A_i} \quad \text{Ecuación V-2}$$

$f_i$ : factor de respuesta relativo del OCT o 9-OD

$n_i$ : moles del OCT o 9-OD

$A_i$ : área del pico del OCT o 9-OD en el cromatograma.

**Tabla V.1:** Factores de respuesta relativos al n-dodecano del reactivo y productos de la autometátesis de OM

<b>Compuesto</b>	<b>Factor</b>
Oleato de metilo	1,25
9-octadeceno	1,45*
9-octadecen-1,18-dioato	1,10*

\*Estimado por balance molar

## **V.4. Pruebas catalíticas preliminares empleando Hoveyda-Grubbs/SiO<sub>2</sub>**

### **V.4.1. Selección de las condiciones de reacción para las pruebas catalíticas preliminares**

Entre los antecedentes bibliográficos se pueden encontrar ejemplos de sistemas catalíticos utilizados para la autometátesis de oleato de metilo en un rango de temperaturas comprendido entre 20°C y 110°C (Capítulo 2). Sistemas catalíticos homogéneos mixtos, como WOCl<sub>4</sub>/ SnMe<sub>4</sub> y WCl<sub>6</sub>/ SnMe<sub>4</sub> combinados con SnMe<sub>4</sub>, mostraron actividad a temperaturas superiores a 70°C, con relaciones oleato/metal (OM/M) ≈ 100 [4,5,6]. A diferencia de estos halogenuros u oxo-halogenuros de metales de transición, los complejos organometálicos desarrollados por Grubbs requieren menores temperaturas de reacción,

entre 20-60°C, y desarrollan altas actividades a más altas relaciones OM/M, entre 2000-9870000 [4,5,7]. Sin embargo, se observó que a partir de 80°C en estos catalizadores tiene lugar un incremento en la actividad, aunque acompañado del incremento de la isomerización del doble enlace C=C a expensas de la selectividad al 9-OD buscado, con la formación de productos secundarios fuera del esquema de reacción propuesto [8].

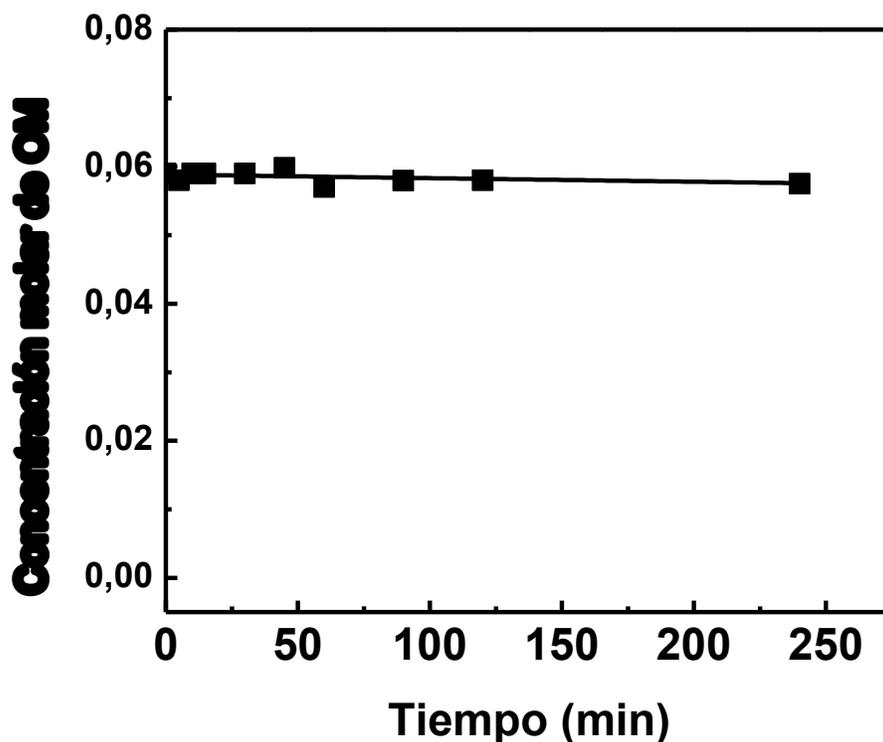
Entre los sistemas catalíticos heterogéneos, como óxido de renio promovidos con SnBu<sub>4</sub> y soportado en óxidos ácidos, se informaron altas actividades operando a temperatura ambiente y empleando hexano o ciclohexano como solvente. Sin embargo, a temperaturas próximas a 60°C se produce la desactivación del catalizador [9]. El mismo efecto de la temperatura sobre la actividad fue observado por Berezin y col. cuando evaluaron el comportamiento de MoO<sub>3</sub> soportado en SiO<sub>2</sub> [10].

Respecto a la influencia del solvente, hay escasos trabajos que estudien este parámetro en la reacción de autometátesis de oleato de metilo. En fase homogénea los más empleados fueron tolueno y diclorometano; mientras que los solventes polares como metanol, etanol y agua dieron lugar a bajas actividades y problemas de solubilidad en sistemas en fase homogénea. El trabajo desarrollado por Marvey y col. sobre la autometátesis de compuestos grasos tipo oleato de metilo empleando catalizadores de Grubbs, estudia la influencia de la polaridad del solvente según la tabla del parámetro adimensional  $E_T^n$  de Dimroth y Reichardt, obtenido por normalización del parámetro de polaridad  $E_T(30)$  [7]. En este trabajo se señala que la actividad del catalizador de Grubbs de primera generación se incrementa con la polaridad del solvente. La mayor actividad se obtuvo con diclorometano ( $E_T^n=0,31$ ) y 1,2-dicloroetano ( $E_T^n=0,327$ ); cuando se empleó hexano ( $E_T^n=0,009$ ) la conversión disminuyó aproximadamente un 20% respecto a la obtenida con diclorometano y dicloroetano. Este efecto no fue observado al emplear el catalizador de Grubbs de

segunda generación; el valor del parámetro  $E_T^n$  del solvente empleado no mostró ninguna influencia sobre la actividad catalítica.

#### **V.4.2. Blanco de reacción**

Como se discutió en el Capítulo I, la metátesis de olefinas tiene lugar vía la interacción de una olefina y el la unión metal-carbeno presente en el complejo. Por lo tanto, es de esperar que la  $\text{SiO}_2$  no presente actividad en la metátesis de oleato de metilo, ya que este sólido no presenta la especie alquilideno en su estructura. Sin embargo, es importante descartar cualquier proceso de adsorción del reactivo o reacción lateral en la superficie del soporte. Con este objetivo se llevó a cabo un blanco de soporte sin impregnar con el complejo, en las condiciones ordinarias de reacción. En la Figura V.6 se representa la concentración molar de OM en función del tiempo de reacción. Se observa que no hubo desaparición de reactivo a lo largo de un período 240 min que duró el experimento, descartando la existencia de cualquier proceso que interfiera. Este resultado descarta la existencia de cualquier proceso químico o físico que involucre al soporte e interfiera con la reacción de metátesis investigada.



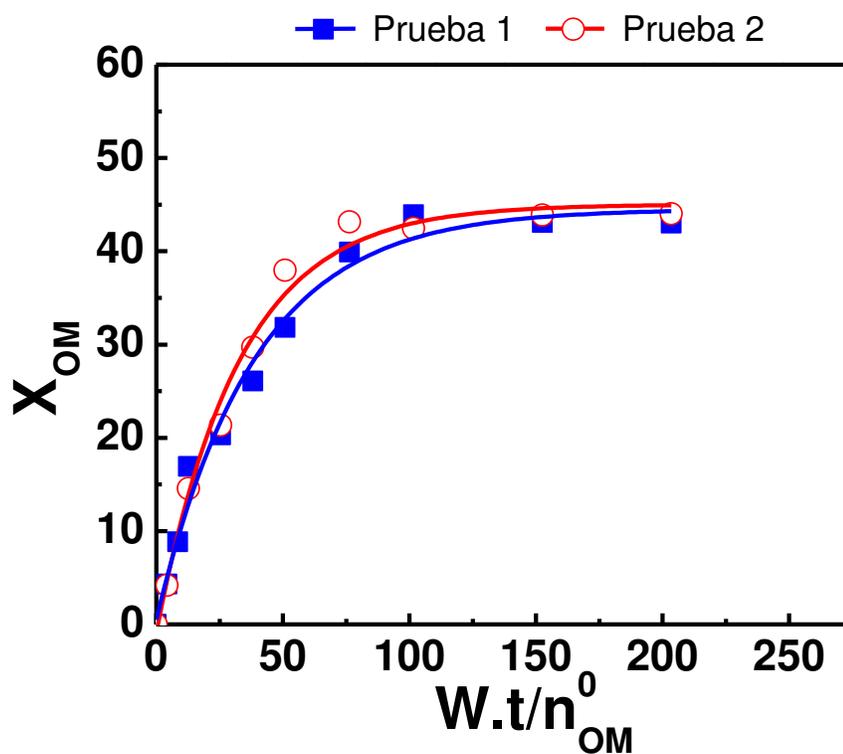
**Figura V.6:** Concentración molar de OM en función del tiempo. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{OM}^0 = 0,059 \text{ M}$ ,  $W_{\text{cat}} = 30 \text{ mg}$ .

#### V.4.3. Ensayo preliminar de actividad catalítica

En la Figura V.7 se graficó la conversión de oleato de metilo ( $X_{OM}$ ) en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , donde  $W$  es la masa de catalizador,  $t$  es el tiempo y  $n_{OM}^0$  son los moles iniciales de oleato de metilo en la mezcla de reacción. Se reúnen datos para dos réplicas a fin de estudiar la reproducibilidad de los resultados. Las propiedades catalíticas de cada muestra fueron analizadas utilizando como parámetros la velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ), la conversión final de oleato de metilo ( $X_{OM}^f$ ), los rendimientos ( $\eta_i^f$ ) y las selectividades

finales ( $S_i^f$ ) a cada producto, calculados en base molar, y el balance de carbono final ( $BC^f$ ). Para estimar las velocidades iniciales de reacción, los puntos experimentales se aproximaron mediante un modelo exponencial del tipo  $y = a + b e^{(-kx)}$ , siendo  $y$  la conversión de oleato de metilo y  $x$  el tiempo de reacción. Los valores de  $r_{OM}^0$  se evaluaron determinando las derivadas de las curvas extrapoladas al origen.

Los valores obtenidos para los experimentos de la Figura V.7 (Pruebas 1 y 2) con el catalizador H-G/ SiO<sub>2</sub> se muestran en la Tabla V.2. Se observa que los ensayos catalíticos resultaron aceptablemente repetitivos, con una elevada actividad en la autometátesis de OM



**Figura V.7:** Conversión de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$  en la autometátesis de OM sobre H-G(0,87 %)/SiO<sub>2</sub> para dos réplicas. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $C_{OM}^0 = 0,059 \text{ M}$ ,  $W_{\text{cat}} = 30 \text{ mg}$

en las condiciones de reacción evaluadas. La conversión de equilibrio en ambas corridas fue próxima al 45%. El balance de carbono en los ensayos catalíticos cerró satisfactoriamente.

**Tabla V.2:** Autometátesis de OM sobre H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub> para dos réplicas: Velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ) y valores de conversión de OM ( $X_{OM}^f$ ), rendimientos ( $\eta_i^f$ ), selectividades ( $S_i^f$ ) y balance de carbono ( $BC^f$ ) obtenidos a 240 min de reacción.

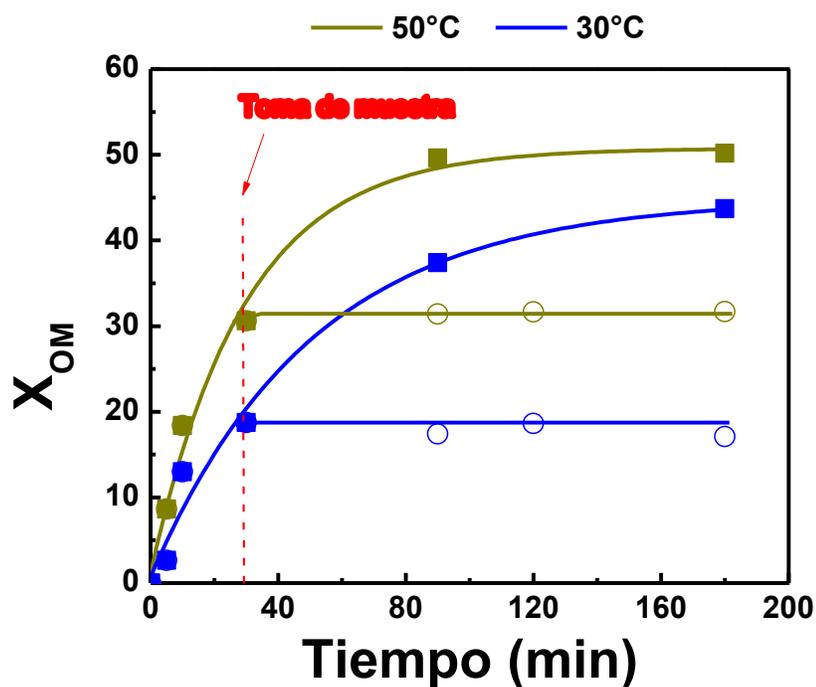
Muestras	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>cat</sub> ·h)	$X_{OM}^f$ (%)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	$S_{OCT}^f$ (%)	$S_{9-OD}^f$ (%)	$BC^f$ (%)
Prueba 1	$11,6 \cdot 10^{-3}$	43	44	43	50	50	100
Prueba 2	$11,9 \cdot 10^{-3}$	44	42	43	47	49	98

Solvente: ciclohexano (10 ml), T = 30°C,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 30$  mg.

#### V.4.4. Ensayo de lixiviación del complejo H-G depositado sobre sílice

Dada la ausencia de anclaje químico del complejo de Hoveyda-Grubbs sobre SiO<sub>2</sub>, demostrado en el Capítulo IV y coincidente con el trabajo de Balcar y col. [11], se investigó la presencia de algún grado de lixiviación del complejo de la superficie de la sílice durante las pruebas de actividad catalítica utilizando ciclohexano como solvente. Como la carga de H-G sobre la SiO<sub>2</sub> está en el orden de  $10^{-5}$  mol por gramo de soporte, una redisolución parcial del complejo en solvente daría lugar a concentraciones por debajo del límite de detección de técnicas como la Espectrometría de Absorción Atómica o la Espectrometría de Emisión por Plasma Acoplado Inductivamente. Se pueden preparar catalizadores con mayor concentración de H-G, pero el alto costo del complejo resulta limitante. Por lo tanto,

se investigó la posible lixiviación del complejo H-G siguiendo el método de Van Berlo y col. [12], consistente en una prueba catalítica convencional de autometátesis de OM. A los 30 min de reacción se extrajo una alícuota de 2 ml de sobrenadante con una jeringa, que se filtró rápidamente y se trasvasó a un segundo reactor, de manera que la reacción pudo continuar en ambos reactores en condiciones idénticas. En la Figura V.8 se muestra la conversión de oleato de metilo en función del tiempo de reacción durante el ensayo de lixiviación, a 30 y 50°C. No se observaron variaciones en la composición de la alícuota de sobrenadante (donde trazas del complejo H-G en solución bastarían para dar lugar a una conversión detectable del reactivo), mientras en el reactor con catalizador la evolución de la reacción continuó normalmente. Estos resultados muestran que no se produce lixiviación del complejo H-G al emplear ciclohexano como solvente.



**Figura V.8:** Prueba para investigar la lixiviación del catalizador. Ensayo catalítico estándar H-G(0,87%)SiO<sub>2</sub> (■); sobrenadante retirado (○). Solvente: Ciclohexano (10 ml), T: 30°C y 50°C,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 30$  mg.

#### **V.4.5. Influencia del tamaño de partícula**

El tamaño de partícula del catalizador influye en la magnitud de la resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido y dentro de los poros. Si la reacción de metátesis deseada se lleva a cabo con partículas catalíticas grandes, el transporte de materia en la interfase líquido/sólido y dentro de los poros de la partícula de catalizador pueden convertirse en limitantes de la velocidad de reacción. Esta resistencia se vuelve despreciable para tamaños de partícula suficientemente pequeños.

En nuestro caso y tal como se detalló en el punto IV.2.1.1., las partículas de la sílice comercial utilizada tienen una granulometría de 200 mesh, lo que corresponde a partículas cuyo diámetro máximo es de 74  $\mu\text{m}$ . Este tamaño de partícula tan pequeño permitiría considerar despreciables las limitaciones difusionales en la interfase líquido-sólido y en la partícula del catalizador. No obstante, se realizaron cálculos teóricos utilizando criterios prácticos usualmente empleados en bibliografía para determinar si en el rango de condiciones empleadas en esta tesis pueden existir limitaciones a la transferencia de materia.

#### **V.4.6. Influencia de la transferencia de materia en la velocidad de reacción**

Para determinar la importancia de los procesos de transferencia de materia en la velocidad de reacción, se emplearon las fórmulas matemáticas propuestas en los criterios de Weisz-Prater [13] (Ec. V-3) y de Ramachandran y Chaudhari [14] (Ec. V-4). Estos criterios establecen que no existen limitaciones difusionales en los poros del catalizador si se cumplen las condiciones:

$$\Phi = \frac{(r_A)_{OBS} \cdot L^2}{D_A^e \cdot C_A^S} \ll 1 \quad \text{Ecuación V-3}$$

$$\phi_{EXP} = \frac{d_P}{6} \cdot \left( \frac{\rho_P \cdot (r_A)_{OBS}}{m_C \cdot D_A^e \cdot C_A^*} \right)^{0,5} < 0,2 \quad \text{Ecuación V-4}$$

donde:

$C_A^*$ : concentración del reactivo A (OM en nuestro caso) en la fase líquida.

$m_C$ : concentración del catalizador ( $g/cm^3$ ).

$C_A^S$ : concentración de A en la superficie de la partícula catalítica ( $g/cm^3$ ).

$d_P$ : diámetro de la partícula.

$\rho_P$ : densidad de la partícula sólida.

$(r_A)_{OBS}$ : Velocidad inicial de autometátesis de OM observada

L:  $d_P/6$

$D_A^e$ : representa la difusividad efectiva, calculada como:

$$D_A^e = \frac{D_A \cdot \varepsilon_P}{\tau} \quad \text{Ecuación V-5}$$

donde:

$D_A$ : Difusividad del OM en la mezcla.

$\varepsilon_P$ : porosidad del sólido catalítico.

$\tau$ : tortuosidad de la estructura porosa.

Para el cálculo de la difusividad del OM en la mezcla reaccionante se utilizó la correlación de King y col. [15], válida para calcular la difusividad a concentraciones menores al 10% molar, en cualquier solvente excepto agua:

$$D_{OM/M} = (4,4 \cdot 10^{-15}) \cdot \frac{T}{\mu_{solv}} \cdot \left[ \frac{V_{Solv}^e}{V_{OM}^e} \right]^{1/6} \cdot \left[ \frac{\lambda_{Solv}^v}{\lambda_{OM}^v} \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación V-6}$$

donde:

$V^e$ : volumen molar del líquido puro en su punto de ebullición normal ( $m^3 \cdot Kmol^{-1}$ ).

$\lambda^v$ : entalpía de vaporización para la sustancia pura ( $KJ \cdot Kmol^{-1}$ ).

$\mu_{solv}$ : viscosidad del solvente en las condiciones de reacción (Pa.s).

El volumen molar del líquido puro en su punto de ebullición se puede determinar utilizando el método de Tyn y Calus (Ec. V-7) [16].

$$V^e = V^c 1,048 \quad \text{Ecuación V-7}$$

donde:

$V^c$ : es el volumen crítico calculado por contribución por grupos empleando las funciones de

Joback (Ec. V-8).

$$V^c = 17,5 + \sum_k N_k (vck) \quad \text{Ecuación V-8}$$

donde:

$N_k(vck)$ : contribución de varios átomos o grupos de átomos [16].

Utilizando el método de Fish y Lielmezs se puede estimar la entalpía de vaporización del OM, como se muestra en la Ecuación V-9.

$$\Delta\lambda_v = \Delta\lambda_{vb} \cdot \frac{T_r}{T_{br}} \cdot \frac{X+X^q}{1+X^p} \quad \text{Ecuación V-9}$$

$$X = \frac{T_{br}}{T_r} \cdot \frac{1-T_r}{1-T_{br}} \quad \text{Ecuación V-10}$$

donde:

$T_r$ : temperatura reducida del OM (°K).

$T_{br}$ : temperatura de ebullición reducida del OM (°K).

q y p: 0,35298 y 0,13856.

$\Delta\lambda_{vb}$ : entalpía de vaporización en el punto de ebullición del compuesto puro (KJ.mol<sup>-1</sup>).

La temperatura crítica del OM se puede calcular empleando las funciones de Joback por contribución por grupo [16], como se muestra a continuación.

$$T_c = T_b [0,584 + 0,965 \cdot (\sum_k N_k(tck)) - (\sum_k N_k(tck))^2]^{-1} \quad \text{Ecuación V-11}$$

donde:

$T_b$ : temperatura de ebullición del OM (°K).

$N_k(tck)$ : contribución de varios átomos o grupos de átomos [16].

La entalpía de vaporización en el punto de ebullición se puede determinar empleando el método de Riedel (Ec. V-12) [17].

$$\Delta\lambda_{vb} = 1,093RT_c \cdot \left[ T_{br} \cdot \frac{\ln P_c - 1,013}{0,93 - T_{br}} \right] \quad \text{Ecuación V-12}$$

donde:

R: constante de los gases.

$P_c$ : Presión crítica del OM, calculada como:

$$P_c = [0,113 + 0,0032N_{\text{atomos}} - \sum_k N_k(tck)]^{-2} \quad \text{Ecuación V-13}$$

donde:

$N_{\text{atomos}}$ : número de átomos totales de la molécula.

La viscosidad del solvente a la temperatura de reacción se puede calcular por el método de Orrick y Erbar [17]. El método estima la viscosidad del líquido ( $\eta_l$ ) a baja temperatura y asume una relación lineal entre el logaritmo de la viscosidad y la inversa de la temperatura.

$$\ln \frac{\eta_l}{\rho_l \cdot M} = A + \frac{B}{T} \quad \text{Ecuación V-14}$$

donde:

$\rho_l$ : densidad del líquido puro a 20 °C ( $\text{g/cm}^3$ ).

M: peso molecular del ciclohexano

A y B: constantes calculadas por contribución por grupo [16].

Se adoptó una porosidad del catalizador de H-G/SiO<sub>2</sub> de 0,6 [17], mientras que la tortuosidad adoptada fue de 1,25. La densidad del sólido es de aproximadamente 0,4  $\text{g/cm}^3$  y el diámetro de partícula, provisto por el fabricante, es de 75  $\mu\text{m}$ .

En la Tabla V.3 se presentan los parámetros aplicados al cálculo de la difusividad, ya sea estimado con las correlaciones explicadas más arriba o adoptados de diversas fuentes bibliográficas.

**Tabla V.3:** Parámetros utilizados para el cálculo de la difusividad.

Sustancia	$\lambda^V$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$V^e$ (m <sup>3</sup> .Kmol <sup>-1</sup> )	$\mu$ (Pa.s) (50 °C)	M (Kg.Kmol <sup>-1</sup> )
OM	120,48	0,441	-	298
Ciclohexano	30,30	0,114	9,6E-4	84,07

Con los datos de la tabla anterior y las ecuaciones V-5 y V-6 se obtienen los valores de difusividades mostrados en la Tabla V.4.

**Tabla V.4:** valores de difusividades de los reactivos calculados.

Solvente	$D_{OMM}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D_{OM}^e$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Ciclohexano	5,92E-6	2,84E-6

Los demás parámetros utilizados en el cálculo del módulo de Weisz-Prater y Ramachandran y Chaudhari son:

- $L = d_p/6 = 1,25E-5$  m
- $r_{A\text{ OBS}} = r_{OM}^0 = 9E-4$  mol.min<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>
- $D_A^e = D_{OM}^e = 2,84E-6$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>

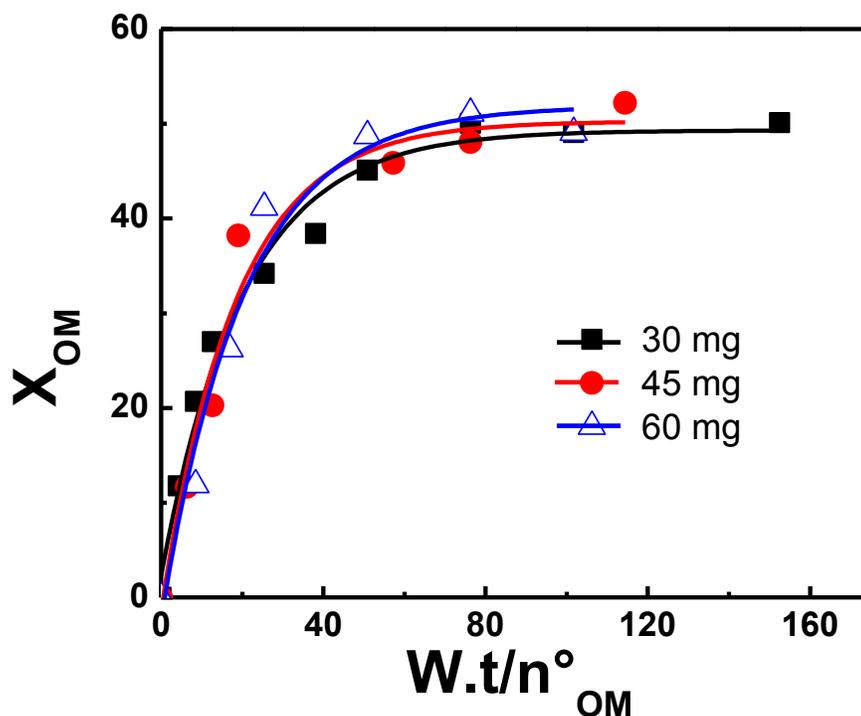
- $C_A^s = C_A^* = C_A^0 = 0,059 \text{ M}$

Los valores obtenidos fueron  $\Phi_{OM} = 8,35E-7 \ll 1$  y  $\phi_{OM} = 1,05E-2 < 0,2$  cumpliéndose las condiciones que garantizan la ausencia de control de la velocidad de reacción global por difusión intrapartícula del OM.

El test aplicado indica que en las condiciones experimentales utilizadas la reacción de metátesis de OM sobre H-G/SiO<sub>2</sub> está en control químico; es decir la velocidad de reacción química superficial no está limitada por los procesos de transferencia de materia.

#### **V.4.7. Influencia de la masa de catalizador**

Se realizaron experiencias variando la masa de catalizador entre 30 y 60 mg y manteniendo constante el resto de las variables operativas. En la Figura V.9 se muestra la conversión de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$  y en la Tabla V.5 se detallan los resultados. No hay diferencias significativas en la velocidad inicial de reacción de las tres muestras expresada como mol/g<sub>cat</sub>.h, lo que es consistente con los cálculos anteriormente realizados, los cuales indican que las limitaciones a la transferencia de materia en nuestro sistema de reacción son despreciables.



**Figura V.9:** Conversión de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$ . Influencia de la masa de catalizador. Solvente: Ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

**Tabla V.5:** Velocidad de reacción inicial ( $r_{OM}^0$ ) y conversión de OM ( $X_{OM}$ ) a los 180 min en función de la masa de catalizador en la autometátesis de OM sobre H-G/  $\text{SiO}_2$ .

Masa (mg)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>cat</sub> ·h)	$X_{OM}^f$ (%)
30	$26,9 \cdot 10^{-3}$	50
45	$26,4 \cdot 10^{-3}$	50
60	$26,9 \cdot 10^{-3}$	50

Solvente: Ciclohexano (10 ml),  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M.

## Bibliografía

---

- [1] M. Sibeijin, J. C. Mol, Appl. Catal., 67 (1991) 279-295.
- [2] D. Astruc “Química Organometálica”, Reverté, 2003.
- [3] J. C. Mol, J. Mol. Catal., 90(1994)185-199.
- [4] J. C. Mol, Green Chem., 4 (2002) 5-13.
- [5] J. C. Mol y R. Buffon, J. Braz. Chem. Soc., 9 (1998) 1-11.
- [6] H. L. Ngo, K. Jones, y T. A. Foglia, JAOCS, 83 (1998) 629-634.
- [7] G. S. Forman, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, A. M. Slawin, R. Karch y R. Winde, J. Org. Chem. 691 (2006) 5513–5516.
- [8] B. B. Marvey, C. K. Segakweng y M. H. C. Vosloo, Int. J. Mol. Sci., 9 (2008) 615-625.
- [9] J. C. Mol, J. Mol. Catal., 90 (1994)185-199.
- [10] M. Berezin, V. M. Ignatov, P. S. Belov, I. V. Elev, B. N. Shelimov, V. B. Kazanskii, Kinet. Katal., 32 (1991), 379-389.
- [11] H. Balcar, T. Shinde, N. Zilkova, Z. Bastl, Beilstein J. Org. Chem. 7 (2011) 22–28.
- [12] B. Van Berlo, K. Houthoofd, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Adv. Synth. Catal. 350 (2008) 1949-1953.
- [13] P.B. Weisz, C.D. Prater, Adv. Catal. 6 (1954) 143-196.
- [14] Three phase catalytic reactors, P. A. Ramachandram, R. V. Chaudhari, Gordon and Breach, New York, 1983.
- [15] C.J. King, L. Hsueh, K. Mao, J. Chem. Eng. Data 10 (1965) 348-350.
- [16] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O’Connell “The Properties of Gases and Liquids”, McGRAW-HILL, Fifth Edition, (2001).
- [17] S. Mukherjeet, M.A. Vannice, J. Catal. 243 (2006) 108-130.

## **CAPÍTULO VI: Autometátesis de oleato de metilo sobre H-G/SiO<sub>2</sub>**

<b>Introducción</b>	<b>VI-3</b>
<b>VI.1. Estudio del equilibrio</b>	<b>VI-3</b>
<b>VI.2. Influencia de la inmovilización sobre la actividad catalítica</b>	<b>VI-4</b>
<b>VI.3. Influencia de la carga de H-G</b>	<b>VI-6</b>
<b>VI.4. Influencia de la temperatura</b>	<b>VI-10</b>
<b>VI.5. Influencia de la concentración inicial de OM</b>	<b>VI-13</b>
<b>VI.6. Estudio de la desactivación in-situ del catalizador H-G/SiO<sub>2</sub></b>	<b>VI-20</b>
<b>VI.7. Estudio de la reutilización del catalizador</b>	<b>VI-25</b>
<b>VI.8. Influencia del solvente</b>	<b>VI-27</b>
<b>VI.9. Conclusiones</b>	<b>VI-29</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>VI-31</b>

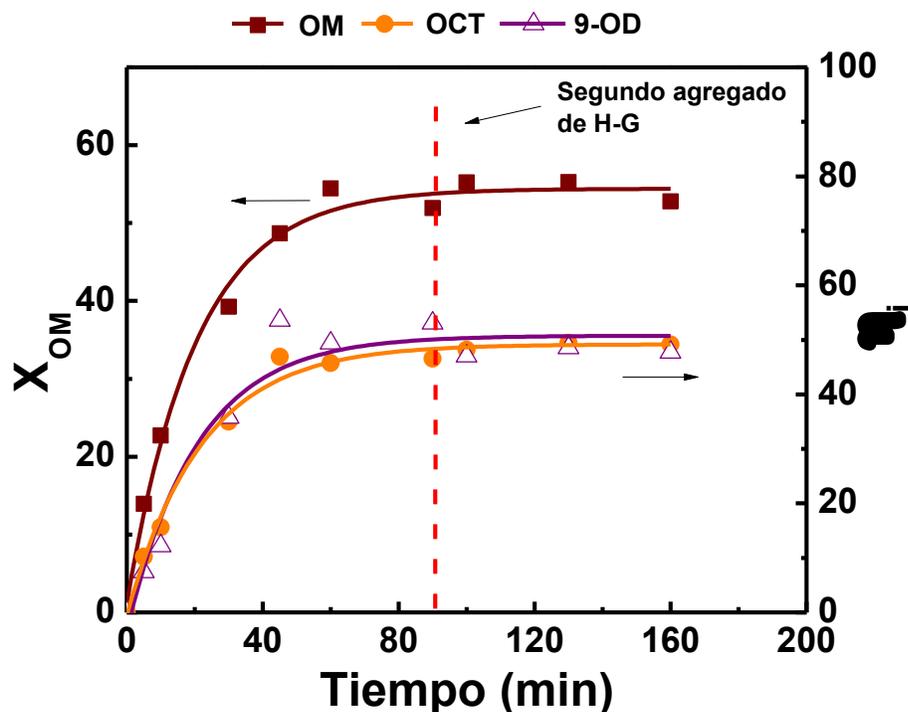


## Introducción

En el presente capítulo se estudian la actividad y selectividad del catalizador H-G/SiO<sub>2</sub> en la metátesis de oleato de metilo. Específicamente, se investiga la influencia de parámetros como la temperatura, solvente, concentración de reactivo y carga del complejo H-G sobre el rendimiento hacia los productos de interés.

### VI.1. Equilibrio de la reacción

Como se señalara en el Capítulo II, la conversión de equilibrio para la autometátesis de OM a 50 °C informada en bibliografía es del 50% [1]. En la Figura VI.1 se representa la conversión de oleato de metilo ( $X_{OM}$ ) y rendimientos en productos ( $\eta_i$ ) en función del tiempo de reacción, obtenida a 50°C utilizando el complejo H-G ( $2,6 \cdot 10^{-4}$  mg) en fase homogénea. Se observa que la conversión de equilibrio se alcanzó a los 60 min. Con el fin de confirmar la ausencia de fenómenos de desactivación que pudieran enmascarar el valor de conversión de equilibrio, a los 90 min de reacción se procedió a agregar catalizador fresco a la mezcla de reacción. En la Figura VI.1, la línea punteada separa el período anterior y posterior al agregado de catalizador fresco a la mezcla de reacción, no detectándose perturbaciones en la conversión y rendimientos alcanzados a, lo que confirma la situación de equilibrio del sistema.



**Figura VI.I:** Conversión de OM y rendimientos en función del tiempo, en fase homogénea. Catalizador: complejo H-G, T = 50°C, Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{H-G} = 2,6 \cdot 10^{-4}$  mg,  $R_{OM/H-G} = 1420$ .

## VI.2. Influencia de la inmovilización del complejo H-G sobre la actividad catalítica

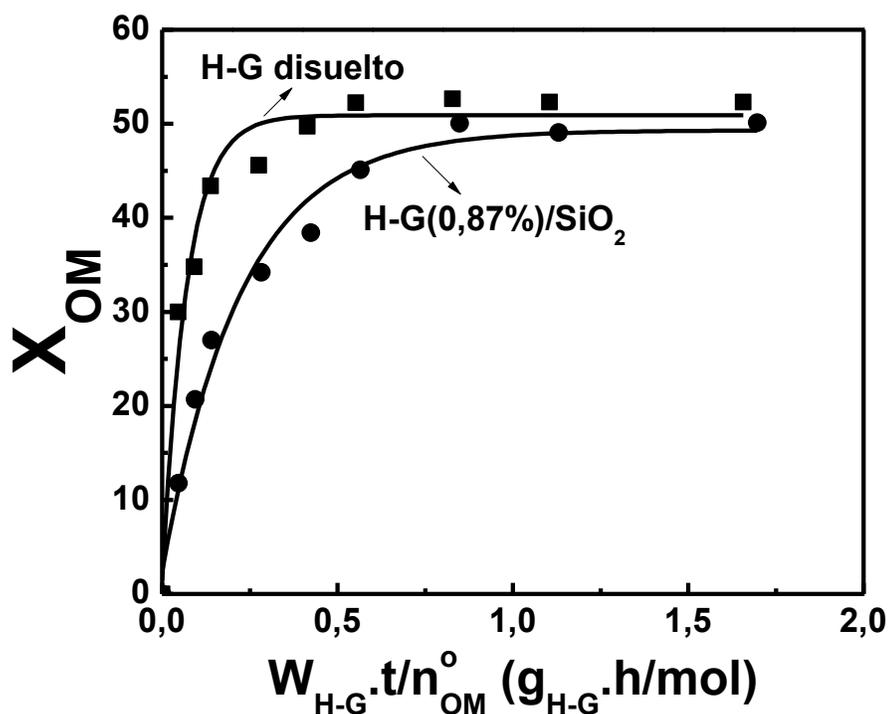
Se compararon los resultados de actividad catalítica entre el complejo soportado, H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>, y el complejo en disolución en la autometátesis de OM, utilizando una relación  $R_{OM/H-G} = 1420$ . En la Figura VI.2 se muestra la conversión de OM en función de  $W_{H-G} \cdot t / n_{OM}^0$ , mientras que en la Tabla VI.1 se listan las velocidades iniciales de la autometátesis de OM ( $r_{OM}^0$ ) por gramo de H-G, velocidad inicial intrínseca de reacción (TOF<sup>0</sup>), las conversiones finales ( $X_{OM}^f$ ) y los rendimientos finales, calculados en base molar, ( $\eta_i^f$ ) en cada

producto. La velocidad inicial de reacción,  $r_{OM}^0$ , y la velocidad inicial intrínseca de reacción, TOF<sup>0</sup>, del H-G disuelto son aproximadamente tres veces mayores que utilizando H-G soportado, hecho coherente con el mayor grado de libertad propio del complejo disuelto en el medio de reacción frente al complejo en la superficie del soporte. La pérdida de actividad del complejo H-G al inmovilizarlo sobre un soporte ha sido también observada en trabajos anteriores. Por ejemplo, Shinde y col. utilizaron el catalizador de Hoveyda-Grubbs con la modificación realizada por Zhan (catalizador de Zhan, ver Capítulo I) soportado en SiO<sub>2</sub> en la autometátesis de 1-deceno y encontraron que la actividad catalítica, medida como TOF a los 10 min, disminuye aproximadamente en un orden de magnitud respecto al complejo actuando en fase homogénea [2]. La misma pérdida de actividad fue observada por Vehlow al inmovilizar los catalizadores de H-G primera y segunda generación en sílice en la metátesis de cierre de anillo (RCM) de N,N-dialil-p-toluenosulfonamida [3]. Al final de los ensayos catalíticos (90 min), se obtuvieron los valores de equilibrio ( $X_{OM}^f = 50\%$ ,  $\eta_{OCT}^f = 50\%$  y  $\eta_{9-OD}^f = 50\%$ ), tanto en fase homogénea como heterogénea.

**Tabla VI.1:** Influencia de la inmovilización del complejo de H-G sobre la actividad catalítica en la autometátesis de OM. Velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ) y velocidad inicial intrínseca de reacción (TOF<sup>0</sup>); conversión ( $X_{OM}^f$ ) y rendimientos ( $\eta_i^f$ ) a 180 min de reacción.

Temperatura (°C)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>H-G</sub> .h)	TOF <sup>0</sup> (mol <sub>OM</sub> /mol <sub>H-G</sub> .h)	$X_{OM}^f$ (%)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)
H-G disuelto	6,97	4367	50	50	50
H-G(0,87%)/SiO <sub>2</sub>	2,42	1516	50	50	50

Solvente: ciclohexano (10 ml), T = 50°C,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 30$  mg,  $R_{OM/H-G} = 1420$ .



**Figura VI.2:** Influencia de la inmovilización del complejo de H-G sobre la actividad catalítica en la autometátesis de OM. T = 50°C, Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 30$  mg,  $R_{OM/H-G} = 1420$ .

### VI.3. Influencia de la carga de H-G

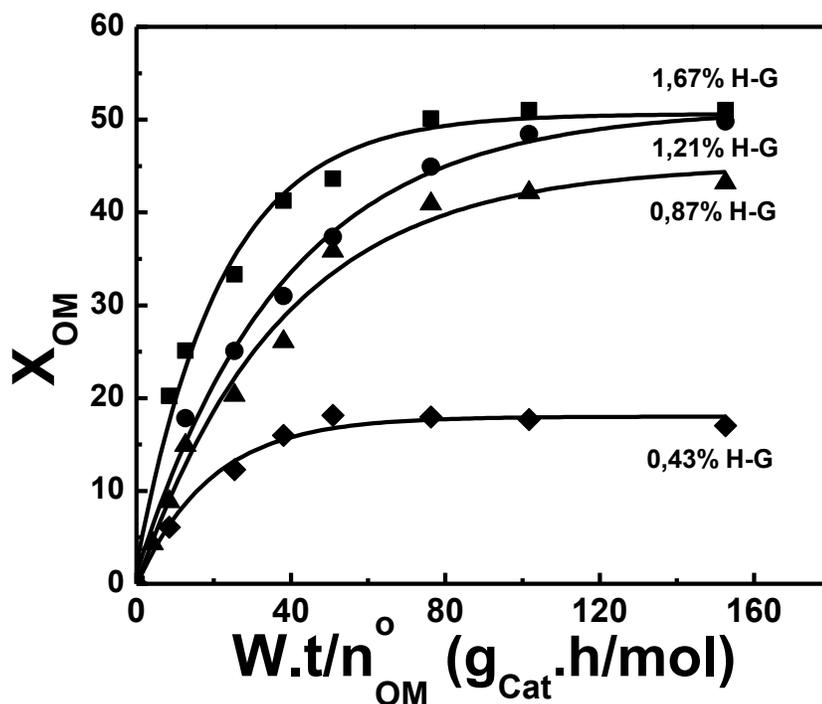
Con el fin de estudiar la influencia de la carga en peso del complejo (w%) sobre la actividad catalítica, se utilizaron catalizadores conteniendo entre 0,43 y 1,67 w% del complejo H-G. Las pruebas se realizaron a 30°C, empleando ciclohexano como solvente y manteniendo constantes la concentración inicial de reactivo (0,059 M) y la masa de catalizador (30 mg). En la Figura VI.3 se representa la conversión de OM en función del parámetro

$W.t/n_{OM}^0$  para cada carga de H-G. Velocidades iniciales, conversiones finales y rendimientos finales en cada caso se listan en la Tabla VI.2. Se observa que  $r_{OM}^0$  aumentó al aumentar el %H-G en el catalizador, mientras que  $TOF^0$  fue aproximadamente el mismo para todos los catalizadores (830 mol<sub>OM</sub>/mol<sub>H-G.h</sub>). Este último resultado mostró que el complejo H-G soportado en el rango de 0,43-1,67 w% fue en todos los casos totalmente accesible y activo para llevar a cabo la reacción catalítica. Balcar y col. [4] utilizaron el catalizador de Zhan soportado en MCM-41 en la autometátesis de oleato de metilo; si bien las ligeras diferencias en las condiciones de reacción no permiten una comparación exacta, los valores de  $TOF^0$  que informan estos autores son del mismo orden al obtenido en esta tesis. Al final de la reacción,  $X_{OM}^f$ ,  $\eta_{OCT}^f$  y  $\eta_{9-OD}^f$  alcanzaron sus valores de equilibrio sobre H-G(1,67%)/SiO<sub>2</sub> y H-G(1,21%)/SiO<sub>2</sub>, pero fueron ligeramente inferiores sobre H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>. En contraste,  $X_{OM}^f$  sobre el catalizador de menor carga, H-G(0,43%)/SiO<sub>2</sub>, no superó el 15% después de 50 min de reacción y se mantuvo constante (Figura VI.3). Este resultado sugiere que los catalizadores H-G/SiO<sub>2</sub> se desactivan en la autometátesis de OM cuando se trabaja a  $R_{OM/H-G}$  muy altas.

**Tabla VI.2:** Autometátesis de OM sobre catalizadores HG/SiO<sub>2</sub>: Influencia de la carga de H-G. Velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ) y velocidad inicial intrínseca de reacción ( $TOF^0$ ); conversión ( $X_{OM}^f$ ) y rendimientos ( $\eta_i^f$ ) a 180 min de reacción.

Carga (%H-G)	$R_{OM/H-G}$ (mol <sub>OM</sub> /mol <sub>H-G</sub> )	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat.h</sub> )	$TOF^0$ (mol <sub>OM</sub> /mol <sub>H-G.h</sub> )	$X_{OM}^f$ (%)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)
1,67	735	22,0.10 <sup>-3</sup>	828	50	49	50
1,21	1015	16,0.10 <sup>-3</sup>	828	50	49	49
0,87	1420	11,6.10 <sup>-3</sup>	834	44	44	43
0,43	2855	5,60.10 <sup>-3</sup>	816	15	15	14

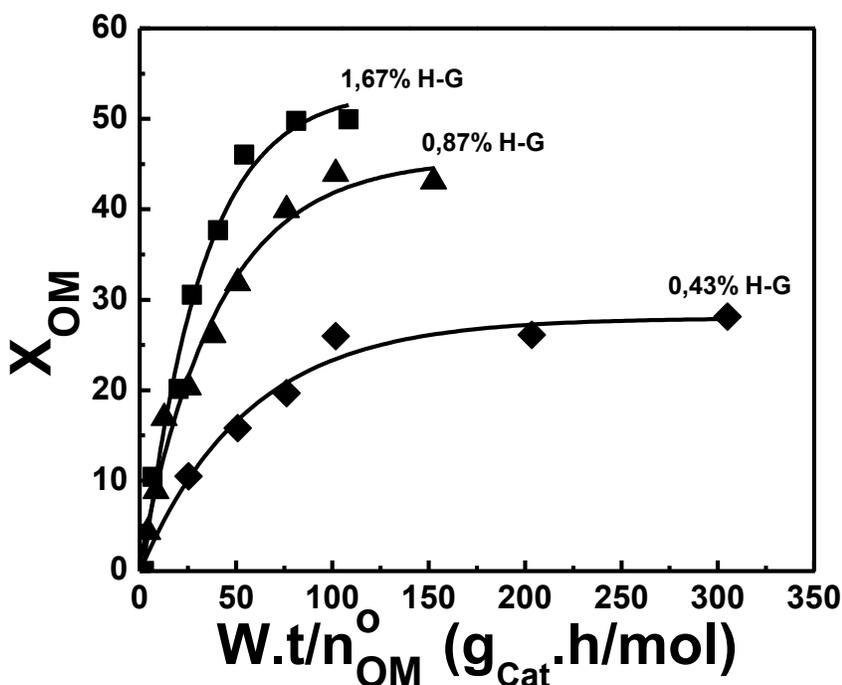
Solvente: ciclohexano (10 ml), T = 30 °C,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 30$  mg



**Figura VI.3:** Efecto de la carga de H-G. Conversión de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$  en la autometátesis de OM. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $C_{OM}^0 = 0,059\text{ M}$ ,  $W_{cat} = 30\text{ mg}$ .

Adicionalmente, se evaluó el comportamiento catalítico de la serie de catalizadores de H-G manteniendo constante la relación molar entre reactivo y complejo,  $R_{OM/H-G} = 1420$ , a  $30^\circ\text{C}$  y  $C_{OM}^0 = 0,059\text{ M}$ . En la Figura VI.4 se muestra la evolución de  $X_{OM}$  en función del  $W.t/n_{OM}^0$  y en la Tabla VI.3 se muestran  $r_{OM}^0$ ,  $TOF^0$ ,  $X_{OM}^f$  y rendimientos finales en productos para esta serie de pruebas. En el catalizador de baja carga, como es el caso de H-G(0,43%)/SiO<sub>2</sub>, se observa que  $X_{OM}^f$  se mantiene constante luego de alcanzar un valor de aproximadamente 28%. Este resultado sugirió que el catalizador H-G(0,43%)/SiO<sub>2</sub> se desactiva durante la reacción. En el Capítulo IV se mostró que el valor de la monocapa de H-G sobre la sílice es de 11,6% de H-G; por lo tanto, una carga de 0,43% de H-G representa

sólo el 3,7% del valor de la monocapa, lo cual facilitaría obtener una alta dispersión del complejo sobre la superficie del soporte [2]. Por lo tanto, la baja carga y alta dispersión de H-G sobre la superficie de la sílice podría llevar a una relación interfacial OM/H-G muy alta, y sabemos por lo discutido anteriormente que a relaciones muy altas ( $R_{OM/H-G} > 1420$ ) el catalizador se desactiva; esta puede ser la causa del envenenamiento del mismo. Con el incremento de la carga (por encima de  $w = 0,87\%$ ), la relación superficial de OM/H-G disminuye por debajo de los niveles críticos (que en fase homogénea mostraron estar en la zona de  $R_{OM/H-G} \approx 1500$ ), lo que se refleja en los valores de  $r_{OM}^0$ ,  $X_{OM}^f$  y rendimiento final alcanzados. Respecto de los valores de  $TOF^0$  obtenidos para la serie de catalizadores estudiados, se verifica en Tabla VI.3 que son muy próximos entre sí.



**Figura VI.4:** Conversión de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$  en la autometátesis de OM a  $R_{OM/H-G}$  constante. Efecto de % H-G. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $T = 30^\circ C$ ,  $C_{OM}^0 = 0,059 M$ .

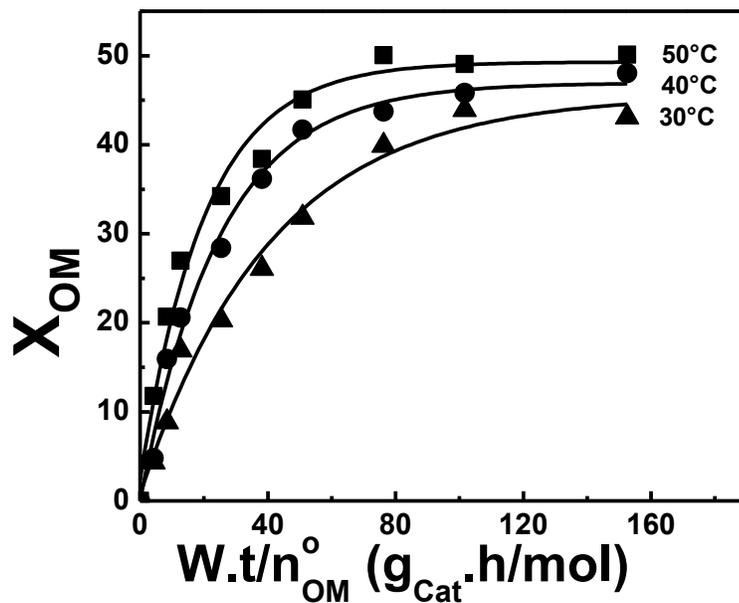
**Tabla VI.3:** Autometátesis de OM a  $R_{OM/H-G}$  constante (1420) utilizando catalizadores con distinto % H-G: Velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ), velocidad inicial intrínseca de reacción (TOF<sup>0</sup>), conversión ( $X_{OM}^f$ ) y rendimientos ( $\eta_i^f$ ) a 180 min de reacción.

Carga (% H-G)	Masa de catalizador (mg)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>cat</sub> ·h)	TOF <sup>0</sup> (mol <sub>OM</sub> /mol <sub>H-G</sub> ·h)	$X_{OM}^f$ (%)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)
1,67	16	$19,8 \cdot 10^{-3}$	744	50	49	50
0,87	30	$11,6 \cdot 10^{-3}$	834	44	44	43
0,43	60	$4,75 \cdot 10^{-3}$	726	28	28	28

Solvente: ciclohexano (10 ml), T = 30<sup>0</sup>C,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M

## VI.4. Influencia de la temperatura

Se investigó la influencia de la temperatura sobre la actividad catalítica de H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub> en el rango de temperaturas 30-50°C, utilizando ciclohexano como solvente y manteniendo la concentración de reactivo (0,059 M) y la masa de catalizador (30 mg) empleadas en los ensayos anteriores. En la Figura VI.5 se muestra la conversión de OM en función del parámetro  $W.t/n_{OM}^0$  para cada temperatura, mientras en la Tabla VI.4 se listan los valores de  $r_{OM}^0$ ,  $X_{OM}^f$  y rendimientos finales obtenidos. Como es esperable,  $r_{OM}^0$  aumentó al aumentar la temperatura, desde 0,0116 mol/g<sub>cat</sub> h (30°C) a 0,0269 mol/g<sub>cat</sub> h (50°C). Los valores de conversión de equilibrio ( $X_{OM}^f$  en Tabla VI.4) aumentaron sólo ligeramente con la temperatura, sugiriendo que la entalpía de reacción es de magnitud relativamente baja y varía también muy poco con la temperatura.



**Figura VI.5:** Autometátesis de OM: Efecto de la temperatura. Catalizador: H-G(0,87 %)/SiO<sub>2</sub>, Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 30$  mg.

**Tabla VI.4:** Autometátesis de OM: Efecto de la temperatura. Velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ); conversión ( $X_{OM}^f$ ) y rendimientos ( $\eta_i^f$ ) a 180 min de reacción.

Temperatura (°C)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> .h)	$X_{OM}^f$ (%)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)
50	$26,9 \cdot 10^{-3}$	50	50	50
40	$18,2 \cdot 10^{-3}$	48	48	47
30	$11,6 \cdot 10^{-3}$	44	44	43

Catalizador: H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 30$  mg.

Si se considera para la expresión de la velocidad inicial de reacción una ecuación de orden  $n$  tomando un modelo cinético pseudohomogéneo:

$$r_{OM}^0 = k(C_{OM}^0)^n \quad \text{Ecuación VI-1}$$

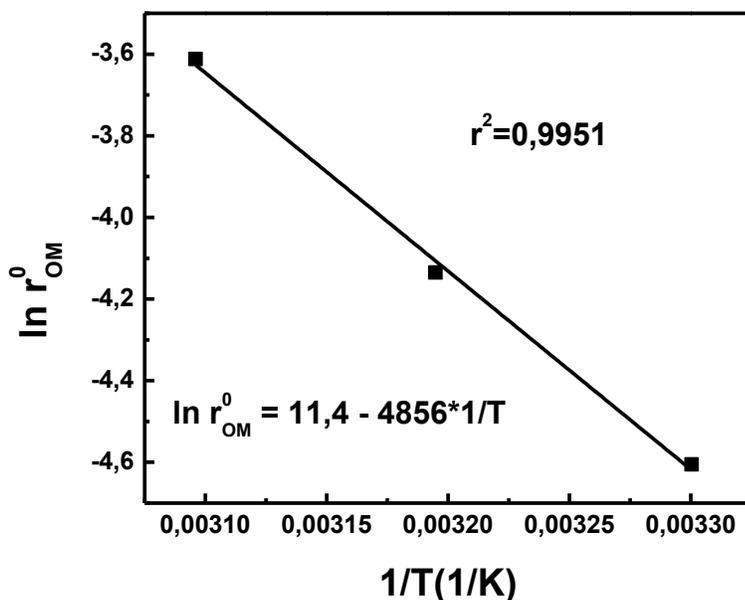
y para la constante de velocidad de reacción una expresión de tipo Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\varepsilon_a}{RT}} \quad \text{Ecuación VI-2}$$

se llega a:

$$\ln r_{OM}^0 = \ln [A \cdot (C_{OM}^0)^n] - \left[ \frac{\varepsilon_a}{R} \right] \cdot \left[ \frac{1}{T} \right] \quad \text{Ecuación VI-3}$$

La ecuación VI-3 predice una relación lineal entre  $\ln(r_{OM}^0)$  y  $1/T$ , donde la energía de activación aparente de la reacción ( $\varepsilon_a$ ) se puede obtener de la pendiente de la recta. En la

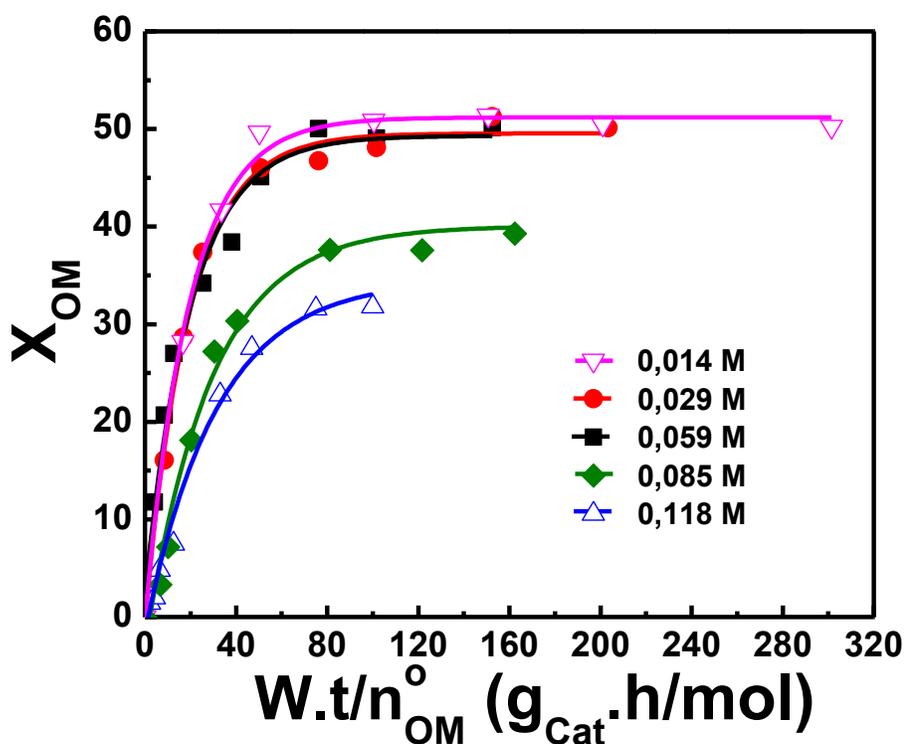


**Figura VI.6:** Autometátesis de OM sobre H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>: determinación de  $\varepsilon_a$ ,  $C_{OM}^0$ : 0,059 M,  $W_{cat}$  = 30 mg, solvente: ciclohexano (10 ml).

Figura VI.6 se representó el logaritmo de la velocidad inicial de autometátesis de oleato de metilo en función de la inversa de la temperatura absoluta. El ajuste lineal de los datos experimentales arrojó un valor para la energía de activación igual a 9,6 kcal/mol.

## VI.5. Influencia de la concentración inicial de OM

La elevada actividad específica (TOF) del complejo de Hoveyda-Grubbs permite, si se lo compara con catalizadores heterogéneos convencionales, operar a relaciones reactivo/catalizador muy elevadas. No obstante ello, en literatura hay muy poca información que permita comparar experimentos a relaciones OM/H-G sensiblemente diferentes. Con el



**Figura VI.7:** Autometátesis de OM: Influencia de la concentración inicial de OM. H-G(0,87 %)/SiO<sub>2</sub>, Solvente: ciclohexano (10 ml), T = 50°C, W<sub>cat</sub> = 30 mg.

propósito de obtener información en tal sentido, se hicieron pruebas de actividad catalítica a  $C_{OM}^0$  variable, en el rango de 0,014 - 0,118 M, operando a 50°C con una masa constante (30 mg) de muestra de catalizador H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>.

En la Figura VI.7 se muestra  $X_{OM}$  en función de  $W.t/n_{OM}^0$  para esa serie de experimentos, mientras en la Tabla VI.5 se listan las velocidades iniciales, conversiones finales y rendimientos finales para cada prueba.

**Tabla VI.5:** Autometátesis de OM influencia de la concentración inicial de OM ( $C_{OM}^0$ ): Velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ) y velocidad inicial intrínseca de reacción (TOF<sup>0</sup>); conversión ( $X_{OM}^f$ ) y rendimientos ( $\eta_i^f$ ) a 180 min de reacción.

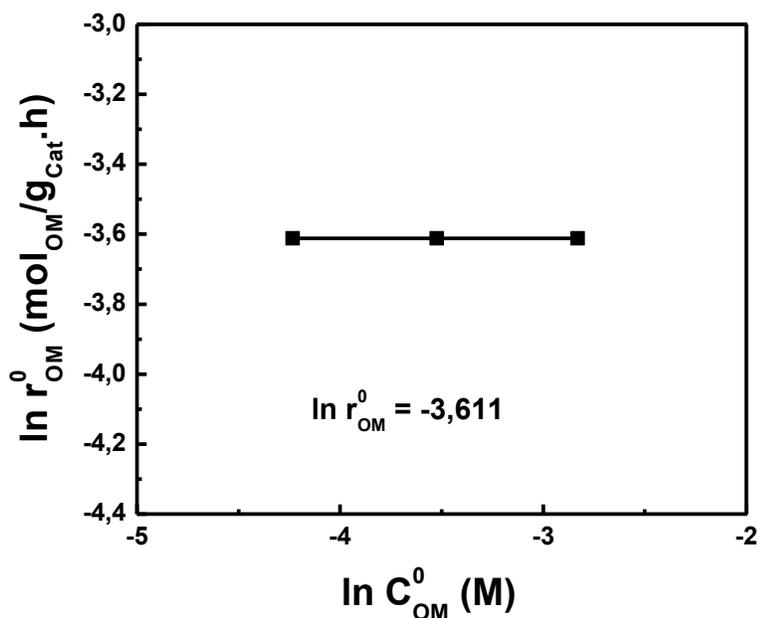
$C_{OM}^0$ (M)	$R_{OM/H-G}$ (mol <sub>OM</sub> /mol <sub>H-G</sub> )	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> ·h)	TOF <sup>0</sup> (mol <sub>OM</sub> /mol <sub>H-G</sub> ·h)	$X_{OM}^f$ (%)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)
0,014	368	26,9·10 <sup>-3</sup>	1800	50	50	50
0,029	735	26,9·10 <sup>-3</sup>	1800	50	49	50
0,059	1420	26,9·10 <sup>-3</sup>	1800	50	50	50
0,085	2138	12,3·10 <sup>-3</sup>	888	39	38	38
0,118	2855	7,7·10 <sup>-3</sup>	555	32	30	32

Catalizador: H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml), T = 50°C, W<sub>cat</sub> = 30 mg.

Las pruebas a  $C_{OM}^0 = 0,014, 0,029$  y  $0,059$  M mostraron perfiles de conversión versus  $W.t/n_{OM}^0$  perfectamente superpuestos, y el mismo TOF<sup>0</sup> para ambas pruebas catalíticas. Por lo tanto, haciendo uso de la Ecuación VI-1 en el rango de  $C_{OM}^0 = 0,014-0,059$  M, se encuentra que la autometátesis de OM es consistente con un orden de reacción igual a cero. La ecuación VI-4 expresa una relación lineal entre  $\ln(r_{OM}^0)$  y  $C_{OM}^0$ , donde el orden de reacción

(n) es la pendiente de la recta. La Figura VI.8 muestra el  $\ln(r_{OM}^0)$  en función de la concentración inicial de OM en el rango de 0,014-0,059 M.

$$\ln r_{OM}^0 = \ln k + n \cdot \ln C_{OM}^0 \quad \text{Ecuación VI-4}$$



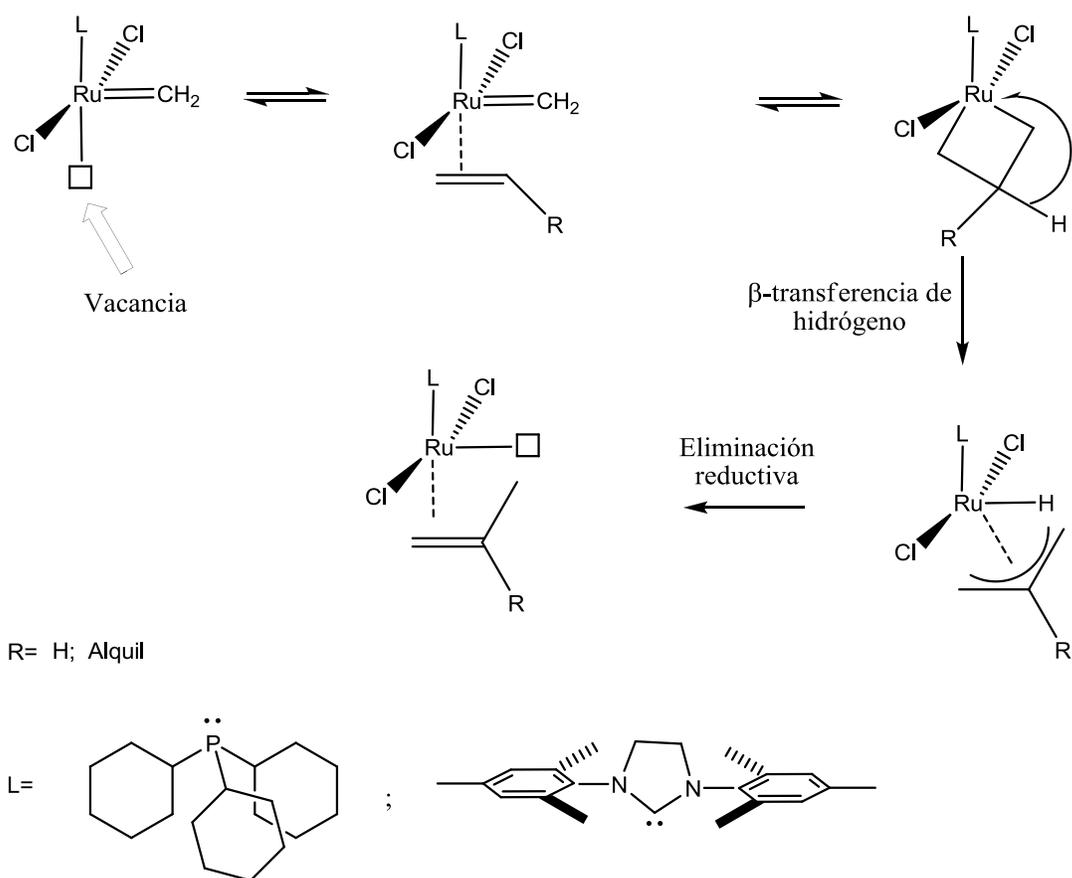
**Figura VI.8:** Autometátesis de OM sobre H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>:determinación del orden de reacción (n) en el rango de  $C_{OM}^0 = 0,014-0,059$  M.  $W_{cat} = 30$  mg, solvente: ciclohexano (10 ml).

Para concentraciones iniciales de OM mayores de 0.059 M, se observa en la Tabla VI-5 que  $r_{OM}^0$  disminuye al aumentar  $C_{OM}^0$ , lo cual indica que en la zona de altas concentraciones la reacción es de orden negativo en OM. Por otro lado, las conversiones máxima alcanzadas en las pruebas a  $C_{OM}^0 = 0,085$  M y 0,118 M fueron 39% y 32%, respectivamente, dando cuenta de una clara desactivación del catalizador H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>, consistente con resul-

tados similares informados previamente cuando los valores de  $R_{OM/H-G}$  son superiores a 1420 .

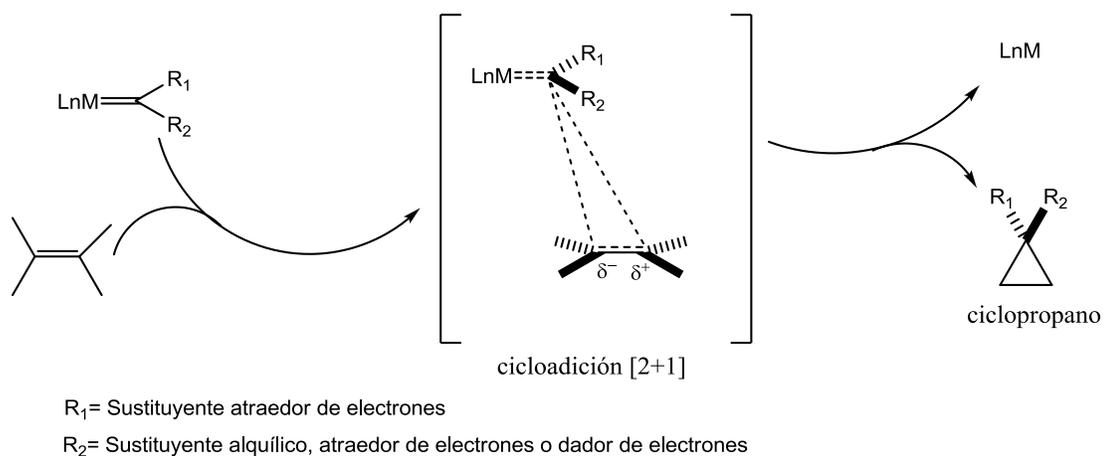
Respecto de la desactivación del catalizador observada cuando se emplean altos valores de  $R_{OM/H-G}$ , es de señalar que existen diferentes rutas de desactivación posibles para los catalizadores de metátesis. Entre ellas pueden mencionarse: a) desactivación por compuestos polares (ej: H<sub>2</sub>O), que pueden estar presentes como impureza en el reactivo o solvente; b) adsorción de reactivos y/o productos poliméricos en la superficie del catalizador bloqueando los sitios activos; c) eliminación reductiva del intermediario metalociclobutano a ciclopropano por ciclopropanación; d) eliminación reductiva del intermediario metalociclobutano a un alkeno lineal o ramificado por eliminación  $\beta$ ; e) desactivación bimolecular f) desactivación tipo-Wittig por interacción del grupo carbonilo del éster con el carbeno metálico. En este sentido, es importante señalar que todos los reactivos y solventes empleados en nuestras experiencias fueron de alta pureza (ver sección III.1) y que los solventes fueron además deshidratados en su totalidad (ver sección V.1). También se debe remarcar que el complejo H-G presenta una alta estabilidad frente a compuestos polares en el orden de trazas [5,6].-Por otra parte, para catalizadores de la serie de Grubbs es común observar desactivación por eliminación reductiva a través de eliminación  $\beta$  del intermediario metalociclobutano o dimerización entre dos moléculas de complejo (desactivación bimolecular). Sin embargo, la  $\beta$ -eliminación (Figura VI.9) y la desactivación bimolecular fueron observadas en presencia de especies Ru-metilideno [5,7,8,9], las cuales son generadas por olefinas terminales y son inestables a la propagación del ciclo de Chauvin [10]. Mientras que la eliminación reductiva a ciclopropano se da en presencia de complejos que presentan alto número de coordinación con sustituyentes atraedores de electrones sobre un alqueno rico en elec-

trones a través de una cicloadición [2+1] (Figura VI.10) [5,11,12]. Estas condiciones no tienen lugar en el caso en estudio, por lo tanto, estas rutas de desactivación no estarían actuando en la autometátesis de OM sobre H-G/SiO<sub>2</sub>.



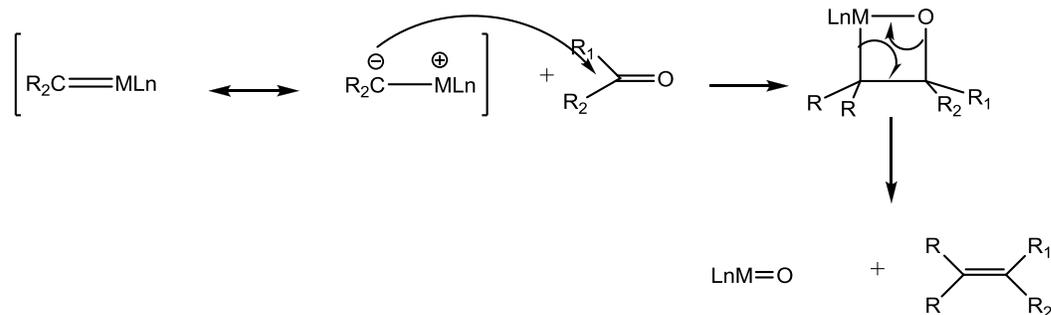
**Figura VI.9:** Eliminación reductiva del metalociclobutano por eliminación β para la formación de un alqueno lineal o ramificado.

La desactivación tipo-Wittig fue observada en catalizadores que presentan metales con alto estado de oxidación como Ti, Ta y W, los cuales difieren de los carbenos de Fischer (carbenos de Schrock), ya que el enlace está polarizado con  $\delta+$  sobre el metal y  $\delta-$  sobre el carbono, exactamente opuesto a los carbenos de Fischer[5,13,14]. Esta desactivación ocurre frente a sustancias que presentan grupos carbonilos, dando lugar a la formación de óxidos



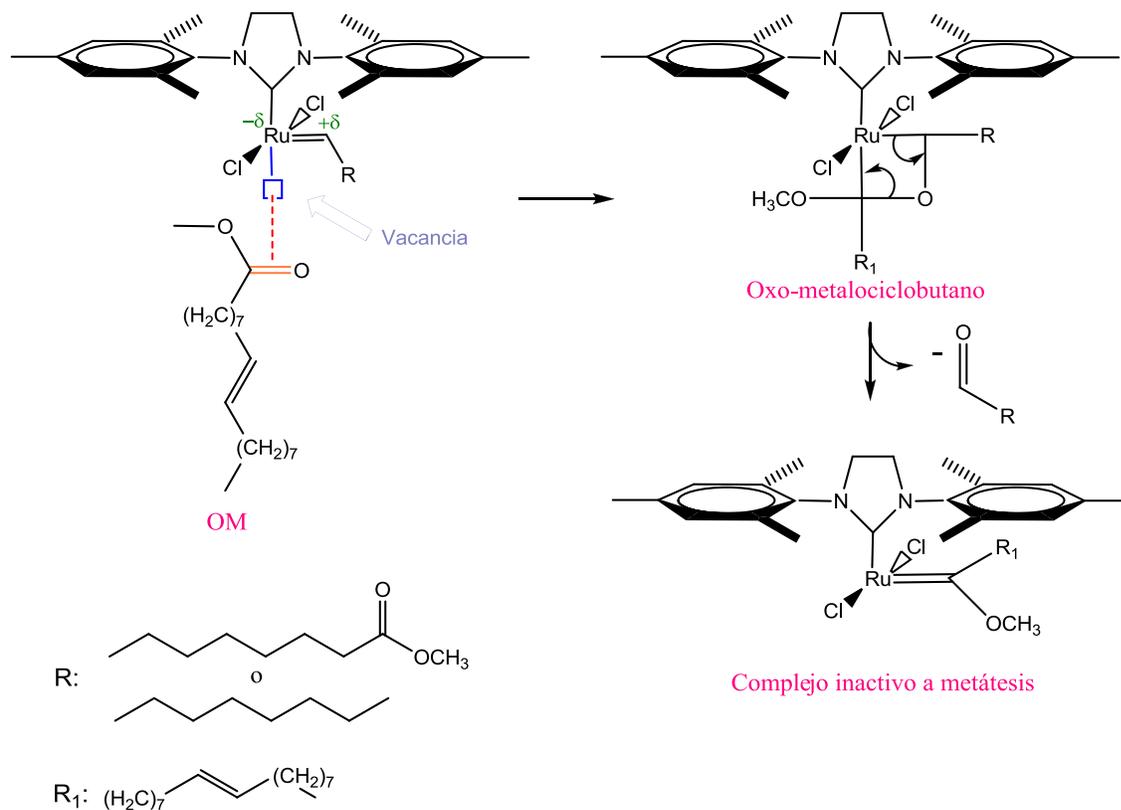
**Figura VI.10:** Eliminación reductiva del metalociclobutano por ciclopropanación para la formación de ciclopropano.

metálicos y la consecuente desactivación del catalizador (Figura VI.11). Esto último, sin embargo, no ocurre con los catalizadores de Ru, carbenos de Fischer, debido a la baja oxofilicidad de los mismos [8]. En principio, no es posible atribuir los procesos de desactivación observados a ninguna de las rutas de desactivación reportadas que se enumeran más arriba.



**Figura VI.11:** Desactivación de catalizadores metal-carbeno vía mecanismo tipo-Wittig.

Un mecanismo de desactivación que puede proponerse consiste en la interacción del carbeno metálico con el enlace  $\pi$  perteneciente al grupo carbonilo ( $C=O$ ) del éster de las moléculas OM y 9-OD, un proceso similar a la desactivación tipo-Wittig, con la diferencia que el centro metálico se une al carbono carbonílicos y no al oxígeno. En la Figura VI.12 se muestra el mecanismo propuesto para la desactivación de H-G/SiO<sub>2</sub> por reactivo. El carbono carbonílico del éster perteneciente a una molécula de OM se une al Ru formando un intermediario oxo-metalociclobutano inestable [15,16], para luego formar una especie éter inactivo a la metátesis de olefinas. Grubbs y col. observaron que utilizando etil vinil éter sobre los catalizadores de Ru la reacción se interrumpe instantáneamente. Esta reacción irreversible entre el éter y el complejo produce la formación de un carbeno de Fisher estable e inactivo a la reacción en estudio [5,17]



**Figura VI.12:** Mecanismo propuesto para la desactivación de H-G/SiO<sub>2</sub> frente a OM.

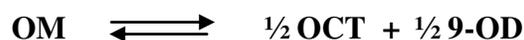
## VI.6. Estudio de la desactivación in- situ del catalizador H-G/SiO<sub>2</sub>

La desactivación in-situ de H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub> se estudió mediante dos pruebas catalíticas consecutivas, denominadas en lo sucesivo Primer ciclo y Segundo ciclo, definidos por el agregado de reactivo a la mezcla de reacción luego que en el Primer ciclo se alcance el equilibrio. Se agregó una cierta masa de OM fresco para reproducir la concentración inicial

de OM del primer ciclo ( $C_{OM}^0$ ) y poder llevar adelante el segundo ciclo catalítico. El agregado produce la perturbación del equilibrio alcanzado en el primer ciclo, por lo tanto el sistema evoluciona a un nuevo estado de equilibrio. El objetivo de este estudio se circunscribe a constatar la capacidad del catalizador de llevar la mezcla de reacción del segundo ciclo al equilibrio, aunque no permite saber si una cierta desactivación del catalizador ya influye sobre la cinética del proceso.

La concentración de equilibrio al final del segundo ciclo,  $C_{OM}^{2eq}$ , fue calculada a partir de la constante de equilibrio:

Para la reacción



Suponiendo coeficientes de actividad unitarios ( $\gamma_i = 1$ ), se puede expresar la constante de equilibrio  $K_{eq}$ , como:

$$K_{eq} = \frac{[C_{OCT}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{9-OD}^{eq}]^{1/2}}{[C_{OM}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI-5}$$

donde:

- $C_{OM}^{eq}$ : concentración de equilibrio de OM.
- $C_{OCT}^{eq}$ : concentración de equilibrio de OCT.
- $C_{9-OD}^{eq}$ : concentración de equilibrio de Diester.

Por cada mol de OCT se produce un mol de 9-OD, de esta manera la Ecuación VI-5 se puede escribir como:

$$K_{eq} = \frac{[C_P^{eq}]}{[C_{OM}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI-6}$$

donde:

- $C_P^{eq}$ : concentración de equilibrio de los productos del primer ciclo catalítico.

A su vez, la conversión de OM en el equilibrio,  $X_{OM}^{eq}$ , se puede expresar como:

$$X_{OM}^e = \frac{C_{OM}^0 - C_{OM}^{eq}}{C_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VI-7}$$

donde

- $C_{OM}^{eq}$ : concentración de equilibrio de OM del primer ciclo catalítico
- $C_{OM}^0$ : concentración inicial de OM del primer ciclo catalítico

despejando  $C_{OM}^{eq}$  se tiene:

$$X_{OM}^{eq} \cdot C_{OM}^0 - C_{OM}^0 = C_{OM}^{eq} \quad \text{Ecuación VI-8}$$

Con las ecuaciones VI-6 y VI-8, los valores de  $C_{OM}^0$  (0,0535 M) y conociendo que en el rango de temperaturas utilizado en esta tesis  $K_{eq} = 0,5$ , se puede calcular las concentraciones de equilibrio del reactivo y productos para el primer ciclo catalítico. En la Tabla VI.6 se detallan los valores de concentración de equilibrio calculados para reactivos y productos.

**Tabla VI.6:** valores calculados de concentración de equilibrio de reactivo y productos para el primer ciclo catalítico.

$C_{OM}^{eq}$ (M)	$C_{OCT}^{eq}$ (M)	$C_{9-OD}^{eq}$ (M)
2,67E-2	1.34E-2	1.34E-2
$C_{OM}^0 = 0,0535$ M		

Para el segundo ciclo catalítico la  $K_{eq}$  se escribe como

$$K_{eq} = \frac{[C_P^{2eq}]}{[C_{OM}^{2eq}]} \quad \text{Ecuación VI-9}$$

donde:

- $C_{OM}^{2e}$ : concentración de equilibrio de OM del segundo ciclo catalítico
- $C_P^{2e}$ : concentración de equilibrio de productos del segundo ciclo catalítico

$C_P^{2e}$  se puede escribir como

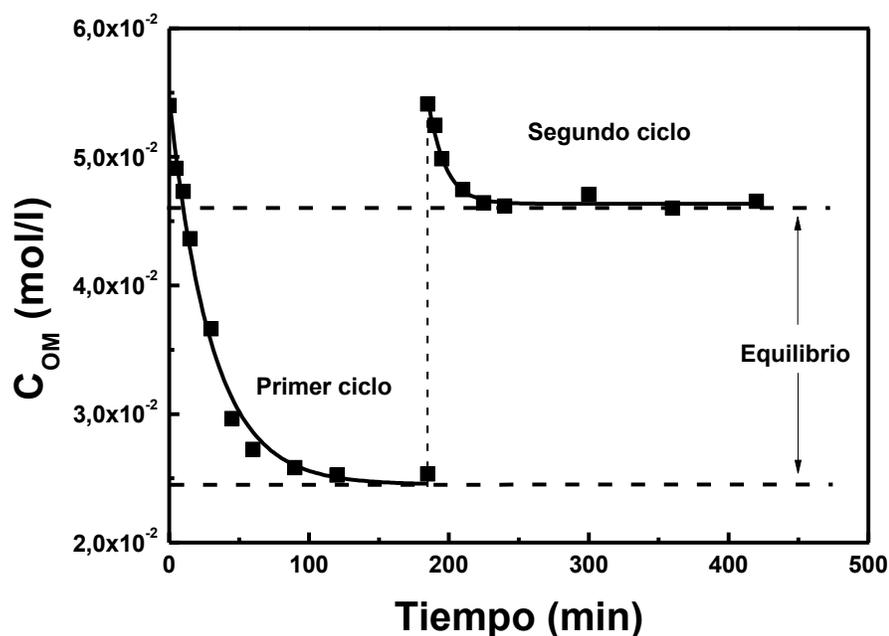
$$C_P^{2e} = C_P^0 + (C_{OM}^{20} - C_{OM}^{2eq}) \quad \text{Ecuación VI-10}$$

donde

- $C_P^0 = C_P^{eq}$
- $C_{OM}^{20} = C_{OM}^0$

Con las Ecuaciones VI-9 y VI-10 se calcularon los valores de concentraciones de equilibrio de reactivo y productos del segundo ciclo (Tabla VI.7). Durante la realización de las pruebas, cuando  $X_{OM}$ ,  $\eta_{9-OD}$  y  $\eta_{OCT}$  alcanzaron sus valores de equilibrio a 50°C, se introdujo en

el reactor una cantidad de OM necesaria para repetir el anterior valor de concentración inicial de OM,  $C_{OM}^0$ , monitoreando nuevamente la concentración de reactivos y productos en función del tiempo. En la Figura VI.13 se muestra la concentración de OM en función del tiempo durante las dos experiencias consecutivas. Se observa que en el segundo ciclo  $C_{OM}^0$  disminuyó hasta alcanzar la concentración de equilibrio,  $C_{OM}^{eq}$ . Esta simple prueba permite constatar que el catalizador puede ser utilizado en por lo menos dos ciclos catalíticos sucesivos alcanzando siempre la concentración de equilibrio. Para conocer que no existe ninguna desactivación parcial se requeriría un estudio de modelado cinético de los datos para asegurar que la curva del Segundo Ciclo solo obedece la cinética según el avance al equilibrio de la reacción.



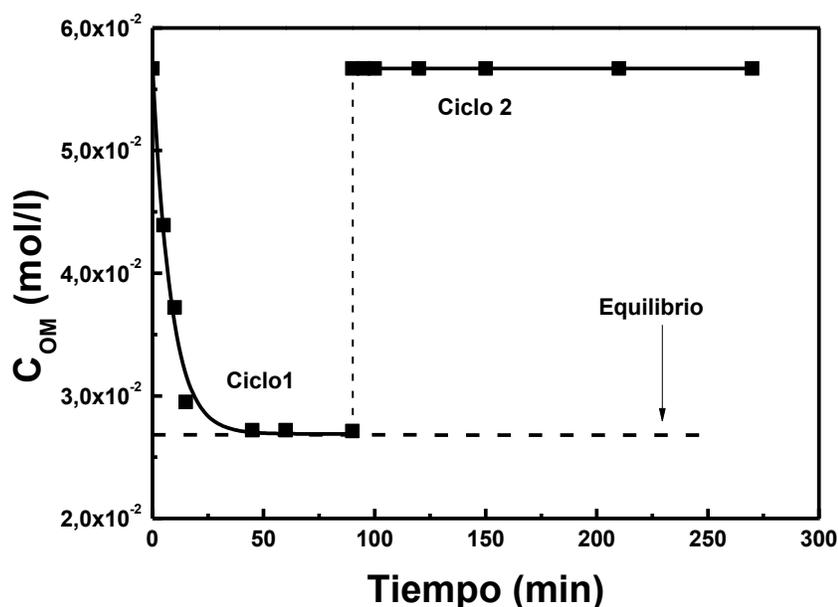
**Figura VI.13:** Autometátesis de OM sobre H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>: Estudio de la desactivación in-situ del catalizador.  $C_{OM}^0$ : 0,0535 M, T = 50°C,  $W_{cat}$  = 30 mg.

**Tabla VI.7:** valores de concentración de equilibrio del reactivo y productos calculados para el segundo ciclo catalítico.

$C_{OM}^{2e}$ (M)	$C_{OCT}^{2eq}$ (M)	$C_{Diester}^{2eq}$ (M)
4,50E-2	2,25E-2	2,25E-2

## VI.7. Estudio de la Reutilización del catalizador

Se realizaron dos experiencias catalíticas consecutivas. La primera fue una reacción estándar a 50°C utilizando H-G(1,67%)/SiO<sub>2</sub> y  $C_{OM}^0$  de 0,057 M, donde  $C_{OM}^{eq}$  se alcanzó aproximadamente a los 45 min de reacción (Ciclo 1). Luego se separó el catalizador de la

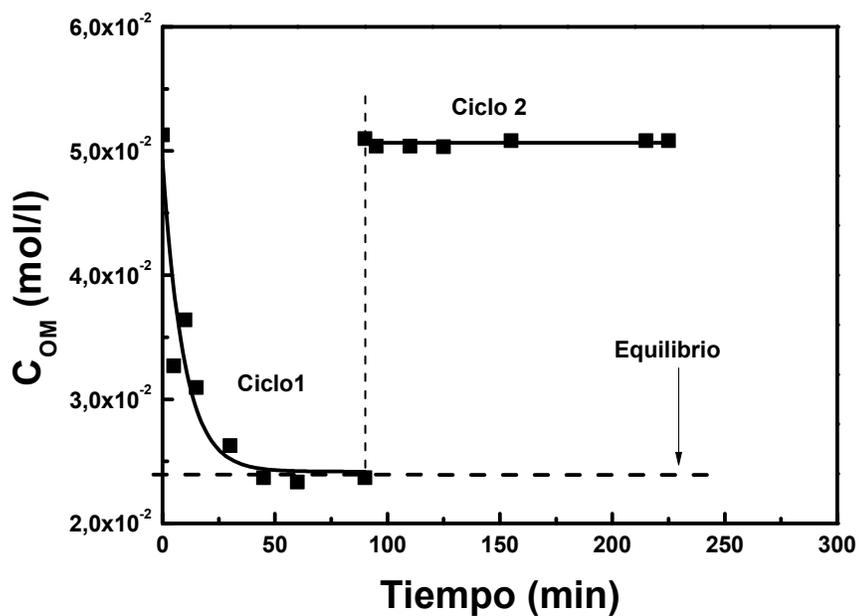


**Figura VI.14:** Conversión de OM en función del tiempo de reacción. Estudio de la reutilización del catalizador.  $C_{OM}^0$ : 0,057 M, T = 50°C,  $W_{cat}$  = 30 mg.

mezcla de reacción por filtración, se lavó con ciclohexano y se secó a temperatura ambiente. El catalizador se introdujo en un nuevo reactor, junto a ciclohexano (10ml), OM y n-dodecano para comenzar una nueva experiencia catalítica (Ciclo 2). En la Figura VI.14 se muestra la concentración de OM en función del tiempo durante los dos ciclos catalíticos. Se observa que el valor de  $C_{OM}$  permanece constante en el Ciclo 2, indicando una desactivación total del catalizador. Posiblemente la exposición del catalizador al aire húmedo proveniente del medio ambiente provoque la desactivación del mismo.

Teniendo en cuenta los resultados previos, se diseñó una nueva experiencia en la cual se evitó extraer el catalizador del reactor, manteniendo el mismo en todo momento bajo atmósfera de argón. Esta operación involucró nuevamente dos Ciclos, denominados de aquí en más Ciclo 1 y Ciclo 2. Ambos ciclos consistieron entonces en evaluaciones catalíticas a 50°C utilizando H-G(1,67%)/SiO<sub>2</sub> y  $C_{OM}^0$  de 0,052 M. Al término del Ciclo 1 (a los 45 minutos de reacción), se retiró el sobrenadante sin retirar el sólido y lavó este último con dos alícuotas sucesivas de 3 ml ciclohexano. Luego se extrajo el solvente de lavado y se agregó una nueva cantidad de ciclohexano (10 ml) y OM para llevar adelante el Ciclo 2. En la Figura VI.15 se muestra la concentración de OM en función del tiempo durante los dos ciclos catalíticos donde puede apreciarse, al igual que la experiencia anterior, una total desactivación del catalizador en el Ciclo 2. Previo al Ciclo 2, al retirar la mezcla de reacción y realizar los lavados con ciclohexano el catalizador se desactiva. Posiblemente es necesario mantener una mínima concentración de reactivos y productos en el medio de reacción para evitar que se rompa el ciclo de Chauvin por la formación de una especie más estable la cual no permite que se regenere el ciclo de metátesis. Actualmente se está estudiando esta etapa ya que es de gran importancia contar con un catalizador reutilizable; son pocos los trabajos de

bibliografía que desarrollaron catalizadores de metátesis de olefinas funcionalizadas con la capacidad de poder utilizarlos en reacciones consecutivas.



**Figura VI.15:** Conversión de OM en función del tiempo de reacción. Estudio de la reutilización del catalizador.  $C_{OM}^0$ : 0,052 M,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $W_{\text{cat}} = 30$  mg.

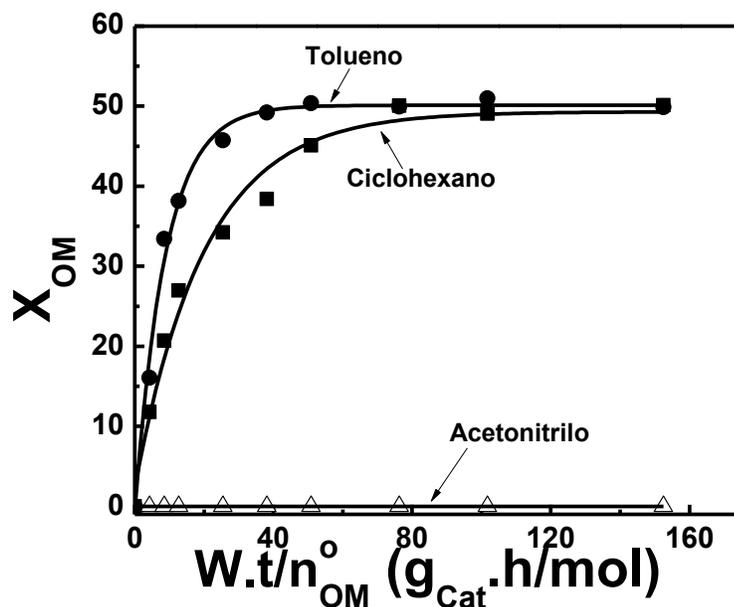
## VI.8. Influencia del solvente

Además del ciclohexano (solvente nafténico no polar), se utilizaron como solventes tolueno (solvente aromático no polar) y acetonitrilo (solvente polar aprótico). Se trabajó a  $50^\circ\text{C}$ , utilizando una carga de H-G de 0,87% y concentración inicial de OM de 0,059 M. En la Figura VI.16 se muestran resultados de las pruebas de actividad catalítica, representando  $X_{OM}$  en función del parámetro  $W.t/n_{OM}^0$  y en la Tabla VI.6 se muestran los valores de  $r_{OM}^0$ ,

$X_{OM}^f$ ,  $\eta_{OCT}^f$  y  $\eta_{9-OD}^f$ .

La diferencia de los valores de  $r_{OM}^0$  observada en las pruebas realizadas en tolueno y ciclohexano (50,2 y 26,0 mmol/g<sub>cat</sub>.h, Tabla VI.8,) se explica por la lixiviación del complejo H-G de la superficie del soporte al utilizar tolueno, evidenciada por el tinte verde característico del complejo que mostró la mezcla de reacción luego de decantar el catalizador al final de la reacción.

Por otra parte, la reacción no procede en acetonitrilo, evidenciando una desactivación del complejo por parte del solvente. Si bien la metátesis de olefinas ha sido posible en presencia de grupos nitrilo [18], probablemente la elevada relación nitrilo/H-G resultante de su utilización como solvente conduce a un fenómeno de desactivación similar al que tiene lugar a elevadas relaciones OM/H-G.



**Figura VI.16:** Autometátesis de OM: Efecto del solvente. Catalizador: H-G(0,87 %)/SiO<sub>2</sub>,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $W_{cat} = 30$  mg.

**Tabla VI.8:** Autometátesis de OM: Influencia del solvente: Velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ), conversión ( $X_{OM}^f$ ) y rendimientos ( $\eta_{i}^f$ ) a 180 min de reacción.

Solvente	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> ·h)	$X_{OM}^f$ (%)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)
Tolueno	$50,2 \cdot 10^{-3}$	50	49	50
Ciclohexano	$26,9 \cdot 10^{-3}$	50	50	50
Acetonitrilo	0	0	0	0

Catalizador: H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub>, T = 50°C,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 30$  mg.

## VI.9. Conclusiones

Los complejos de Hoveyda-Grubbs (H-G) de segunda generación soportados sobre sílice promueven eficientemente la autometátesis de oleato de metilo (OM) formando 9-octadeceno y 9-octadecen-1,18-dioato con elevada selectividad. De esta manera, los rendimientos alcanzados son los de equilibrio (50%), siendo el balance de carbono cercano al 100%.

La lixiviación del complejo H-G durante el transcurso de la reacción es despreciable en hexano, lo cual refleja la efectiva inmovilización del complejo sobre la superficie del soporte.

La velocidad intrínseca inicial de conversión de MO (TOF<sup>0</sup>, mol<sub>MO</sub>/mol<sub>HG</sub> h) fue prácticamente la misma sobre catalizadores H-G/SiO<sub>2</sub> que contienen 0,43-1,67% de H-G, sugiriendo que el complejo H-G soportado fue al inicio totalmente accesible y activo para llevar a cabo la reacción catalítica. Sin embargo, los catalizadores de baja carga de HG (w% HG < 0,87) no alcanzaron el equilibrio, revelando que existe un proceso de desactivación del catalizador por efecto del reactivo. Posiblemente la interacción del carbeno metálico con el

enlace  $\pi$  perteneciente al grupo carbonilo del éster del OM forma un carbeno estable e irreversible, el cual no puede ingresar al ciclo de Chauvin y desactiva el catalizador.

Los estudios cinéticos mostraron que la reacción de autometátesis de OM es orden cero en el rango de  $C_{OM}^0 = 0,014-0,059$  M y orden negativo a concentraciones superiores de  $C_{OM}^0$ . La energía de activación de la reacción es de alrededor de 10 kcal/mol.

El catalizador H-G/SiO<sub>2</sub> puede ser utilizado en por lo menos dos ciclos catalíticos sucesivos de reacción, alcanzando la conversión de equilibrio. Sin embargo, la reutilización del mismo no es posible hasta el momento, ya que en los casos estudiados sufre un envenenamiento generándose una especie estable la cual no puede ingresar al ciclo catalítico.

## Bibliografía

---

- [1] J. Mol, J. Mol. Catal., 90 (1994)183-199.
- [2] T. Shinde, N. Zilková, V. Hanková, H. Balcar, Catal. Today, 179 (2012) 123-129.
- [3] K. Vehlow, S. Maechling, K. Kohler, S. Blechert, J. Organomet. Chem., 691 (2006) 5267–5277.
- [4] H. Balcar, T. Shinde, N. Zilková, Z. Bastl, Beilstein, J. Org. Chem., 7 (2011) 22–28.
- [5] R. Grubbs, “*Handbook of Metathesis*”, Wiley-Vch, Weinheim (2003).
- [6] S. Garber, J. Kingsbury, B. Gray, A. Hoveyda, J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 8168-8179.
- [7] J. Conrad, D. Fogg, Current Org. Chem., 10 (2006) 185-202.
- [8] C. Bielawski, R. Grubbs, Prog. Polym. Sci., 32 (2007) 1–29.
- [9] S. Hong, A. Wenzel, T. Salguero, M. Day, R. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 7961-7968.
- [10] D. Anderson, T. Ung, G. Mkrtumyan, G. Bertrand, R. Grubbs, Y. Schrodi, Organomet., 27 (2008) 563–566.
- [11] C. Casey, T. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc., (1974) 708-709.
- [12] M. Roy, V. Lindsay, A. Charette Capítulo 1.14 Cyclopropanation Reactions, Universidad de Montreal, Montreal, Canada (2011).
- [13] K. Brown-Wensley, S. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, R. Stille, ID. Straus, R. Grubbs, Pure & Appl. Chem., 55(1983)1733-1744.
- [14] M. Sanford, M. Ulman, R. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 749-750
- [15] V. Kessler, G. Seisenbaeva, Materials, 2 (2012) 244-257.
- [16] A. Salameh, C. Coperet, J. Basset, V. Bohm, M. Roper, Adv. Synth. Catal., 349 (2007) 238-242.
- [17] M. Sanford, M. Ulman, and R. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001), 749-750.
- [18] K. Ivin y J. Mol, “*Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*”, Academic Press, 1997.

## **CAPÍTULO VII: Autometátesis de oleato de metilo sobre MTO soportado**

<b>Introducción</b>	<b>VII-3</b>
<b>VII.1. Influencia de la inmovilización sobre la actividad catalítica</b>	<b>VII-3</b>
<b>VII.2. Blanco de reacción</b>	<b>VII-7</b>
<b>VII.3. Estudio de la lixiviación del complejo MTO inmovilizado en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>VII-9</b>
<b>VII.4. Influencia de la acidez del soporte</b>	<b>VII-10</b>
<b>VII.5. Influencia de la masa de catalizador</b>	<b>VII-13</b>
<b>VII.6. Influencia de la temperatura</b>	<b>VII-15</b>
<b>VII.7. Influencia del solvente</b>	<b>VII-18</b>
<b>VII.8. Conclusiones</b>	<b>VII-22</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>VII-24</b>

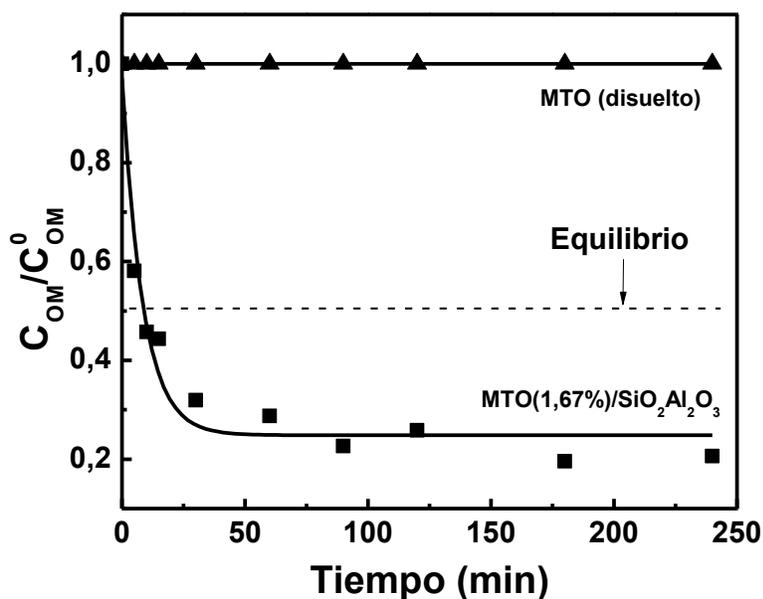


## Introducción

De igual manera que en el capítulo anterior, en el presente se evaluó la actividad catalítica del metiltrioxorenio (MTO) soportado en la metátesis de oleato de metilo. Se estudió la influencia de parámetros como temperatura, solvente, masa del catalizador, con motivo de lograr los rendimientos más altos hacia los productos de interés.

### VII.1. Influencia de la inmovilización sobre la actividad catalítica

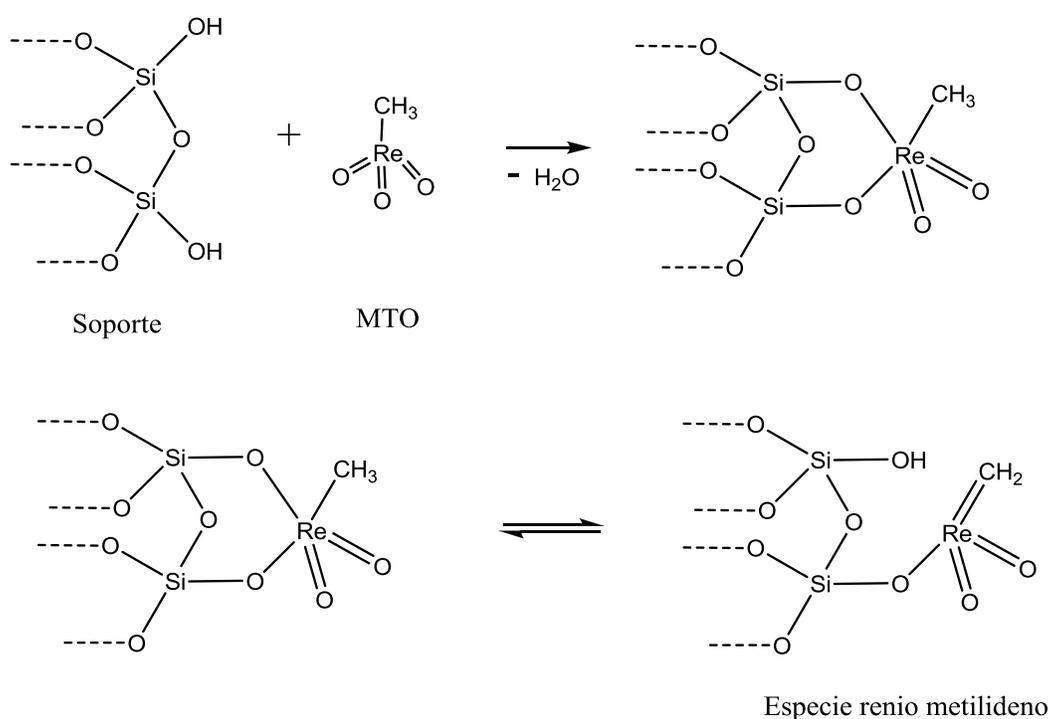
Se ha informado que el MTO sólo es activo en la metátesis de olefinas funcionalizadas cuando el mismo se inmoviliza en sólidos ácidos [1,2]. Para comprobar este antecedente, se hicieron dos pruebas en la reacción de autometátesis de OM empleando tanto MTO



**Figura VII.1:** Autometátesis de MO sobre MTO disuelto y soportado en SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

T = 50°C, solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 600$  mg,  $R_{OM/MTO} = 735$ .

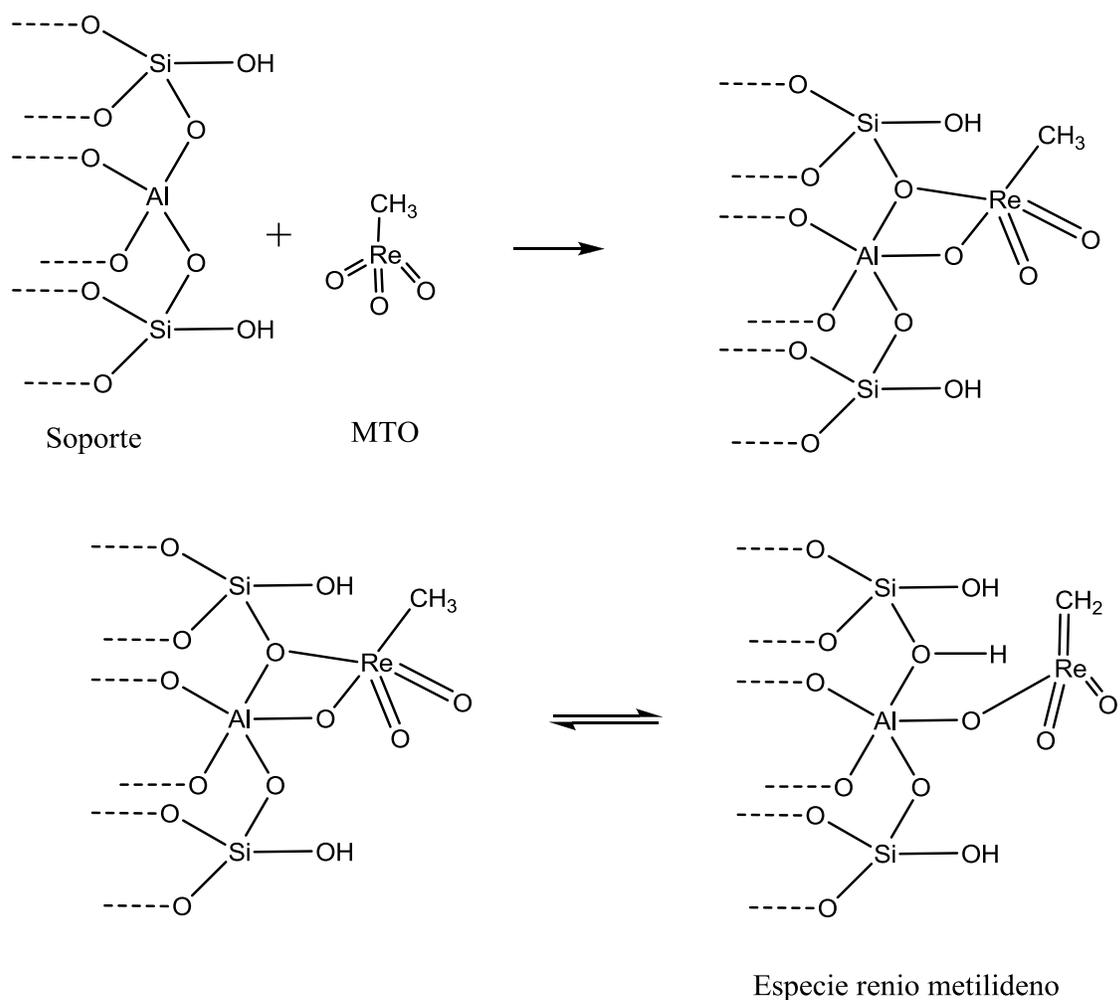
soportado en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{MTO}(1,67\%)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), como MTO disuelto en la mezcla de reacción. La reacción se estudió a  $50^\circ\text{C}$  y una relación de OM/MTO ( $R_{\text{OM}/\text{MTO}} = 735$ ). En la Figura VII.1 se muestra la relación entre la concentración de OM ( $C_{\text{OM}}$ ) y la concentración inicial de OM ( $C_{\text{OM}}^0$ ) en función del tiempo de reacción. La  $C_{\text{OM}}/C_{\text{OM}}^0$  permanece inalterada en presencia del MTO disuelto, dando cuenta de una total ausencia de actividad, mientras que la concentración de OM cae rápidamente en presencia de  $\text{MTO}(1,67\%)/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura VII.2:** Reacción del metiltrioxorenio con los grupos silanoles del soporte para formar la especie Re-carbeno postulado por Morris [3].

Este resultado es consistente con el hecho que el MTO disuelto es incapaz de formar un carbeno en presencia del reactivo. Como consecuencia de la interacción con el soporte, la formación del carbeno tiene lugar mediante un acomodamiento de la molécula posterior a su anclaje en determinados sitios del sólido.

Respecto al mecanismo preciso por el cual tiene lugar la formación del carbeno, a la fecha subsiste un cierto grado de debate. Morris y col. [3] consideran que el MTO reacciona con los grupos silanoles de la sílice (Figura VII. 2), de manera que el átomo de hidrógeno perteneciente al grupo metilo se transfiere a uno de los oxígenos puente Re-O-Si formados en el anclaje, con la consiguiente ruptura del enlace Re-O y apertura del anillo, dando así lugar a la formación del renio metilideno. Por otra parte, Moses y col. [2] concluyeron, a partir de un estudio espectroscópico y computacional, que el modelo implica un enlace entre el oxo ligando perteneciente al MTO y un sitio Al ácido de Lewis de la

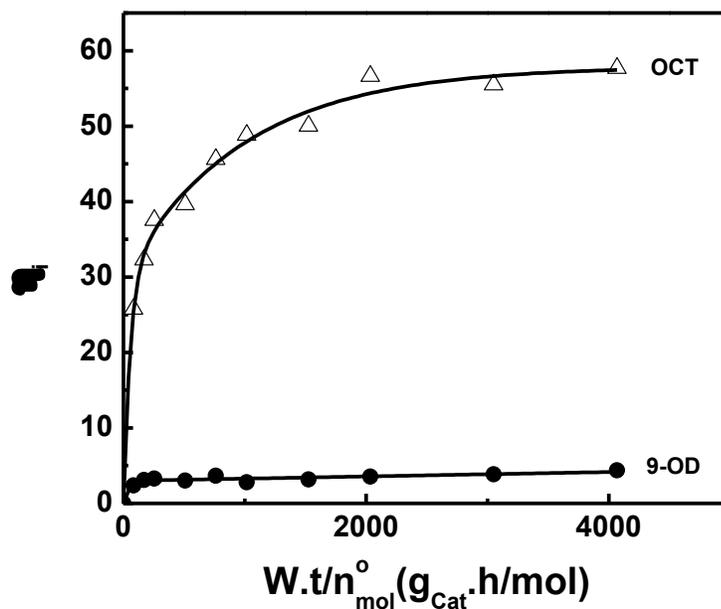


**Figura VII.3:** Reacción del metiltrioxorenio con el Al de la superficie de la sílice-alúmina para formar la especie Re-carbeno desarrollado por Moses [2].

superficie de la sílice-alúmina, mientras un oxígeno puente de la estructura del soporte (Si-O-Al) se une al centro metálico del complejo (Figura VII. 3). Esta interacción del MTO con la sílice-alúmina produciría un aumento en el número de coordinación del aluminio, y la formación del sitio activo en metátesis tendría lugar vía la migración de un hidrógeno del grupo  $\text{CH}_3$  del MTO al soporte.

La conversión de equilibrio en la autometátesis de OM es del 50%, como se confirmó en los estudios realizados con H-G/SiO<sub>2</sub>, y detallados en el Capítulo V. El valor  $C_{OM}/C_{OM}^0$  en la experiencia con MTO(1.67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura VII.1) alcanza a partir de 90 min un valor de  $C_{OM}/C_{OM}^0=0,2$ , que correspondería a una conversión del 80%, y que sobrepasa los valores de equilibrio.

En la Figura VII.4 se muestra los rendimientos en productos ( $\eta_i$ ) en función de  $W.t/n_{OM}^0$  para la autometátesis de OM sobre MTO (1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras en la Tabla VII.1



**Figura VII.4:** Autometátesis de OM sobre MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Rendimientos ( $\eta_i$ ) en función de  $W.t/n_{OM}^0$ . T = 50 °C, solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 600$  mg,  $R_{OM/MTO} = 735$ .

se detallan para el mismo experimento la velocidad inicial de formación de OCT ( $r_{OCT}^0$ ), los rendimientos en productos ( $\eta_{OCT}$ ,  $\eta_{9-OD}$ ) y el balance de carbono (BC). Se observa que  $\eta_{OCT}$  está próximo al 58% y que  $\eta_{9-OD}$  no supera el 5%, mientras que el balance de carbono fue de sólo el 50%. Estos resultados indican la existencia de procesos de adsorción del OM y del 9-OD sobre la superficie del soporte. Dicha adsorción estaría favorecida por la presencia en estos compuestos de uno o dos grupos éster, ausentes en el OCT, cuya evolución en la fase líquida se puede apreciar claramente. La capacidad del OM y 9-OD de adsorberse sobre el soporte hace difícil determinar la actividad del catalizador, ya que los procesos de adsorción enmascaran la evolución del reactivo y uno de los productos. Por ello, se estimó la actividad como velocidad inicial y velocidad intrínseca de formación de OCT, obteniéndose  $r_{OCT}^0 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/g}_{\text{Cat}} \cdot \text{h}$  y  $TOF_{OCT}^0 = 162 \text{ mol}_{\text{OCT}}/\text{mol}_{\text{H-G}} \cdot \text{h}$

**Tabla VII.1:** Autometátesis de OM sobre MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Velocidad inicial de reacción de OCT ( $r_{OCT}^0$ ); velocidad inicial intrínseca de OCT ( $TOF_{OCT}^0$ ) rendimientos ( $\eta_i^f$ ) y balance de carbono (BC<sup>f</sup>) obtenidos a 240 min de reacción.

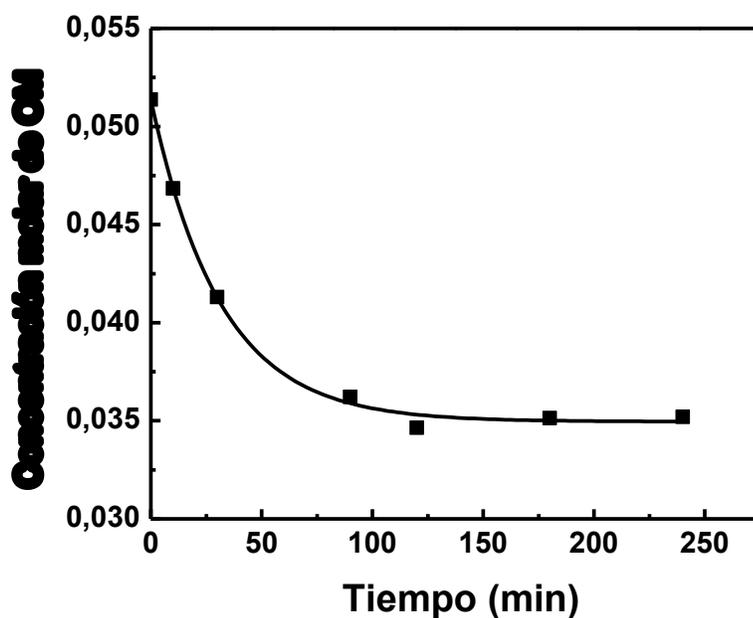
Catalizador	$r_{OCT}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> ·h)	$TOF_{OCT}^0$ (mol <sub>OCT</sub> /mol <sub>H-G</sub> ·h)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	BC <sup>f</sup> (%)
MTO(1,67%)/SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$4,3 \cdot 10^{-3}$	162	58	4	50

Solvente: ciclohexano (10 ml), T = 50°C,  $C_{OM}^0 = 0,059 \text{ M}$ ,  $W_{\text{cat}} = 600 \text{ mg}$ .

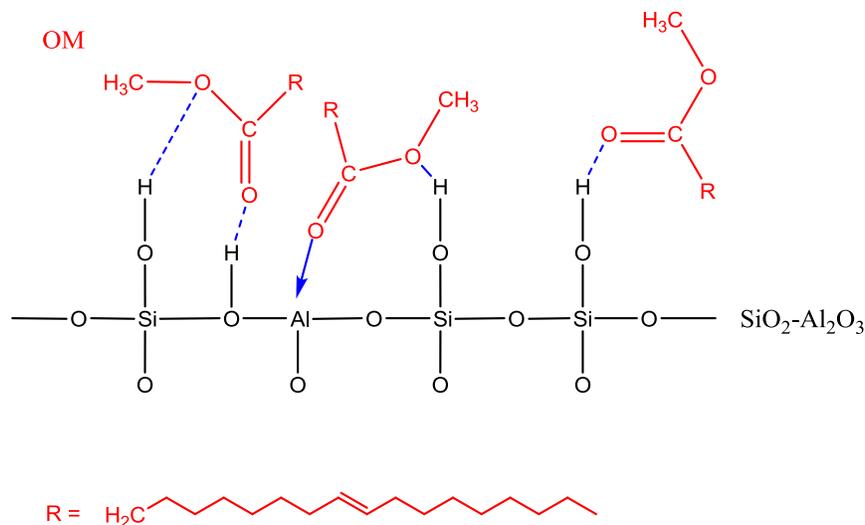
## VII.2. Blanco de reacción

Inicialmente, se estudió la adsorción del OM sobre el soporte SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en las condiciones de reacción descritas en VII.1. En la Figura VII.5 se representa la

concentración molar de OM en función del tiempo luego del agregado del reactivo, observándose claramente una disminución de la misma con el tiempo de contacto como consecuencia de la adsorción de OM sobre el soporte, hasta un máximo del 30% en 240 min. Como se postuló más arriba, la adsorción del OM puede atribuirse a la formación de enlaces tipo puente hidrógeno entre el grupo éster del OM y los oxhidrilos y sitios de Al deficientes de electrones del soporte. A modo de ejemplo, en la Figura VII.6 se esquematizan tres modos de adsorción de OM sobre la superficie de la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En definitiva, el blanco realizado confirma la presencia de procesos de adsorción que compiten con la reacción de metátesis cuando se utilizan catalizadores  $\text{MTO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y estos procesos de adsorción, aparentemente ausentes en el caso del OCT, tienen su origen en la presencia del grupo éster (presente en OM y 9-OD) y la superficie de la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura VII.5:** Concentración molar de OM en función del tiempo. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $C_{OM}^0 = 0,059 \text{ M}$ ,  $W_{\text{Soporte}} = 600 \text{ mg}$ .



**Figura VII.6:** Adsorción de OM sobre la superficie de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

### VII.3. Estudio de la lixiviación del complejo MTO inmovilizado en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se estudió la posibilidad de lixiviación de MTO de la superficie de la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el transcurso de las pruebas de actividad catalítica. Para ello, luego de realizar una experiencia estándar, se dejó el catalizador en el medio de reacción durante tres semanas. Posteriormente, se extrajo el sólido y se determinó la carga metálica (como Re) por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). En la Tabla VII.2 se detallan los valores de carga metálica antes de utilizar el catalizador en

**Tabla VII.2:** Contenidos de MTO de los catalizadores soportados antes y después de reacción

Catalizador	Carga metálica antes de reacción (% w) <sup>a</sup>	Carga metálica post-reacción (% w) <sup>b</sup>
MTO/ $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	1,19	1,1

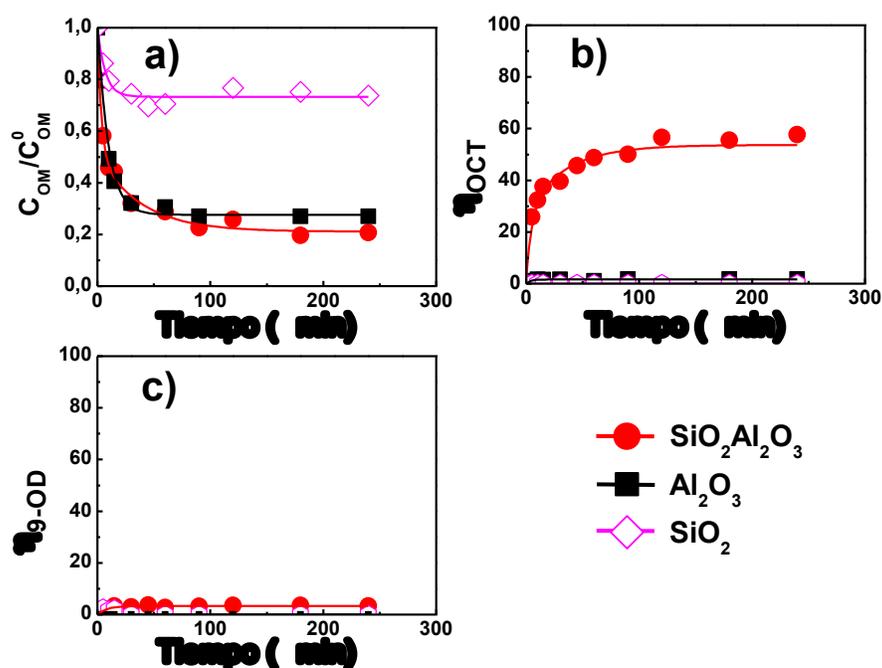
<sup>a</sup> Determinada por UV-Vis

<sup>b</sup> Determinada por ICP-AES.

reacción, determinados por retorno empleando espectroscopía UV-Vis como se detalló en IV.3, y las determinadas post reacción mediante análisis por espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Los valores obtenidos post-reacción muestran que luego de tres semanas solamente no se detectó lixiviación significativa de MTO.

## VII.4. Influencia de la acidez del soporte

Se evaluó y comparó la actividad del MTO sobre distintos soportes en la autometátesis de OM. Para ello se prepararon tres catalizadores con 1,67% de MTO utilizando como soportes  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La reacción se llevó a cabo  $50^\circ\text{C}$  en ciclohexano con

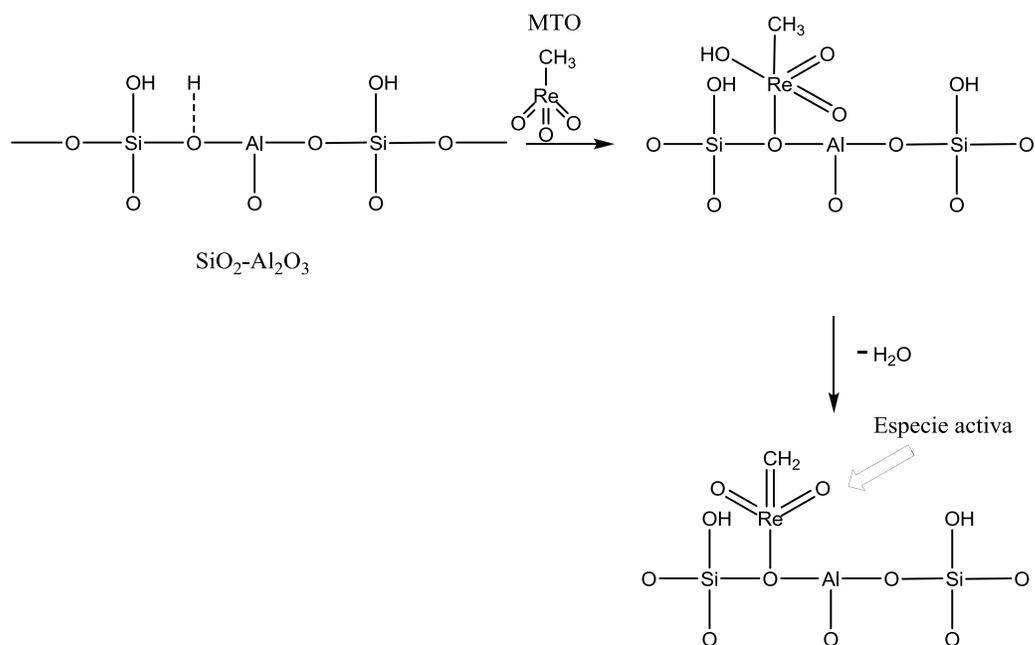


**Figura VII.7:** Autometátesis de OM utilizando MTO (1.67%) inmovilizado en distintos soportes ácidos. a)  $C_{OM}/C_{OM}^0$  en función del tiempo de reacción, b) rendimiento de OCT en función del tiempo de reacción, c) rendimiento de 9-OD en función del tiempo de reacción.  $T = 50^\circ\text{C}$ , solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059\text{ M}$ ,  $W_{\text{cat}} = 600\text{ mg}$ .

una concentración inicial de OM de 0,059 M. En la Figura VII.7 se muestra  $C_{OM}/C_{OM}^0$  y el rendimiento de cada uno de los productos en función del tiempo de reacción para la serie de catalizadores estudiados. Como se puede observar en la Figura VII.7-b, el catalizador MTO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produjo un elevado rendimiento a OCT (58 %), el cual supera ligeramente al de equilibrio para la reacción. Por otra parte, no se observó la presencia de 9-OD en la fase líquida (Figura VII.7-c); este resultado confirma que el 9-OD se adsorbe fuertemente sobre la superficie de la sílice-alúmina, como se mostró anteriormente.

Posiblemente el enriquecimiento de la interfase del catalizador, con una mezcla de OM y 9-OD como consecuencia de la adsorción, fuerce un rendimiento en OCT por encima de los valores de equilibrio. Por otra parte, los ínfimos rendimientos de OCT detectados en SiO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugieren que la formación de la especie activa del MTO se forma sólo al soportarlo sobre sólidos de suficiente fuerza ácida como SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oikawa y col. [4] evaluaron el catalizador MTO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la metátesis de 10-undecenoato de metilo, no observando un rendimiento superior del 3%, resultado similar al alcanzado en esta tesis en la autometátesis de OM. El MTO soportado en SiO<sub>2</sub> no presentó actividad, hecho que resulta coherente con la muy baja acidez de los grupos silanol de la sílice, cuyos Si carecerían de la electrodeficiencia suficiente para generar el carbeno metálico [2]. Como se detalló en VII.1, el debate sobre el mecanismo de inmovilización del MTO en la superficie de los soportes ácidos no está aún cerrado. Algunos autores consideran que el anclaje se da sobre sitios ácidos de Lewis [1,2,5], mientras que otros consideran que viene asociado a la acidez de Brønsted [3,6]. Los extensos estudios realizados por Mol y col. en el empleo de óxido de renio soportado en óxidos ácidos, detallados en el Capítulo II, señalan que el sitio activo en la reacción de metátesis de olefinas es una especie monomérica de renio (ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>)

soportada en un sitio ácido fuerte de Brønsted, que en presencia de un promotor como el tetrabutilestaño forma un trióxido órganorenio (VII), el cual es un carbeno similar al formado con MTO, estable y activo a la autometátesis de oleato de metilo. [7,8,9,10]. Esta noción encuentra reflejo en los resultados descritos en esta sección, los sitios producidos por el MTO anclado son activos sólo en forma significativa sobre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que presenta una fuerte acidez de Brønsted generada por los oxhidrilos puente (Si-OH-Al) inexistente en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  (sección IV.1.2.2). Una posible esquematización de esta interacción del MTO con los oxhidrilos puente de la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  para generar la especie activa se muestra en la Figura VII.8.



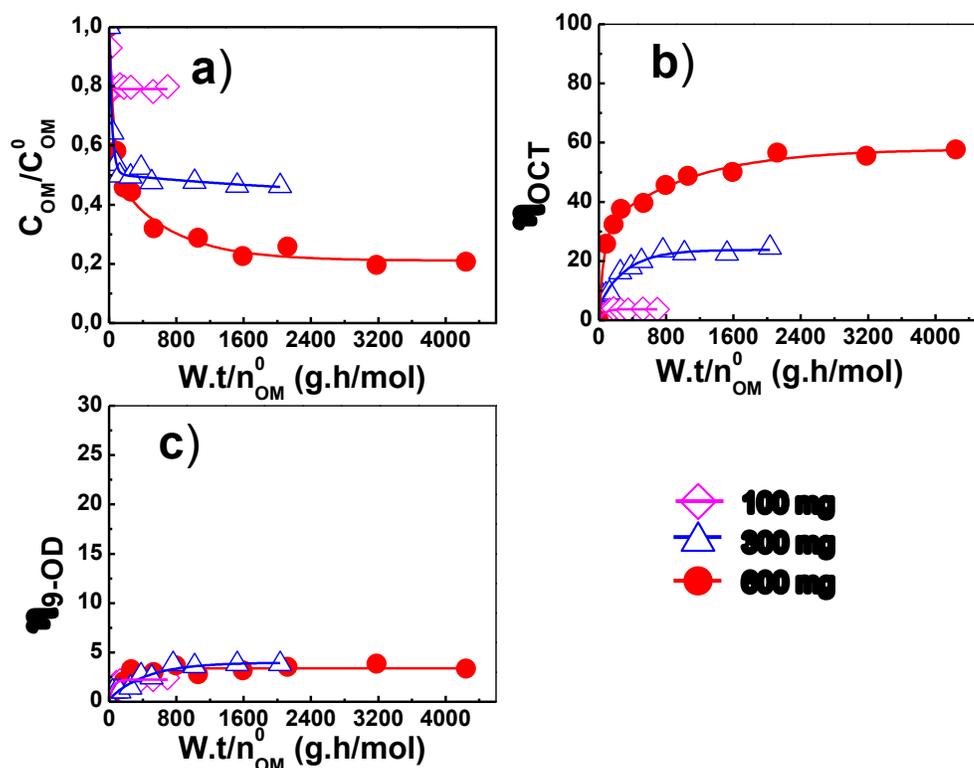
**Figura VII.8:** Mecanismo propuesto para el anclaje del MTO sobre un sitio ácido de Brønsted de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con la formación de un carbeno de Re activo en metátesis de olefinas.

Finalmente, en la Figura VII.7-a se observa que la concentración relativa del reactivo,  $C_{OM}/C_{OM}^0$ , disminuye de 1 a 0.74 sobre MTO/SiO<sub>2</sub> y de 1 a 0.27 sobre MTO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luego de 240 min. Teniendo en cuenta la ausencia de cantidades detectables de OCT, que indica que ambos catalizadores fueron prácticamente inactivos, la disminución del valor de  $C_{OM}/C_{OM}^0$ , durante la reacción es compatible con la presencia de adsorción sobre los soportes SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por interacciones equivalentes a las descriptos para SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en VII.2. Con los experimentos descriptos en la sección V.4.2, se verificó la ausencia de adsorción de OM sobre de SiO<sub>2</sub> empleando un valor de relación másica OM/Catalizador ( $R_{OM/Cat}$ ) de 5,8. Sin embargo, al disminuir veinte veces el valor de  $R_{OM/Cat}$  (0,29), se observa una desaparición de aproximadamente el 25 % de OM en 240 min de reacción. Resulta claro que la constante de adsorción de las moléculas con grupos éster en su estructura resultará mayor para sólidos con superficies más electrofílicas como consecuencia de su mayor acidez. Para que, a  $C_{OM}^0$  constante, la adsorción de OM sobre la sílice se vuelva detectable, es necesario aumentar la masa de sólido debido a la muy baja acidez del soporte. Finalmente, para el caso de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la situación es intermedia entre SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## VII.5. Influencia de la masa del catalizador

Se estudió la influencia de la masa de catalizador sobre la actividad y selectividad en la autometátesis de OM empleando MTO(1,67)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se utilizaron 3 muestras de 100, 300 y 600 mg. En la Figura VII.9 se muestra, para las distintas masas de catalizador

utilizadas,  $C_{OM}/C_{OM}^0$  y el rendimiento de cada uno de los productos en función del  $W.t/n_{OM}^0$ . En la Tabla VII.3 se muestra las velocidades iniciales de reacción,  $r_{OCT}^0$ , los rendimientos obtenidos,  $\eta_i$  y el balance de carbono, BC, de cada experiencia.



**Figura VII.9:** Autometátesis de OM: Efecto de la masa de catalizador. a)  $C_{OM}/C_{OM}^0$  función de  $W.t/n_{OM}^0$ , b) rendimiento de OCT en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , c) rendimiento de 9-OD en función de  $W.t/n_{OM}^0$ . Catalizador: MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T = 50°C, Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M.

Los índices de la Tabla VII.3 muestran que, con el incremento de la masa de catalizador, el crecimiento de  $r_{OCT}^0$  se ve acompañado por un incremento del rendimiento en OCT y paralelamente de un crecimiento del déficit de carbono que refleja el BC (que cae

desde un 85 a un 50%), sin que se modifique significativamente el rendimiento en 9-OD (inferior al 4%).

**Tabla VII.3:** Autometátesis de OM utilizando distinta masa de catalizador. Velocidad inicial de reacción de OCT ( $r_{OCT}^0$ ), rendimiento ( $\eta_1^f$ ) y balance de carbono ( $BC^f$ ) obtenidos a 240 min de reacción.

Masa de catalizador (mg)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> ·h)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	$BC^f$ (%)
100	$0,5 \cdot 10^{-3}$	2	2	85
300	$3,0 \cdot 10^{-3}$	25	4	70
600	$4,3 \cdot 10^{-3}$	58	4	50

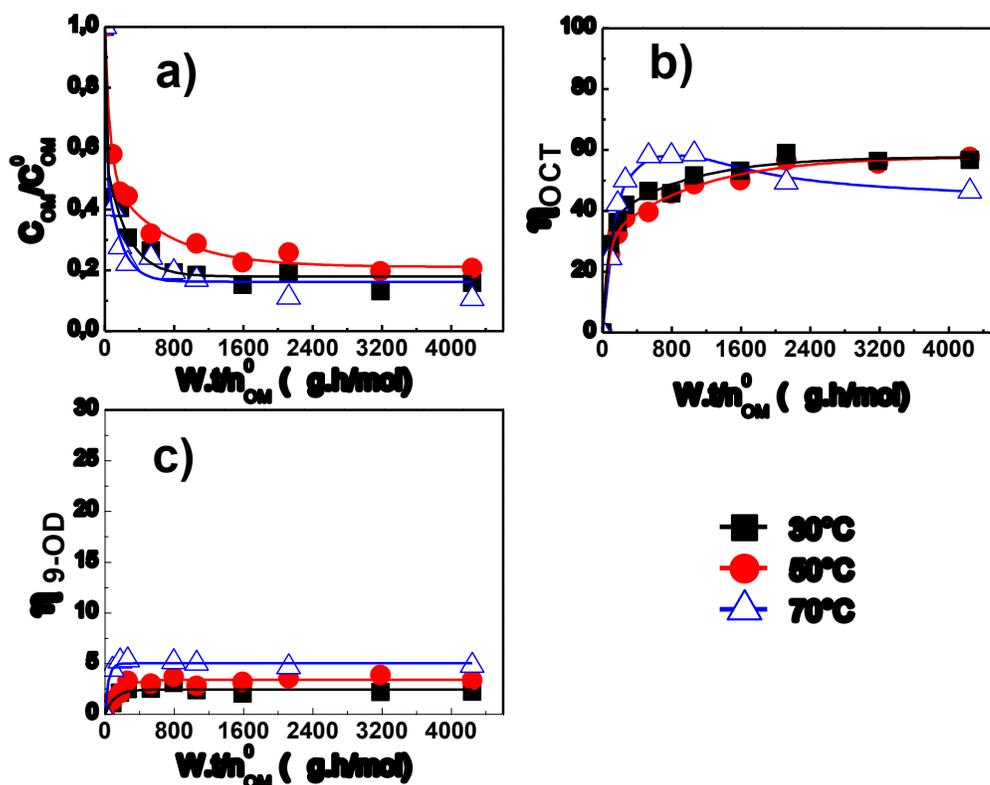
Catalizador: MTO(1,67)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml), T = 50°C,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M.

Este comportamiento en general refleja la presencia de dos fenómenos: por un lado, la caída de la actividad a baja masa de catalizador, o lo que es lo mismo, a menor relación OM/MTO, y por otro lado, el incremento de la cantidad de OM/9-OD adsorbido al aumentar la masa de catalizador.

## VII.6. Influencia de la temperatura

Se investigó la influencia de la temperatura sobre la actividad catalítica de MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el rango de temperaturas de 30 a 70°C, utilizando ciclohexano como solvente, 600 mg de catalizador y manteniendo constantes la

concentración inicial de reactivo (0,059 M). En la Figura VII.10 se muestra  $C_{OM}/C_{OM}^0$  y el rendimiento de cada uno de los productos en función de  $W.t/n_{OM}^0$  para las distintas temperaturas de trabajo. En la Tabla VII.4 se muestran los valores de  $r_{OCT}^0$ ,  $\eta_{OCT}$ ,  $\eta_{9-OD}$  y BC.



**Figura VII.10:** Autometátesis de OM utilizando MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 30, 50 y 70°C. a)  $C_{OM}/C_{OM}^0$  en función del  $W.t/n_{OM}^0$ , b) rendimiento de OCT en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , c) rendimiento de 9-OD en función de  $W.t/n_{OM}^0$ . Catalizador: MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solvente: Ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 600$  mg.

En la Figura VII.10-a no se observan diferencias significativas en las curvas de  $C_{OM}/C_{OM}^0$  vs.  $W.t/n_{OM}^0$  al variar la temperatura, señalando que la constante de adsorción de OM

sobre la superficie del el catalizador MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se vio sensiblemente afectada en el rango de temperaturas de trabajo. Como se observa en la TablaVII.4 los valores de  $r_{OCT}^0$  son muy parecidos, y las muestras a 30°C y 50°C alcanzaron en 240 min de reacción un  $\eta_{OCT} = 58\%$ . No obstante, curiosamente, la curva de  $\eta_{OCT}$  para 70 °C alcanza un máximo a los 60 min (60%), para luego disminuir alcanzando a 240 min un valor de 46% (Figura VII.10-b). Este fenómeno puede atribuirse a la isomerización de los productos de metátesis, activada esta vez por temperatura. La aparición de isómeros puede ser explicada a través de las especies de Brønsted superficiales de la sílice-alúmina que pueden reaccionar con el OCT. Lamentablemente, como se remarcó más arriba, el aumento de la temperatura no mejoró los  $\eta_{9-OD}$  obtenidos por disminución de la magnitud de la adsorción del producto sobre el soporte (Figura VII.10-c).

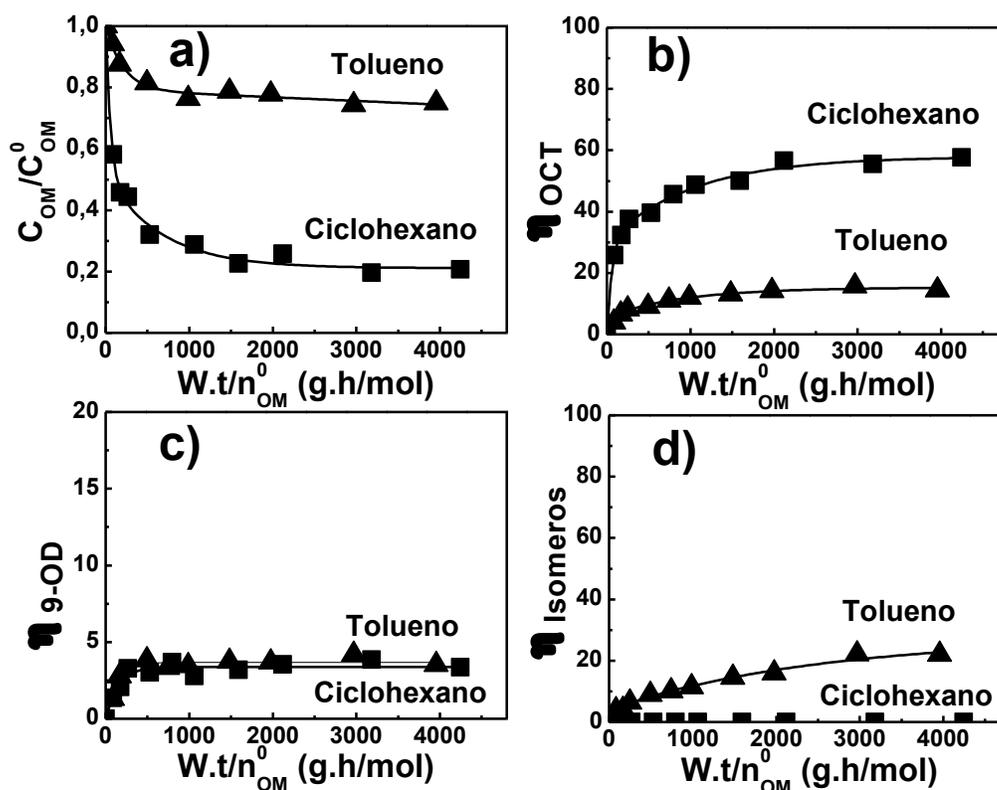
**Tabla VII.4:** Autometátesis de OM sobre MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 30, 50 y 70°C: Velocidad inicial de reacción de OCT ( $r_{OCT}^0$ ), rendimiento ( $\eta_i^f$ ) y balance de carbono (BC<sup>f</sup>) obtenidos a 240 min de reacción.

Temperatura (°C)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> ·h)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	BC <sup>f</sup> (%)
30	4,4·10 <sup>-3</sup>	58	3	48
50	4,3·10 <sup>-3</sup>	58	4	50
70	4,4·10 <sup>-3</sup>	46	5	52

Catalizador: MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml),  
 $C_{OM}^0 = 0,059M$ ,  $W_{cat} = 600$  mg

## VII.7. Influencia del solvente

Se realizaron pruebas catalíticas variando el solvente utilizado unánimemente en la literatura. A tal fin se utilizó tolueno, que siendo aprótico y poco nucleofílico, es más polar que el ciclohexano. Fundamentalmente se esperó con esta estrategia que la constante de adsorción de los ésteres (OM y 9-OD) sobre el catalizador en tolueno resultara menor, permitiendo la obtención de mayores rendimientos en 9-OD respecto a los resultados obtenidos en ciclohexano. Los ensayos catalíticos se efectuaron a 50°C (no más



**Figura VII.11:** Autometátesis de OM utilizando MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Influencia del solvente. a)  $C_{OM}/C_{OM}^0$  en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , b) rendimiento de OCT en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , c) rendimiento de 9-OD en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , d) rendimiento de Isómeros en función de  $W.t/n_{OM}^0$ . Catalizador: MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 600$  mg.

temperatura para evitar el incremento de la isomerización), utilizando MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y concentración inicial de OM de 0,059 M.

En la Figura VII.11 se muestran las curvas de  $C_{OM}/C_{OM}^0$  y rendimientos en productos en función de  $W.t/n_{OM}^0$  y en la Tabla VII.5 se muestran los valores finales de  $r_{OCT}^0$ ,  $\eta_{OCT}$ ,  $\eta_{9-OD}$  y  $\eta_{Isómeros}$ . Como se observa en la Figura VII.11-b la reacción de autometátesis procede en tolueno, detectándose la evolución de OCT. Sin embargo, los valores de  $\eta_{OCT}$  (12%) y  $r_{OCT}^0$  ( $0,7 \cdot 10^{-3}$ ) fueron menores a los obtenidos en ciclohexano, mientras que el valor de  $\eta_{9-OD}$  fue similar en ambos solventes, sin superar el 5% (Tabla VII.5 y Figura VII.11). El proceso de adsorción de OM sobre la superficie de la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue menor que en ciclohexano, como

**Tabla VII.5:** Autometátesis de OM sobre MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efecto del solvente. Velocidad inicial de reacción de OCT ( $r_{OCT}^0$ ), Rendimiento ( $\eta_i^f$ ) y balance de carbono (BC<sup>f</sup>) obtenidos a 240 min de reacción.

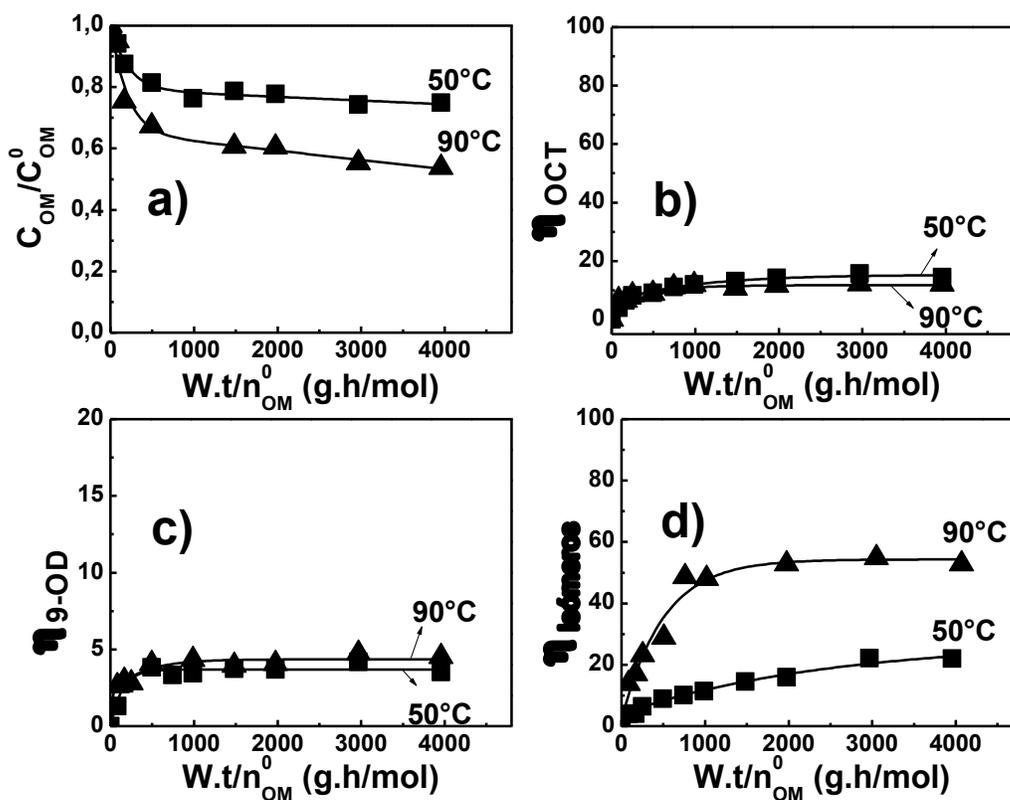
Solvente	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> ·h)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	$\eta_{Isómeros}^f$ (%)	BC <sup>f</sup> (%)
Ciclohexano	$4,3 \cdot 10^{-3}$	58	4	0	50
Tolueno	$0,7 \cdot 10^{-3}$	12	4	20	93

, Catalizador: MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, T = 50°C,  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 600$  mg

se deduce de el menor déficit de carbono (BC = 93% para tolueno contra BC =50% en ciclohexano), aunque la mayor parte del déficit debe atribuirse a la adsorción del producto de interés, 9-OD, del que se obtuvo un rendimiento tres veces menor que para el OCT (4 Y 12 % respectivamente, Tabla VII.5). Como desventaja adicional, se detectó la formación de

isómeros de los productos de metátesis (Figura VII.11-d y Tabla VII.5), promovida por la mayor polaridad del solvente utilizado.

Se realizó un experimento aumentando la temperatura a 90°C en tolueno. En la Figura VII.12 se muestra  $C_{OM}/C_{OM}^0$  y rendimientos en productos en función de  $W.t/n_{OM}^0$  a 50 y 90°C. En la Tabla VII.6 se expresan los valores de  $r_{OCT}^0$ ,  $\eta_{OCT}$ ,  $\eta_{9-OD}$  y  $\eta_{Isómeros}$ . No hubo



**Figura VII.12:** Autometátesis de OM utilizando MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 50 y 90°C en tolueno. a)  $C_{OM}/C_{OM}^0$  en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , b) rendimiento de OCT en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , c) rendimiento de 9-OD en función de  $W.t/n_{OM}^0$ , d) rendimiento de Isómeros en función de  $W.t/n_{OM}^0$ . Catalizador: MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solvente: tolueno (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 600$  mg.

diferencias en  $r_{OCT}^0$  y  $\eta_{OCT}$  entre 50°C y 90°C, como tampoco en los valores de  $\eta_{9-OD}$ , pero sí en la formación de isómeros, que crece con la temperatura alcanzando un valor del 52% a 90°C (Tabla VII.5, Tabla VII.6). Por último, en la Figura VII.12-a se observa que con el aumento de la temperatura,  $C_{OM}^0/C_{OM}$  al final de la reacción resultó 0,74 a 50°C y 0,54 a 90°C. Esta variación refleja una disminución de la constante de adsorción del OM con la temperatura, que no alcanza a ser similar para el 9-OD, ya que no se producen mejoras significativas en el rendimiento de este producto al aumentar la temperatura. La desventaja de la falta de un efecto global ventajoso por parte de la temperatura se ve agravada por la promoción de las reacciones de isomerización (Figura VII-12.c y Tabla VII.6).

**Tabla VII.6:** Autometátesis de OM sobre MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 50 y 90°C en tolueno. Velocidad inicial de reacción de OCT ( $r_{OCT}^0$ ), rendimiento ( $\eta_i^f$ ) y balance de carbono (BC) obtenidos a 240 min de reacción.

Temperatura (°C)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> .h)	$\eta_{OCT}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	$\eta_{Isómeros}^f$ (%)	BC <sup>f</sup> (%)
90	$0,7 \cdot 10^{-3}$	12	5	51	94
50	$0,7 \cdot 10^{-3}$	12	4	20	93

Catalizador: MTO(1,67%)/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, solvente: tolueno (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,059$  M,  $W_{cat} = 600$  mg

## VII.8. Conclusiones

El complejo metiltrioxorenio (MTO) soportado en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  cataliza eficientemente la autometátesis de OM. Dicha actividad es producto de la formación de sitios activos específicos como consecuencia de la inmovilización, siendo el MTO disuelto inactivo por su incapacidad para formar un carbeno de Re. El catalizador de  $\text{MTO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  lleva a rendimientos en 9-octadeceno superiores al de equilibrio (58%). No obstante, fenómenos de adsorción fuertes conducen a bajos rendimientos en 9-octadecenoato de metilo (9-OD), inferiores al 5%.

La inmovilización del MTO resulta muy estable, sin que se detecte lixiviación significativa de MTO luego de tres semanas en el medio de reacción.

Los catalizadores  $\text{MTO/SiO}_2$  y  $\text{MTO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , no resultan activos debido a la falta de acidez necesaria para generar carbenos suficientemente electrofílicos para ser activos en la metátesis de olefinas. Estos catalizadores sólo dieron lugar a una adsorción de OM proporcional a su acidez.

La actividad observada al inmovilizar el MTO en  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  se relaciona con la fuerza ácida de los sitios ácidos del soporte. El MTO interactúa con los sitios ácidos fuertes de Brønsted de la sílice-alúmina para generar la especie activa.

Los estudios realizados al variar la temperatura no mostraron diferencias significativas en cuanto a actividad y rendimientos en productos. Temperaturas de trabajo superiores a  $50^\circ\text{C}$  promueven reacciones de isomerización de los productos de metátesis por efecto de la acidez del soporte. Con el aumento en la polaridad del solvente, pasando de ciclohexano a tolueno, no se detectaron mejoras en el rendimiento en 9-OD como consecuencia de una variación de la constante de adsorción de este producto, mientras el rendimiento en OCT

disminuye debido a nuevamente a la promoción de las reacciones de isomerización como consecuencia del incremento de la polaridad del solvente.

En síntesis, los mejores resultados se alcanzaron con MTO/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando ciclohexano como solvente en un rango de temperaturas entre 30-50°C, presentando una alta actividad a la autometátesis de oleato de metilo y alcanzando rendimientos en OCT superiores a los de equilibrio. Debido a fenómenos de adsorción generado por la SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtuvieron bajos rendimientos en 9-OD.

## Bibliografía

- 
- [1] W. Herrmann, W Wagner, UFlessner, U Volkhardt, and H Komber *Angew. Chem. Inr. Ed. Engl.* 30 (1991) 1636-1638.
- [2] A. W. Moses, C. Raab, R. C. Nelson, H. D. Leifeste, N. A. Ramsahye, S. Chattopadhyay, J. Eckert, B. F. Chmelka, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8912-8920.
- [3] L. Morris, A. Downs, T. Greene *Organomet.* 20 (2001), 2344-2352
- [4] T. Oikawa, Y. Masui, T. Tanaka, Y. Chujo, M. Onaka, *J. Org. Chem.* 692 (2007) 554–561.
- [5] S. Pillai, S. Hamoudi, K. Belkacemi, *Fuel* 110 (2013) 32-39.
- [6] A. Rost, H. Schneider, J. Zoller, W. Herrmann, F. Kuhn, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 4712-4718.
- [7] *J. Mol, Catal. Today* 51 (1999) 289-299.
- [8] *J. Mol, Top.Catal.* 27 (2004) 97-104
- [9] M. Sibeijn, *J. Mol, Appl. Catal.* 67 (1991) 279-295
- [10] M. Sibeijn, R. Spronk, J. van Veen, *J. Mol, Catal. Lett.* 8 (1991) 201-208

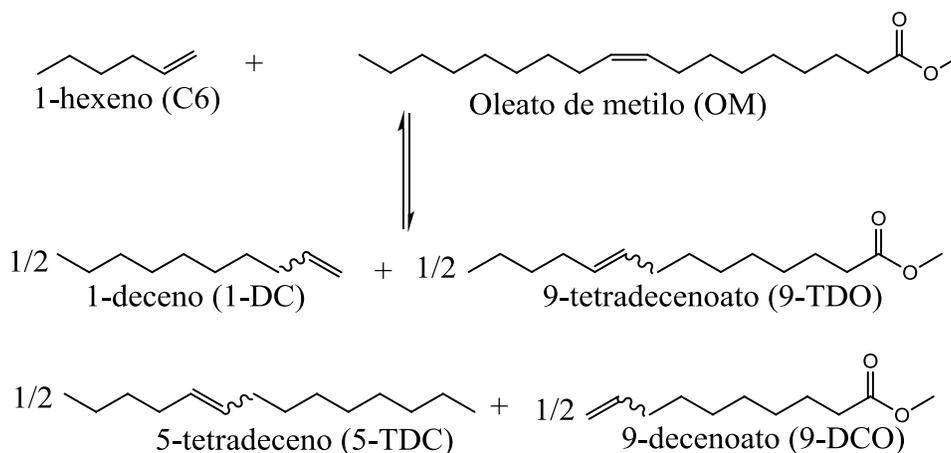
## **CAPÍTULO VIII: Metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno sobre H-G/SiO<sub>2</sub>**

<b>Introducción</b>	<b>VIII-3</b>
<b>VIII.1. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica</b>	<b>VIII-5</b>
• <b>VIII.1.1. Análisis cualitativo</b>	<b>VIII-5</b>
– VIII.1.1.1. Identificación de los productos de la metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno	<b>VIII-5</b>
– VIII.1.1.2 Condiciones de análisis cromatográfico de las muestras de reacción	<b>VIII-7</b>
• <b>VIII.1.2 Análisis cuantitativo</b>	<b>VIII-8</b>
<b>VIII.2. Autometátesis de 1-hexeno</b>	<b>VIII-9</b>
• <b>VIII.2.1. Metátesis de 1-hexeno en fase homogénea</b>	<b>VIII-9</b>
• <b>VIII.2.2. Metátesis de 1-hexeno en fase heterogénea</b>	<b>VIII-12</b>
<b>VIII.3. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno</b>	<b>VIII-14</b>
• <b>VIII.3.1. Estudio del equilibrio</b>	<b>VIII-14</b>
– VIII.3.1.1 Reacción en fase homogénea	<b>VIII-14</b>
– VIII.3.1.2 Reacción en fase heterogénea	<b>VIII-16</b>
• <b>VIII.3.2. Influencia de la concentración inicial de 1-hexeno</b>	<b>VIII-26</b>
• <b>VIII.3.3. Influencia de la inmovilización del complejo H-G sobre la actividad catalítica en la metátesis cruzada</b>	<b>VIII-34</b>

• VIII.3.4. Influencia de la temperatura	VIII-38
VIII.4. Conclusiones	VIII-43
Bibliografía	VIII-45

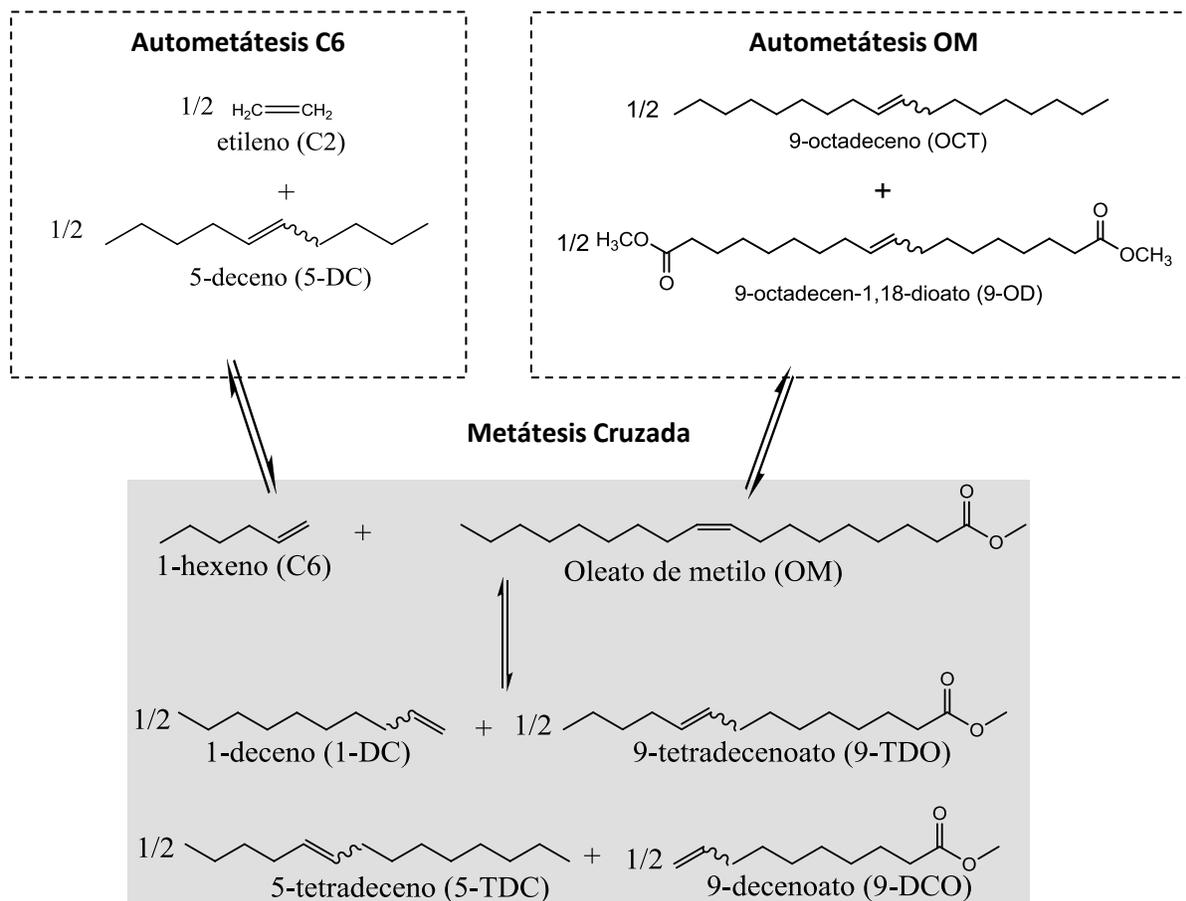
## Introducción

Tal cual se demostró y discutió en el Capítulo VI, el catalizador H-G/SiO<sub>2</sub> presenta una alta actividad en la autometátesis de oleato de metilo, formando selectivamente los productos de interés. Con el objeto de de ampliar la utilización de reacciones de metátesis que permitan convertir el oleato de metilo en productos químicos valiosos, se estudió la metátesis cruzada de oleato de metilo con una olefina no funcionalizada de cadena corta, como es el 1-hexeno (C6), sobre H-G/SiO<sub>2</sub>. La reacción es la siguiente:



**Figura VIII.1:** Esquema de reacción de la metátesis cruzada de oleato de metilo con 1-hexeno.

Las reacciones de autometátesis de OM y de C6 también pueden estar presentes, por lo tanto el esquema general de reacción se muestra a continuación:



**Figura VIII.2:** Esquema general de la reacción.

En particular, se investigó la influencia de parámetros operacionales tales como la relación de reactivos (C6:OM), la temperatura de reacción y la masa de catalizador sobre los rendimientos y selectividades hacia los productos de interés.

## **VIII.1. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica**

### **VIII.1.1. Análisis cualitativo**

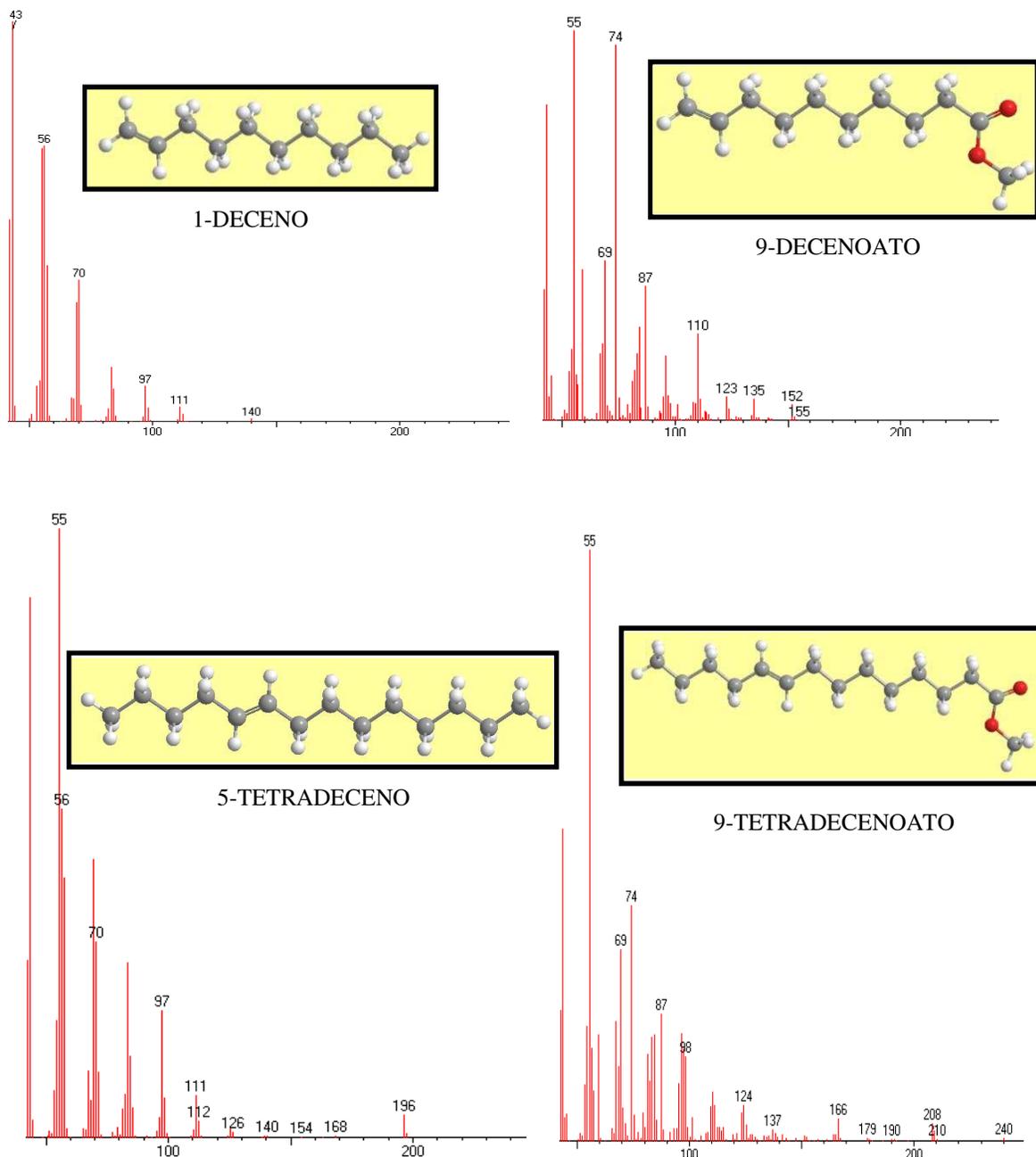
#### **VIII.1.1.1. Identificación de los productos de la metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno**

De igual manera que los productos de autometátesis de OM, los correspondientes a la metátesis cruzada de éste con C<sub>6</sub> se determinaron empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (Varian Saturn 2000 GC-MS equipado con una columna capilar HP-5).

Las condiciones cromatográficas para la identificación de los productos fueron las siguientes:

- Temperatura del inyector: 250°C
- Temperatura del detector: 290°C
- Caudal del gas portador (He): 1,1 cm<sup>3</sup>/min<sup>-1</sup>
- Programa de temperatura del horno: 60°C-5°C/min-280°C

En la Figura VIII.3 se muestran los espectros de masas obtenidos para los productos de reacción de la metátesis cruzada entre oleato de metilo y 1-hexeno.

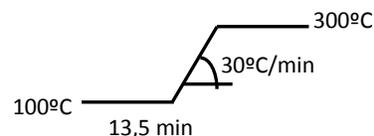


**Figura VIII.3:** Espectros de masa obtenidos en la identificación de los productos de reacción por GC-MS. Condiciones cromatográficas: Columna HP-5,  $T_{\text{inyector}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{detector}} = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Caudal del gas portador (He) =  $1,1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ , Programa de temperatura del horno:  $60\text{ }^{\circ}\text{C} - 5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1} - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

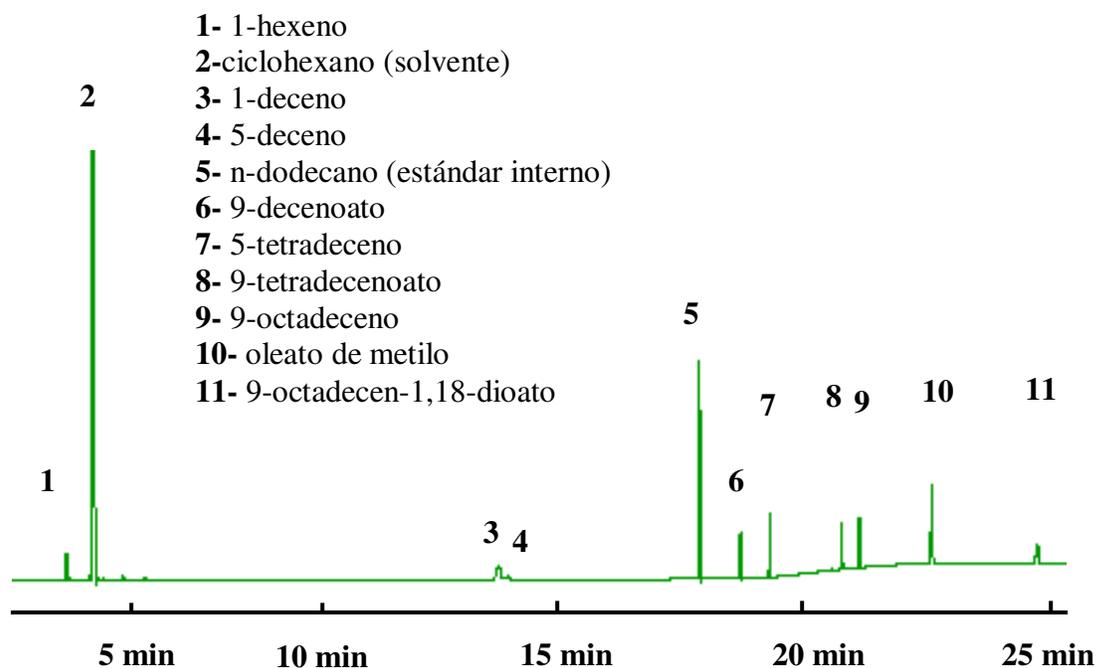
### VIII.1.1.2. Condiciones de análisis cromatográfico de las muestras de reacción

Se realizaron ensayos para encontrar las condiciones óptimas de análisis cromatográfico de las muestras de reacción, optimizando parámetros como temperatura del inyector, temperatura del detector, caudal del gas portador y programa de temperatura del horno, que se fijaron en los siguientes valores:

- Temperatura del inyector: 300°C
- Temperatura del detector (FID): 310°C
- Caudal del gas portador (N<sub>2</sub>): 1,61 cm<sup>3</sup>/min
- Programa de temperatura del horno: 100°C  
(13,5min)-30°C./min-300°C



En la Figura VIII.4 se muestra un cromatograma obtenido en el análisis de una muestra de reacción de autometátesis de oleato de metilo a conversión final, empleando como catalizador H-G/SiO<sub>2</sub>.



**Figura VIII.4:** Cromatograma típico obtenido como resultado de la optimización del análisis cualitativo de las muestras de reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno. Condiciones de análisis:  $T_{iny}=300^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{FID}=310^{\circ}\text{C}$ ,  $Q(\text{N}_2)=1,61\text{ cm}^3/\text{min}$ , Programa de temperaturas de horno,  $100^{\circ}\text{C}$  (13,5 min),  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;  $300^{\circ}\text{C}$ .

### VIII.1.2 Análisis cuantitativo

La cuantificación de los componentes en la mezcla de reacción se realizó a partir de las áreas cromatográficas obtenidas de la cromatografía gaseosa de las muestras, y aplicando el método del estándar interno, tal como fue ya descrito en el Ítem V.3.2.

Se estimaron los factores de respuesta de los productos de metátesis cruzada, ya sea por semejanza química, tomando para el caso de 1-deceno y 9-tetradecenoato los alcanos decaeno y tetradecanoato de metilo como patrones cromatográficos similares, o utilizando como factor de respuesta la relación de enlaces C-H de cada molécula relativos su semejante

químico más próximo con factor conocido. Los valores obtenidos se reúnen en la Tabla VIII.1.

**Tabla VIII.1:** Factores de respuesta relativos al n-dodecano de los productos de la metátesis cruzada de OM y C6.

Compuesto	Factor
1-deceno	0,87 <sup>a</sup>
9-decenoato	0,80 <sup>b</sup>
5-tetradeceno	1,00 <sup>b</sup>
9-tetradecenoato	0,9 <sup>a</sup>

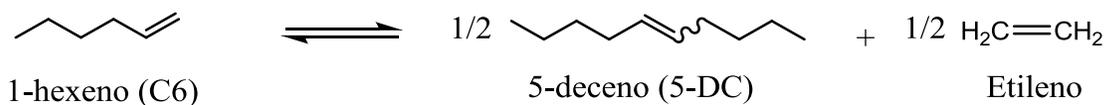
<sup>a</sup> Estimados por semejanza química

<sup>b</sup> Calculados por la cantidad de C-H

## VIII.2. Autometátesis de 1-hexeno

### VIII.2.1. Metátesis de 1-hexeno en fase homogénea

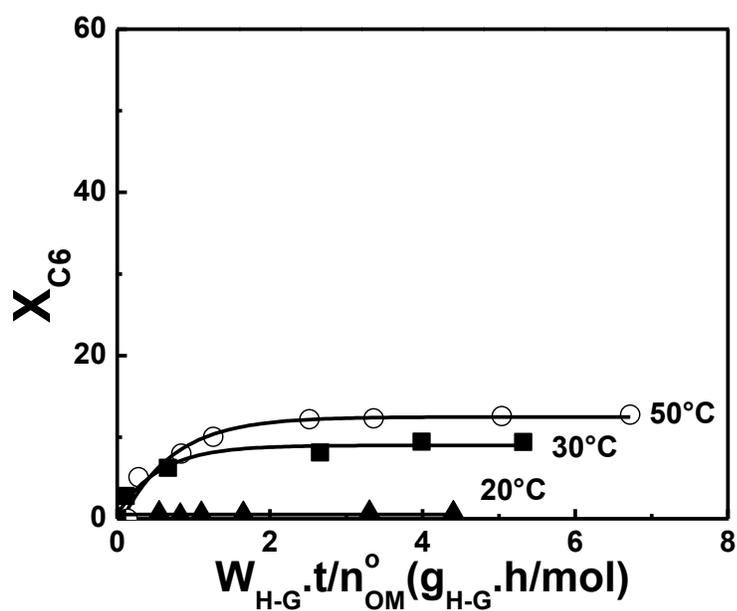
Previo al estudio de la metátesis cruzada de OM y C6, fue necesario investigar la actividad del H-G/SiO<sub>2</sub> frente a una olefina no funcionalizada como el C6, según la reacción siguiente:



**Figura I.5:** Esquema de reacción para la autometátesis de 1-hexeno.

Según la bibliografía, el H-G es poco activo en la metátesis de olefinas terminales, dado que se generan intermediarios inactivos a esta reacción interrumpiendo el ciclo de Chauvin

[1]. Se realizaron experimentos en fase homogénea, en el rango de temperaturas de 20-50°C y empleando una relación molar reactivo/catalizador  $R_{C_6/H-G} = 540$ . En la Figura VIII.6 se muestra la conversión de C6 ( $X_{C_6}$ ) en función del parámetro  $W_{H-G} \cdot t / n_{OM}^0$ , mientras que en la Tabla VIII.2 se muestran los valores de velocidad inicial de reacción de C6 ( $r_{OM}^0$ ), conversión final de C6 ( $X_{C_6}^f$ ), rendimiento final en 5-deceno ( $\eta_{5D}^f$ ) y balance de carbono final ( $BC^f$ ).



**Figura VIII.6:** Conversión de C6 en función de  $W_{H-G} \cdot t / n_{OM}^0$  en fase homogénea. Catalizador: complejo H-G disuelto a diferentes temperaturas, solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{C_6}^0 = 0,029$  M,  $R_{C_6/H-G}$ : 540.

**Tabla VIII.2:** Autometátesis de C6 utilizando H-G disuelto. Velocidad inicial de reacción de C6 ( $r_{C6}^0$ ), conversión de C6 ( $X_{C6}^f$ ), rendimiento de 5-deceno ( $\eta_{5-DC}^f$ ) y balance de carbono ( $BC^f$ ) obtenidos a 240 min de reacción.

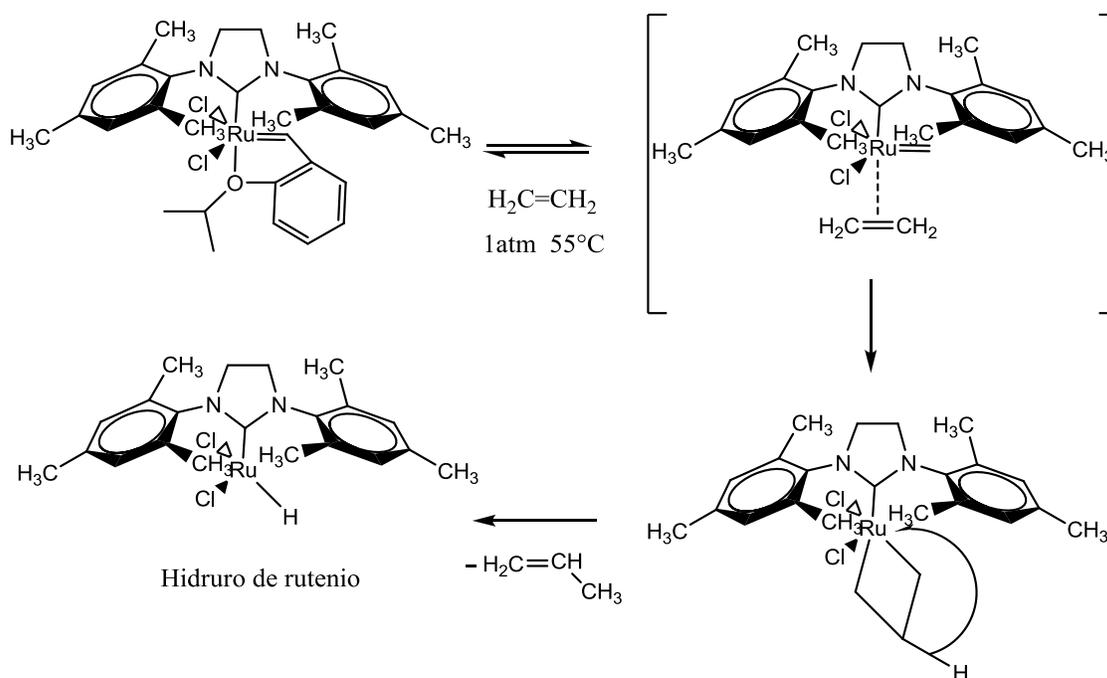
Temperatura	$r_{C6}^0$ (mol/g <sub>H-G</sub> ·h)	$X_{C6}^f$ (%)	$\eta_{5-DC}^f$ (%)	$BC^f$ (%)
50	0,15	13	11	93
30	0,12	10	8	94
20	0	0	0	100

Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{C6}^0 = 0,029$  M,  $R_{C6/H-G} = 540$ .

La velocidad inicial de autometátesis de C6 ( $r_{C6}^0$ ) a 50°C resultó de 0,15 mol/g<sub>HG</sub> h (Tabla VIII.2), aproximadamente cuarenta y seis veces menor que la determinada para la autometátesis de OM ( $r_{OM}^0 = 6,97$ , Tabla VI.I) a la misma temperatura. La Figura VIII-6 muestra que  $X_{C6}$  aumenta con la temperatura de reacción, siendo despreciable la actividad a 20°C.

La autometátesis de 1-hexeno es una reacción que no está limitada por el equilibrio químico cuando tiene lugar en un solvente como ciclohexano, ya que en estas condiciones el eteno producido pasa a la fase gaseosa y desplaza continuamente el equilibrio. No obstante, la conversión alcanzada a 50°C no superó el 15% (Tabla VIII.2 y Figura VIII.6). Estos resultados confirmarían la presencia de procesos de desactivación del H-G frente al C6, probablemente debido a la condición de olefina terminal del reactivo.

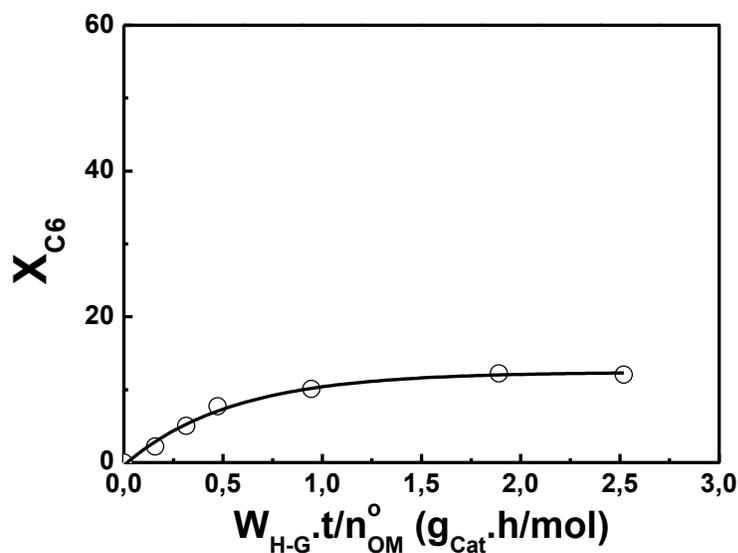
Existen trabajos que proponen que el H-G en presencia de etileno genera una especie metilideno inestable, que podría formar rápidamente un hidruro de rutenio; este compuesto, no obstante, no pudo ser identificado hasta el momento (Figura VIII.7) [2,3,4]. Posiblemente la desactivación de H-G frente al 1-hexeno siga la misma vía de desactivación que frente a etileno, explicando los resultados mostrados en la Figura VIII-6 y la Tabla VIII.2l.



**Figura VIII.7:** Desactivación de H-G frente a etileno propuesta por H. Hong et al. [2].

### VIII.2.2. Metátesis de 1-hexeno en fase heterogénea

A fin de evaluar la actividad de H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> en la autometátesis de C6 se realizó un experimento a 50°C empleando la misma relación  $R_{\text{C}_6/\text{H-G}}$  que la utilizada en fase homogénea ( $R_{\text{C}_6/\text{H-G}} = 540$ ). En la Figura VIII.8 se muestra la conversión de C6 ( $X_{\text{C}_6}$ ) en función del parámetro  $W.t/n_{\text{OM}}^0$ , mientras que en la Tabla VIII.3 se muestran los valores de  $X_{\text{C}_6}^f$ ,  $\eta_{5-\text{DC}}^f$  y  $\text{BC}^f$ .



**Figura VIII.8:** Conversión de C6 en función de  $W_{H-G} \cdot t / n_{OM}^0$  a 50°C. Catalizador: H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{C6}^0 = 0,095$  M,  $W_{Cat} = 100$  mg.

**Tabla VIII.3:** Autometátesis de C6 utilizando H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. Velocidad inicial de reacción de C6 ( $r_{C6}^0$ ), conversión de C6 ( $X_{C6}^f$ ), rendimiento de 5-deceno ( $\eta_{5-DC}^f$ ) y balance de carbono ( $BC^f$ ) obtenidos a 240 min de reacción.

Catalizador	$r_{C6}^0$ (mol/g <sub>H-G</sub> ·h)	$X_{C6}^f$ (%)	$\eta_{5-DC}^f$ (%)	$BC^f$ (%)
H-G(1,12%)/SiO <sub>2</sub>	0,12	12	9	91

Catalizador: H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml), T = 50°C,  $C_{C6}^0 = 0,095$  M,  $W_{Cat} = 100$  mg,  $R_{C6/H-G} = 540$ .

La  $r_{C6}^0$  a 50°C para el catalizador H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> en la autometátesis de C6 es 0,12 mol/g.h (Tabla VIII.3), menor que el calculado para el H-G disuelto a la misma temperatura (Tabla VIII.2). Esto se debe al menor grado de libertad del complejo soportado respecto al complejo disuelto. Al igual que en el caso de la experiencia realizada en fase homogénea,

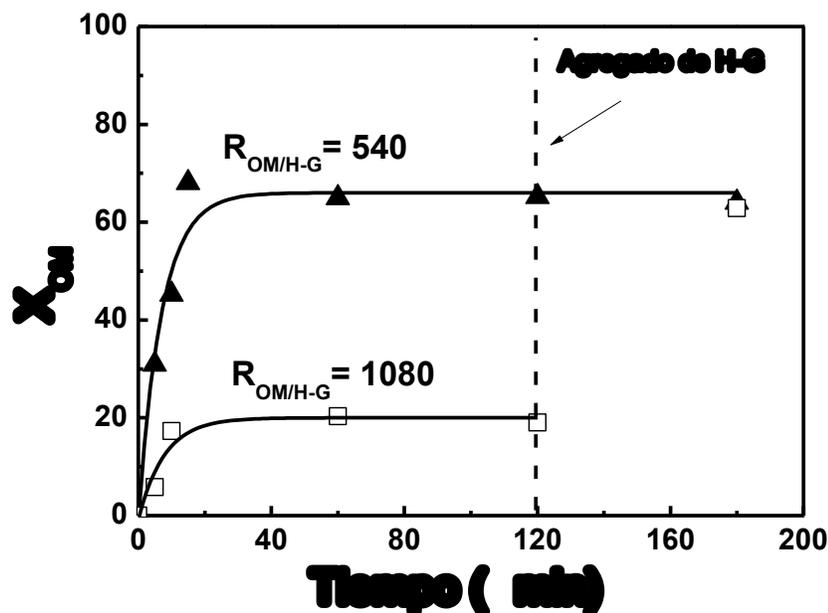
se observa una fuerte desactivación del catalizador, de manera que la conversión final no supera el 12%. Estos resultados que muestran que el catalizador H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> es poco activo en la autometátesis de C6. Esta característica resulta positiva en vistas a la utilización del catalizador en la metátesis cruzada C6/OM, ya que la autometátesis de C6 es una reacción paralela que perjudica la síntesis selectiva de los productos de reacción buscados. Por otro lado, esta misma acción desactivante de la olefina terminal conducirá necesariamente a la búsqueda del nivel óptimo de concentración por encima del cual la actividad del catalizador en la metátesis cruzada caiga en forma inaceptable.

## **VIII.3. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno**

### **VIII.3.1. Estudio del equilibrio**

#### **VIII.3.1.1. Reacción en fase homogénea**

A fin de estudiar el equilibrio de la reacción de metátesis cruzada y determinar la conversión de equilibrio de OM ( $X_{OM}^{eq}$ ), resulta indispensable asegurar que las concentraciones alcanzadas luego de la estabilización del sistema respondan exclusivamente al equilibrio termodinámico de la reacción, en ausencia de fenómenos de desactivación del catalizador que dejen el avance de la reacción en una instancia previa al equilibrio. El estudio realizado en el capítulo VI demostró que el complejo de Hoveyda-Grubbs es susceptible de desactivación por diversas causas; así, se diseñó una estrategia a fin de asegurar el conocimiento de la conversión de OM correspondiente al equilibrio termodinámico para un conjunto de variables dado.



**Figura VIII.9:** Conversión de OM en función del tiempo de reacción en la metátesis cruzada de OM y C6 en fase homogénea. Catalizador: complejo H-G,  $T = 50^{\circ}\text{C}$ , solvente: Ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029 \text{ M}$ ,  $R_{C6/OM} = 1$ .

Se realizaron dos evaluaciones catalíticas con distinta relación molar inicial OM/H-G ( $R_{OM/H-G} = 540$  y  $1080$ ) a  $50^{\circ}\text{C}$  utilizando OM y C6 como reactivos y H-G (disuelto) como catalizador. La relación de concentración inicial entre los reactivos adoptada fue  $R_{C6/OM} = 1$ . A los 120 min de reacción, y habiéndose detenido la evolución de reactivos y productos, se procedió a agregar catalizador fresco ( $5,4 \cdot 10^{-7}$  moles) a la mezcla de reacción, controlando si las concentraciones alcanzadas sufrían alguna modificación. En la Figura VIII.9 se representa la conversión de OM en función del tiempo de reacción, operando a  $50^{\circ}\text{C}$  en fase homogénea. Para  $R_{OM/H-G} = 540$ , luego del agregado de catalizador la composición se mantuvo constante, confirmando el valor del avance máximo de la reacción por equilibrio termodinámico ( $X_{OM}^e = 64\%$ ). Sin embargo para  $R_{OM/H-G} = 1080$   $X_{OM}$  no superó un valor del

20% a 120 min de reacción. En este último caso, después de agregar H-G fresco, la conversión de OM alcanza un valor de 63% (Tabla VIII.4), esto demuestra que a  $R_{OM/H-G}$  superiores de 540 existe un proceso de desactivación del catalizador, muy probablemente asociada a la formación del complejo metilideno ya descrito. Similar conversión de equilibrio de OM en la metátesis cruzada de OM y C6 fue observada por Balcar y col. [5], empleando la misma relación inicial de reactivos ( $R_{C6/OM} = 1$ ) en el rango de temperatura de 80-100°C.

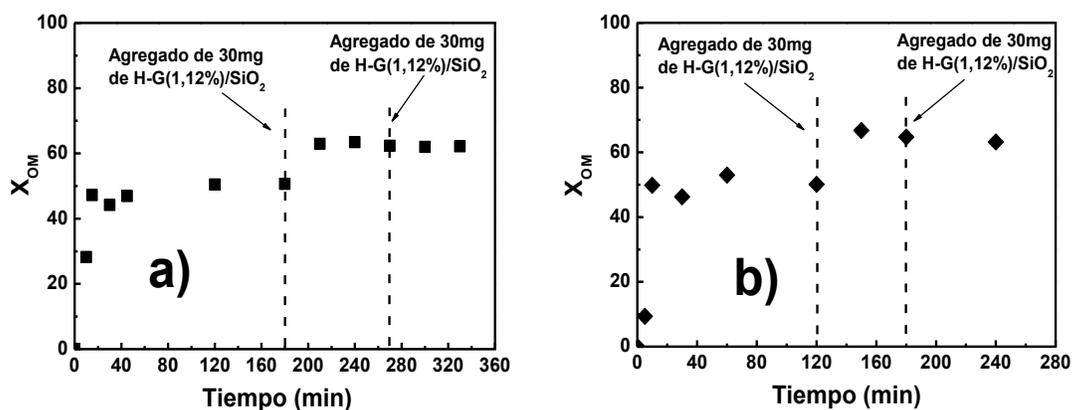
**Tabla VIII.4:** Estudio del equilibrio en la metatesis cruzada entre OM y C6. Conversión final de OM ( $X_{OM}^f$ ) antes y después del agregado de catalizador fresco.

Cantidades acumuladas de H-G (moles)	$X_{OM}^f$ (%)	
	$R_{OM/H-G} = 540$	$R_{OM/H-G} = 1080$
$5,4 \cdot 10^{-7}$ (120 min)	64	20
$1,08 \cdot 10^{-6}$ (180 min)	64	63

Catalizador: H-G (disuelto), solvente: ciclohexano (10 ml),  $T = 50^{\circ}C$ ,  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $R_{C6/OM} = 1$ .

### VIII.3.1.2. Reacción en fase heterogénea

Con el objeto de ver si los resultados obtenidos en el ítem anterior son reproducibles cuando se usa el complejo de H-G soportado, se decidió realizar un ensayo catalítico con una relación inicial reactivo/catalizador de  $R_{OM/H-G} = 540$ , a la misma temperatura (50°C) y  $C_{OM}^0$  (0,029 M), que las empleadas en el ensayo realizado en fase homogénea, utilizando una masa inicial de catalizador H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> de 30 mg. En la Figura VIII.10 se muestra



**Figura VIII.10:** Conversión de OM en función del tiempo de reacción en la metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, dos réplicas: a) Experiencia 1; b) Experiencia 2. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $R_{C6/OM} = 1$ .

la conversión de OM en función del tiempo de reacción en dos réplicas de las mencionadas pruebas. En la Tabla VIII.5 se muestran las  $X_{OM}^f$  antes y después del agregado de catalizador fresco para las dos experiencias realizadas.

**Tabla VIII.5:** Estudio del equilibrio en la metátesis cruzada de OM y C6. Conversión de OM final ( $X_{OM}^f$ ) antes y después del agregado de catalizador fresco.

Cantidades acumuladas de H-G(1,12%)/SiO <sub>2</sub> (mg)	$X_{OM}^f$ (%)	
	Experiencia 1	Experiencia 2
30	50	50
60	62	64

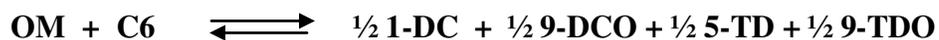
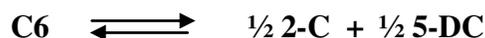
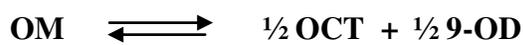
Catalizador: H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml),  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $R_{C6/OM} = 1$ .

Se observa que los resultados de los ensayos catalíticos resultaron aceptablemente reproducibles, alcanzándose en ambos casos una conversión de equilibrio de OM próxima al 64%, similar a la que se obtuvo en fase homogénea. Comparando con los experimentos realizados en fase homogénea, en este caso fue necesario realizar un agregado extra de catalizador para alcanzar el equilibrio, ya que con 30 mg de H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> a 120 min de

reacción a conversión de reactivo ( $X_{OM}^f$ ) no superó el 50% (Tabla VIII.5). Si bien en este caso la desactivación debería asociarse nuevamente a la formación de especies metilideno, la desactivación más rápida en fase heterogénea podría deberse a la adsorción de C6 en la superficie del soporte, por un enriquecimiento local de C6 que vuelve más susceptible al H-G en superficie a la formación de metilidenos.

Considerando que la conversión de equilibrio para esta reacción a 50°C y relación molar  $R_{C6/OM} = 1$  es  $X_{OM}^{eq} = 64\%$ , se decidió determinar  $X_{OM}^{eq}$  para  $R_{C6/OM} = 3$  y 5 a la misma temperatura. Para ello fue necesario calcular la constante de equilibrio a fin de poder predecir la conversión de equilibrio para estas nuevas concentraciones iniciales de reactivos.

Se toman las siguientes reacciones en competencia:



Suponiendo coeficientes de actividad aproximadamente unitarios ( $\gamma_i = 1$ ), de igual modo que en VI.8, la constante de equilibrio  $K_{eq}^{MC}$  se puede expresar como:

$$K_{eq}^{MC} = \frac{[C_{1-DC}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{9-DCO}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{5-TD}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{9-TDO}^{eq}]^{1/2}}{[C_{OM}^{eq}] \cdot [C_{C6}^{eq}]}$$

**Ecuación VIII-1**

donde:

- $C_{1-DC}^{eq}$ : concentración de equilibrio de 1-DC.
- $C_{9-DCO}^{eq}$ : concentración de equilibrio de 9-DCO.
- $C_{5-TD}^{eq}$ : concentración de equilibrio de 5-TD
- $C_{5-TD}^{eq}$ : concentración de equilibrio de 9-TDO
- $C_{OM}^{eq}$ : concentración de equilibrio de OM
- $C_{C6}^{eq}$ : concentración de equilibrio de C6

Teniendo en cuenta que la estequiometría para la relación molar de productos, y que a su vez la probabilidad que se forme 1-DC con 9-TDO es la misma a la que se forme 9-DCO con 5-TD, se puede escribir:  $[C_{1-DC}^{eq}] = [C_{9-DCO}^{eq}] = [C_{5-TD}^{eq}] = [C_{9-TDO}^{eq}] = [C_P^{eq}]$  de esta manera, a concentración inicial de producto nula la Ecuación VIII-1 se puede escribir como:

$$K_{eq}^{MC} = \frac{[C_P^{eq}]^2}{[C_{OM}^{eq}][C_{C6}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VIII-2}$$

donde:

- $C_P^{eq}$ : concentración de equilibrio de los productos.
- $C_{OM}^{eq}$ : concentración de equilibrio de OM
- $C_{C6}^{eq}$ : concentración de equilibrio de C6

Expresando la  $K_{eq}$  en función de los moles nos queda:

$$K_{eq}^{MC} = \frac{[n_{P_{MC}}^{eq}]^2}{[n_{OM}^{eq}][n_{C6}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VIII-3}$$

donde:

- $n_{P_{MC}}^{eq}$ : moles de equilibrio de los productos de metátesis cruzada
- $n_{OM}^{eq}$ : moles de equilibrio de OM
- $n_{C6}^{eq}$ : moles de equilibrio de C6

Si se expresan los moles de reactivos y productos en función del grado de avance de la reacción ( $\varepsilon$ ) se tiene:

$$n_{OM}^{eq} = n_{OM}^0 - \varepsilon_{OM} - \varepsilon_{MC} \quad \text{Ecuación VIII-4}$$

$$n_{C6}^{eq} = n_{C6}^0 - \varepsilon_{C6} - \varepsilon_{MC} \quad \text{Ecuación VIII-5}$$

$$n_{P_{OM}}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_{OM} \quad \text{Ecuación VIII-6}$$

$$n_{P_{MC}}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_{MC} \quad \text{Ecuación VIII-7}$$

donde:

- $n_{OM}^0$ : moles iniciales de OM
- $n_{C6}^0$ : moles iniciales de C6
- $n_{P_{OM}}^{eq}$ : moles de equilibrio de los productos de OM
- $\varepsilon_{OM}$ : grado de avance de la autometátesis de OM
- $\varepsilon_{C6}$ : grado de avance de la autometátesis de C6
- $\varepsilon_{MC}$ : grado de avance de la MC

$\varepsilon_{C6}$ , que corresponde a una reacción que no alcanza el equilibrio (autometátesis de C6), se determina para cada experimento a partir de los moles de 5-DC producido,  $n_{5-DC}^f$ , Ecuación VIII-8:

$$n_{5-DC}^f = \frac{1}{2} \varepsilon_{C6} \quad \text{Ecuación VIII-8}$$

La relación molar de reactivo ( $R_{C6/OM}$ ) es:

$$R_{C6/OM} = \frac{n_{C6}^0}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VIII-9}$$

Despejando  $R_{C6/OM}$  se tiene:

$$R_{C6/OM} \cdot n_{OM}^0 = n_{C6}^0 \quad \text{Ecuación VIII-10}$$

Reemplazando las ecuaciones VIII-4, VIII-5, VIII-6, VIII-7 y VIII-10 en la ecuación VIII-3 se obtiene:

$$K_{eq}^{MC} = \frac{[\frac{1}{2} \varepsilon_{MC}]^2}{[n_{OM}^0 - \varepsilon_{OM} - \varepsilon_{MC}] \cdot [R_{C6/OM} \cdot n_{OM}^0 - \varepsilon_{C6} - \varepsilon_{MC}]} \quad \text{Ecuación VIII-11}$$

$\varepsilon_{OM}$  puede expresarse en función de  $\varepsilon_{MC}$  utilizando la ecuación que involucra la constante de equilibrio de la autometátesis de OM ( $K_{eq}^{OM} = 0,5$ ), determinada en VI.6:

$$K_{eq}^{OM} = \frac{\frac{1}{2} \varepsilon_{OM}}{[n_{OM}^0 - \varepsilon_{OM} - \varepsilon_{MC}]} \quad \text{Ecuación VIII-12}$$

Despejando  $\varepsilon_{OM}$  se tiene:

$$\varepsilon_{OM} = \frac{K_{eq}^{OM} [n_{OM}^0 - \varepsilon_{MC}]}{[\frac{1}{2} + K_{eq}^{OM}]} \quad \text{Ecuación VIII-13}$$

Reemplazando la ecuación VIII-13 en VIII-11 se obtiene:

$$K_{eq}^{MC} = \frac{[\frac{1}{2} \varepsilon_{MC}]^2}{\left[ n_{OM}^0 - \varepsilon_{OM} - \frac{K_{eq}^{OM} [n_{OM}^0 - \varepsilon_{MC}]}{[\frac{1}{2} + K_{eq}^{OM}]} \right] \cdot [R_{C6/OM} \cdot n_{OM}^0 - \varepsilon_{C6} - \varepsilon_{MC}]} \quad \text{Ecuación VIII-14}$$

A su vez, la conversión de OM en el equilibrio,  $X_{OM}^{eq}$  es:

$$X_{OM}^{eq} = \frac{n_{OM}^0 - n_{OM}^{eq}}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VIII-15}$$

Con las ecuaciones VIII-4 y VIII-15 queda expresado  $X_{OM}^{eq}$  en función del grado de avance ( $\varepsilon$ ) de ambas reacciones:

$$X_{OM}^{eq} = \frac{\varepsilon_{OM} + \varepsilon_{MC}}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VIII-16}$$

Con las experiencias realizadas se tomaron los valores de  $C_P^{eq}$ ,  $C_{OM}^{eq}$  y  $C_{C6}^{eq}$ , y utilizando la ecuación VIII-2 se calculó  $K_{eq}^{MC}$  para cada experiencia. En la Tabla VIII.6 se muestran los valores  $K_{eq}^{MC}$  obtenidos para las experiencias realizadas con  $R_{C6/OM} = 1$  y  $T = 50^\circ\text{C}$ , tanto para el caso de fase homogénea como para dos réplicas con H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. Los valores estimados no difirieron significativamente, con un promedio de  $K_{eq}^{MC} = 0,69$ .

**Tabla VIII.6:** Valores calculados de  $K_{eq}^{MC}$  para la metátesis cruzada de OM y C6 a  $50^\circ\text{C}$  y a relaciones molar  $R_{C6/OM} = 1$ .

<b>Prueba</b>	$C_{OM}^{eq} \cdot 10^2$ (M)	$C_{C6}^{eq} \cdot 10^2$ (M)	$C_P^{eq} \cdot 10^2$ (M)	$X_{OM}^{eq}$ (%)	$K_{eq}^{MC}$
<b>Homogénea</b> ( $R_{OM/H-G} = 540$ )	0,97	0,82	0,74	64	0,71
H-G(1,12%)/SiO <sub>2</sub> <b>Experiencia 1</b> ( $R_{OM/H-G} = 540$ )	1,12	0,71	0,73	62	0,67
H-G(1,12%)/SiO <sub>2</sub> <b>Experiencia 2</b> ( $R_{OM/H-G} = 540$ )	1,06	0,74	0,74	64	0,70

Con el valor de  $K_{eq}^{MC}$  ya estimado, (0,69) y haciendo uso de las ecuaciones VIII-14 y VIII-16 se puede ahora calcular  $X_{OM}^{eq}$  para distintas  $R_{C6/OM}$  a 50°C. En la Tabla VIII.7 se

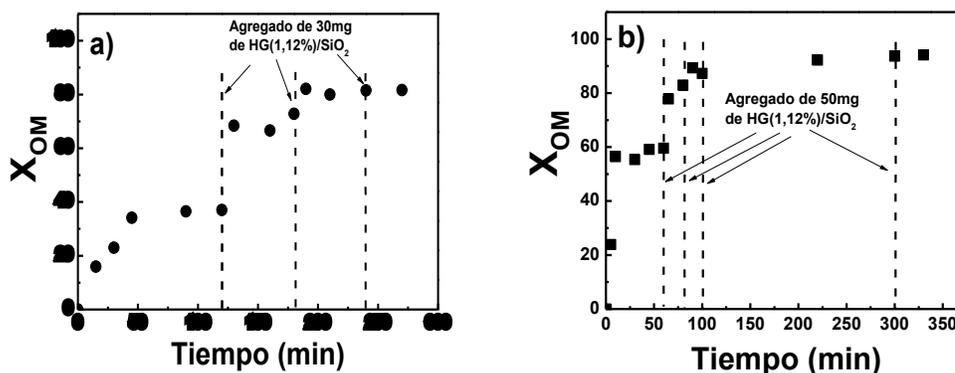
**Tabla VIII.7:** Valores estimados de conversión de equilibrio de OM en la metátesis cruzada con C6 a 50°C.

$R_{C6/OM}$ (M)	$C_{C6}^0$ (M)	$X_{OM}^{eq}$ (%)
1	0,029	64
3	0,087	85
5	0,145	93

detallan los valores de conversión de equilibrio de OM predichos mediante esta estimación, para cada  $R_{C6/OM}$ .

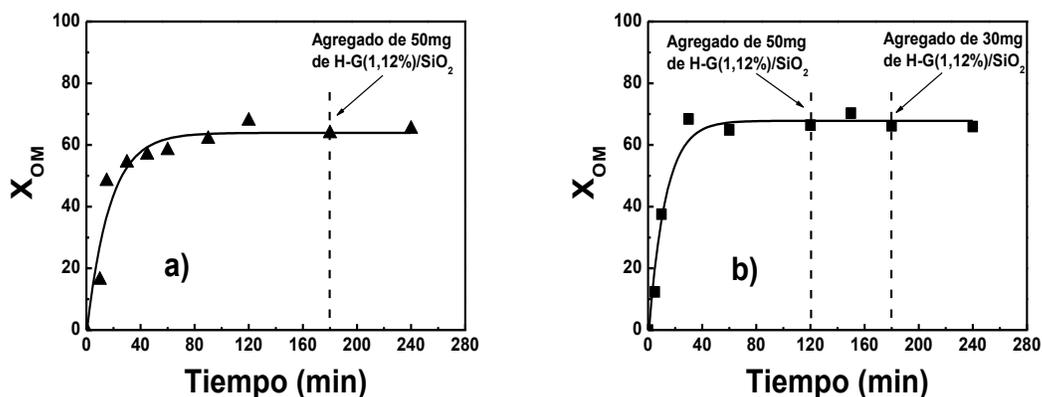
Con las estimaciones teóricas de los valores de  $X_{OM}^{eq}$  para cada  $R_{C6/OM}$ , es posible ahora verificar la proximidad al equilibrio de las pruebas de actividad catalítica realizadas en esas condiciones. Se realizaron dos experiencias catalíticas a  $R_{C6/OM} = 3$  y 5 y en las mismas condiciones experimentales que para el ensayo catalítico realizado a  $R_{C6/OM} = 1$ , con la salvedad que cuando se trabajó con  $R_{C6/OM} = 5$  la masa inicial de H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> fue de 150 mg (afectándose la cinética, aunque no la termodinámica de la reacción).

En la Figura VIII.11 se muestra la conversión de OM en función del tiempo de reacción en la metátesis cruzada de OM y C6 para  $R_{C6/OM} = 3$  (Figura VIII.10.a) y  $R_{C6/OM} = 5$  (Figura VIII.10.b). En ambos casos se observan fenómenos de desactivación que hicieron necesarios nuevos agregados de H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> para alcanzar las conversiones de equilibrio



**Figura VIII.11:** Conversión de OM en función del tiempo de reacción en la metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, a)  $R_{C6/OM} = 3$ ; b)  $R_{C6/OM} = 5$ . Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $T = 50^\circ\text{C}$

predichas. Para  $R_{C6/OM} = 3$  (Figura VIII.11.a) se puede apreciar que  $X_{OM}^f$  alcanza un valor constante de 83% luego del segundo agregado de catalizador, siendo ese valor muy próximo al valor de equilibrio  $X_{OM}^{eq}$  predicho en la Tabla VIII.7. En este caso fue necesario una masa total acumulada de 90 mg de H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. A su vez, para  $R_{C6/OM} = 5$  (Figura VIII.11.b), fue necesario un total acumulado de 300 mg de catalizador para alcanzar un valor constante de  $X_{OM}^f$  del 94%, que nuevamente coincidió con el valor predicho para  $X_{OM}^e$  al emplear esa relación molar inicial de reactivos (Tabla VIII.7). El aumento de catalizador necesario para alcanzar el equilibrio cuando  $R_{C6/OM}$  aumenta refleja el aumento de la velocidad de desactivación con el aumento de  $C_{C6}^0$ .



**Figura VIII.12:** Conversión de OM en función del tiempo de reacción en la metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> para  $R_{C6/OM} = 1$ , a) 20°C; b) 30°C. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $W_{Cat} = 100$  mg.

Todos los ensayos realizados para estudiar el equilibrio fueron efectuados a 50°C. Para conocer la dependencia de la  $K_{eq}^{MC}$  con la temperatura, se realizaron dos experiencias catalíticas en fase heterogénea a distintas temperaturas, 20°C y 30°C, utilizando una  $R_{C6/OM} = 1$  y 100 mg de H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. Conociendo las concentraciones de equilibrio de reactivos y productos, se puede estimar la  $K_{eq}^{MC}$  a 20°C y 30°C. En la Figura VIII.12 se muestra la  $X_{OM}$  en función del tiempo de reacción a 20°C y 30°C. En la Tabla VIII.8 se muestran los valores de  $X_{OM}^{eq}$  (determinados de Figura VIII.11) y  $K_{eq}^{MC}$  calculados para 20°C y 30°C.

Como se observa en la Tabla VIII.8, las  $X_{OM}^{eq}$  fueron de aproximadamente 65% para las dos temperaturas, prácticamente el mismo valor que se obtuvo a 50°C (64%). De la misma manera, los valores de  $K_{eq}^{MC}$  calculados a 20°C y 30°C no difieren significativamente respecto del correspondiente a 50°C ( $K_{eq}^{MC} = 0,69$ ), indicando que la entalpía de reacción es de magnitud relativamente baja y varía también relativamente poco con la temperatura. Bere-

zin y col. [6] no observaron grandes diferencias en  $X_{OM}^f$  en la metátesis cruzada de oleato de etilo (OE) y 5-deceno en el rango de 35-75°C, registrando valores de  $X_{OM}$  en el estrecho rango de 56-59%. Sin embargo, Balcar y col. [5] informaron que la  $X_{OM}^f$  varía entre 30 y 66% en el rango de temperaturas de 20-100°C. Es posible que en ese trabajo no se tuviera en cuenta la posible desactivación del catalizador, ya que emplean un cloruro de metal de transición promovido con tetrametilestaño ( $WCl_6/(CH_3)_4Sn$ ), que resulta muy susceptible a la desactivación por grupos funcionales, con lo que algunos de los valores de conversión de equilibrio obtenidos a baja temperatura dentro del rango de empleo podrían estar afectados por desactivación.

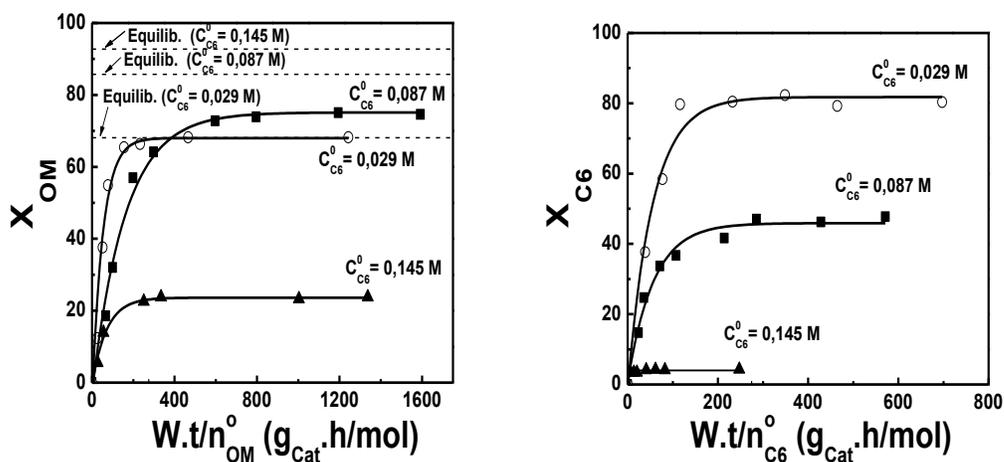
**Tabla VIII.8:** Valores calculados de  $X_{OM}^{eq}$  y  $K_{eq}^{MC}$  de la metátesis cruzada de OM y C6 a 20°C y 30°C para las experiencias realizadas.

Temperatura (°C)	$X_{OM}^{eq}$ (%)	$K_{eq}^{MC}$
20	65	0,68
30	66	0,70

### VIII.3.2. Influencia de la concentración inicial de 1-hexeno

Conociendo en forma teórica y experimental los valores de conversión de equilibrio de OM a cada relación C6/OM, se estudió con más detalle la influencia de la concentración inicial de 1-hexeno sobre la actividad y selectividad catalíticas. Manteniendo la concentración inicial de OM en 0.029 M, se varió  $C_{C6}^0$  de 0,029 M a 0,145 M, de manera de tener

relaciones molares iniciales de 1-hexeno:OM ( $R_{C6/OM}$ ) = 1, 3 y 5. Las experiencias se realizaron a 30°C utilizando 100 mg de H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. En la Figura VIII.13 se muestra la  $X_{OM}$  (Figura VIII.13.a) y  $X_{C6}$  (Figura VIII.13.b) en función de  $W.t/n_{Reactivo}^0$  en la metátesis cruzada de OM y C6, mientras que en la Figura VIII.14 se observa la evolución de los rendimientos de los productos de la metátesis cruzada y autometátesis de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$ . En la Tabla VIII.9 se informan los valores de  $r_{OM}^0$ ,  $r_{C6}^0$ ,  $X_{OM}^f$ , de los rendimientos de 9-DCO, 9-TDO, 9-OD y 5-DC al final de la reacción ( $\eta_{9-DCO}^f$ ,  $\eta_{9-TDO}^f$ ,  $\eta_{9-OD}^f$  y  $\eta_{5-DC}^f$ ) y de las selectividades globales hacia la autometátesis y metátesis cruzada al final de la reacción. A continuación se detallan las ecuaciones para el cálculo de rendimientos, selectividades y balances de carbono.



**Figura VIII.13:** Influencia de la concentración inicial de 1-hexeno, a) Conversión de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$  a 30°C, en la metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, b). Conversión de C6 en función de  $W.t/n_{C6}^0$  a 30°C, en la metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $W_{Cat} = 100$  mg.

Los rendimientos, en átomos de carbono, de cada producto *i* a un determinado tiempo *t*, referidos al OM, ( $\eta_i$ , átomos de C de *i* producidos provenientes de OM /átomos de C de OM iniciales), se determinaron como:

$$\eta_i = \frac{\alpha_i}{\alpha_{OM}} \cdot \frac{n_i}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VIII-17}$$

donde:

$n_i$ : moles del producto *i* al tiempo *t*

$n_{OM}^0$  : moles de oleato de metilo iniciales

$\alpha_{OM}$ : número de átomos de carbono de la molécula de oleato de metilo

$\alpha_i$ : número de átomos de carbono de la molécula del producto *i* provenientes del OM

Las selectividades, en átomos de C y referidas al reactivo OM, hacia todos los productos obtenidos por la metátesis cruzada OM/C6 ( $S_{MC}$ , átomos de C de producidos por metátesis cruzada provenientes de OM/átomos de C de OM convertidos), y por autometátesis de OM ( $S_{A.OM}$ ) se definen en las Ecuaciones VIII-18 y VIII-19

$$S_{MC} = \frac{\sum_i \eta_{MC}}{x_{OM}^f} \quad \text{Ecuación VIII-18}$$

$$S_{A.OM} = \frac{\sum_i \eta_{MC}}{x_{OM}^f} \quad \text{Ecuación VIII-19}$$

Los balances de carbono de OM (BC<sub>OM</sub>), de C6 (BC<sub>C6</sub>) y total (BC<sub>Total</sub>) se determinaron según las siguientes ecuaciones:

$$BC_{OM} = \frac{\alpha_{OM}n_{OM} + \sum_i \alpha_i n_i}{\alpha_{OM}n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VIII-20}$$

$$BC_{C6} = \frac{\varphi_{C6}n_{C6} + \sum_i \varphi_i n_i}{\alpha_{C6}n_{C6}^0} \quad \text{Ecuación VIII-21}$$

$$BC_{Total} = \frac{\varphi_{C6}n_{C6} + \alpha_{OM}n_{OM} + \sum_i \omega_i n_i}{\varphi_{C6}n_{C6}^0 + \alpha_{OM}n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VIII-22}$$

$\varphi_{C6}$ : número de átomos de carbono en la molécula de 1-hexeno

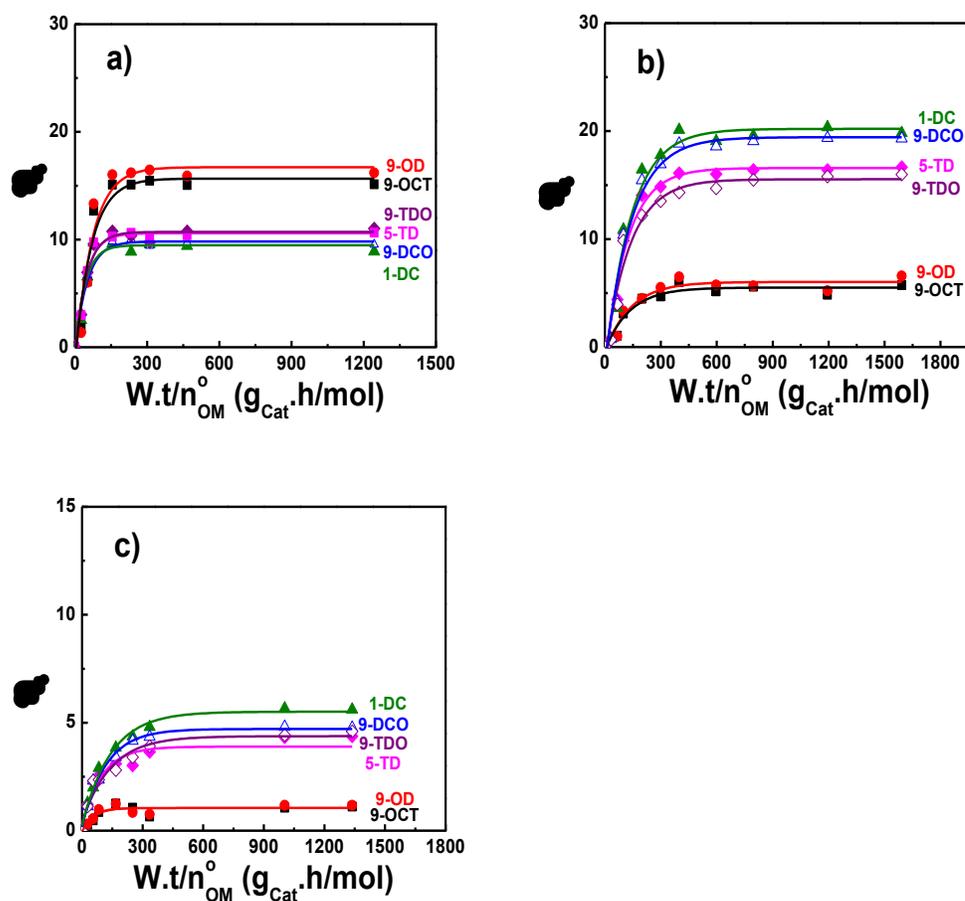
$\varphi_i$ : número de átomos de carbono en la molécula del producto *i* provenientes del C6

$\omega_i$ : número de átomos de carbono en la molécula del producto *i*

**Tabla VIII.9:**Metátesis cruzada de OM y C6. Influencia de la concentración inicial de 1-hexeno. Velocidad inicial de reacción ( $r_{OM}^0$ ) y valores de conversión de OM ( $X_{OM}^f$ ), rendimientos ( $\eta_i^f$ ), selectividades ( $S_i^f$ ) y balance de carbono ( $BC_i^f$ ) obtenidos 240 min de reacción

$R_{C6/OM}$ (molar)	$C_{C6}^0$ (M)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> ·h)	$r_{C6}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> ·h)	$X_{OM}^f$ (%)	$X_{C6}^f$ (%)	$\eta_{9-DCO}^f$ (%)	$\eta_{9-TBO}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	$\eta_{5-DC}^f$ (%)	$S_{MC}^f$ (%)	$S_{A.OM}^f$ (%)	$BC_{Total}^f$ (%)	$BC_{OM}^f$ (%)	$BC_{C6}^f$ (%)
1	0,029	12,8·10 <sup>-3</sup>	15,2·10 <sup>-3</sup>	66	79	9	10	15	11	56	44	96	100	92
3	0,087	4,0·10 <sup>-3</sup>	7,0·10 <sup>-3</sup>	76	47	19	15	5	19	89	11	99	100	97
5	0,145	3,1·10 <sup>-3</sup>	4,0·10 <sup>-3</sup>	23	5	5	5	1	0	91	9	100	100	100

Catalizador: H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml), T = 30<sup>o</sup>C,  $C_{OM}^0$  = 0,029 M,  $W_{cat}$  = 100 mg.



**Figura VIII.14:** Rendimientos en productos de la metátesis cruzada y autometátesis de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$ . Influencia de la concentración inicial de 1-hexeno. a)  $C_{C_6}^0 = 0,029$  M ( $R_{C_6/OM} = 1$ ); b)  $C_{C_6}^0 = 0,087$  M ( $R_{C_6/OM} = 3$ ); c)  $C_{C_6}^0 = 0,145$  M ( $R_{C_6/OM} = 5$ ). Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $W_{Cat} = 100$  mg.

En la Figura VIII.13 y en la Tabla VIII.9 se observa que la actividad del catalizador H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> disminuye al aumentar  $C_{C_6}^0$ . Cuantitativamente, los valores reunidos en la Tabla VIII.9 muestran que  $r_{OM}^0$  disminuye de  $12,8 \cdot 10^{-3}$  a  $3,1 \cdot 10^{-3}$  mol/g<sub>cat</sub>.h mientras que  $r_{C_6}^0$  va de  $15,2 \cdot 10^{-3}$  a  $4,0 \cdot 10^{-3}$  mol/g<sub>cat</sub>.h al aumentar  $C_{C_6}^0$  de 0,029 a 0,145 M. Es decir, la

reacción global de OM es orden negativo en C<sub>6</sub>. Considerando la expresión de la velocidad inicial de reacción como:

$$r_{OM}^0 = k(C_{OM}^0)^n \cdot (C_{C6}^0)^m \quad \text{Ecuación VIII-23}$$

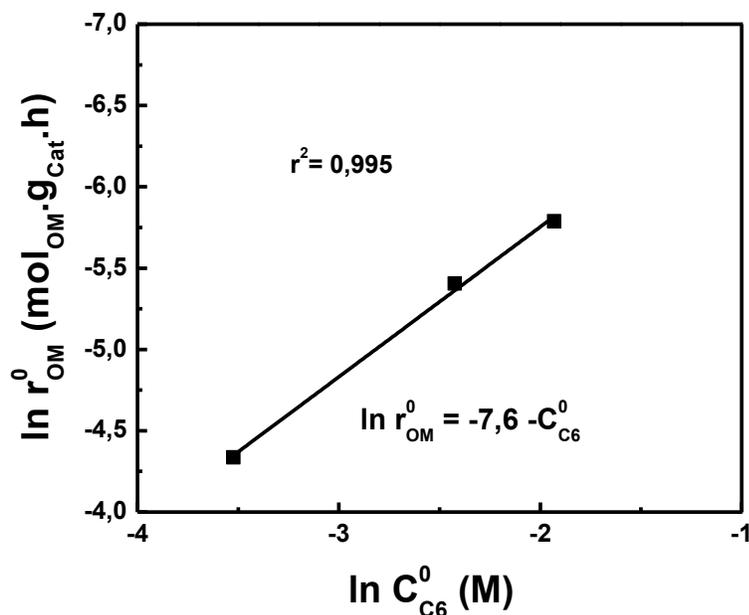
como  $C_{OM}^0$  es constante se tiene:

$$r_{OM}^0 = k' \cdot (C_{C6}^0)^m \quad \text{Ecuación VIII-24}$$

se llega a:

$$\ln r_{OM}^0 = \ln k' + m \cdot C_{C6}^0 \quad \text{Ecuación VIII-25}$$

La ecuación VIII-25 expresa una relación lineal entre  $\ln(r_{OM}^0)$  y  $\ln C_{C6}^0$ , donde el orden de reacción (m) es la pendiente de la recta. En la Figura VIII.15 se gráfico el  $\ln(r_{OM}^0)$  en función de  $\ln C_{C6}^0$  en el rango de 0,029-0,145 M; de la pendiente de la recta de la Figura VIII.15 se determinó un valor  $m = -1$ .



**Figura VIII.15:** Metátesis cruzada de OM y C<sub>6</sub> sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>; determinación del orden de reacción (m) en el rango de  $C_{OM}^0 = 0,029-0,147$  M.  $W_{cat} = 100$  mg, solvente: ciclohexano (10 ml).

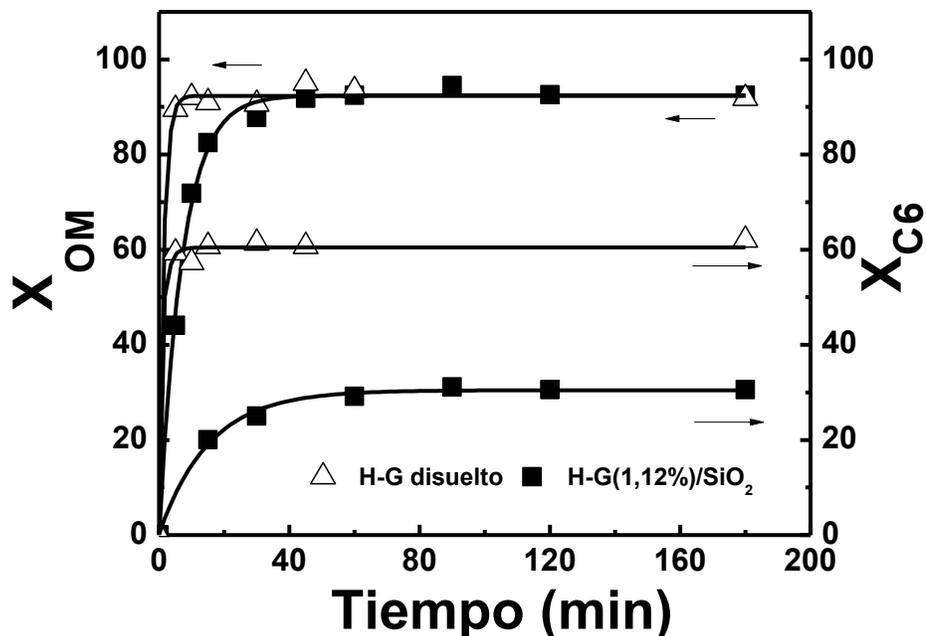
Para un valor de  $C_{C6}^0 = 0,145$  M, se observa en la Figura VIII.13 una fuerte desactivación del catalizador, ya que el valor máximo alcanzado de conversión de OM fue de 23%, frente a un valor de conversión de equilibrio del 93%. Como se discutió anteriormente, las olefinas terminales producen con el complejo H-G un complejo metilideno que se descompone a un hidruro inactivo en la metátesis. Para  $C_{C6}^0 = 0,087$  M también se observa un efecto de envenenamiento sobre el catalizador, ya que el valor de  $X_{OM}$  a 240 min, 75% (Tabla VIII.9), no alcanza el valor de conversión de OM de equilibrio ( $X_{OM}^{eq} = 83$ ). Como se observa en la Figura VIII.14, para  $C_{C6}^0 = 0,087$  M se alcanzaron valores de  $\eta_{9-DCO}$  y  $\eta_{9-TDO}$  más elevados, lo cual es debido a los mayores valores obtenidos de  $X_{OM}^f$  y de selectividad hacia productos de metátesis cruzada ( $S_{MC}^f = 89\%$ , Tabla VIII-9). Los bajos rendimiento observado para  $C_{C6}^0 = 0,145$  M se debe a que  $X_{OM}^f$  no superó un valor del 23%. La menor desactivación observada para  $C_{C6}^0 = 0,087$  M, respecto a  $C_{C6}^0 = 0,145$  M, viene asociada a la menor concentración de C6 empleada para esta relación de reactivos. Sin embargo a  $C_{C6}^0 = 0,145$  M se alcanzó la mayor selectividad hacia los productos de metátesis cruzada ( $S_{MC}^f = 91\%$ ) y la autometátesis de C6 prácticamente no tuvo lugar ( $\eta_{5-DC}^f = 0$ ). La  $X_{C6}^f$  cae con el aumento de  $C_{C6}^0$ , lo cual es esperable ya que con el aumento de la concentración de 1-hexeno se favorece la autometátesis de C6, no obstante como se mostró en el Ítem VIII.2.2 el catalizador H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> es poco eficiente y activo frente a esta reacción por lo tanto esto explica la disminución de  $X_{C6}^f$  como se muestra en la Tabla VIII.9. En todos los casos los balances de carbonos ( $BC_i^f$ ) ajustaron de buena forma.

En síntesis, los resultados anteriores muestran que el aumento de la concentración inicial de 1-hexeno disminuye la velocidad inicial de conversión de OM y C6 (porque la reacción de OM es orden negativo en C6) y aumenta la desactivación por envenenamiento

del catalizador (posiblemente por la formación de un complejo metilideno con el catalizador H-G). Pero además, el valor de la concentración inicial de C6 también afecta la distribución de productos de la metátesis cruzada.

### VIII.3.3. Influencia de la inmovilización del complejo H-G sobre la actividad catalítica en la metátesis cruzada

A fin de estudiar la influencia de la inmovilización del complejo en el soporte para la metátesis cruzada de OM y C6, se compararon los resultados de actividad catalítica entre el complejo soportado en la sílice (catalizador H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>), y el complejo en disolución. Se escogió trabajar con  $C_{C6}^0 = 0,145 \text{ M}$  ( $R_{C6/OM} = 5$ ), por presentar la mayor selectividad hacia los productos de metátesis cruzada, como se mostró en el Ítem anterior. Sin embargo, fue necesario aumentar la masa de H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> a 300 mg para alcanzar la  $X_{OM}^{eq}$ , ya que el exceso de C6 desactiva el catalizador. En la Figura VIII.16 se muestra  $X_{OM}$  y  $X_{C6}$  en función del tiempo de reacción para los experimentos en fase homogénea y heterogénea y para una relación molar  $R_{OM/H-G} = 54$ , correspondiente a una masa de 300 mg para el catalizador H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. A su vez, en la Tabla VIII.10 se listan las velocidades iniciales de OM por gramo de catalizador,  $r_{OM}^0$ , velocidades iniciales por gramo de catalizador de C6,  $r_{C6}^0$ , las conversiones finales de OM,  $X_{OM}^f$ , las conversiones finales de C6,  $X_{C6}^f$ , los rendimientos finales ( $\eta_{9-DCO}^f$ ,  $\eta_{9-TDO}^f$ ,  $\eta_{9-OD}^f$  y  $\eta_{5-DC}^f$ ) en cada producto, selectividades finales hacia la metátesis cruzada ( $S_{MC}^f$ ) y autometátesis de OM ( $S_{OM}^f$ ) y balances de carbonos finales ( $BC_i^f$ ).



**Figura VIII.16:** Influencia de la inmovilización del complejo de H-G sobre la actividad catalítica en la metátesis cruzada de OM y C6. T = 30°C, Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $R_{OM/H-G} = 54$ ,  $R_{C6/OM} = 5$ ,  $W_{H-G} = 3,36$  mg

Respecto de la actividad inicial, debido a la alta actividad que mostró el H-G disuelto frente a la reacción de metátesis cruzada (a los 5 min de reacción alcanza la conversión de equilibrio), no hay puntos experimentales para poder determinar las velocidades iniciales de reacción,  $r_{OM}^0$  y  $r_{C6}^0$ . No obstante, es claro en la Figura VIII.16 que la actividad inicial del complejo H-G soportado es menor que la del disuelto. El motivo de la pérdida de actividad al soportar el complejo, discutido en la sección VI.2, se debe al menor grado de libertad que presenta el complejo H-G soportado en la superficie de la SiO<sub>2</sub> frente al H-G disuelto en el medio de reacción. No se detectó lixiviación del complejo H-G en la reacción realizada en fase heterogénea.

En ambos experimentos se alcanzó la conversión de equilibrio de OM ( $X_{OM}^{eq} = 93\%$ ) en las condiciones de trabajo en que se desarrollaron las pruebas. El complejo disuelto duplicó

con  $X_{C_6}^f = 62\%$  la conversión de equilibrio del complejo soportado. En fase homogénea, el valor de  $\eta_{5-DC}^f$  fue de 25%, mientras que cuando se empleó H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> se obtuvo  $\eta_{5-DC}^f = 11\%$  (Tabla VIII.10). Este resultado refleja la mayor eficiencia del complejo disuelto a la autometátesis de C6 que el catalizador soportado.

En la Tabla VIII.10 se observa que  $r_{OM}^0$  es próximo a  $r_{C_6}^0$  sobre el catalizador H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. El balance de carbono de OM en la reacción homogénea ajustó correctamente ( $BC_{OM}^f = 100$ ), no así el valor del balance de carbono de C6 ( $BC_{C_6}^f = 90\%$ ), esto se explica en parte por la producción de etileno vía la autometátesis de C6, que pasa a la fase gaseosa y por tanto no se computa en el balance. En efecto, considerando que los moles de etileno son iguales a los moles generados de 5-DC e introduciendo este valor en el cálculo del balance de carbono se obtiene un  $BC_{C_6}^f$  próximo al 94%. En la Tabla VIII.10 se observa que el valor alcanzado de  $\eta_{9-DCO}$  con los dos catalizadores fueron muy próximos, no es así para  $\eta_{9-TDO}$  y  $\eta_{9-OD}$ , los cuales muestran un valor menor para la muestra que utilizó H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. Esto se refleja en el desbalance de carbono de OM ( $BC_{OM}^f = 81\%$ ), el cual puede asociarse a un proceso de adsorción de 9-TDO y 9-OD en la superficie de la sílice por ser moléculas pesadas y por interacción de sus grupos funcionales con los silanoles superficiales de la SiO<sub>2</sub>. Estos problemas de adsorción de productos repercute directamente en la selectividades finales, alcanzando un valor menor ( $S_{MC}^f = 75\%$ ) que la muestra que utilizó H-G disuelto. El  $BC_{C_6}^f = 90\%$  para la muestra que utilizó H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> se debe en parte a la formación de etileno y a la posible adsorción de esta molécula en el catalizador.

**Tabla VIII.10:** Influencia de la inmovilización del complejo de H-G sobre la actividad catalítica en metátesis cruzada de OM C6. Velocidad inicial de reacción de OM ( $r_{OM}^0$ ), velocidad inicial de reacción de C6 ( $r_{C6}^0$ ), conversión de OM ( $X_{OM}^f$ ), conversión de C6 ( $X_{C6}^f$ ), rendimiento ( $\eta_i^f$ ), selectividades ( $S_i^f$ ) y balance de carbono ( $BC_i^f$ ) obtenidos a 180 min de reacción.

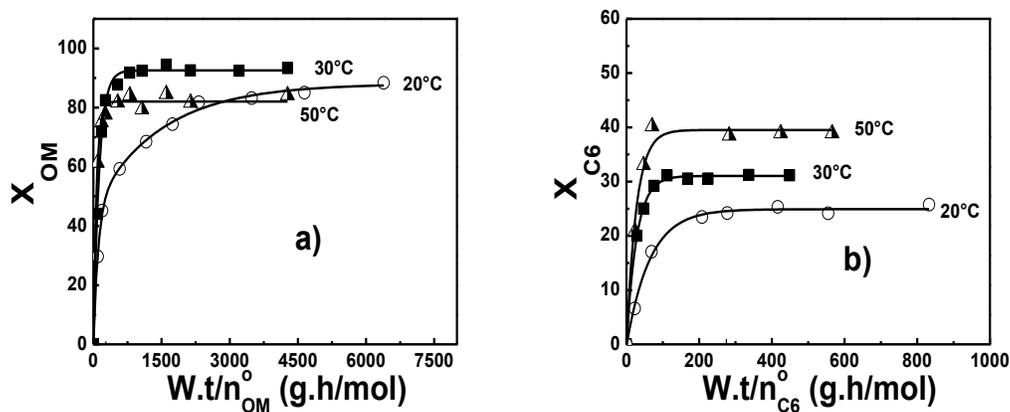
Catalizador	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>cat</sub> ·h)	$r_{C6}^0$ (mol/g <sub>cat</sub> ·h)	$X_{OM}^f$ (%)	$X_{C6}^f$ (%)	$\eta_{9-DCO}^f$ (%)	$\eta_{9-TDO}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	$\eta_{5-DC}^f$ (%)	$S_{MC}^f$ (%)	$S_{A,OM}^f$ (%)	$BC_{Total}^f$ (%)	$BC_{OM}^f$ (%)	$BC_{C6}^f$ (%)
H-G disuelto	-	-	93	62	20	20	5	25	90	10	95	100	90
H-G(1,12%)/SiO <sub>2</sub>	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	93	30	18	11	2	11	75	6	86	81	90

Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $R_{OM/H-G} = 54$ ,  $W_{H-G} = 3,36$  mg  $R_{C6/OM} = 5$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$

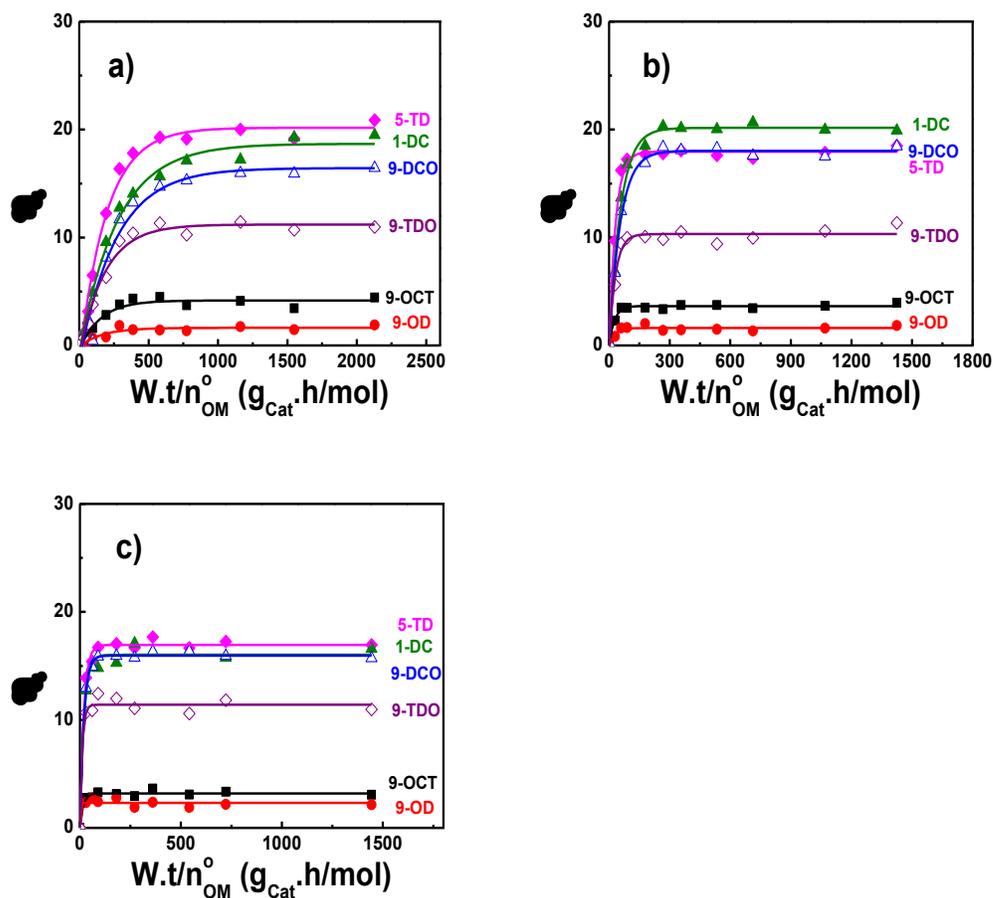
### VIII.3.4. Influencia de la temperatura

Se estudió la influencia de la temperatura sobre la actividad y selectividad catalíticas, utilizando H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> y una relación inicial de reactivos  $R_{C6/OM} = 5$ . El rango de temperatura fue de 20-50°C y la masa de catalizador 300 mg. En la Figura VIII.17 se muestra  $X_{OM}$  (Figura VIII.17.a) y  $X_{C6}$  (Figura VIII.17.b) en función de  $W.t/n_{\text{Reactivo}}^0$  en la metátesis cruzada de OM y C6, mientras en la Figura VIII.17 se muestra  $\eta_i$  en función de  $W.t/n_{OM}^0$  y en la Tabla VIII.11 se listan los valores de  $r_{OM}^0$ ,  $r_{C6}^0$ ,  $X_{OM}^f$ ,  $X_{C6}^f$ , rendimientos finales ( $\eta_{9-DCO}^f$ ,  $\eta_{9-TDO}^f$ ,  $\eta_{9-OD}^f$  y  $\eta_{5-DC}^f$ ), selectividades hacia la metátesis cruzada ( $S_{MC}^f$ ) y autometátesis de OM ( $S_{A,OM}^f$ ) y balances de carbonos finales ( $BC_i^f$ ). La Tabla VIII.11 muestra que el aumento en la temperatura produce un esperable aumento de  $r_{OM}^0$  y  $r_{C6}^0$ . También se observa que con el aumento de la temperatura, en el rango de 20-50°C  $r_{C6}^0$  crece más rápido que  $r_{OM}^0$ . Las muestras a 20°C y 30°C prácticamente lograron la conversión de equilibrio de OM ( $X_{OM}^e = 93\%$ ), mientras que a 50°C  $X_{OM}^f$  no superó el 85%. Esto puede explicarse por un aumento con la temperatura de la velocidad de descomposición de los intermediarios metilidenos para dar especies inactivas en la metátesis [1,2,4], una reacción que podría acelerarse, al igual que la autometátesis de C6, más rápido que la MC. Así, a 50°C la velocidad de desactivación del catalizador no permite alcanzar el equilibrio termodinámico. También se observa que  $X_{C6}^f$  aumenta con la temperatura, desde 25% a 20 °C a 50°C a casi un 40%. A las tres temperaturas se observa que el valor de  $\eta_{9-DCO}$  obtenido superó al valor de  $\eta_{9-TDO}$ . Como se mencionó en el Item VIII.3.1.2, por estequiometría cada mol de 1-DC produce 1 mol de 9-TDO y cada mol de 9-DCO produce 1 mol de 5-TD, y que a su vez la probabilidad que se forme 1-DC con 9-TDO es la misma a la que se forme 9-DCO con 5-TD, en la Figura VIII.17 no se observan diferencias significativas entre los

rendimientos de 1-DC, 5-TD y 9-DCO para cada temperatura como es de esperar por lo dicho anteriormente, pero sí hay un menor rendimiento de 9-TDO, que puede explicarse por adsorción de producto sobre la superficie del soporte. El mismo efecto se observa para el 9-OD si se compara con el OCT. Estos procesos de adsorción se reflejan en el desajuste del  $BC_{OM}^f$ , el cual no supera un valor del 83% en ninguna de las experiencias. No hubo diferencia en la selectividad hacia la metátesis cruzada ( $S_{MC}^f$ ) para las distintas temperaturas, con un valor promedio de 76% (Tabla VIII.11). Este valor es 14% menor al determinado en fase homogénea (Sección VIII.3.3), como se mencionó anteriormente, la adsorción de los productos en el soporte afectan el valor final de la selectividad. Esto plantea la necesidad, pendiente en esta Tesis, de evaluar los resultados que puedan obtenerse en estas mismas condiciones de reacción aumentando drásticamente la carga de H-G, de manera de poder reducir la masa de soporte expuesta sin variar la relación molar OM/H-G ( $R_{OM/H-G}$ ), con el objeto de reducir el efecto de adsorción de los productos de metátesis sobre el soporte.



**Figura VIII.17:** a) Conversión de OM en función de  $W.t/n_{OM}^0$  a 20, 30 y 50°C, en la metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, b) Conversión de C6 en función de  $W.t/n_{C6}^0$  a 20, 30 y 50°C, en la metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>. Solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $W_{Cat} = 300$  mg.  $R_{C6/OM} = 5$



**Figura VIII.17:** Rendimientos en productos en función de  $W.t/n_{OM}^0$  en la metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub> a) 20°C; b) 30°C; c) 50°C. Solvente: Ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $W_{Cat} = 300$  mg,  $R_{C6/OM} = 5$ .

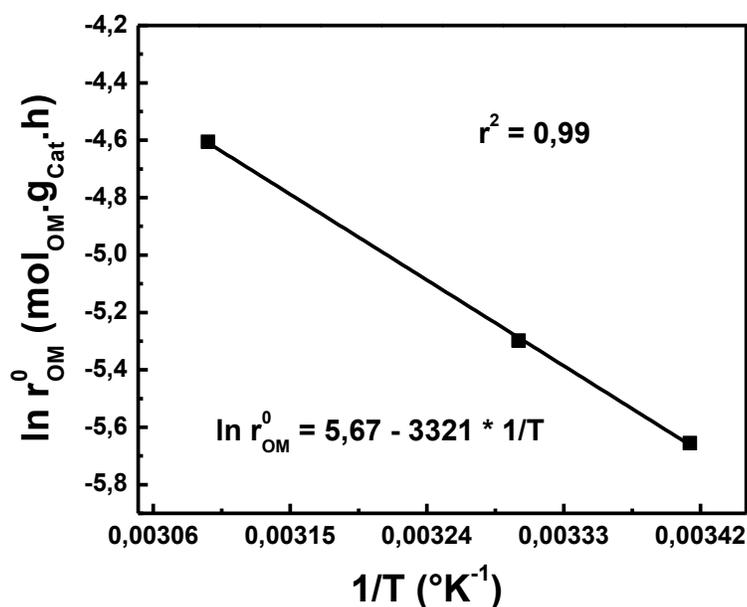
**Tabla VIII.11:** Metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(0,87%)/SiO<sub>2</sub> a 20, 30 y 50°C: Velocidad inicial de reacción de OM ( $r_{OM}^0$ ), velocidad inicial de reacción de C6 ( $r_{C6}^0$ ), conversión de OM ( $X_{OM}^f$ ), conversión de C6 ( $X_{C6}^f$ ), rendimiento ( $\eta_i^f$ ), selectividades ( $S_i^f$ ) y balance de carbonos ( $BC_i^f$ ).

Temperatura (°C)	$r_{OM}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> .h)	$r_{C6}^0$ (mol/g <sub>Cat</sub> .h)	$X_{OM}^f$ (%)	$X_{C6}^f$ (%)	$\eta_{9-DCO}^f$ (%)	$\eta_{9-TDO}^f$ (%)	$\eta_{9-OD}^f$ (%)	$\eta_{S-DC}^f$ (%)	$S_{MC}^f$ (%)	$S_{A,OM}^f$ (%)	$BC_{Total}^f$ (%)	$BC_{OM}^f$ (%)	$BC_{C\&}^f$ (%)
50	$10,00 \cdot 10^{-3}$	$11,3 \cdot 10^{-3}$	84	39	16	10	4	12	75	7	89	82	93
30	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$	93	30	18	11	2	11	75	6	86	81	90
20	$3,50 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \cdot 10^{-3}$	90	25	16	11	3	7	78	8	93	83	98

Catalizador: H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>, solvente: ciclohexano (10 ml),  $C_{OM}^0 = 0,029$  M,  $W_{cat} = 300$  mg.

Teniendo en cuenta la expresión de velocidad desarrollada en la sección VI.6 a partir de considerar una ecuación de orden n, un modelo cinético pseudohomogéneo y la constante de velocidad de reacción con una expresión del tipo Arrhenius, se puede determinar la energía de activación aparente de reacción ( $\epsilon_a$ ) para la metátesis de OM y C6

$$\ln r_{OM}^0 = \ln [A \cdot (C_{C6}^0)^m (C_{OM}^0)^n] - \left[ \frac{\epsilon_a}{R} \right] \cdot \left[ \frac{1}{T} \right] \quad \text{Ecuación VIII-20}$$



**Figura VIII.18:** Metátesis cruzada de OM y C6 sobre H-G(1,12%)/SiO<sub>2</sub>: determinación de  $\epsilon_a$ ,  $C_{OM}^0$ : 0,029 M,  $W_{cat}$  = 300 mg, solvente: ciclohexano (10 ml).  $R_{C6/OM}$  =5

En la Figura VIII.20 se muestra la relación lineal entre  $\ln(r_{OM}^0)$  y  $1/T$ , donde  $\epsilon_a$  se puede determinar a partir de la pendiente de la recta. El ajuste lineal de los datos experimentales arrojó un valor para la energía de activación para la metátesis global de OM igual a 6,6 kcal/mol, muy próximo a los 6,2 kcal/mol obtenidos por Berezin y col. en la metátesis cruzada de oleato de etilo y C6 [6].

## VIII.4. Conclusiones

El catalizador H-G/SiO<sub>2</sub> es activo y eficiente a la metátesis cruzada de oleato de metilo (OM) y 1-hexeno (C6), alcanzando conversiones de OM próximas al 95% y selectividades hacia los productos de metátesis cruzada ( $S_{MC}^f$ ) cercanas al 90% por motivo de la variación  $R_{C6/OM}$ .

La conversión de equilibrio  $X_{OM}^e$  al igual que los rendimientos a 9-DCO y 9-TDO y la selectividad hacia los productos de metátesis cruzada aumenta con el incremento de la concentración inicial de C6 ( $C_{C6}^0$ ), en consecuencia con el aumento de  $R_{C6/OM}$ . Un exceso de C6 produce una disminución en la actividad del catalizador y conduce a una desactivación más rápida de éste, a través de una especie metilideno la cual se descompone formando un hidruro de rutenio interrumpiendo el ciclo de Chauvin. El catalizador no presentó lixiviación del H-G cuando se utiliza ciclohexano como solvente en las condiciones de reacción estudiadas.

La constante de equilibrio de la metátesis cruzada ( $K_{eq}^{MC}$ ) no se ve influenciada con la variación de la temperatura en el rango de 20-50°C y alcanza un valor promedio de 0,69. El aumento de la temperatura produce un crecimiento mayor de  $r_{C6}^0$  frente a  $r_{OM}^0$ , sin embargo no influye significativamente sobre los rendimientos de los productos de metátesis. La des-

activación del catalizador crece con el incremento de la temperatura, por la inestabilidad térmica del rutenio metilideno.

La cinética de la reacción muestra que la metátesis global de OM es orden negativo para C6 en el rango de  $C_{OM}^0 = 0,029-0,145$  M. La energía de activación de la reacción es de alrededor de 6,6 kcal/mol muy próxima a la encontrada en bibliografía.

Trabajando con una relación molar C6/OM = 3 a 30°C y utilizando ciclohexano como solvente se alcanzaron los mejores rendimientos a 9-DCO y 9-TDO y selectividades hacia la metátesis cruzada. El valor que alcanzó  $S_{MC}^f$  fue próximo a 90%, mientras que los rendimientos rondan el 20%.

## Bibliografía

---

- [1] R. Grubbs, *“Handbook of Metathesis”*, Wiley-Vch, Weinheim (2003).
- [2] H. Hong, A. Wenzel, T. Salguero, M. Day, R. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 7961-7968.
- [3] J. Conrad, D. Fogg, *Curr. Org. Chem.*, 10 (2006) 185-210.
- [4] W. van Rensburg, P. Steynberg, M. Kirk, W. Meyer, Grant Forman, *J. Org. Chem.*, 691 (2006) 5312–5325.
- [5] B Matyska, A. Dosedlová, L. Petrusová, H. Balcar, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 54 (1989) 455-461.
- [6] Y. Berezin, V. Ignatov, P. Belov, I. Elev, B. Shelimov, V. Kazanskii, *Kinet. Katal.*, 32 (1991) 335-343.

## **CAPÍTULO IX: Conclusiones**

<b>IX.1. Conclusiones finales de la tesis</b>	<b>IX-3</b>
• <b>IX.1.1. Autometátesis de oleato de metilo</b>	<b>IX-3</b>
• <b>IX.1.2. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno</b>	<b>IX-6</b>
<b>IX.2. Prospectiva</b>	<b>IX-7</b>



## **IX.1. Conclusiones finales de la tesis**

El objetivo de la presente Tesis Doctoral fue desarrollar catalizadores sólidos eficientes en metátesis de olefinas funcionalizadas, para la síntesis de productos químicos valiosos a partir de derivados de la industria olequímica, particularmente oleato de metilo. Es decir, desarrollar sólidos catalíticos que sean activos, selectivos y estables para la síntesis de químicos finos por autometátesis de oleato de metilo y metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno. Ello permitiría, a su vez, el potencial desarrollo de una tecnología basada en procesos catalíticos heterogéneos que presentaría evidentes ventajas técnicas y ambientales respecto a los actuales procesos basados en catálisis homogénea, los cuales acarrear problemas de separación y recuperación de los catalizadores del medio de reacción, y costos desventajosos. Para alcanzar el objetivo señalado, en esta Tesis se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalíticamente complejos organometálicos soportados en distintos soportes inorgánicos, muy poco estudiados en bibliografía y no aplicados en la reacción en estudio. Los resultados alcanzados permitieron arribar a una serie de conclusiones generales que se enumeran a continuación.

### **IX.1.1. Autometátesis de oleato de metilo**

La autometátesis de oleato de metilo puede llevarse a cabo con alta selectividad y eficiencia empleando un catalizador de Hoveyda-Grubbs (H-G) de segunda generación soportados sobre sílice (H-G/SiO<sub>2</sub>), operando a presión atmosférica y temperaturas bajas (entre 20 y 50 °C). En efecto, se alcanzan conversiones de equilibrio (50%) para dar los productos de autometátesis 9-octadeceno y 9-octadecen-1,18-dioato con 100% de selectividad, registrándose balances de carbonos próximos al 100%. No se observa lixiviación del H-G

utilizando ciclohexano como solvente; sin embargo el uso de solventes ligeramente polares como el tolueno conduce a un lavado parcial del complejo de la superficie del soporte. La inmovilización efectiva del complejo H-G sobre el soporte cuando se utiliza ciclohexano como solvente refleja una particular interacción fisicoquímica entre el H-G y la superficie de la sílice, mediante la cual se retiene gran parte de la performance catalítica que exhibe el complejo en fase homogénea.

La actividad inicial intrínseca del catalizador para convertir oleato de metilo resultó independiente de la carga de complejo sobre el soporte, al menos hasta una carga de H-G de 1.67%, revelando una dispersión total del complejo sobre la superficie del soporte. El valor de esta velocidad inicial intrínseca de conversión de OM fue 29.7 mol OM/mol H-G min a 50 °C min, alrededor de 3 veces menor que el valor determinado con el complejo H-G en solución a la misma temperatura.

A baja carga de H-G o en presencia de altas concentraciones de oleato de metilo se observa desactivación del catalizador, que puede explicarse como el efecto adverso de una interacción del carbeno metálico con el enlace  $\pi$  del carbonilo perteneciente al grupo éster del reactivo, lo cual conduce a la formación de un carbeno estable e irreversible que interrumpe el ciclo catalítico.

Desde el punto de vista cinético la autometátesis de oleato de metilo resulta de orden cero respecto del reactivo en el rango de 0,014-0,059 M, mientras que a concentraciones superiores el orden de reacción es negativo respecto al mismo.

El catalizador H-G/SiO<sub>2</sub> puede ser utilizado en por lo menos dos ciclos catalíticos sucesivos de reacción sin desactivarse significativamente, alcanzando en ambos ciclos la conversión de equilibrio. Hasta el momento, la reutilización del mismo no es posible si en el

proceso tiene lugar la pérdida de contacto del catalizador con el medio de reacción, hecho atribuible al envenenamiento del catalizador por la generación de alguna especie estable desde la cual no es posible reiniciar el ciclo catalítico al poner nuevamente al catalizador en contacto con reactivo fresco.

El metiltrioxorrenio (MTO) inmovilizado en diferentes soportes ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) también fue evaluado como catalizador en la autometátesis de oleato de metilo. El MTO disuelto no resulta activo para esta reacción debido a su incapacidad para generar un carbeno metálico que dé inicio al ciclo catalítico de Chauvin. El MTO/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  es activo en la autometátesis de oleato de metilo, alcanzando rendimientos superiores al de equilibrio para el 9-octadeceno. Sin embargo, fenómenos de adsorción conducen a muy bajos rendimientos en 9-octadecen-1,18-dioato de metilo. No se detecta lixiviación significativa de MTO en el medio de reacción usando ciclohexano como solvente. Los catalizadores MTO/ $\text{SiO}_2$  y MTO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  son inactivos debido a la falta de la acidez necesaria en el soporte para generar un carbeno estable. En todos los catalizadores se detectó adsorción del MTO sobre el soporte. El aumento de temperatura en todo el rango que el solvente permite operar (20-70°C) no influye en la actividad del catalizador, pero promueve reacciones de isomerización de los productos de metátesis en los sitios ácidos del soporte. El uso de solventes más polares que el ciclohexano, como por ejemplo tolueno, no favorece el rendimiento en 9-octadecen-1,18-dioato, y conduce a una baja en el rendimiento en 9-octadeceno como consecuencia del efecto favorable de la polaridad del solvente sobre las reacciones de isomerización.

En condiciones de trabajo comparables, a 50°C utilizando ciclohexano como solvente e igual carga de complejo, el H-G/ $\text{SiO}_2$  resulta más eficiente que el catalizador MTO/ $\text{SiO}_2\text{-$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , alcanzando rendimientos de equilibrio (50%) para los dos productos de metátesis, mientras que el  $\text{MTO/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  produce sólo uno de los dos productos de interés, el 9-octadeceno, con un rendimiento del 58%, debido a procesos de adsorción que retienen el diéster. En las condiciones de reacción estudiadas el  $\text{H-G/SiO}_2$  presenta una estabilidad y actividad por encima de la de los demás sistemas catalíticos conocidos en el estado del arte de la autometátesis de oleato de metilo, volviéndolo un catalizador promisorio en la medida que el diseño de los procesos en que se lo aplique permita un uso continuo del mismo o con etapas de reutilización que eviten su desactivación.

### **IX.1.2. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno**

En la metátesis cruzada de oleato de metilo y 1-hexeno el catalizador  $\text{H-G/SiO}_2$  resulta eficiente y muy activo logrando conversiones de OM próximas al 95% y alcanzando selectividades hacia los productos de metátesis cruzada, entre los cuales se encuentran 9-decenoato de metilo y 9-tetradecenoato de metilo, cercanas al 90%.

La reacción es orden negativo en 1-hexeno, pero el aumento de la concentración inicial de este reactivo incrementa la selectividad hacia los productos de metátesis cruzada debido a que disminuye marcadamente la reacción competitiva de autometátesis de MO. Sin embargo, el rendimiento hacia los productos de metátesis cruzada decae cuando se utilizan elevadas concentraciones iniciales de 1-hexeno porque disminuye la actividad del catalizador como consecuencia de su desactivación por la formación de un complejo rutenio metilideno inestable, propio de la interacción de olefinas terminales con el H-G, el cual se descompone para formar un hidruro de rutenio que interrumpe el ciclo catalítico de Chauvin.

El catalizador no sufre lixiviación del H-G cuando se utiliza ciclohexano como solvente en las condiciones de reacción estudiadas.

La termodinámica de la reacción muestra que la constante de equilibrio de la reacción no se ve influenciada sensiblemente por la temperatura en el rango estudiado (20-50 °C). El aumento de la temperatura sí produce un incremento en la actividad del catalizador, pero no afecta significativamente los rendimientos alcanzados en los productos de metátesis cruzada. La desactivación aumenta con el aumento de temperatura debido a que la inestabilidad del rutenio metilideno formado a partir del C6 crece con la temperatura.

Los mejores rendimientos y selectividades se alcanzaron cuando la concentración de 1-hexeno triplicó la concentración de oleato de metilo, a una temperatura de 30°C y utilizando ciclohexano como solvente. La selectividad a los productos de metátesis cruzada en esas condiciones resulta próxima al 90% mientras que los rendimientos a 9-decenoato de metilo y 9-tetradecenoato de metilo rondan el 20%.

## IX.2. Prospectiva

Teniendo en cuenta las conclusiones de esta Tesis, a continuación se enumeran y detallan temas y tareas que podrían realizarse en el futuro para profundizar y completar los avances realizados:

- **Reutilización del catalizador.** No se ha logrado aún reutilizar el catalizador H-G/SiO<sub>2</sub>, luego de su uso en las reacciones de metátesis ensayadas en esta Tesis. Obviamente, lograr el reuso de estos catalizadores es de importancia comercial, por lo que debería profundizarse el estudio de este tema, definiendo nuevas estrategias para conseguirlo.

- **Evaluación de los catalizadores empleando otras olefinas funcionalizadas.** En particular, resulta atractiva la potencial síntesis de distintos productos químicos valiosos que se obtendrían por metátesis cruzadas con OM de otras olefinas funcionalizadas poco estudiadas como son los nitrilos insaturado y aldehídos insaturados.
- **Obtención de civetona por metátesis de oleato de metilo.** Un posible mecanismo de síntesis de este importante químico fino, muy atractivo y actualmente no estudiado, se basa en metátesis de cierre de anillo aplicada sobre un  $\beta$ -cetoéster derivado de la condensación de oleato de metilo.
- **Estudios de mecanismos de desactivación.** Esta etapa tiene como objetivo profundizar el conocimiento de los mecanismos de desactivación del catalizador H-G/SiO<sub>2</sub>. Se proyecta aplicar técnicas de caracterización como Resonancia Magnética Nuclear Protónica, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier de Reflectancia Difusa, etc.