



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS

Presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:

Doctor en Química

En el campo de: **CATÁLISIS**

Título de tesis:

**"VALORIZACIÓN CATALÍTICA DE ACEITES
VEGETALES MEDIANTE REACCIONES DE
METÁTESIS"**

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

Autor: **NIERES, Pablo Daniel**

Director: **Dr. Carlos R. Apesteguía**
Co-Director: **Dr. Andrés F. Trasarti**

Jurado evaluador: **Dra. Griselda A. Eimer**
Dr. Gustavo P. Romanelli
Dr. Santiago E. Vaillard

Año de presentación:

2017

A mis padres, Mabel y Victor

A mis hermanas, Gabriela y Alejandra

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría aprovechar estas líneas para expresar mi agradecimiento a algunas personas que con su trabajo han hecho posible esta tesis doctoral.

En primer lugar quiero agradecer a mi director de tesis, Dr. Carlos Apesteguía, su entusiasmo y dedicación han sido un apoyo esencial a lo largo de estos cinco años. Tampoco puedo olvidar al Dr. Andrés Trasarti, que asimismo ha contribuido a desarrollar esta tesis doctoral.

Un agradecimiento especial al Dr. Juan Zelin, porque me inició en mis primeras reacciones, gracias por entenderme cuando una reacción falla y falla hasta el cansancio y por resolver siempre todas mis dudas a cambio de una buena y larga conversación.

Me gustaría agradecer a cuatro personas muy especiales, a la Dra. Victoria Vaillard por su colaboración en los estudios de RMN y a los Drs. Paola Quaino, Leonardo Peiretti y Romina Brasca por su inmensa ayuda en los cálculos teóricos, porque gracias a su trabajo yo he podido realizar el mío.

También quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos los compañeros del GICIC, que de un modo u otro me han ayudado al desarrollo de la presente tesis doctoral, por su paciencia y ánimos en las situaciones difíciles. En especial a mis compañeros de oficina Matías, Eduardo, Pablo, Hernán y Laura.

Quiero agradecer a todo personal del Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroleoquímica por su labor prestada.

A mis compañeros de viaje, con los que he compartido este duro camino. Magda y Sol, gracias por su amistad y los años que compartimos juntos. Magda, nunca olvidaré tus palabras de ánimo cuando más las necesitaba, siempre conseguías hacerme reír. Sol, gracias por todas nuestras conversaciones, por transmitirme tranquilidad, por darme esa visión realista de las cosas. ¡Gracias a las dos por cuidarme y quererme tanto!. Cristián, siempre con palabras de aliento, gracias por los mates, los consejos y nuestras charlas de

horas que nunca se acaban. Maru, nosotros compartimos lo “peor” de todo esto: los cursos de posgrado, gracias por tu hermosa amistad y por hacerme reír tantas veces, estudiar a tu lado se volvía placentero. Luli, aunque ahora nuestros labs están un poquito más lejos, siempre estas cerca... siempre dispuesta a oír todo lo que tengo que contarte, gracias por las sonrisas y las lágrimas que hemos compartido durante todos estos años. Adriana, la colombiana! gracias por todos los momentos vividos, gracias por estar siempre que te necesite.

A mis amigos, en especial a Francisco y su familia, gracias por ayudarme a llevar todo más fácilmente. Gracias por acompañarme en el camino de la vida, por estar a mi lado cada minuto, por escucharme y saber qué es lo que necesito, por tu inmensa paciencia y comprensión, por valorarme tanto y por tu plena confianza en mí .

Por último, mostrar mi más sincero agradecimiento a los auténticos responsables de que haya conseguido llegar hasta aquí, a mis padres y hermanas.

RESUMEN

En la presente tesis se postulan diferentes rutas para la obtención de productos químicos valiosos a partir de derivados oleoquímicos. La metátesis cruzada (MC) de ésteres de ácidos grasos (FAME's) con alquenos es una manera elegante de sintetizar homólogos de estos ésteres, y extender ampliamente la versatilidad de la reacción de metátesis en el campo de la oleoquímica. En este trabajo se estudió la reacción de MC de oleato de metilo (OM) con 3-pentenitrilo (3PN), cinamaldehído (CA) y etileno, en fase líquida, empleando el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG₂) como catalizador. Además, se estudió la posibilidad de utilizar un catalizador sólido en las reacciones estudiadas, el cual se sintetizó inmovilizando el complejo de HG₂ en sílice.

La reacción de MC de OM con 3PN para obtener 2-undeceno, 9-undecenoato de metilo, 11-ciano-9-undecenoato de metilo y 3-dodecenonitrilo se estudió a 293-323 K en un reactor discontinuo de vidrio. La reacción de auto-metátesis de OM resultó la principal reacción secundaria indeseada. La formación de productos de MC se incremento con el aumento de la concentración inicial de 3PN, esencialmente debido a que el equilibrio de la reacción se desplazó hacia una mayor conversión de OM. Así, a $R_{3PN/OM} = 5$, el rendimiento (η_{MC}) y selectividad (S_{MC}) hacia productos de MC fueron 75 % y 84 %, respectivamente. Sin embargo, por encima de una $R_{3PN/OM} = 5$, se observó una desactivación del complejo HG₂. El complejo soportado presento actividad en la reacción de auto-metátesis de OM, alcanzando rápidamente la conversión de equilibrio; sin embargo no presento actividad en la reacción de MC con 3PN.

El complejo de HG₂ también resulto activo en la reacción de MC de OM con CA, obteniéndose como productos 11-oxo-9-undecenoato de metilo, 2-undecenal, 10-fenil-9-decenoato de metilo y 1-decenilbenceno. La formación de productos de MC se incremento

con el aumento de la concentración inicial de CA, siendo η_{MC} y S_{MC} 91 % y 95 % para una $R_{CA/OM} = 5$. La reacción de MC de OM con CA se estudió empleando el catalizador HG_2/SiO_2 , sin embargo se observó lixiviación del complejo de la superficie de la sílice a la fase líquida.

Finalmente se estudió la reacción de MC de OM con etileno, empleando el complejo HG_2 disuelto y soportado en sílice. Los ensayos se llevaron a cabo en un reactor discontinuo a 313-353 K y 2.5-7.5 bar de $C_2H_4(5\%)/N_2$. Los productos de etenólisis de OM fueron 9-decenoato de metilo y 1-deceno. La reacción de auto-metátesis de OM fue la principal reacción secundaria. Los resultados mostraron una pérdida de actividad del catalizador HG_2 en la etenólisis de OM como consecuencia de la inmovilización del mismo sobre la superficie de la sílice. El incremento de $R_{C_2H_4/OM}$ conduce a un desplazamiento del equilibrio hacia mayores conversiones de OM y suprime reacciones competitivas como la auto-metátesis de OM. Sin embargo, la desactivación del catalizador también se incrementa con $R_{C_2H_4/OM}$. Para el complejo disuelto, por encima de una $R_{C_2H_4/HG_2} = 78$ la desactivación comienza a ser importante, afectando la capacidad del catalizador para alcanzar la conversión de equilibrio. Consistentemente, la desactivación afecta los rendimientos globales de etenólisis. De igual manera, la selectividad global hacia la reacción de etenólisis (S_E) aumentó con el incremento de $P_{C_2H_4}$, alcanzándose un máximo de selectividad del 90% en ausencia de desactivación. Empleando el complejo $HG_2(10\%)/SiO_2$, por encima de $R_{C_2H_4/HG_2} = 44$ la conversión de OM resultó inferior a la prevista por el equilibrio termodinámico, mostrando una diferencia en la susceptibilidad a la desactivación, entre el complejo disuelto y soportado. El máximo rendimiento y selectividad hacia productos de etenólisis sobre $HG_2(10\%)/SiO_2$ se alcanzó a $P_{C_2H_4} = 0.25$ bar ($R_{C_2H_4/OM} = 2.5$) con valores de 63 % y 77 % respectivamente.

ABREVIATURAS

11CUDO	11-ciano-9-undecenoato de metilo
1DB	1-decenilbenceno
1DC	1-deceno
2UAL	2-undecanal
2UD	2-undecenal
3DCN	3-dodecenonitrilo
3PN	3-pentenonitrilo
9DCO	9-decenoato de metilo
9OCT	9-octadeceno
9OD	9-octadecen-1,18-diato de metilo
9UDO	9-undecenoato de metilo
ADMET	Acyclic diene metathesis polymerization (polimerización por metátesis de dienos acíclicos)
BC	Balance de carbono
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret–Joyner–Halenda
BKG	Background
C2	Etileno
CA	Cinamaldehído
CFC's	Clorofluorocarbonatos
CG	Cromatografía gaseosa
CG-EM	Cromatografía gaseosas - Espectrometría de masas
CN	Ciano
DFT	Density functional theory (Teoría del Funcional de la Desidad)
DRIFT	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa
DRX	Difracción de rayos X
F9DCO	10-fenil-9-decenoato de metilo
FID	Flame ionization detector (Detector de ionización de llama)
FT-IR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

GRG	Gradiente reducido generalizado
HG₂	Hoveyda-Grubbs segunda generación
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
J	Constante de acoplamiento
m/z	Relación masa/ carga
Me	Metilo
MHz	mega Hertz
MTO	Metiltrioxorenio
O9UDO	11-oxo-9-undecenoato de metilo
OM	Oleato de metilo
PMMA	Polimetilmetacrilato
RCM	Ring closing metathesis (metátesis con cierre de anillo)
rf	Radiofrecuencia
RMN	Resonancia magnética nuclear
ROM	Ring opening metathesis (metátesis con apertura de anillo)
ROMP	Ring opening metathesis polymerization (Polimerización por metátesis con apertura de anillo)
STD	Estándar interno
TCM	Triglicéridos de cadena media
TOF	Turnover frequency (frecuencia de recambio)
TON	Turnover number (número de recambio)
UV-vis	Ultravioleta-visible
VOC	Compuestos orgánicos volátiles
λ	Longitud de onda
δ	Corrimiento químico
ϵ	Absortividad molar

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I.1. Introducción	I-2
I.2. Economía sostenible basada en el aprovechamiento de la biomasa	I-2
I.2.1. Biorrefinería.....	I-2
I.2.2. Industria oleoquímica	I-4
I.2.3. Producción de biodiésel.....	I-7
I.3. Metátesis de Olefinas	I-9
I.4. Reacciones de metátesis de aceites y ésteres de ácidos grasos insaturados (FAME's)	I-10
I.4.1. Metátesis de aceites vegetales	I-11
I.4.2. Metátesis de ésteres de ácidos grasos	I-12
I.5. Objetivos	I-15
I.5.1. Etenólisis de oleato de metilo	I-17
I.5.2. Metátesis cruzada de oleato de metilo con olefinas funcionalizadas	I-18
I.6. Bibliografía	I-22

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. Introducción	II-2
II.2. Metátesis de olefinas	II-2
II.2.1. Mecanismo de reacción	II-2
II.2.2. Tipos de reacciones de metátesis.....	II-4
II.3. Sistemas catalíticos empleados en la metátesis de FAME's	II-7
II.3.1. Sistemas catalíticos homogéneos	II-9
II.3.2. Sistemas catalíticos heterogéneos	II-15

II.3.3. Complejos de Ru inmovilizados.....	II-19
II.4. Catalizadores empleados en etenólisis de FAME's	II-20
II.5. Metátesis cruzada de FAME's con olefinas funcionalizadas	II-25
II.6. Bibliografía.....	II-27

CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos y drogas	III-4
III.1.1. Gases	III-4
III.1.2. Solventes	III-4
III.1.3. Reactivos.....	III-5
III.1.4. Soportes	III-5
III.2. Caracterización del soporte (SiO₂)	III-5
III.2.1. Determinación de propiedades texturales por adsorción física de N ₂	III-5
III.2.1.1. Determinación de superficie específica. Fundamentos del método BET ..	III-6
III.2.1.2. Determinación de la distribución de tamaño de poros. Fundamentos del método BJH.....	III-8
III.2.1.3. Descripción experimental del método de adsorción física de N ₂	III-11
III.3. Preparación de catalizadores	III-12
III.3.1. Tratamiento térmico del soporte	III-12
III.3.2. Preparación del catalizador de Hoveyda-Grubbs 2 ^{da} generación soportado en sílice (HG ₂ /SiO ₂).....	III-12
III.4. Caracterización de los catalizadores	III-13
III.4.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis).....	III-13
III.4.1.1. Fundamentos de la técnica de UV-Vis.....	III-14
III.4.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales	III-15
III.4.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible de reflectancia difusa (UV-vis RSA)....	III-15
III.4.2.1. Fundamentos de la técnica UV-vis RSA.....	III-16
III.4.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales	III-16

III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX)..	III-16
III.4.3.1. Fundamentos de la técnica DRX.....	III-17
III.4.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales	III-19
III.4.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	III-20
III.4.4.1. Descripción experimental de la técnica.....	III-21
III.4.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT)	III-22
III.4.5.1. Fundamentos de la técnica DRIFT	III-22
III.4.5.2. Descripción experimental de la técnica.....	III-24
III.4.6. Resonancia magnética nuclear (RMN)	III-25
III.4.6.1. Fundamentos de resonancia magnética nuclear	III-25
III.4.6.2. Descripción experimental de la técnica.....	III-27
III.4.7. Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).....	III-28
III.4.7.1. Fundamentos de la técnica ICP-AES	III-29
III.5. Ensayos de actividad catalítica	III-29
III.5.1. Pre-tratamiento de solventes	III-29
III.5.2. Equipos de reacción	III-31
III.5.2.1. Reactor discontinuo de vidrio tipo Schlenk	III-31
III.5.2.2. Reactor discontinuo de alta presión	III-33
III.5.3. Análisis cromatográfico	III-35
III.5.3.1. Identificación de productos de reacción por cromatografía de gases - espectrometría de masas (CG-EM)	III-35
III.5.3.1.a. Fundamentos de la técnica EM	III-36
III.5.3.1.b. Condiciones experimentales para la EM	III-37
III.5.3.2. Separación cromatográfica de los productos de reacción	III-38
III.6. Método de cálculo	III-38
III.7. Bibliografía	III-40

CAPÍTULO IV: CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

IV.1. Caracterización del soporte	IV-2
IV.2. Caracterización de los catalizadores (HG₂/SiO₂)	IV-4
IV.2.1. Cálculo de la carga de HG ₂	IV-4
IV.2.2. Estimación de la monocapa de HG ₂	IV-4
IV.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	IV-6
IV.2.4. Identificación del complejo HG ₂ sobre la superficie del soporte (SiO ₂).....	IV-7
IV.3. Estabilidad térmica del complejo HG₂	IV-17
IV.4. Estabilidad del complejo HG₂/SiO₂ en condiciones ambientales	IV-18
IV.5. Conclusiones	IV-24
IV.6. Bibliografía	IV-26

CAPÍTULO V: METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO CON NITRILOS INSATURADOS

V.1. Introducción	V-3
V.2. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica	V-6
V.2.1. Análisis cualitativo.....	V-6
V.2.1.a. Separación cromatográfica de los productos de reacción.....	V-6
V.2.1.b. Identificación de productos de reacción.....	V-7
V.2.2. Análisis cuantitativo.....	V-14
V.2.2.a. Cálculo de los factores de respuesta cromatográficos.....	V-14
V.2.2.b. Cálculo de los parámetros utilizados en los ensayos de actividad catalítica. Conversión, Rendimiento y Selectividad.....	V-16
V.3. Auto-metátesis de oleato de metilo y 3-pentenitrilo	V-18
V.3.1. Estudio teórico de la reacción de 3PN con el complejo HG ₂	V-21
V.4. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-pentenitrilo	V-31

V.5. Determinación del equilibrio	V-34
V.6. Efecto de la concentración de 3PN	V-42
V.7. Determinación de la expresión de velocidad	V-48
V.8. Efecto de la temperatura	V-53
V.9. Estudio del mecanismo	V-58
V.10. Efecto del 3PN en la actividad del complejo HG₂	V-60
V.11. Reacción en fase heterogénea HG₂/SiO₂	V-64
V.12. Conclusiones	V-66
V.13. Bibliografía	V-69

CAPÍTULO VI: METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO CON ALDEHÍDOS INSATURADOS

VI.1. Introducción	VI-2
VI.2. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica	VI-5
VI.2.1. Análisis cualitativo	VI-5
VI.2.1.a. Separación cromatográfica de los productos de reacción	VI-5
VI.2.1.b. Identificación de productos de reacción	VI-6
VI.2.2. Análisis cuantitativo	VI-12
VI.2.2.a. Cálculo de factores de respuesta cromatográficos	VI-12
VI.2.2.b. Cálculo de parámetros utilizados en los ensayos de actividad catalítica. Conversión, Rendimiento y Selectividad.....	VI-13
VI.3. Auto-metátesis de oleato de metilo y cinamaldehído	VI-16
VI.4. Metátesis cruzada de oleato de metilo y cinamaldehído	VI-18
VI.5. Estudio del equilibrio	VI-21
VI.6. Efecto de la concentración inicial de cinamaldehído	VI-26
VI.7. Estudio cinético. Determinación de la expresión de velocidad	VI-35
VI.7.1. Determinación del orden de reacción parcial del CA	VI-37

VI.7.2. Determinación del orden de reacción parcial de OM, 9OCT y 9OD	VI-40
VI.8. Efecto de la temperatura	VI-45
VI.9. Actividad del catalizador Hg_2/SiO_2 en la metátesis de aldehídos insaturados	VI-52
VI.10. Conclusiones	VI-54
VI.11. Bibliografía	VI-56

CAPÍTULO VII: ETENÓLISIS DE OLEATO DE METILO

VII.1. Introducción	VII-3
VII.2. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica	VII-7
VII.2.1. Análisis cualitativo	VII-7
VII.2.1.a. Separación cromatográfica de los productos de reacción	VII-7
VII.2.1.b. Identificación de productos de reacción	VII-8
VII.2.2. Análisis cuantitativo	VII-12
VII.2.2.a. Cálculo de los factores de respuesta cromatográficos	VII-12
VII.2.2.b. Cálculo de parámetros utilizados en los ensayos de actividad catalítica. Conversión, Rendimiento y Selectividad	VII-15
VII.2.2.c. Cálculo de la concentración de etileno disuelto	VII-16
VII.2.2.d. Determinación de la conversión de equilibrio de OM	VII-19
VII.3. Influencia de la inmovilización del complejo Hg_2 sobre la actividad catalítica	VII-20
VII.4. Ensayo de lixiviación del complejo Hg_2 soportado en SiO_2	VII-22
VII.5. Análisis de limitaciones difusionales en la interfase líquido/ sólido	VII-25
VII.6. Influencia de la carga de complejo Hg_2	VII-32
VII.7. Influencia de la presión parcial de etileno	VII-34
VII.8. Estudio del mecanismo de reacción de etenólisis de OM	VII-43
VII.9. Influencia de la temperatura en la etenólisis de OM	VII-44

VII.10. Estudio de la desactivación del complejo HG_2 y HG_2/SiO_2 en la etenólisis de OM	VII-48
VII.10.1. Influencia del orden de agregado de reactivos	VII-51
VII.10.2. Desactivación del complejo HG_2 en presencia de etileno	VII-53
VII.11. Conclusiones	VII-58
VII.12. Bibliografía	VII-61

CAPÍTULO VIII: CONCLUSIONES GENERALES Y PROSPECTIVA

VIII.1. Conclusiones generales	VIII-2
VIII.1.1. Preparación y caracterización del complejo HG_2 inmovilizado en sílice (HG_2/SiO_2)	VIII-2
VIII.1.2. Metátesis cruzada de oleato de metilo con nitrilos insaturados	VIII-3
VIII.1.3. Metátesis cruzada de oleato de metilo con aldehídos insaturados	VIII-4
VIII.1.4. Etenólisis de oleato de metilo	VIII-4
VIII.2. Prospectiva	VIII-6

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1. Aprovechamiento de la biomasa de cultivos de oleaginosas.....	I-4
Figura I.2. Evolución de producción de biodiésel en Argentina	I-6
Figura I.3. Transesterificación de aceite vegetal y modificación vía metátesis de olefinas.	I-11
Figura II.1. Poliéster y poliamida insaturados obtenidos a partir de 9OD.....	II-8
Figura II.2. Complejos metal-carbeno desarrollados por los grupos de Schrock y Basset.....	II-10
Figura II.3. Complejos de Ru homogéneos empleados en la reacción de auto-metátesis de oleato de metilo.....	II-12
Figura II.4. Complejos de Ru de segunda generación.	II-14
Figura II.5. Complejos de Mo y W empleados como catalizadores en la etenólisis de oleato de metilo.	II-22
Figura III.1. Preparación del complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG ₂) soportado en sílice (HG ₂ /SiO ₂).....	III-13
Figura III.2. Fundamentos DRX.....	III-18
Figura III.3. Interacciones de la radiación IR al incidir sobre una muestra.....	III-22
Figura III.4. Camino óptico de un haz IR en el accesorio de una celda DRIFT.....	III-23
Figura III.5. Celda DRIFT - Spectra Tech utilizada en los experimentos DRIFT.	III-24
Figura III.6. Modelo clásico de la formación de magnetización neta en una muestra.	III-26
Figura III.7. Principales componentes de un resonador magnético nuclear	III-28

Figura III.8. Equipo de destilación empleado en el pre-tratamiento de solventes.....	III-30
Figura III.9. Equipo de reacción empleado en los ensayos de actividad catalítica de metátesis cruzada de oleato de metilo con 3-pentenitrilo y cinamaldehído.	III-32
Figura III.10. Reactor discontinuo de alta presión	III-34
Figura III.11. Representación de los componentes de un espectrómetro de masas y de los fenómenos que tienen lugar durante el análisis de una muestra.	III-37
Figura IV.1. Isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K de la SiO ₂	IV-3
Figura IV.2. Distribución de tamaño de poro de la sílice utilizada como soporte, determinada por el método BJH a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N ₂ a 77 K.	IV-3
Figura IV.3. Determinación de la carga máxima de HG ₂ sobre la superficie del soporte (SiO ₂).	IV-6
Figura IV.4. Difractogramas de rayos X de los catalizadores preparados. Velocidad de barrido: 2°/ min.	IV-7
Figura IV.5. Espectros FTIR de HG ₂ , SiO ₂ y HG ₂ (6-10%)/SiO ₂ correspondientes a la zona de vibración del carbeno metálico ($\nu = 748 \text{ cm}^{-1}$) y de del rutenio-heterociclo ($\nu = 576 \text{ cm}^{-1}$).	IV-8
Figura IV.6. Espectros de espectroscopia DRIFT correspondientes a las muestras de HG ₂ , HG ₂ (6%)SiO ₂ y HG ₂ (10%)/SiO ₂ en la zona de vibración de 1100cm ⁻¹ a 3200 cm ⁻¹	IV-9
Figura IV.7. Espectro UV-vis del complejo HG ₂ en ciclohexano y espectro de reflectancia difusa (RSA/UV-vis) de SiO ₂ y HG ₂ (10%)/SiO ₂	IV-10
Figura IV.8. Espectro ¹ H RMN del complejo HG ₂ (300 MHz, CDCl ₃)	IV-12
Figura IV.9. Espectro ¹ H RMN del complejo HG ₂ (300 MHz, CDCl ₃). Señal del H correspondiente al carbeno metálico	IV-13

- Figura IV.10.** Espectro ^1H RMN del complejo HG_2 (300 MHz, CDCl_3).
 δ : 7.60-6.67 ppm.....IV-14
- Figura IV.11.** Espectro ^1H RMN del complejo HG_2 (300 MHz, CDCl_3).
 δ : 5.00-1.20 ppm.....IV-14
- Figura IV.12.** Espectro ^1H RMN del HG_2 recuperado por lixiviación de $\text{HG}_2(5\%)/\text{SiO}_2$
con CDCl_3 (300 MHz, CDCl_3)IV-15
- Figura IV.13.** Representación esquemática de las posibles formas de interacción del
complejo HG_2 con los grupos silanoles presentes en la superficie de la sílice.IV-16
- Figura IV.14.** Espectros DRIFT de la muestra de HG_2 tomada a distinta
temperatura (303, 373 y 423 K) correspondientes a la zona de vibración de 1100cm^{-1}
a 3300cm^{-1}IV-17
- Figura IV.15.** Espectro ^1H RMN del complejo HG_2 almacenado 30 días en condiciones
ambientales estándares. (300 MHz, CDCl_3).....IV-19
- Figura IV.16.** Espectro ^1H RMN del sobrenadante recuperado luego de lavar el complejo
 $\text{HG}_2(5\%)/\text{SiO}_2$ con CDCl_3 . A) $\text{HG}_2(5\%)/\text{SiO}_2$ almacenado 7 días en condiciones
ambientales estándares, B) $\text{HG}_2(5\%)/\text{SiO}_2$ almacenado 30 días en condiciones ambientales
estándares.VI-20
- Figura IV.17.** Cinética de desactivación en el tiempo del complejo HG_2/SiO_2 almacenado
en condiciones ambientales estándares.....IV-21
- Figura IV.18.** Espectro ^1H RMN del sobrenadante recuperado luego de lavar con CDCl_3 el
complejo $\text{HG}_2(5\%)/\text{SiO}_2$ almacenado 60 días al vacío a 253 K (300 MHz, CDCl_3)IV-22
- Figura IV.19.** Espectro ^1H RMN del complejo HG_2 expuesto a H_2O 7 días (300 MHz,
 CDCl_3)IV-23
- Figura V.1.** Cromatograma típico obtenido como resultado de la optimización del análisis
cualitativo de las muestras de reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-
pentenonitrilo. Condiciones de análisis: $T_{\text{INYECTOR}} = 573 \text{ K}$, $T_{\text{FID}} = 583 \text{ K}$,

Q(N ₂) = 1.61 mL/ min. Programa de temperatura del horno: 353 K (15 min), 2.5 K/ min; 573 K (5 min)	V-7
Figura V.2.a. Espectro de masas 3PN.	V-8
Figura V.2.b. Espectro de masas 2UD.....	V-9
Figura V.2.c. Espectro de masas n-dodecano	V-9
Figura V.2.d. Espectro de masas 9UDO.....	V-10
Figura V.2.e. Espectro de masas 3DCN	V-10
Figura V.2.f. Espectro de masas 9OCT	V-11
Figura V.2.g. Espectro de masas 11CUDO	V-11
Figura V.2.h. Espectro de masas OM.....	V-12
Figura V.2.i. Espectro de masas 9OD.....	V-12
Figura V.3. Identificación de los componentes de la muestra. Cromatograma de muestras de reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-pentenonitrilo. Condiciones de análisis: T _{INYECTOR} = 573 K, T _{FID} = 583 K, Q(N ₂) = 1.61 mL/ min. Programa de temperatura del horno: 353 K (15 min), 2.5 K/ min; 573 K (5 min).....	V-13
Figura V.4. Auto-metátesis de OM y 3PN en fase homogénea. Conversión vs. tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), w _{HG₂} = 1.12 mg, T = 313 K. a) Auto-metátesis de OM, C _{OM} ⁰ = 0.0145 M, R _{OM/HG₂} = 84, b) Auto-metátesis de 3PN, C _{3PN} ⁰ = 0.0145 M, R _{3PN/HG₂} = 84.. ..	V-19
Figura V.5. Modelos de coordinación de nitrilos con centros metálicos de complejos organometálicos.....	V-21
Figura V.6. Energía de las especies resultantes de la interacción del complejo HG ₂ con 3PN y 2-penteno.	V-24
Figura V.7.a. Perfil de energía del mecanismo planteado para la interacción HG ₂ y 3PN a través del enlace C=C	V-26

Figura V.7.b. Perfil de energía del mecanismo planteado para la interacción HG_2 y 3PN a través del par de electrones libres del átomo de nitrógeno del grupo ciano V-26

Figura V.7.c. Perfil de energía del mecanismo planteado para la interacción HG_2 y 2-penteno a través del enlace C=C V-27

Figura V.8. Espectro 1H RMN del complejo $HG_2 + OM$ (300 MHz, $CDCl_3$) V-28

Figura V.9. Espectro 1H RMN del complejo $HG_2 + 3PN$ (300 MHz, $CDCl_3$)..... V-28

Figura V.10. Espectros UV-vis del complejo HG_2 y $HG_2 + CH_3CN$ ($R_{CH_3CN/HG_2} = 5000$) V-29

Figura V.11. Espectro 1H RMN del complejo $HG_2 + CH_3CN$ (300 MHz, $CDCl_3$) V-30

Figura V.12. Metátesis cruzada 3PN-OM en fase homogénea. a) Conversión (X_{OM} , X_{3PN}) y rendimiento global en MC y A-OM (η_{MC} , η_{A-OM}) vs. tiempo; b) Rendimiento de cada producto (η_i) vs tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), T = 323 K, $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = C_{3PN}^0 = 0.0145$ M, $R_{CA/OM} = 1$, $R_{OM/HG_2} = 84$ V-32

Figura V.13. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada 3PN-OM en fase homogénea. $R_{3PN/OM} = 1$; Solvente: Tolueno (10 mL), masa inicial $HG_2 = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = C_{3PN}^0 = 0.0145$ M, T = 323 K, $R_{OM/HG_2} = 84$ V-35

Figura V.14. Determinación de las conversiones de equilibrio en la metátesis cruzada de OM y 3PN. Solvente: Tolueno (10 mL), masa inicial $HG_2 = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, T = 323 K, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) $R_{3PN/OM} = 3$, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M; b) $R_{3PN/OM} = 5$, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M; c) $R_{3PN/OM} = 7$, $C_{3PN}^0 = 0.1015$ M, d) $R_{3PN/OM} = 10$, $C_{3PN}^0 = 0.145$ M V-41

Figura V.15. Metátesis cruzada 3PN-OM. Influencia de la relación molar inicial de reactivos ($R_{3PN/OM}$) Conversiones y rendimientos globales en MC y A-OM vs. tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12$ mg (disuelto), $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, T = 323 K, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) $R_{3PN/OM} = 1$, $C_{3PN}^0 = 0.0145$ M b) $R_{3PN/OM} = 3$, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M; c) $R_{3PN/OM} = 5$, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M; d) $R_{3PN/OM} = 7$, $C_{3PN}^0 = 0.1015$ M, e) $R_{3PN/OM} = 10$, $C_{3PN}^0 = 0.145$ M V-44

Figura V.16. Metátesis cruzada 3PN-OM. Influencia de la relación molar inicial de reactivos ($R_{3PN/OM}$) Rendimiento en cada producto vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) $R_{3PN/OM} = 1$, $C_{3PN}^0 = 0.0145$ M b) $R_{3PN/OM} = 3$, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M; c) $R_{3PN/OM} = 5$, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M; d) $R_{3PN/OM} = 7$, $C_{3PN}^0 = 0.1015$ M, e) $R_{3PN/OM} = 10$, $C_{3PN}^0 = 0.145$ M..... V-45

Figura V.17. Conversión de OM en función de $R_{3PN/OM}$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$ V-47

Figura V.18. Determinación del orden de reacción parcial del 3PN (α) en MC de OM y 3PN, en el rango de $C_{3PN}^0 = 0.0145 - 0.145$ M. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$ V-50

Figura V.19. Determinación del orden de reacción parcial del OM (β) en la MC de OM y 3PN, en el rango de $C_{OM}^0 = 0.0145 - 0.0435$ M. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K V-53

Figura V.20. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada de 3PN:OM. Conversión y rendimientos globales vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M, $R_{3PN/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) 293 K; b) 303 K; c) 323 K; d) 343 K..... V-54

Figura V.21. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada 3PN-OM. Rendimiento vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M, $R_{3PN/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) 293 K; b) 303 K; c) 323 K; d) 343 K..... V-55

Figura V.22. Determinación de la energía de activación E_a de la metátesis cruzada de OM y 3PN. Solvente: Tolueno, $w_{HG2} = 1.12$ mg, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $R_{OM/HG_2} = 84$ V-58

Figura V.23. Influencia del orden de agregado. Adición de 3PN una vez alcanzado el equilibrio de auto-metátesis de OM. Solvente: Tolueno, $w_{HG2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{3PN}(t = 15min) = 0.0435$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$ V-59

Figura V.24. Influencia del orden de agregado de reactivos en la MC 3PN-OM. Conversión y rendimientos globales vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M, $R_{3PN/OM} = 5$, $R_{OM/HG_2} = 84$, $T = 323$ K. a) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 0 min; b) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 30 min; c) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 60 min. V-61

Figura V.25. Influencia del orden de agregado de reactivos en la MC 3PN-OM. Rendimiento vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M, $R_{3PN/OM} = 5$, $R_{OM/HG_2} = 84$, $T = 323$ K. a) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 0 min; b) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 30 min; c) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 60 min..... V-62

Figura V.26. Complejo HG_2 soportado en sílice. V-65

Figura V.27. Reacciones de auto-metátesis en fase heterogénea. Conversión vs. tiempo. Solvente: Tolueno, Catalizador: 100 mg HG_2/SiO_2 (1.12 % HG_2), $T = 323$ K. a) Auto-metátesis de OM, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $R_{OM/HG_2} = 84$; b) Auto-metátesis de 3PN, $C_{3PN}^0 = 0.0145$ M, $R_{3PN/HG_2} = 84$ V-65

Figura V.28. Metátesis Cruzada OM y 3PN en fase heterogénea. Solvente: Tolueno, Catalizador: 100 mg HG_2/SiO_2 (1.12 % HG_2), $T = 323$ K, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{3PN}^0 = 0.0145$ M, $R_{3PN/HG_2} = 84$. a) Conversión OM vs. tiempo; b) Conversión 3PN vs. tiempo. V-66

Figura VI.1. Cromatograma típico obtenido como resultado de la optimización del análisis cualitativo de las muestras de reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y cinamaldehído. Condiciones de análisis (descriptas en detalle en la *Tabla VI.2*): $T_{INYECTOR} = 573$ K, $T_{FID} = 583$ K, $Q(N_2) = 1.61$ mL/ min. Programa de temperatura del horno: 373 K, 10 K/ min; 573 K (15 min)..... VI-6

Figura VI.2.a. Espectro de masas n-dodecano VI-7

Figura VI.2.b. Espectro de masas CA VI-7

Figura VI.2.c. Espectro de masas 2UAL VI-8

Figura VI.2.d. Espectro de masas O9UDO VI-8

Figura VI.2.e. Espectro de masas 1DB	VI-9
Figura VI.2.f. Espectro de masas 9OCT	VI-9
Figura VI.2.g. Espectro de masas F9DCO	VI-10
Figura VI.2.h. Espectro de masas OM	VI-10
Figura VI.2.i. Espectro de masas 9OD	VI-11
Figura VI.3. Identificación de los componentes de la muestra. Cromatograma de muestras de reacción de MC de OM-CA. Condiciones de análisis: $T_{\text{INYECTOR}} = 573 \text{ K}$, $T_{\text{FID}} = 583 \text{ K}$, $Q(\text{N}_2) = 1.61 \text{ mL/ min}$. Programa de temperatura del horno: 373 K , 10 K/ min ; 573 K (15 min)	VI-11
Figura VI.4. Reacciones de auto-metátesis en fase homogénea. Conversión vs. tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{\text{HG}_2} = 1.12 \text{ mg}$, $T = 323 \text{ K}$. a) Auto-metátesis de OM, $C_{\text{OM}}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $R_{\text{OM}/\text{HG}_2} = 84$; b) Auto-metátesis de CA, $C_{\text{CA}}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $R_{\text{OM}/\text{HG}_2} = 84$	VI-16
Figura VI.5. Modelos de coordinación de aldehídos con centros metálicos de complejos organometálicos.....	VI-17
Figura VI.6. Espectros UV-vis del complejo HG_2 y $\text{HG}_2 + \text{butanal}$ ($R_{\text{BUTANAL}/\text{HG}_2} = 10000$)	VI-18
Figura VI.7. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. a) Conversión (X_{OM} , X_{CA}) y rendimiento global (η_{MC} , $\eta_{\text{A-OM}}$) vs. tiempo; b) Rendimiento (η_i) vs tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{\text{HG}_2} = 2.24 \text{ mg}$, $C_{\text{OM}}^0 = C_{\text{CA}}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $R_{\text{CA}/\text{OM}} = 1$, $R_{\text{OM}/\text{HG}_2} = 42$, $T = 323 \text{ K}$	VI-19
Figura VI.8. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. $R_{\text{CA}/\text{OM}} = 1$; Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{\text{HG}_2} = 2.24 \text{ mg}$, $C_{\text{OM}}^0 = C_{\text{CA}}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $T = 323 \text{ K}$, $R_{\text{OM}/\text{HG}_2} = 42$	VI-21
Figura VI.9. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{\text{HG}_2} = 2.24 \text{ mg}$, $C_{\text{OM}}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $T = 323 \text{ K}$, $R_{\text{OM}/\text{HG}_2} = 42$. a) $R_{\text{CA}/\text{OM}} = 2$; b) $R_{\text{CA}/\text{OM}} = 3$; c) $R_{\text{CA}/\text{OM}} = 4$; d) $R_{\text{CA}/\text{OM}} = 5$	VI-28

Figura VI.10.a. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = C_{CA}^0 = 0.0145$ M, $R_{CA/OM} = 1$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K VI-31

Figura VI.10.b. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.0290$ M, $R_{CA/OM} = 2$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K..... VI-31

Figura VI.10.c. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K..... VI-32

Figura VI.10.d. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.059$ M, $R_{CA/OM} = 4$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K..... VI-32

Figura VI.10.e. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.0725$ M, $R_{CA/OM} = 5$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K..... VI-33

Figura VI.11. Conversión OM en función de la relación molar de reactivos $R_{CA/OM}$. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 42$ VI-35

Figura VI.12.a. Determinación del orden de reacción parcial del CA (α_1) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{CA}^0 = 0.0145 - 0.0725$ M. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K..... VI-39

Figura VI.12.b. Determinación del orden de reacción parcial del CA (α_2) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{CA}^0 = 0,0145 - 0,0725$ M. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K..... VI-39

Figura VI.12.c. Determinación del orden de reacción parcial del CA (α_3) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{CA}^0 = 0.0145 - 0.0725$ M. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K..... VI-40

Figura VI.13.a. Determinación del orden de reacción parcial de OM (β) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{OM}^0 = 0.0145 - 0.0435 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $T = 323 K$ VI-43

Figura VI.13.b. Determinación del orden de reacción parcial de 9OCT (γ) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{OM}^0 = 0.0145 - 0.0435 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $T = 323 K$ VI-43

Figura VI.13.c. Determinación del orden de reacción parcial de 9OD (ρ) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{OM}^0 = 0,0145 - 0,0435 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $T = 323 K$ VI-44

Figura VI.14.a. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3} M$, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3} M$, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 303 K$ VI-45

Figura VI.14.b. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3} M$, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3} M$, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323 K$ VI-46

Figura VI.14.c. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3} M$, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3} M$, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 343 K$ VI-46

Figura VI.14.d. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada CA:OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3} M$, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3} M$, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 363 K$ VI-47

Figura VI.15.a. Determinación de la energía de activación E_a de la metátesis cruzada de OM y CA. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3} M$, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3} M$ VI-50

Figura VI.15.b. Determinación de la energía de activación E_a de la metátesis cruzada de 9OCT y CA. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M..... VI-51

Figura VI.15.c. Determinación de la energía de activación E_a de la metátesis cruzada de 9OCT y CA. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M..... VI-51

Figura VI.16. Auto-metátesis CA en fase heterogénea. Conversión vs. tiempo. Solvente: Ciclohexano (10 mL), $w_{HG2} = 1.12$ mg, $T = 323$ K, $C_{CA}^0 = 0.0145$ M, $R_{CA/HG2} = 84$ VI-53

Figura VI.17. Ensayo de lixiviación del complejo HG_2 soportado en SiO_2 en presencia de cinamaldehído..... VI-54

Figura VII.1. Cromatograma típico obtenido como resultado de la optimización del análisis cualitativo de las muestras de reacción de etenólisis de oleato de metilo. Condiciones de análisis: $T_{INYECTOR} = 573$ K, $T_{FID} = 583$ K, $Q(N_2) = 1.61$ mL/ min. Programa de temperatura del horno: 373 K, 15 K/ min; 573 K (5 min) VII-8

Figura VII.2.a. Espectro de masas 1DC..... VII-9

Figura VII.2.b. Espectro de masas n-dodecano..... VII-9

Figura VII.2.c. Espectro de masas 9DCO VII-10

Figura VII.2.d. Espectro de masas 9OCT VII-10

Figura VII.2.e. Espectro de masas OM VII-11

Figura VII.2.f. Espectro de masas 9OD VII-11

Figura VII.3. Identificación de los componentes de la muestra. Cromatograma de muestras de reacción de etenólisis de OM. Condiciones de análisis: $T_{INYECTOR} = 573$ K, $T_{FID} = 583$ K, $Q(N_2) = 1.61$ mL/ min. Programa de temperatura del horno: 373 K, 15 K/ min; 573 K (5 min) VII-12

Figura VII.4. Determinación del equilibrio. Etenólisis de OM en fase homogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), masa inicial $HG_2 = 13$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar.....	VII-20
Figura VII.5. Etenólisis OM. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0,125$ bar. a) Homogénea ($W_{HG_2} = 13$ mg); b) Heterogénea ($W_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg).....	VII-21
Figura VII.6. Estudio de la lixiviación del complejo HG_2 durante la preparación del complejo soportado.	VII-23
Figura VII.7. Estudio de la lixiviación del complejo HG_2 durante la reacción de etenólisis de OM.....	VII-24
Figura VII.8. Influencia de la masa de catalizador. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0,011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar.	VII-31
Figura VII.9. Efecto de la carga de HG_2 . Etenólisis OM en fase heterogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar. a) $HG_2(6\%)/SiO_2$; b) $HG_2(10\%)/SiO_2$	VII-32
Figura VII.10. Influencia de la presión parcial de etileno. Etenólisis OM en fase homogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2} = 13$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K. a) $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar; b) $P_{C_2H_4} = 0.200$ bar ; c) $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar; d) $P_{C_2H_4} = 0.300$ bar; e) $P_{C_2H_4} = 0.375$ bar; f) $P_{C_2H_4} = 0.500$ bar.....	VII-36
Figura VII.11. Influencia de la presión parcial de etileno. Etenólisis OM en fase heterogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K. a) $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar; b) $P_{C_2H_4} = 0.200$ bar ; c) $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar; d) $P_{C_2H_4} = 0.300$ bar; e) $P_{C_2H_4} = 0.375$ bar.....	VII-37
Figura VII.12. Conversión OM en función de la presión parcial de etileno. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $w_{HG_2} = 13$ mg, $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg.....	VII-40

Figura VII.13. Determinación del orden de reacción parcial del C_2H_4 (β) en la etenólisis de OM, en el rango de $P_{C_2H_4} = 0,125 - 0,500$ bar. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2} = 13$ mg, $C_{OM}^0 = 0,011$ M, $T = 313$ K. VII-42

Figura VII.14. Determinación del orden de reacción parcial del C_2H_4 (β) en la etenólisis de OM, en el rango de $P_{C_2H_4} = 0,125 - 0,375$ bar. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0,011$ M, $T = 313$ K. VII-42

Figura VII.15. Reacción de etenólisis de la mezcla de equilibrio de la auto-metátesis de OM. Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar. a) $w_{HG_2} = 13$ mg; b) $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg. VII-43

Figura VII.16. Efecto de la temperatura. Etenólisis OM en fase heterogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar; a) $T = 313$ K; b) $T = 333$ K; c) $T = 348$ K. VII-45

Figura VII.17. Cálculo de la energía de activación (E_a) para la etenólisis de OM. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar. VII-47

Figura VII.18. Estudio de la desactivación del complejo HG_2 y HG_2/SiO_2 en presencia de etileno. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar. a.i) Tiempo de contacto $HG_2-C_2H_4 = 0$ minutos; $w_{HG_2} = 13$ mg. b.i) Tiempo de contacto $HG_2-C_2H_4 = 60$ minutos; $w_{HG_2} = 13$ mg. c.i) Tiempo de contacto $HG_2-C_2H_4 = 120$ minutos; $w_{HG_2} = 13$ mg. a.ii) Tiempo de contacto $HG_2(10\%)/SiO_2-C_2H_4 = 0$ minutos; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg. b.ii) Tiempo de contacto $HG_2(10\%)/SiO_2-C_2H_4 = 15$ minutos; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg. c.ii) Tiempo de contacto $HG_2(10\%)/SiO_2-C_2H_4 = 30$ minutos; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg. VII-55

Figura VII.19. Influencia del tiempo de contacto $HG_2-C_2H_4$ previo a la etenólisis de OM. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2} = 13$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar. a) Conversión OM vs. tiempo. b) Rendimiento P-E vs tiempo ... VII-55

Figura VII.20. Influencia del tiempo de contacto $HG_2(10\%)/SiO_2-C_2H_4$ previo a la etenólisis de OM. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg,

$C_{OM}^0 = 0.011 M$, $T = 313 K$, $P_{C_2H_4} = 0.250 bar$. a) Conversión OM vs. tiempo. b) Rendimiento P-E vs tiempo..... VII-57

Figura VII.21. Influencia del tiempo de contacto HG₂-C₂H₄ previo al agregado de OM sobre la velocidad inicial de formación de productos de etenólisis. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011 M$, $T = 313 K$, $P_{C_2H_4} = 0.250 bar$. a) $w_{HG_2} = 13 mg$, b) $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130 mg$ VII-58

ÍNDICE DE ESQUEMAS

<i>Esquema I.1.</i> Reacción de transesterificación de triglicéridos	I-7
<i>Esquema I.2.</i> Reacciones que pueden tener lugar en los ésteres de ácidos grasos insaturados.....	I-9
<i>Esquema I.3.</i> Reacción de metátesis de olefinas	I-10
<i>Esquema I.4.</i> Metátesis de trioleína.....	I-12
<i>Esquema I.5.</i> Obtención de civetona utilizando metátesis de oleato de metilo como herramienta de síntesis.....	I-13
<i>Esquema I.6.</i> Metátesis cruzada de FAME's con olefinas funcionalizadas. Síntesis de compuestos α,ω -difuncionales.	I-15
<i>Esquema I.7.</i> Etenólisis de oleato de metilo.....	I-18
<i>Esquema I.8.</i> Metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-pentenitrilo.....	I-19
<i>Esquema I.9.</i> Metátesis cruzada de oleato de metilo y cinamaldehído.	I-20
<i>Esquema II.1.</i> Intermediarios de reacción propuestos por Calderón, Pettit y Grubbs.....	II-3
<i>Esquema II.2.</i> Mecanismo de reacción propuesto por Chauvin para la metátesis de olefinas..	II-4
<i>Esquema II.3.</i> Tipos de reacciones de metátesis..	II-5
<i>Esquema II.4.</i> Auto-metátesis de oleato de metilo (OM).....	II-8
<i>Esquema II.5.</i> Formación del carbeno metálico $W=(CH_2)Cl_4$ a partir de $WCl_6/Sn(CH_2)_4$	II-9
<i>Esquema II.6.</i> Síntesis del sistema Re_2O_7/Al_2O_3 por impregnación de alúmina con perrenato de amonio... ..	II-16
<i>Esquema II.7.</i> Interacción del complejo Re_2O_7 con el precursor de organo-estaño para generar la especie activa a metátesis	II-17
<i>Esquema II.8.</i> Preparación de catalizadores de MoO_3/SiO_2 . a) Fotorreducción con lámpara de mercurio en atmósfera de CO. b) Formación de carbono metálico por adición de ciclopropano.....	II-18

Esquema III. 1. Reacción de benzofenona con sodio metálico. Formación del radical cetilo	III-31
Esquema IV.1. Posible camino de descomposición del catalizador HG_2/SiO_2 por coordinación de moléculas de H_2O	IV-24
Esquema V.1. Esquema de reacción para la metátesis cruzada de 3PN-OM y las respectivas reacciones de auto-metátesis.....	V-5
Esquema V.2. Ruta de activación de los pre-catalizadores del tipo Hoveyda-Grubbs...	V-19
Esquema V.3. Mecanismo de reacción simplificado de la auto-metátesis de OM empleando el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación	V-20
Esquema V.4.a. Mecanismos propuestos para la reacción del complejo HG_2 con 3PN. A) A través del doble enlace $C=C$. B) A través del par de electrones libres del átomo de nitrógeno del grupo ciano	V-22
Esquema V.4.b. Mecanismos propuesto para la reacción del complejo HG_2 con 2-penteno	V-23
Esquema V.5. Posible mecanismo de reacción de MC de OM-3PN empleando el complejo HG_2	V-33
Esquema V.6. Esquema de reacción MC 3PN-OM	V-34
Esquema VI.1. Esquema de reacción para la metátesis cruzada de CA-OM y las respectivas reacciones de auto-metátesis.....	VI-4
Esquema VI.2. Esquema de reacción MC CA-OM	VI-20
Esquema VI.3. Reacciones de metátesis cruzada que tienen lugar agregado CA a la mezcla de equilibrio de la auto-metátesis de OM.....	VI-30
Esquema VII.1. Etenólisis de oleato de metilo (OM).....	VII-4
Esquema VII.2. Reacciones laterales que disminuyen la selectividad hacia productos de etenólisis	VII-5
Esquema VII.3. Reacciones secundarias en la etenólisis de OM	VII-6
Esquema VII.4. Esquema global de reacción de etenólisis de OM	VII-44

<i>Esquema VII.5.</i> Ruta de desactivación del complejo HG_2	VII-49
<i>Esquema VII.6.</i> Esquema de reacción de HG_2 con etileno seguida del agregado de OM.....	VII-50
<i>Esquema VII.7.</i> Esquema de reacción de HG_2 con OM seguida del agregado de C_2H_4	VII-51

ÍNDICE DE TABLAS

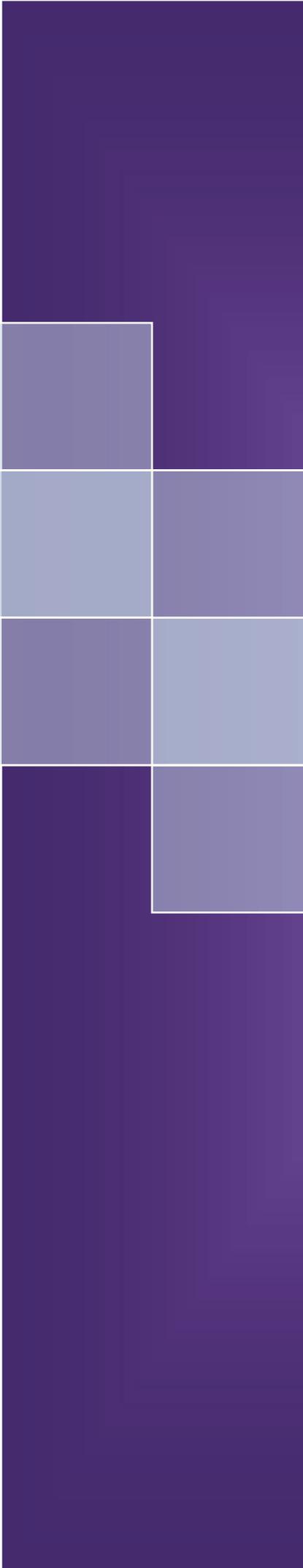
Tabla I.1. Principales ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME's) presentes en triglicéridos de origen vegetal.	I-8
Tabla I.2. Características y propiedades físicas del oleato de metilo.	I-16
Tabla I.3. Perfil de ácidos grasos de aceites vegetales	I-17
Tabla II.1. Clasificación de olefinas según su reactividad en reacciones de metátesis. ...	II-7
Tabla II.2. Sistemas catalíticos utilizados en la auto-metátesis de oleato de metilo.	II-11
Tabla II.3. Sistemas catalíticos empleados en la etenólisis de oleato de metilo.....	II-23
Tabla IV.1. Resultados de la caracterización del soporte (SiO ₂).	IV-2
Tabla V.1. Propiedades fisicoquímicas del 3-pentenitrilo.	V-4
Tabla V.2. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras de reacción.....	V-6
Tabla V.3. Tiempos de retención cromatográficos de los componentes de una muestra de reacción de MC de OM-3PN empleando las condiciones cromatográficas descritas en la <i>Tabla V.2.</i>	V-13
Tabla V.4. Factores de respuesta relativos a n-dodecano de los reactivos y productos de MC y AM-OM.....	V-16
Tabla V.5. Constantes de equilibrio calculadas a partir de datos experimentales obtenidos para la reacción de MC a 323 K utilizando una relación molar de reactivos $R_{3PN/OM} = 1$	V-39
Tabla V.6. Estimación de las conversiones de equilibrio para la MC en competencia con la A-OM a diferentes relaciones molares iniciales de reactivos ($R_{3PN/OM}$) a 323 K.....	V-40

Tabla V.7. Comparación de conversiones de equilibrio teóricas y experimentales.....	V-42
Tabla V.8. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y 3PN. Influencia de la relación molar inicial de reactivos $R_{3PN/OM}$. Valores de conversión final (X_i^f) y de equilibrio (X_i^{eq}), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i). ..	V-46
Tabla V.9. Velocidad y TOF inicial de conversión (OM y 3PN) y formación de productos de MC calculados a diferentes $R_{3PN/OM}$	V-48
Tabla V.10. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y 3PN. Variación de la concentración inicial de OM. Valores de conversión final (X_i^f), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).	V-51
Tabla V.11. Velocidad y TOF inicial de conversión (OM y 3PN) y formación de productos de MC calculados a diferentes C_{OM}^0	V-52
Tabla V.12. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada OM y 3PN. Efecto de la temperatura. Valores de conversión final (X_i^f), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).	V-56
Tabla V.13. Estudio del mecanismo. Influencia del orden de agregado de reactivos. Valores de velocidades iniciales para la reacciones de A-OM y MC 3PN:OM.....	V-59
Tabla V.14. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y 3PN, luego de incubar el complejo HG_2 con 3PN a distintos tiempos. Valores de conversión final (X_i^f), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).....	V-63
Tabla V.15. Influencia del tiempo de contacto HG_2 -3PN sobre las velocidades y TOF iniciales.....	V-64
Tabla VI.1. Características y propiedades físicas del cinamaldehído.	VI-3
Tabla VI.2. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras de reacción de MC de OM-CA... ..	VI-5

Tabla VI.3. Tiempos de retención cromatográficos de los componentes de una mezcla de reacción de MC de OM-CA empleando las condiciones de análisis descritas en la <i>Tabla VI.2</i>	VI-12
Tabla VI.4. Factores de respuesta relativos a n-dodecano de reactivos y productos de MC y AM-OM.....	VI-14
Tabla VI.5. Constantes de equilibrio calculadas a partir de datos experimentales obtenidos para la reacción de MC a 323 K utilizando una relación molar de reactivos $R_{CA/OM} = 1$	VI-26
Tabla VI.6. Conversiones de equilibrio teóricas estimadas para diferentes $R_{CA/OM}$ a partir del modelo planteado a 323 K.....	VI-27
Tabla VI.7. Comparación de conversiones de equilibrio teóricas y experimentales en la metátesis cruzada de OM-CA.....	VI-28
Tabla VI.8. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y CA. Influencia de la relación molar inicial de reactivos $R_{CA/OM}$. Valores de conversión final (X_i^f) y de equilibrio (X_i^{eq}), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).	VI-34
Tabla VI.9. Velocidades y TOF iniciales calculados para diferentes relaciones $R_{CA/OM}$.VI-37	
Tabla VI.10. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y CA. Influencia de C_{OM}^0 . Valores de conversión final (X_i^f) y de equilibrio (X_i^{eq}), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).	VI-41
Tabla VI.11. Influencia de la concentración inicial de OM. Valores de velocidades y TOF iniciales en la metátesis cruzada de OM y CA	VI-42
Tabla VI.12. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada OM y CA. Efecto de la temperatura. Valores de conversión final (X_i^f), rendimientos (η_i), selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).	VI-48
Tabla VI.13. Influencia de la temperatura en las velocidades y TOF iniciales.	VI -49

Tabla VII.1. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras de reacción de etenólisis de OM.....	VII-7
Tabla VII.2. Tiempos de retención de los componentes de la muestra de reacción de etenólisis de OM empleando las condiciones cromatográficas descritas en la <i>Tabla VII.1</i>	VII-12
Tabla VII.3. Factores de respuesta relativos a n-dodecano de reactivos y productos de etenólisis y A-OM.	VII-15
Tabla VII.4. Constante de Henry de disolución de etileno en ciclohexano a diferentes temperaturas.....	VII-18
Tabla VII.5. Concentración de etileno disuelto en ciclohexano a diferentes temperaturas y presiones parciales.....	VII-19
Tabla VII.6. Influencia de la inmovilización del complejo HG_2 en la etenólisis de OM.....	VII-21
Tabla VII.7. Parámetros empleados para el cálculo de la difusividad de OM en la mezcla de reacción ($D_{OM/M}$).....	VII-29
Tabla VII.8. Valores de las difusividades calculadas.	VII-30
Tabla VII.9. Influencia de la masa de catalizador $HG_2(10\%)/SiO_2$ en la etenólisis de OM. Velocidad inicial de formación de productos de etenólisis de OM (r_{P-E}^0) y conversión final de OM (X_{OM}^f).....	VII-31
Tabla VII.10. Influencia de la carga de complejo HG_2 en la etenólisis de OM.	VII-33
Tabla VII.11. Influencia de la carga (w %) de HG_2 en la velocidad y TOF inicial de formación de productos de etenólisis	VII-34
Tabla VII.12. Influencia de la presión parcial de etileno en la etenólisis de OM.....	VII-38
Tabla VII.13. Influencia de la presión parcial de etileno en la etenólisis de OM. Valores de velocidad y TOF iniciales de formación de productos de etenólisis (r_{P-E}^0).....	VII-41
Tabla VII.14. Velocidades iniciales en la etenólisis de la mezcla de equilibrio de la A-OM.	VII-44

Tabla VII.15. Influencia de la temperatura en la reacción de etenólisis de OM.....	VII-46
Tabla VII.16. Influencia de la temperatura en las velocidades iniciales de formación de productos de etenólisis.	VII-47
Tabla VII.17. Etenólisisde OM. Influencia del orden de agregado de reactivos.....	VII-52
Tabla VII.18. Influencia del tiempo de contacto entre el complejo HG_2 y el etileno..	VII-54
Tabla VII.19. Influencia del tiempo de contacto HG_2 -etileno. Valores de velocidad y TOF inicial.....	VII-57



Capítulo I

Introducción

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I.1. Introducción	I-2
I.2. Economía sostenible basada en el aprovechamiento de la biomasa	I-2
I.2.1. Biorrefinería.....	I-2
I.2.2. Industria oleoquímica	I-4
I.2.3. Producción de biodiésel.....	I-7
I.3. Metátesis de olefinas	I-9
I.4. Reacciones de metátesis de aceites y ésteres de ácidos grasos insaturados (FAME's)	I-10
I.4.1. Metátesis de aceites vegetales	I-11
I.4.2. Metátesis de ésteres de ácidos grasos	I-12
I.5. Objetivos	I-15
I.5.1. Etenólisis de oleato de metilo	I-17
I.5.2. Metátesis cruzada de oleato de metilo con olefinas funcionalizadas	I-18
I.6. Bibliografía	I-22

I.1. INTRODUCCIÓN.

Actualmente, las principales fuentes energéticas son de origen fósil: petróleo, gas natural y carbón. Desafortunadamente, poseen una limitada localización geográfica, además de no ser renovables y, por lo tanto, son susceptibles de agotamiento. Desde el punto de vista medioambiental, su combustión produce gases causantes, tanto del calentamiento global como de la contaminación del aire y acuíferos, principalmente por emisiones de SO₂, CO, NO_x, CO₂, clorofluorocarbonos (CFCs), CH₄, además de material particulado, entre otros [1].

Se estima que en un futuro no muy lejano, la disminución de las reservas de petróleo traerá consigo un aumento en los costos de extracción y tratamiento, y esto se verá reflejado tanto en el alza del precio de los combustibles, como también en el precio de todos los productos químicos derivados del petróleo. Estos inconvenientes requieren del impulso y desarrollo de nuevas tecnologías, basadas en el máximo aprovechamiento de las fuentes renovables.

La biomasa surge como la única fuente de carbono sostenible en la naturaleza capaz de sustituir al petróleo para la fabricación de combustibles y obtención de productos químicos. Además, muestra un ciclo favorable de regeneración del orden de años y no de millones de años, como en el caso de las fuentes fósiles [2].

Se define biomasa a cualquier materia orgánica de origen renovable, en la que se incluyen cultivos agrícolas y forestales, alimentos de procedencia agrícola, plantas acuáticas, madera y residuos de la madera, desechos de animales y otros materiales de desecho [3].

I.2. ECONOMÍA SOSTENIBLE BASADA EN EL APROVECHAMIENTO DE LA BIOMASA.

I.2.1. BIORREFINERÍA.

En el proceso de aprovechamiento de la biomasa se estableció el concepto de “*Biorrefinería*”. Una biorrefinería se define como una instalación industrial en la que la biomasa (madera, bagazo, pastos, cultivos, etc.) se procesa y transforma en sus bloques de construcción (hidratos de carbono, proteínas, triglicéridos, metabolitos secundarios, etc.) para obtener productos de alto valor agregado (químicos y/o materiales) y biocombustibles. Este concepto es análogo al de refinería basada en petróleo, que produce múltiples combustibles y productos químicos a partir del petróleo [4].

Existen diversos criterios para clasificar las biorrefinerías en la bibliografía, la mayoría de ellos basados en plataformas. Las plataformas son productos intermedios que vinculan las materias primas y los productos finales. Las principales plataformas en birrefinería son las siguientes [5]:

- ✓ **Azúcares C6 y C5:** productos obtenidos mediante reacciones de deshidratación, hidrogenación, fermentación y oxidación de los azúcares (C5 y C6) constituyentes de la hemicelulosa y celulosa obtenidos previamente mediante hidrólisis.
- ✓ **Triglicéridos:** producción de bioproductos y biocombustibles procedentes de las reacciones de esterificación de ácidos grasos libres y transesterificación de triglicéridos.
- ✓ **Lignina:** mezcla de compuestos aromáticos procedentes del procesado de la lignina.
- ✓ **Syngas:** mezcla de H₂ y CO procedente de una gasificación.
- ✓ **Biogás:** mezcla de CH₄ y CO₂ procedente de una digestión anaeróbica.
- ✓ **Hidrógeno (H₂):** procedente de la reacción *WaterGas-Shift*, reformado con vapor y fermentación.
- ✓ **Jugo Vegetal:** extracto líquido de biomasa húmedas (mezcla de fibras rica en lignocelulosa y solución orgánica, obteniéndose carbohidratos, proteínas, aminoácidos, enzimas, ácidos orgánicos, minerales y hormonas).

I.2.2. INDUSTRIA OLEOQUÍMICA.

Los aceites y grasas son las materias primas renovables más utilizadas por la industria química en la actualidad [6]. El uso de aceites vegetales en lugar de aceites minerales presenta numerosas ventajas. Son completamente biodegradables, de hecho su uso en pinturas y recubrimientos puede reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC), reduciendo así la toxicidad y el impacto medioambiental. Sus componentes pueden usarse como fuente de energía renovable en forma de biodiésel, pero también como materias primas de productos químicos de gran interés. De hecho el 14 % de su producción se emplea en la obtención de sustancias químicas [7]. En la **Figura I.1** se muestra un esquema del aprovechamiento de biomasa procedente de cultivos de oleaginosas.

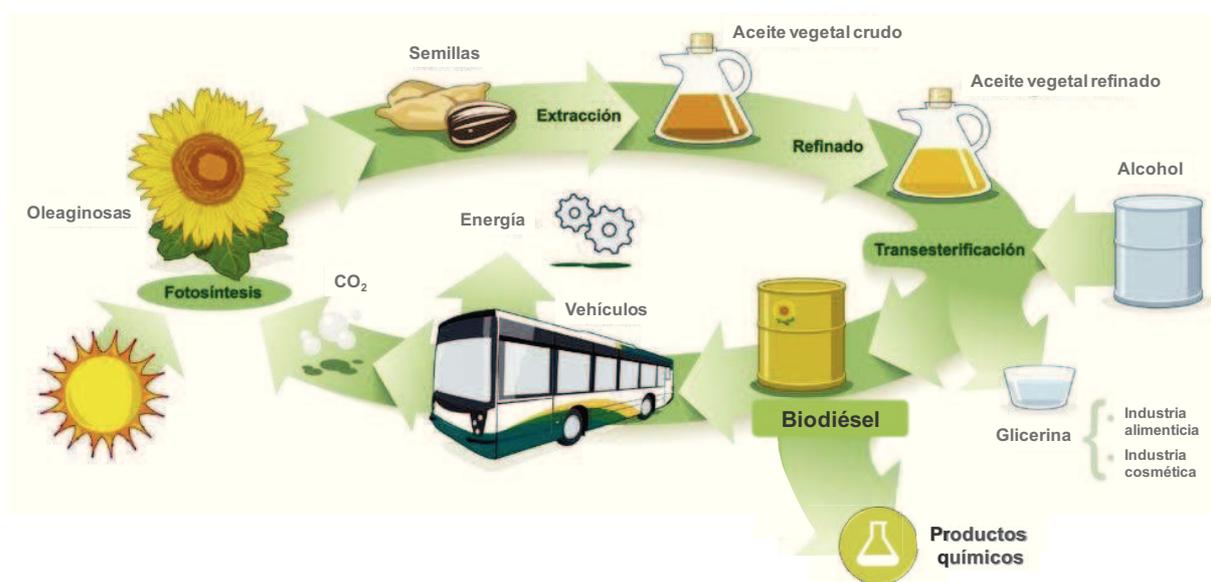


Figura I.1. Aprovechamiento de la biomasa de cultivos de oleaginosas. Editado de [8].

La oleoquímica es la rama de la química que se ocupa de todas las transformaciones de los aceites vegetales para la producción de biodiésel (ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga, FAME's, por sus siglas en inglés *Fatty acid methyl esters*) y sustancias

como alcoholes, sales grasas, aminas grasas, etc., las cuales se emplean en la elaboración de bienes finales como jabones, detergentes, cosméticos, fármacos, polímeros, etc. [9].

La industria oleoquímica cumple un rol clave en países productores de oleaginosas como soja, girasol, colza, maíz, etc. 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, segundo en fabricación a nivel global después del aceite de palma, siendo Argentina el país de mayor exportación de aceite de soja [10, 11]. Además, Argentina es el cuarto productor mundial de semillas y aceite de girasol y el cuarto exportador mundial de aceite de girasol. El 90 % del grano de girasol producido en la Argentina es procesado. El 70 % de ese valor se exporta como aceite crudo a granel y harina proteica y el 30% restante como aceite refinado envasado [11]. De continuarse con esta situación se perderá la posibilidad no sólo de generar valor agregado al transformar el aceite crudo, sino de generar industrias que produzcan las materias primas derivadas de aceites que hoy por hoy se importan.

Al presente, Argentina se limita solamente a la producción de biocombustibles (biodiésel y bioetanol) como producto de la industria oleoquímica. Con instalaciones capaces de producir hasta 4.6 millones de toneladas anuales, producto de los más de 1500 millones de dólares en inversiones que generan más de 6000 empleos en forma directa e indirecta. Estas inversiones están principalmente sostenidas por las grandes empresas (un 76 % de la capacidad de producción argentina). A estas hay que sumar las inversiones realizadas en las plantas de refinado de subproductos, tal como la glicerina, e industria conexas como la fábrica de metilato de sodio recientemente emplazada en Santa Fe, que es un insumo básico de la industria del biodiésel [12].

La industria del biodiésel en la República Argentina ocupó hasta el año 2012 el primer lugar como productor mundial de biodiésel en base a aceite de soja. Diversos

factores tales como los altos derechos de exportación fijados por el Gobierno Nacional, un régimen impositivo no conveniente, las medidas antidumping aplicadas por la Unión Europea y la posterior acción del gobierno español de excluir a las fábricas argentinas de biodiésel para vender a dicho país, entre otros, fueron generando una caída en el nivel de actividad de la industria del biodiésel argentino (*Figura I.2*) que llevó en el año 2013 a perder ese sitio de privilegio en manos de los Estados Unidos de América y finalmente ocupando el tercer lugar detrás de Brasil en el año 2014 [11, 13]. El precio del biodiésel a finales del 2015 en la Argentina rondó 0.6 dólar/ Kg [14].

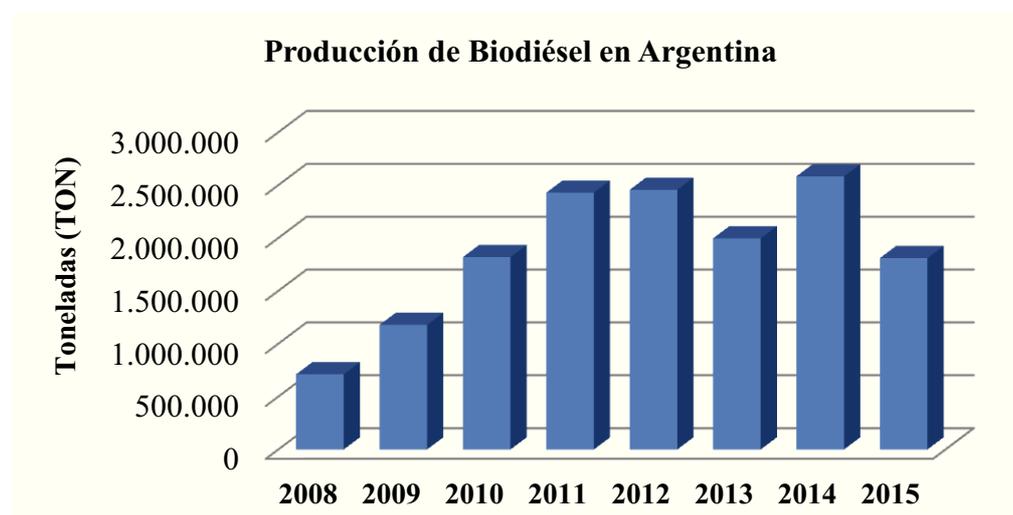


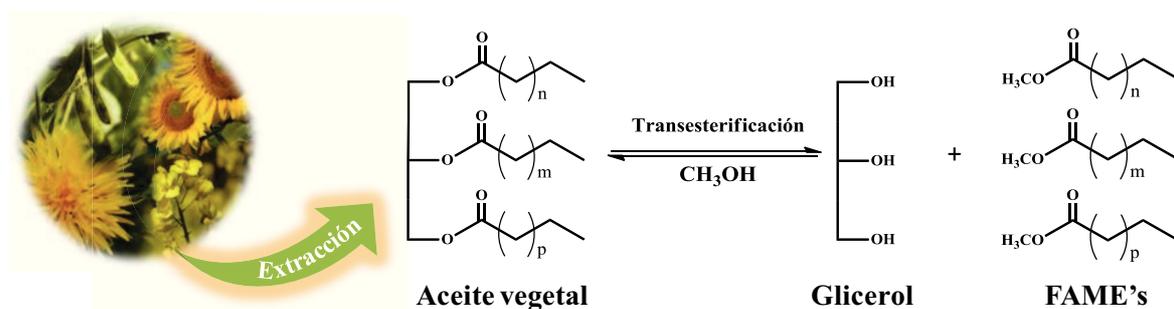
Figura I.2. Evolución de producción de biodiésel en Argentina [15].

En la presente tesis se llevará a cabo el desarrollo de un proceso que representaría una mejora sustancial en la cadena de valor de la ruta aceites vegetales y biodiésel. Se pretende, en efecto convertir los FAME's en productos químicos finos, los cuales, por definición son productos cuyo valor es mayor de 25 dólares/ Kg. Surge con claridad, en consecuencia, que la motivación de la presente tesis es técnico-económica, además de científica.

I.2.3. PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.

Los aceites vegetales están constituidos por triglicéridos, que son ésteres de una molécula de glicerina con tres ácidos grasos. La mayoría de los triglicéridos son mixtos; es decir, 2 o 3 de sus ácidos grasos son diferentes. Salvo raras excepciones, los ácidos grasos naturales tienen un número par de átomos de carbono, ya que su biosíntesis se produce por unión de grupos acetilo. Los ácidos grasos insaturados naturales son generalmente isómeros *cis*. La presencia de dobles enlaces *cis* altera la forma lineal recta de los ácidos grasos y les da una forma angular. Por eso las moléculas de los ácidos grasos saturados (estructura lineal en *zig-zag*) presentan un mayor empaquetamiento y sus puntos de fusión son más elevados.

El método más utilizado para la producción de ésteres de ácidos grasos (más comúnmente los ésteres metílicos) es mediante la reacción de transesterificación de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular (metanol). Este proceso (*Esquema I.1*) implica una secuencia de tres reacciones reversibles, donde una molécula de triglicérido reacciona con tres moléculas de alcohol, generalmente de cadena corta y en presencia de un catalizador, para producir tres moléculas de ésteres alquílicos y una de glicerol. Durante el proceso se forman mono- y di-glicéridos como especies intermedias de reacción [16]. En la *Tabla I.1* se muestran los principales ésteres metílicos de ácidos grasos presentes en los triglicéridos.



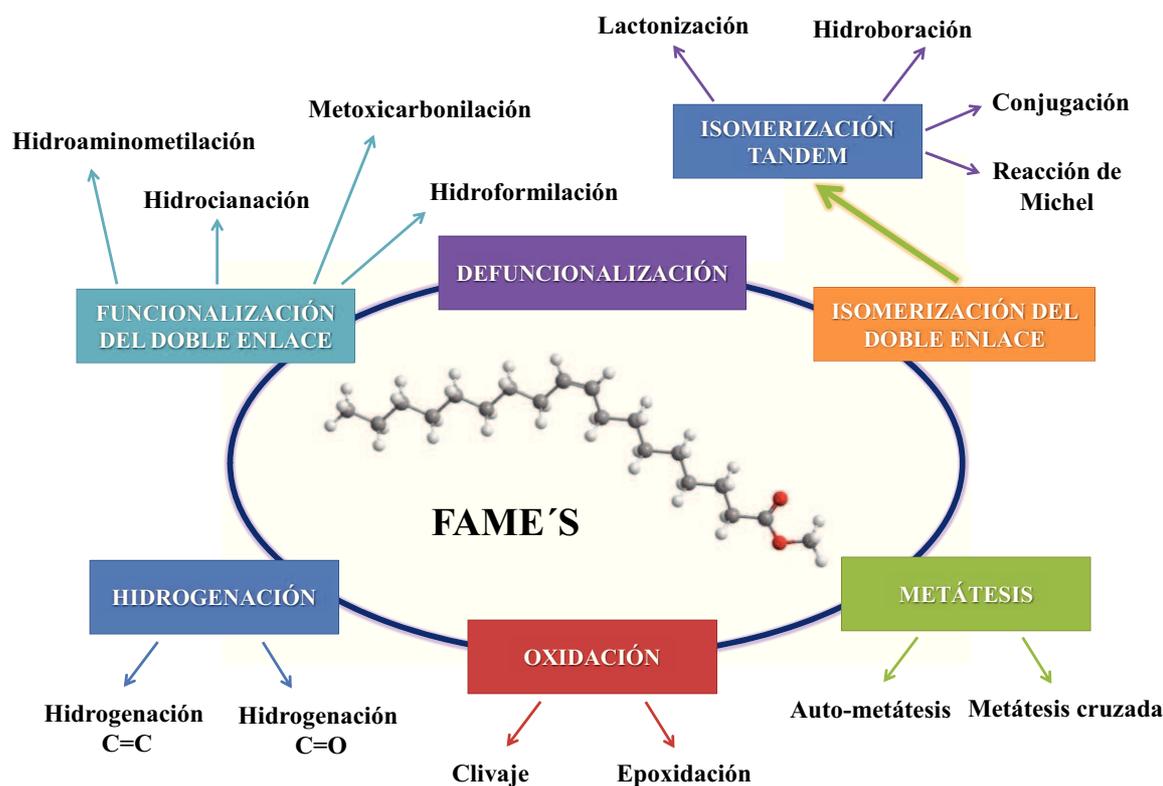
Esquema I.1. Reacción de transesterificación de triglicéridos.

Tabla I.1. Principales ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME's) provenientes de triglicéridos de origen vegetal.

<i>FAME</i>	<i>Estructura</i>	<i>Tipo</i>	<i>Fórmula</i>
caprilato de metilo	C8:0	S	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_3$
caprato de metilo	C10:0	S	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOCH}_3$
laurato de metilo	C12:0	S	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$
miristato de metilo	C14:0	S	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOCH}_3$
palmitato de metilo	C16:0	S	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$
estearato de metilo	C18:0	S	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_3$
oleato de metilo	C18:1	IS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$
linoleato de metilo	C18:2	IS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$
linolenato de metilo	C18:3	IS	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$
erucato de metilo	C22:1	IS	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_3$

S: saturado; IS: insaturado

Más del 90 % de las reacciones de ácidos grasos y sus ésteres son transformaciones en el grupo carboxílico (conversión a alcoholes y aminas grasas) [9, 17]. Sin embargo, en la actualidad, están adquiriendo gran importancia industrial transformaciones por reacción de dobles enlaces de la cadena alquílica entre las cuales se destacan las reacciones de hidroformilación [18], hidroaminometilación [19], metoxicarbonilación [19], hidrocianación [20], sililación [21], hidrogenación [22], isomerización [23], oxidación [24] y *metátesis* [25], que es objeto de estudio en esta tesis. En el *Esquema I.2* se resumen las posibles transformaciones que pueden sufrir los ésteres de ácidos grasos insaturados.

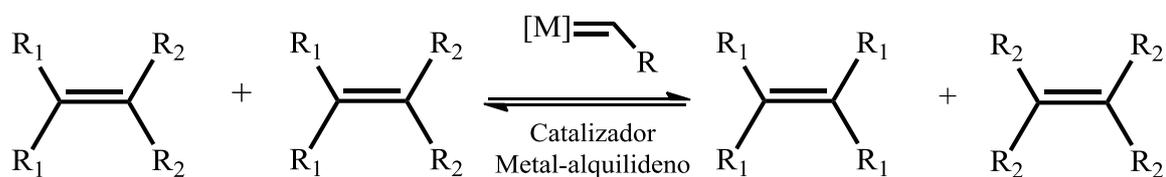


Esquema I.2. Reacciones que pueden tener lugar en los ésteres de ácidos grasos insaturados.

I.3. METÁTESIS DE OLEFINAS.

La reacción de metátesis es una de las más estudiadas en la actualidad, hasta el punto de ser reconocida como una de las reacciones que ha revolucionado el campo de la síntesis orgánica en los últimos años. Prueba de su importancia fue el reconocimiento con el premio Nobel de Química del año 2005 a tres de sus más devotos investigadores: los profesores Robert H. Grubbs, del *Instituto Tecnológico de California* (CalTech), Richard R. Schrock, del *Instituto de Massachusetts* (MIT, USA) e Yves Chauvin, del *Instituto Francés del Petróleo* (IFP, Francia), "por el desarrollo del método de metátesis en síntesis orgánica". Grubbs y Schrock han contribuido durante años al desarrollo de catalizadores de Rutenio (Ru), Molibdeno (Mo) y Tungsteno (W), cada vez más activos, selectivos y eficientes en reacciones de metátesis, mientras que Chauvin es el autor del mecanismo aceptado actualmente para dicha reacción [26].

La etimología de la palabra metátesis proviene del griego *μεταθεσις*, que significa transposición, y cuya transliteración al alfabeto romano es *metáthesis*. Esta reacción consiste en una redistribución del esqueleto de carbono en la cual dobles enlaces carbono-carbono se reagrupan en presencia de complejos metal alquilideno (**Esquema I.3**) [27].



Esquema I.3. Reacción de metátesis de olefinas.

La metátesis de olefinas fue descubierta accidentalmente por químicos de la industria petroquímica en la década de 1950, mientras trabajaban en el desarrollo de catalizadores para obtener gasolina de alto octanaje a partir de olefinas [28]. En lugar de los productos esperados, los químicos observaron la escisión catalítica de propeno y posterior recombinación para dar etileno y 2-buteno. No fue hasta la década de 1960, cuando los investigadores de la compañía *Good Year & Rubber*, G. Natta (1966) [29] y N. Calderón (1967) [30], determinaron que estos nuevos productos generados son el resultado del intercambio de sustituyente entre dos olefinas, así, en 1967, Calderon introdujo oficialmente la denominación de metátesis de olefinas a esta transformación [31].

I.4. REACCIONES DE METÁTESIS DE ACEITES Y ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS INSATURADOS (FAME'S).

La reacción de metátesis de olefinas encontró su principal aplicación en la industria petroquímica y de polímeros, sin embargo presenta un gran potencial para la industria oleoquímica. La reacción de metátesis posibilita transformar aceites vegetales y sus derivados (**Figura I.3**).

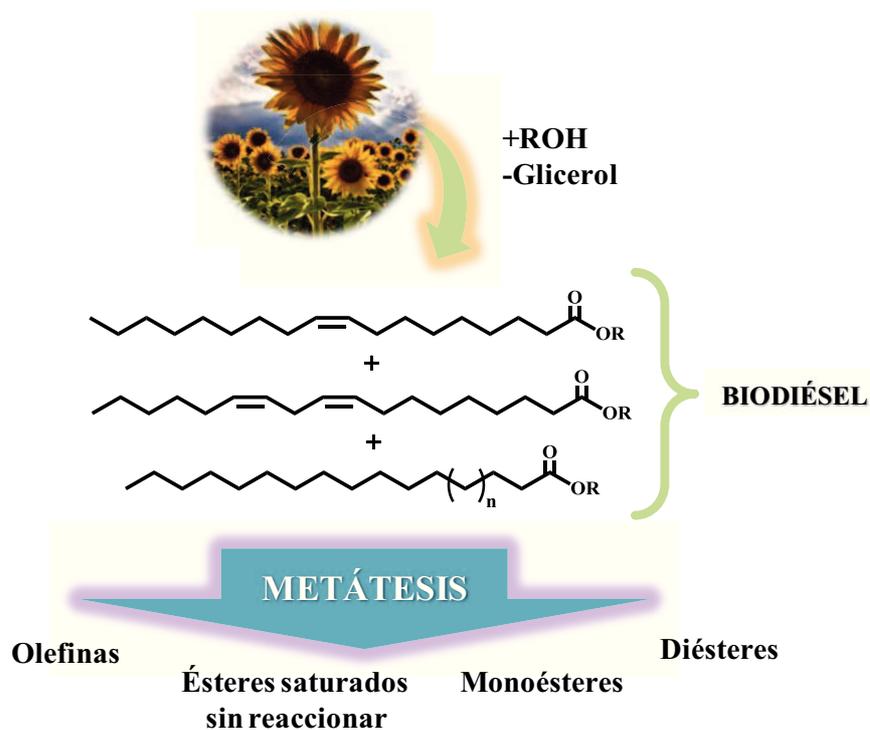


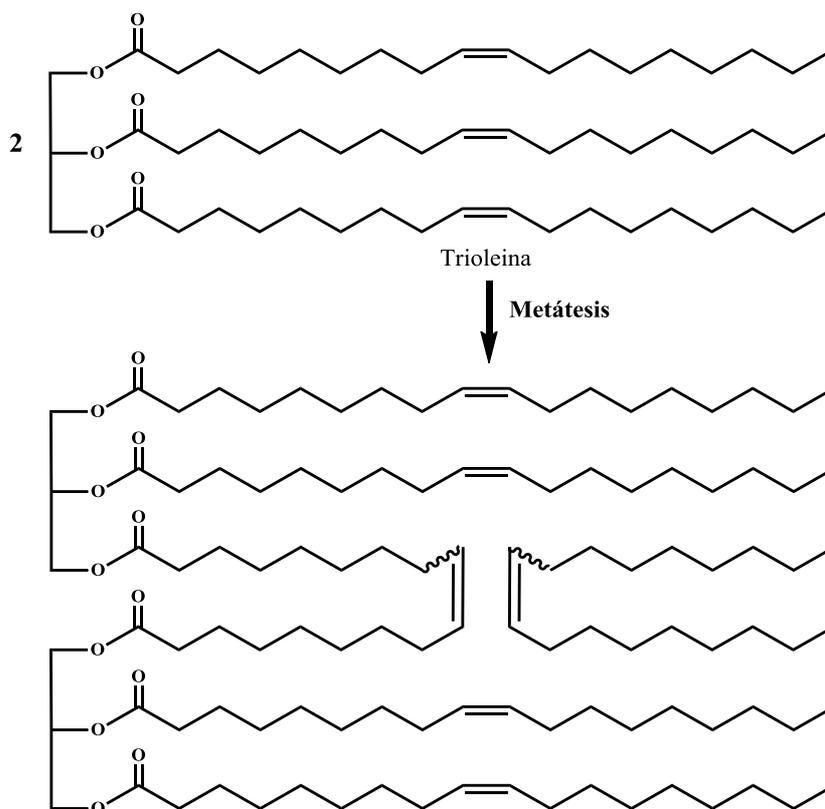
Figura I.3. Transesterificación de aceite vegetal y modificación vía metátesis de olefinas.

La versatilidad de las reacciones de metátesis de ésteres de ácidos grasos ha sido demostrada mediante diferentes experimentos con alquenos y otros compuestos insaturados. Particularmente, desde el punto de vista sintético, estas reacciones son muy prometedoras en el desarrollo de nuevas rutas de síntesis de derivados que son difíciles de obtener por otros caminos.

I.4.1. METÁTESIS DE ACEITES VEGETALES.

Los aceites vegetales son comúnmente utilizados en la industria de pinturas y resinas sintéticas como aglutinantes. El empleo de dichos compuestos aumenta la flexibilidad de la película, da mayor brillo, resistencia a agentes químicos, durabilidad y disminuye el tiempo en el secado de la película. Esto se debe a la propiedad que tienen los aceites secantes de pasar del estado líquido al sólido al reaccionar con el oxígeno del aire. Esta oxidación origina el crecimiento molecular o polimerización que convierte el aceite líquido en sólido. Puesto que la reactividad con el oxígeno se debe al doble enlace

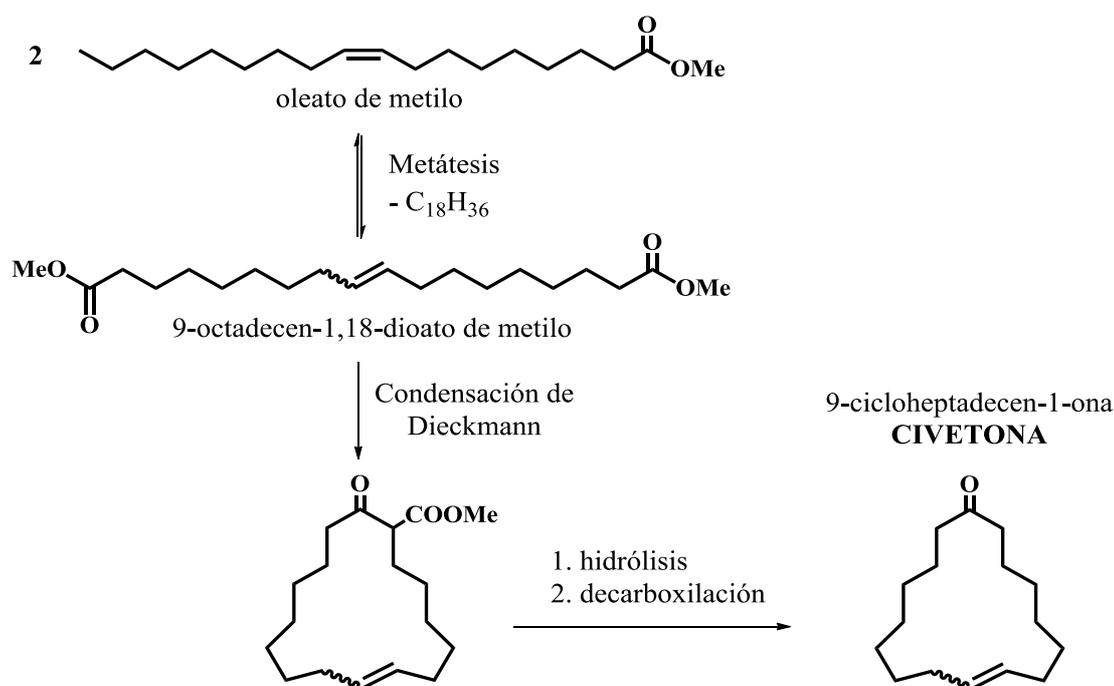
etilénico, es importante el grado de insaturación (medida por el índice de yodo) del aceite secante, así como la cantidad relativa de ácidos con uno, dos, tres y cuatro dobles enlaces en los grupos ácidos del aceite. La reacción de metátesis de aceites que presentan triglicéridos con ácidos grasos insaturados, como ácido oleico, linoleico y linolénico, puede ocurrir tanto intra- como intermolecularmente, siendo esta última la más común (*Esquema I.4*). La metátesis de estos aceites resulta en productos viscosos que presentan un menor tiempo de endurecimiento que los aceites secantes convencionales. Industrialmente, estos compuestos son obtenidos por polimerización térmica de aceites vegetales, sin embargo, a diferencia de la reacción de metátesis, este proceso reduce el número de insaturaciones disponibles para el proceso de endurecimiento por entrecruzamiento.



Esquema I.4. Metátesis de trioleína.

I.4.2. METÁTESIS DE ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS.

La metátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados puede ser de dos tipos: auto-metátesis o metátesis cruzada. La reacción de auto-metátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados fue una de las primeras reacciones estudiadas en el campo de la oleoquímica. Esta reacción resulta en un método conveniente y altamente selectivo para la obtención de diésteres insaturados, que son interesantes materiales de partida para la producción de poliésteres de alto peso molecular, poliamidas y macrociclos. Por ejemplo, el diéster obtenido por auto-metátesis de oleato de metilo es utilizado como molécula de partida para la síntesis de civetona, una fragancia ampliamente utilizada en la industria de los perfumes (*Esquema I.5*).

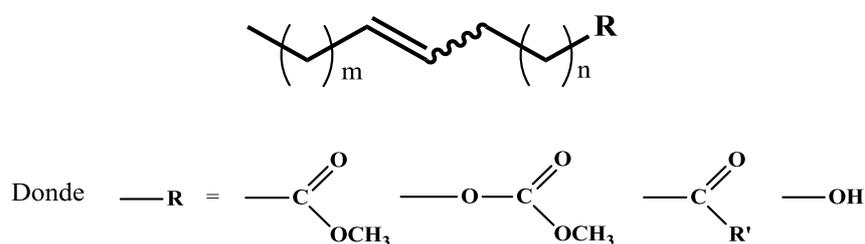


Esquema I.5. Obtención de civetona utilizando metátesis de oleato de metilo como herramienta de síntesis.

La metátesis cruzada de ésteres de ácidos grasos con alquenos es una manera elegante de sintetizar homólogos de estos ésteres, y extender ampliamente la versatilidad de la reacción de metátesis en el campo de la oleoquímica. A partir de la mayoría de los aceites vegetales se obtienen ácidos grasos y ésteres con cadenas de 16 o 18 átomos de carbono. La metátesis cruzada de estos compuestos de C16-C18 con olefinas de bajo peso

molecular, como 2-hexeno o 3-hexeno, permite obtener ésteres y ácidos grasos de cadena media (C10-C14) poco abundantes en la naturaleza. Estos compuestos de cadena media, especialmente de C12, presentan una alta demanda industrial para la producción de surfactantes. Además, los alquenos de C11-C13 con doble enlace terminal o cercanos al C1 son de interés en la síntesis de alcoholes por hidroformilación. En bibliografía se han reportado trabajos de metátesis cruzada de oleato de metilo con 2-buteno, 2-penteno, mezclas de 2- y 3-hexeno y 1-hexeno, obteniendo ésteres de C10-C14 [32, 33, 34].

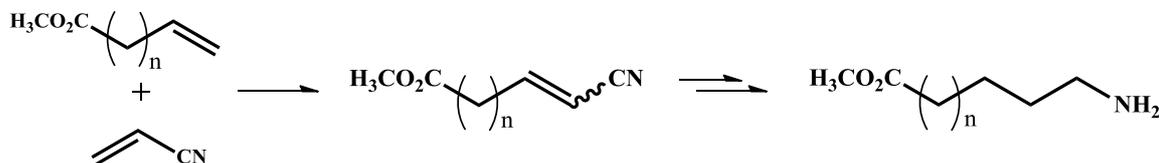
Otro ejemplo claro del potencial de la reacción de metátesis cruzada es la síntesis de compuestos con actividad biológica con aplicaciones en la industria farmacéutica y agroquímica. Un ejemplo de esto es la síntesis de feromonas de insectos, que pueden ser utilizadas para controlar plagas de insectos que provocan daños en las cosechas. La fórmula general de este tipo de compuestos se puede escribir como:



El empleo de reacciones de metátesis en la síntesis de este tipo de compuestos requiere una adecuada elección de los materiales de partida de modo de obtener el doble enlace en la posición correcta. El problema de la aplicación de metátesis en la síntesis de feromonas radica en que la mayoría de las feromonas naturales de los insectos que generan las mayores pérdidas económicas consisten en mezclas de compuestos con relaciones bien definidas de isómeros *cis*- y *trans*-. Debido a que la separación de los isómeros es tediosa y costosa, el uso de feromonas sintéticas es sólo ventajoso si se emplean sin necesidad de un paso de purificación. Así, la metátesis cruzada de oleato de etilo con 5-deceno resulta en una mezcla de *cis,trans* 9-tetradecenoato de etilo, un precursor para la síntesis de

feromonas de insectos [35]. La metátesis cruzada de *cis*-5-eicosenoato de metilo con 5-deceno produce *trans*-decenoato, el cual puede ser fácilmente transformado en una mezcla 83:17 de *trans*-5-decenil acetato y *trans*-5-decenol, feromona sexual del barredor de las ramas de duraznero (*Anarsia lineatella*) que es la plaga que más daño causa en las plantaciones de estos frutales [36].

El desarrollo de catalizadores tolerantes a grupos funcionales como cetonas, nitrilos, alcoholes y aldehídos hicieron de la reacción de metátesis cruzada una poderosa herramienta en síntesis orgánica avanzada, debido a que permitió obtener en un sólo paso de síntesis compuestos mono- y di- funcionales. Particularmente la metátesis cruzada de FAME's con olefinas funcionalizadas como acroleína, acrilonitrilo o acrilatos permite la síntesis de compuestos α,ω -difuncionales utilizados como monómeros en la síntesis de poliésteres y poliamidas (*Esquema I.6*).



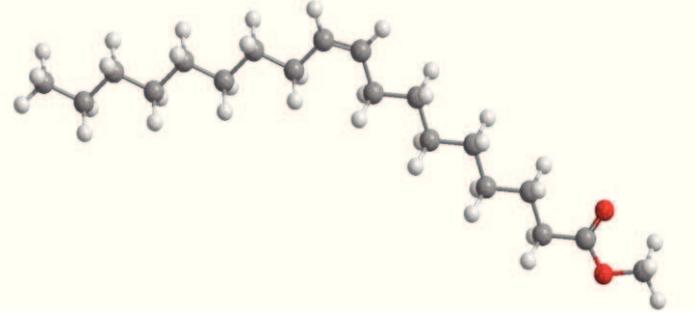
Esquema I.6. Metátesis cruzada de FAME's con olefinas funcionalizadas. Síntesis de compuestos α,ω -difuncionales.

I.5. OBJETIVOS.

La presente tesis Doctoral tiene como objetivo valorizar derivados de aceites vegetales (FAME's) vía reacciones de metátesis cruzada (MC).

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 es un líquido de consistencia aceitosa incoloro e inoloro. Sus propiedades físicas se listan en la *Tabla I.2*.

Tabla I.2. Características y propiedades físicas del oleato de metilo.

Oleato de Metilo (OM)	
Estructura molecular	
Sinónimos	(9Z)-9-octadecenoato de metilo éster metílico de ácido (9Z)-9-octadecenoico
Fórmula Molecular	$C_{19}H_{36}O_2$
Número de CAS	112-62-9
Propiedades Físicas	
Aspecto	Líquido color amarillo pardo
Peso Molecular	296.49 g/ mol
Densidad	0.8739 g/ cm ³ (293 K)
Punto de ebullición	491.5 K
Punto de fusión	253.1 K

Se eligió el oleato de metilo como molécula modelo debido a que es uno de los FAME's mono insaturados más abundante en la mayoría de los aceites de origen vegetal (**Tabla I.3**).

Con el objetivo de aprovechar al máximo el potencial de la reacción de metátesis cruzada para valorizar derivados de la industria oleoquímica, se estudiará la MC con diferentes olefinas, que incluyen olefinas lineales de bajo peso molecular, así como alquenos que presentan diferentes grupos funcionales en su estructura. Esto permite no sólo ampliar el espectro de productos que se pueden obtener a partir de MC con FAME's, sino que también brinda información acerca de la influencia de la presencia de diferentes grupos funcionales sobre la actividad del catalizador.

Tabla I.3. Perfil de ácidos grasos de aceites vegetales [37].

<i>Aceite</i>	<i>Palmítico</i> (16:0)	<i>Estearico</i> (18:0)	Oleico (18:1)	<i>Linoleico</i> (18:2)	<i>Linolénico</i> (18:3)
Colza	4	2	56	26	10
Soja	11	4	23	53	8
Girasol	5	3	37	54	1
Girasol Alto Oleico	2.5	1.5	93	2.5	-

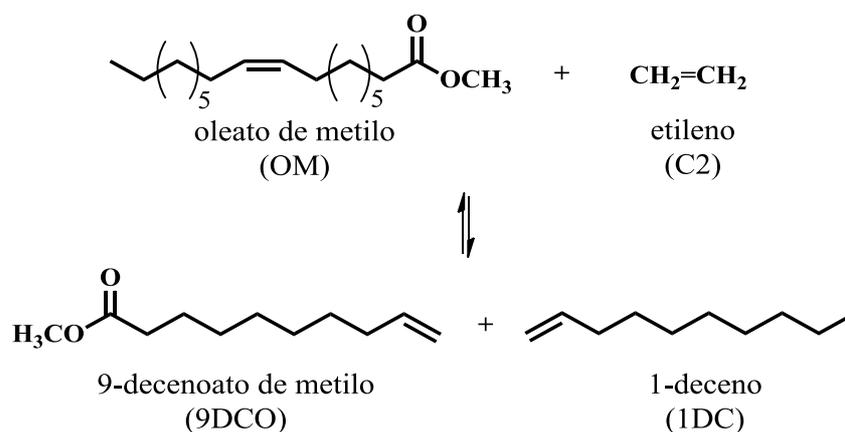
Porcentaje de ácido graso respecto al contenido total.

Particularmente, se estudiará la metátesis cruzada de oleato de metilo con etileno, 3-pentenonitrilo y cinamaldehído. Se plantea además, la posibilidad de utilizar por primera vez un complejo de rutenio inmovilizado en sílice como catalizador heterogéneo en las reacciones de MC estudiadas, ya que el empleo de un catalizador de este tipo supone una vía novedosa para la valorización de FAME's mediante reacciones de metátesis.

A continuación se describen en detalle las reacciones que se llevarán a cabo en el desarrollo de esta tesis.

I.5.1. ETENÓLISIS DE OLEATO DE METILO.

La etenólisis de FAME's permite obtener ésteres de ácidos grasos ω -insaturados de cadena corta, los cuales presentan una amplia variedad de aplicaciones [38]. La etenólisis de oleato de metilo conduce a la formación de 9-decenoato de metilo (9DCO) y 1-deceno (1DC) (*Esquema I.7*). El 9-decenoato de metilo es un intermediario en la síntesis de polímeros y co-polímeros, por ejemplo, en la producción de Nylon 10 [39]. La hidrólisis e hidrogenación de 9-decenoato de metilo conduce a la obtención de ácido decanoico y decenol, utilizados como lubricantes y plastificantes. Además, a partir de 9-decenoato de metilo, se pueden obtener ácidos dicarboxílicos y dioles, fragancias como 9-decen-1-ol y civetona, feromonas, prostaglandinas, etc. [39, 40]. El 1-deceno, al igual que el resto de las α -olefinas, es un importante intermediario en síntesis orgánica, con aplicaciones varias en la industria de los polímeros, lubricantes y surfactantes [41,42].



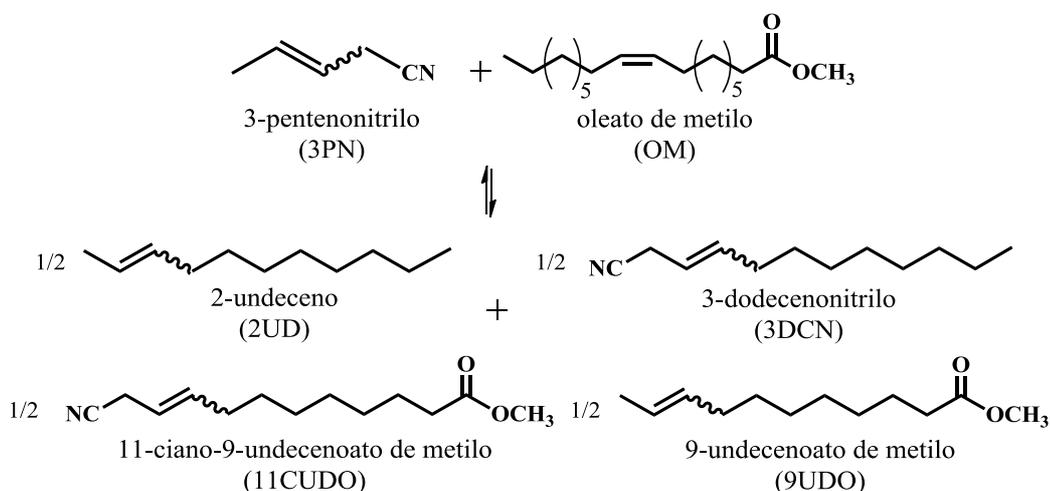
Esquema I.7. Etenólisis de oleato de metilo.

I.5.2. METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO CON OLEFINAS FUNCIONALIZADAS.

La reacción de metátesis cruzada utilizando nitrilos y aldehídos insaturados resulta una vía eficiente para la síntesis de compuestos mono y bifuncionales. Los aldehídos y nitrilos son compuestos de gran interés en la industria química, ya sea por sí mismos o como intermediarios clave en la preparación de otros compuestos. El grupo CHO de los aldehídos, obtenidos industrialmente vía hidroformilación de alquenos [43], permite acceder a una gran variedad de grupos funcionales mediante reacciones clásicas de síntesis orgánica o transformaciones catalíticas selectivas. Los organonitrilos por su parte, obtenidos por hidrocianación de olefinas [44], sustitución nucleofílica de haluros de alquilo con cianuro metálico (síntesis de Kolbe) [45], deshidratación de amidas primarias [46] o amoniación de ácidos carboxílicos, pueden a su vez dar lugar a aminas y aldehídos por reducción o amidas y ácidos por hidrólisis.

La metátesis cruzada de 3-pentenitrilo con oleato de metilo conduce teóricamente a la formación de: 2-undeceno (2UD), 9-undecenoato de metilo (9UDO), 3-dodecenitrilo (3DCN) y 11-ciano-9-undecenoato de metilo (11CUDO) (*Esquema I.8*). Todos estos compuestos encuentran aplicación como intermediarios y bloques de síntesis en el campo

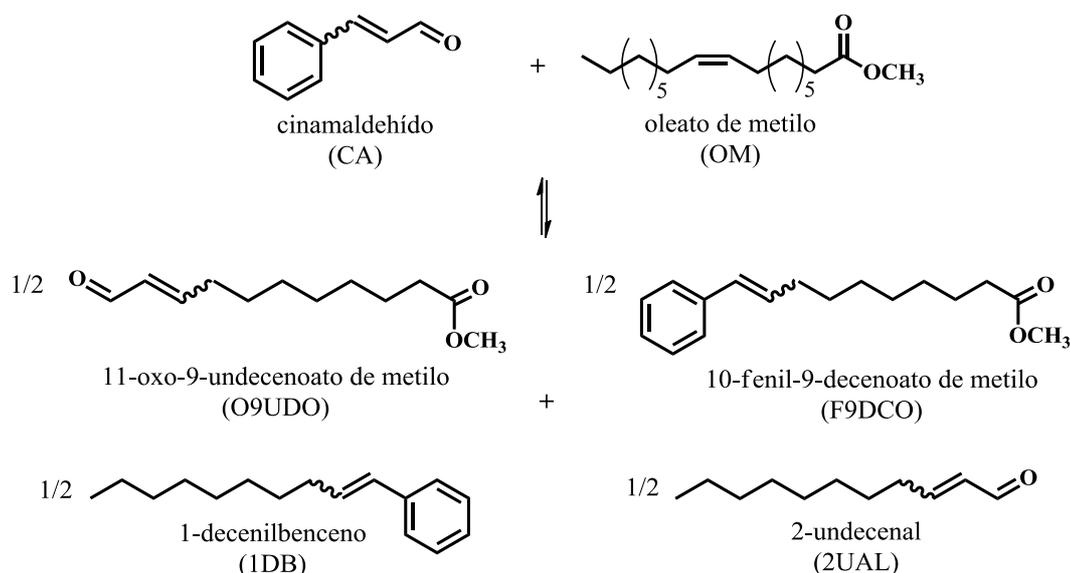
de la química fina. El 2UD, es un precursor para la síntesis de feromonas, como por ejemplo, la feromona del gusano de caña de frambuesa (*Resseliella Zhieobaldi*) [47,48]. El 9UDO, es un éster de cadena media empleado en la industria alimenticia como saborizante [49]. Además, el 9UDO puede ser utilizado como intermediario químico en la síntesis de polímeros y triglicéridos de cadena media (TCM). El 3DCN, es un organonitrilo que puede dar lugar a una gran variedad de compuestos, tales como aminas y aldehídos por reducción, y amidas y ácidos por hidrólisis. A su vez, el 3DCN se emplea en la síntesis de dodecanonitrilo, un nitrilo saturado ampliamente utilizado como fragancia y esencia de jabones, detergentes, cosméticos y productos de limpieza en general [50]. El 11CUDO, es un compuesto α,ω -bifuncional, y como consecuencia, un valioso intermediario de síntesis. A partir de 11CUDO es posible obtener 12-amino-dodecanoato de metilo, precursor del Nylon 12 [51].



Esquema I.8. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-pentenitrilo.

La metátesis cruzada de OM con cinamaldehído daría como productos de reacción 11-oxo-9-undecenoato de metilo (O9UDO), 10-fenil-9-decenoato de metilo (F9DCO), 2-undecenal (2UAL) y 1-decenilbenceno (1DB) (**Esquema I.9**). El 2-undecenal es una fragancia utilizada en la industria cosmética y perfumería. Además, el 2-undecenal [52,

53], al igual que los 2-akenales presenta propiedades antifúngica y antibacterial [54] . A partir de 2UAL se puede obtener aldehídos de C11 que poseen valor comercial como undecanal y 2-metilundecanal. Otras aplicaciones son las síntesis de productos farmacéuticos, fungicidas, reguladores del crecimiento vegetal, bactericidas, y desinfectantes [55]. El F9DCO y 1DB pueden ser utilizados como precursores en la síntesis de alquilbencenos lineales (LAB, por su nombre en inglés, *Linear Alkyl Benzene*). Los alquilbencenos son intermediarios en la fabricación de detergentes [56]. Finalmente, el O9UDO, es un compuesto α,ω -bifuncional con aplicación en la industria de los polímeros y una molécula interesante para ser utilizada en reacciones de condensación aldólica.



Esquema I.9. Metátesis cruzada de oleato de metilo y cinamaldehído.

Las etapas en las que se ha estructurado el trabajo son las siguientes:

1. Obtención de un catalizador sólido mediante inmovilización del complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación sobre sílice. Caracterización del catalizador obtenido.
2. Estudio del perfil catalítico del complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación soluble y el correspondiente complejo inmovilizado en sílice en distintas reacciones de metátesis cruzada.

- Metátesis cruzada de oleato de metilo con 3-pentenitrilo.
- Metátesis cruzada de oleato de metilo con cinamaldehído.
- Etenólisis de oleato de metilo.

3. Estudio de la influencia de variables operativas como temperatura, relación molar de reactivos, masa de catalizador, etc. Además se plantea evaluar parámetros cinéticos y termodinámicos de reacción, que permitan determinar las condiciones óptimas que promueven la obtención de rendimientos máximos de los productos de interés.

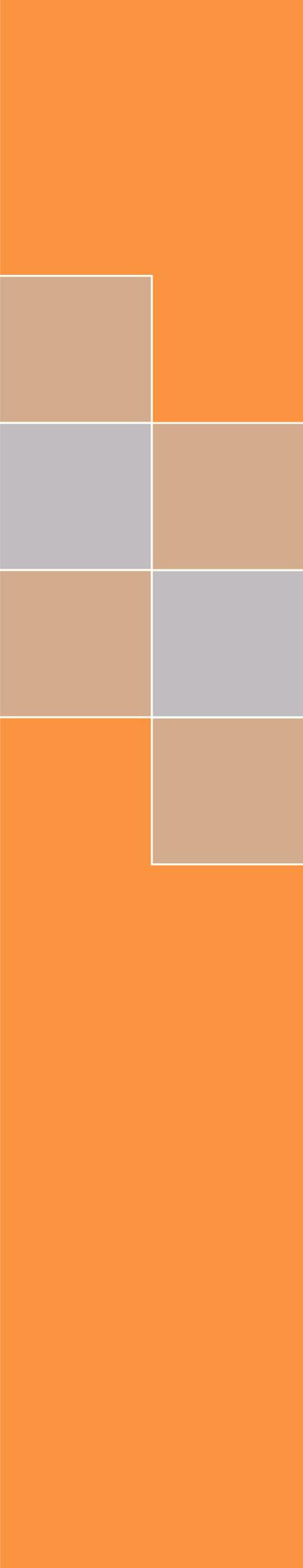
I.6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Saidur, R.; Abdelaziz, E. A.; Demirbas, A.; Hossain, M. S.; Mekhilef, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 2262-2289.
- [2] Clark, J.H.; Deswarte, F.E.; Farmer, T.J. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (2009) 72-90.
- [3] Kamm, B.; Kamm, M. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 64 (2004) 137-45.
- [4] Cherubini, F. *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 1412-1421.
- [5] Cherubini, F.; Jungmeier, G.; Wellisch, M.; Willke, T.; Skiadas, I.; Van Ree, R. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3 (2009) 534-46.
- [6] Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O. *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 3854-3871.
- [7] Hill, K. *Pure and Applied Chemistry*, 79 (2007) 1999-2011.
- [8] Estévez, R. (2012). URL: <http://www.ecointeligencia.com/2012/05/biodiesel-y-nuestro-medio-ambiente/#lightbox/1/>
- [9] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chemical Review*, 107 (2007) 2411-2502.
- [10] Cámara Argentina de Energía Renovable. URL: <http://www.cader.org.ar>
- [11] Bolsa de Comercio de Rosario (2015). URL: <https://www.bcr.com.ar/Pages/Publicaciones/infoboletinsemanal.aspx?IdArticulo=1400>
- [12] Cámara Argentina de Biocombustibles. URL: <http://www.carbio.com.ar>
- [13] Calzada, J. Bolsa de Comercio de Rosario. (2014). URL: <http://www.fyo.com/informe/143305/argentina-pierde-primer-lugar-produccion-mundial-biodiesel-base-soja>
- [14] Ministerio de Energía y Minería. Presidencia de la Nación. URL: https://glp.se.gov.ar/biocombustible/reporte_precios.php
- [15] Ministerio de Energía y Minería. Presidencia de la Nación. URL: <http://www.energia.gov.ar/contenidos/verpagina.php?idpagina=4008>
- [16] Sivasamy, A.; Cheah, K.Y.; Fornasiero, P.; Kemausoor, F.; Zinoviev, S.; Miertus, S. *ChemSusChem*, 2 (2009) 278-300.
- [17] Martínez-Merino, V.; Gil, M.J. *Anales de Química*, 108(3) (2012) 205-214.
- [18] Vanbesien, T.; Hapiot, F.; Monflier, E. *Lipid Technology*, 25 (2013) 175-178.
- [19] Behr, A.; Vorholt, A. J.; Ostrowski, K. A.; Seidensticker, T. *Green Chemistry*, 16 (2014) 982-1006.

- [20] Abraham, T. W.; Kaido, H.; Lee, C. W.; Pederson, R. L.; Schrodi, Y., Tupy, M. J.; Pletnev, A. A. US Patent 20150094481 A1 (2015) .
- [21] El Kadib, A.; Asgatay, A.; Delpech, F.; Castel A.; Rivière, P. *European Journal of Organic Chemistry*, 21 (2005) 4699-4704.
- [22] Hu, C.; Creaser, D.; Siahrostami, Grönbeck, H.; Ojagh, H.; Skoglundh, M. *Catalysis Science & Technology*, 4 (2014) 2427-2444.
- [23] Reaume, S. J.; Ellis, N. *Journal of the American Oil Chemist's Society*, 88 (2011) 661-671.
- [24] Tiozzo, C.; Bisio, C.; Carniato, F.; Marchese, L.; Gallo, A.; Ravasio, N.; Psaro, R.; Guidotti, M. *European Journal of Organic Chemistry*, 115 (2013) 86-93.
- [25] Dixneuf, P. H.; Bruneau, C.; Fischmeister, C. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles*, 71 (2016) 19.
- [26] Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry (2005). URL: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/advanced.html
- [27] Astruc, D. *New Journal of Chemistry*, 29 (2004) 42-56.
- [28] Eleuterio, H.S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 65 (1991) 55.
- [29] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Bassi, I.W.; Carella, G. *Makromolekulare Chemie*, 91 (1966) 87.
- [30] Calderon, N.; Chen, H.Y.; Scott, K.W. *Tetrahedron Letters*, 34 (1967) 3327.
- [31] Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W. *Journal of the American Chemical Society*, 90 (1968) 4133-4140.
- [32] Verkuijlen, E.; Dirks, R.J.; Boelhouwer, C. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 96 (1977) M86.
- [33] Bosma, R.H.A.; van der Aardweg, G.C.N.; Mol, J.C. *Journal of Organometallic Chemistry*, 255 (1983) 159.
- [34] Warwel, S.; Deckers, A. *Tenside, Surfactant, Detergents*, 26 (1989) 252.
- [35] Bykov, V. I.; Butenko, T. A.; Finkel'shtein, E. S. *Izvestiya Akademii Nauk: Seriya Khimicheskaya*, (1988) 1580.
- [36] Khosravi, E.; Szymanska-Buzar, T. *Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry State of the Art and Visions for the New Century*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2002.
- [37] Chikkali, S.; Mecking, Stefan. *Angewandte Chemie International Edition*, 51 (2012) 5802-5808.

- [38] Bosma, R.H.A.; van den Aardweg, F.; Mol, J.C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 21 (1981) 1132.
- [39] Sibeijn, M.; Mol, J.C. *Journal of Molecular Catalysis*, 76 (1992) 345-358.
- [40] Warwel, S.; Bachem, H.; Deckers, A.; Döring, N.; Kätker, H.; Rose, E. *SÖFW.*, 115 (1989) 538.
- [41] Burdett, K.A.; Harris, L.D.; Margl, P.; Maughon, B.R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P.C.; Wasserman, E.P. *Organometallics*, 23 (2004) 2027.
- [42] Mol, J.C.; Buffon, R. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9 (1998) 1.
- [43] Bohnen, H.W.; Cornils, B. *Advances in Catalysis*, 47 (2002) 1.
- [44] Arthur, P.; England, D.C.; Pratt, B.C.; Whitman, G.M. *Journal of the American Chemical Society*, 76 (1954) 5364.
- [45] Kim, D.W., Song, C.E., Chi, D.Y. *Journal of Organic Chemistry*, 68 (2003) 4281.
- [46] Kuo, C.W.; Zhu, J.L.; Wu, J.D.; Chu, C.M.; Yao, C.F.; Shia, K.S. *Chemical Communications*, (2007) 301.
- [47] Hall, D.R.; Farman, D.I.; Cross, J.V.; Pope, T.W.; Ando, T.; Yamamoto, M. *Journal of Chemical Ecology*, 35 (2009) 230-242.
- [48] Cross, J.V.; Hall, D.R. *Pheromones*. U.S. Patent 2008/0279810 A1, Nov. 13, 2008.
- [49] Burdock, A.G. *Flavor Ingredients*. CRC Press. Taylor & Francis Group, London, (2010), pp 1430.
- [50] Pavel, O.D.; Goodrich, P.; Cristian, L.; Coman, S.M.; Pârvulescu, V.I.; Hardacre, C. *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 2696-2704.
- [51] Ameh Abel, G.; Oliver Nguyen, K.; Viamajala, S.; Varanasi, S.; Yamamoto, K. *RSC Advances*, 4 (2014) 55622-55628.
- [52] The Good Scents Company. (2016) URL: <http://www.thegoodscentscompany.com/cosdata/perfuming.html>
- [53] GROWTH. Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. (2016). URL: <http://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/index.cfm?fuseaction=search.details&id=41265>
- [54] Kubo, I.; Fujita, K.; Kubo, A.; Nihei, K.; Lunde, C.S. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (2003) 3951–3957.
- [55] Kohlpaintner, C.; Schulte, M.; Falbe, J.; Lappe, P.; Weber, J.; Frey, G.D. *Aldehydes, Aliphatic* en: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013.

[56] Kosswig, K. "*Surfactants*" en: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.



Capítulo II

Antecedentes Bibliográficos

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

II.1. Introducción	II-2
II.2. Metátesis de olefinas	II-2
II.2.1. Mecanismo de reacción	II-2
II.2.2. Tipos de reacciones de metátesis.....	II-4
II.3. Sistemas catalíticos empleados en la metátesis de FAME's	II-7
II.3.1. Sistemas catalíticos homogéneos	II-9
II.3.2. Sistemas catalíticos heterogéneos	II-15
II.3.3. Complejos de Ru inmovilizados.....	II-19
II.4. Catalizadores empleados en etenólisis de FAME's	II-20
II.5. Metátesis cruzada de FAME's con olefinas funcionalizadas	II-25
II.6. Bibliografía	II-27

II.1. INTRODUCCIÓN.

En esta sección se hará una revisión de los conceptos introductorios relacionados con la metátesis de olefinas, los antecedentes bibliográficos y los diferentes tipos de reacciones de metátesis, haciendo especial énfasis en la metátesis de FAME's.

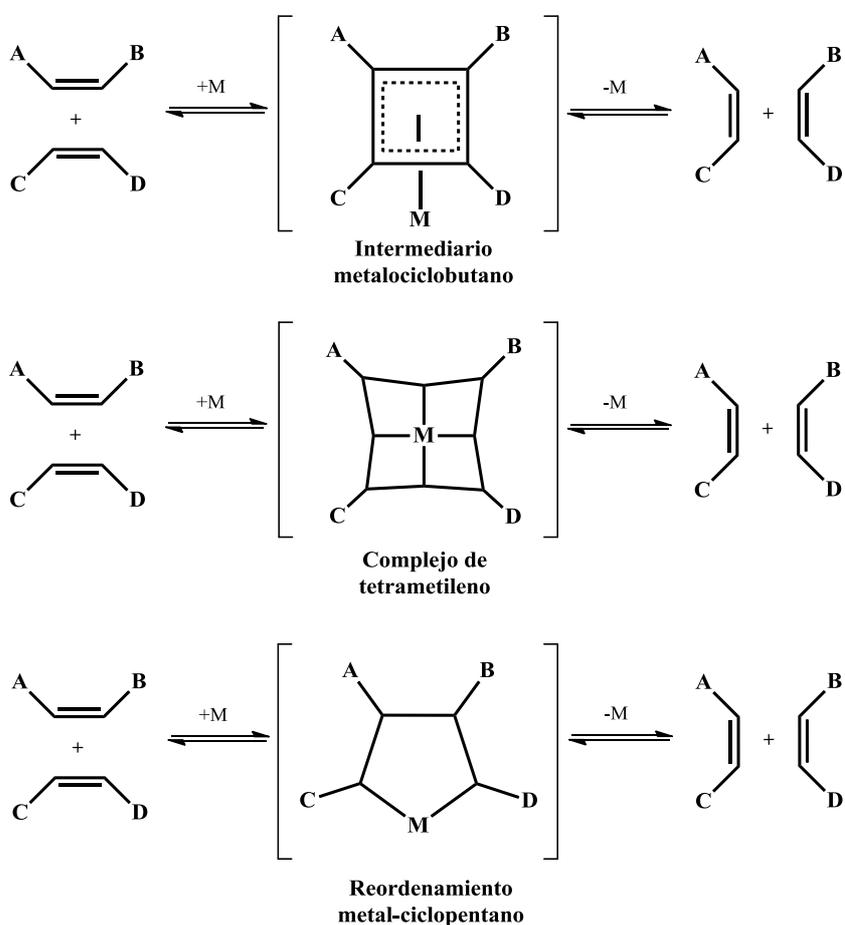
II.2. METÁTESIS DE OLEFINAS.

II.2.1. MECANISMO DE REACCIÓN.

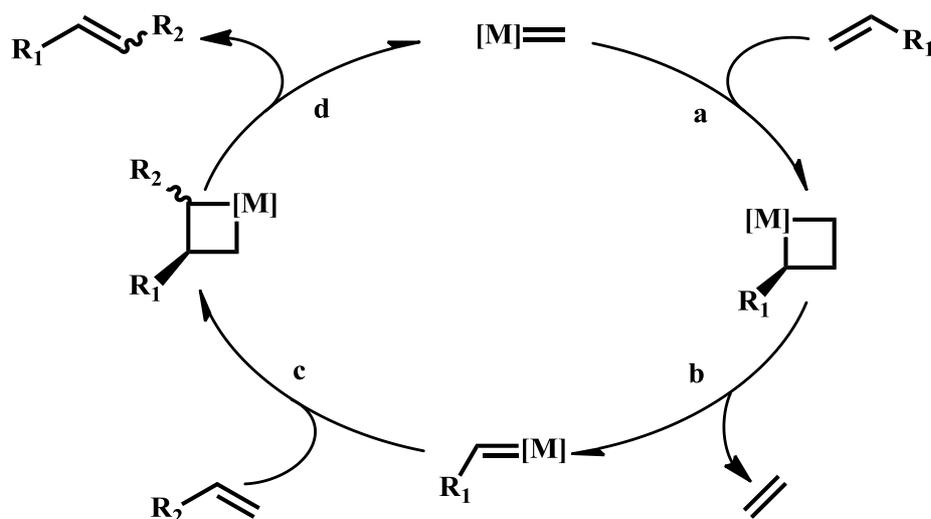
Durante varios años, los químicos trataron de explicar el mecanismo implicado en la reacción de metátesis. Inicialmente, Calderón [1], Pettit [2], y Grubbs [3], propusieron diferentes intermediarios del mecanismo (ciclobutano, complejo de tetrametileno, y un reordenamiento metal-ciclopentano respectivamente). Sin embargo, ninguno de estos mecanismos propuestos se ajustaba a los datos experimentales (*Esquema II.1*). Fue en el año 1971 cuando el químico Yves Chauvin y su estudiante Jean-Louis Hérisson, en el *Instituto Francés del Petróleo*, propusieron que la reacción de metátesis de olefinas debería ser iniciada por un carbeno-metálico [4]. Aunque el mecanismo propuesto por Chauvin lograba explicar los resultados obtenidos hasta el momento, no fue aceptado de inmediato y solo varios años después fue confirmado por los trabajos de Thomas Katz [5, 6, 7], Richard Schorck [8, 9, 10] y Robert Grubbs [11].

El mecanismo propuesto por Chauvin y Hérisson se muestra en el *Esquema II.2*. El mecanismo comienza por la coordinación de la primer olefina al carbeno-metálico para formar un intermediario de tipo metal-ciclobutano a través de una cicloadición [2+2] (*etapa a*). Este metalociclo sufre una ciclreversión [2+2] formando así un intermediario metal-carbeno cuyo carbono α (carbono unido directamente al metal) está sustituido con el carbono interno de la olefina correspondiente (*etapa b*). Posteriormente, una segunda olefina se coordina a dicho carbeno en un proceso idéntico al de la coordinación de la

primer olefina, dando como resultado un nuevo metal-ciclobutano, esta vez sustituido con los grupos de las dos olefinas reaccionantes (*etapa c*). La ruptura de este nuevo metalociclo resulta en la regeneración del carbeno metálico inicial y la liberación del producto de metátesis de los dos reactivos (*etapa d*) [12].



Esquema II.1. Intermediarios de reacción propuestos por Calderón [1], Pettit [2] y Grubbs [3].

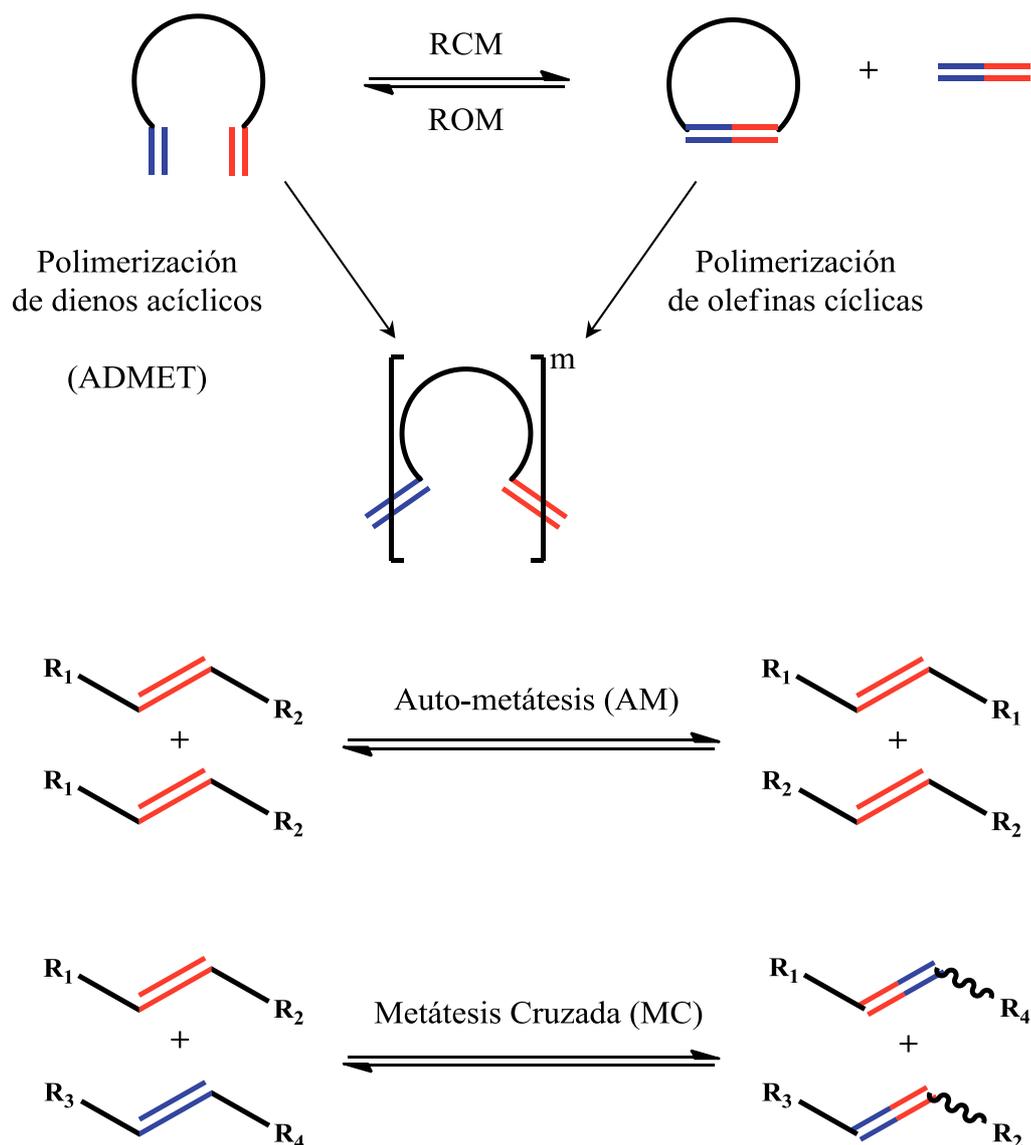


Esquema II.2. Mecanismo de reacción propuesto por Chauvin para la metátesis de olefinas.

II.2.2. TIPOS DE REACCIONES DE METÁTESIS.

La importancia de la reacción de metátesis se debe a su aplicación en la síntesis de una diversa cantidad de productos tales como polímeros, hidrocarburos, fármacos, plásticos, productos naturales, entre otros, a través de procesos que son más eficientes y amables con el medio ambiente que los procesos tradicionales. La metátesis de olefinas es una técnica muy versátil, ya que, en función del tipo de olefinas que se utilicen como material de partida (alifáticas, cíclicas, dienos, etc), puede dar lugar a distintos tipos de reacciones (*Esquema II.3*) y en consecuencia, una amplia variedad de productos, que incluyen olefinas terminales, internas, cíclicas, macrocíclicas y polímeros. A continuación se describen las reacciones de metátesis más comunes:

- ✓ **Polimerización por metátesis de dienos acíclicos** (ADMET, del inglés *acyclic diene metathesis polymerization*): Consiste en la polimerización de un dieno terminal. Es comúnmente utilizada para la síntesis de polímeros.



Esquema II.3. Tipos de reacciones de metátesis.

- ✓ **Metátesis con apertura de anillo** (ROM, del inglés *ring opening metathesis*): Consiste en la apertura de un ciclo alqueno para dar lugar a un dieno acíclico.
- ✓ **Polimerización por metátesis con apertura de anillo** (ROMP, del inglés *ring opening metathesis polymerization*): Consiste en una combinación de ADMET y ROM. Durante esta reacción, una olefina cíclica sufre una apertura de anillo (ROM) dando lugar a un dieno acíclico que polimeriza (ADMET).

- ✓ **Metátesis con cierre de anillo** (RCM, del inglés *ring closing metathesis*): Es el proceso inverso a la metátesis con apertura de anillo (ROM), es decir, un dieno acíclico reacciona para dar un ciclo alqueno.

- ✓ **Metátesis cruzada** (MC): Consiste en una reacción intermolecular entre dos olefinas que se combinan para generar otras olefinas diferentes. Además de los productos de metátesis cruzada de las dos olefinas reaccionantes, se pueden obtener también los productos de metátesis de una olefina consigo misma. A este proceso se lo denomina auto-metátesis y se muestra también en el **Esquema II.3**. La metátesis cruzada es la reacción de estudio en esta tesis, y por lo tanto se realizara una revisión más detallada de dicha reacción.

Dado el número de productos posibles de una reacción de MC, se ha desarrollado un modelo predictivo basado en resultados experimentales que permite predecir el producto mayoritario de la reacción [13]. Para ello se han clasificado las olefinas según su tendencia a homodimerizar (reaccionar consigo misma) en una reacción de metátesis y la capacidad de estos homodímeros a participar en una segunda reacción de metátesis (**Tabla II.1**). Las olefinas **Tipo I** dimerizan fácilmente (auto-metátesis) y los homodímeros resultantes son reactivos para una segunda reacción de metátesis. Las olefinas **Tipo II** dimerizan con dificultad y generan homodímeros poco reactivos. Las olefinas **Tipo III** son aquellas que no dimerizan pero son reactivas en MC con olefinas del Tipo I/II. Finalmente, las olefinas **Tipo IV** son inertes en reacciones de metátesis pero no desactivan el catalizador [13].

El que una olefina pertenezca a un grupo u otro depende del catalizador utilizado. Cuando se hacen reaccionar dos olefinas del Tipo I se origina una mezcla con distribución estadística de productos, no observándose selectividad. Dos olefinas del mismo grupo (II o

III) también dan lugar a mezclas no selectivas de productos, mientras que los procesos se muestran selectivos cuando se hacen reaccionar dos olefinas de distintos grupos (**Tabla I.2**). Una estrategia que se suele utilizar para tener MC selectiva implica la reacción de una olefina Tipo I con una olefina menos reactiva de Tipo II o Tipo III, las cuales experimentan homodimerización a una velocidad significativamente baja, o nula. En esta reacción, aunque la olefina Tipo I puede inicialmente dar auto-metátesis, la distribución de productos es impulsada hacia los productos de MC deseados, debido a que el homodímero de Tipo I experimenta fácilmente metátesis secundaria con olefinas de Tipo II / III. Estadísticamente, incrementando los equivalentes de una olefina Tipo II/III en MC, hará que disminuya la formación de productos de auto-metátesis de la olefina Tipo I [13].

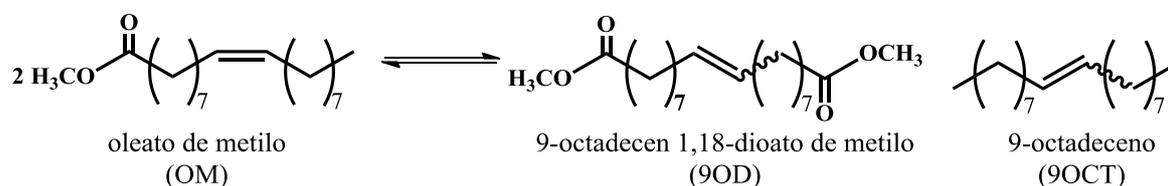
Tabla II.1. Clasificación de olefinas según su reactividad en reacciones de metátesis.

	Tipo I	Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Tipo IV	No hay reacción	No hay reacción	No hay reacción	No hay reacción
Tipo III	MC selectiva	Reacción lenta	MC no selectiva	
Tipo II	MC selectiva	MC no selectiva		
Tipo I	Estadística			

II.3. SISTEMAS CATALÍTICOS EMPLEADOS EN LA METÁTESIS DE FAME'S.

La metátesis de olefinas funcionalizadas, es decir, de alquenos insaturados que poseen grupos funcionales en su estructura, es en muchos casos obstaculizada por el efecto de envenenamiento de los grupos polares sobre la mayoría de los sistemas catalíticos. En un comienzo se especuló que sería complicado extender la reacción de metátesis a compuestos que contenían grupos funcionales, dado a que el sistema catalítico clásico $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$ perdía rápidamente su actividad en presencia de un exceso molar de estos compuestos respecto al catalizador [14]. El primer trabajo exitoso de metátesis con una olefina funcionalizada se dio a conocer hace aproximadamente 40 años, más

precisamente en 1972. El mismo despertó un gran interés por esta reacción en la industria oleoquímica y consistió en la transformación de oleato de metilo en cantidades equimolares de 9-octadeceno y 9-octadecen-1,18-dioato de metilo (*Esquema II.4*) [15].



Esquema II.4. Auto-metátesis de oleato de metilo (OM).

Esta reacción demostró que la metátesis de monoésteres de ácidos grasos insaturados podía ser empleada como herramienta en la síntesis de diésteres insaturados. El diéster que se obtiene como producto en la auto-metátesis de oleato de metilo, es un interesante material de partida para la síntesis de varios compuestos valiosos como poliésteres y poliamidas insaturadas (*Figura II.1*) [16]. Los poliésteres de este tipo son empleados como fase estacionaria en cromatografía gas-líquido para la separación de hidrocarburos insaturados, y mono y diésteres carboxílicos [17]. El diéster también es utilizado en la síntesis de civetona, una fragancia de importancia en la industria de los perfumes, vía condensación de Dieckmann, seguida de hidrólisis y decarboxilación (*Esquema I.5, capítulo I*) [18]. El 9-octadeceno (9OCT), producto de la auto-metátesis de

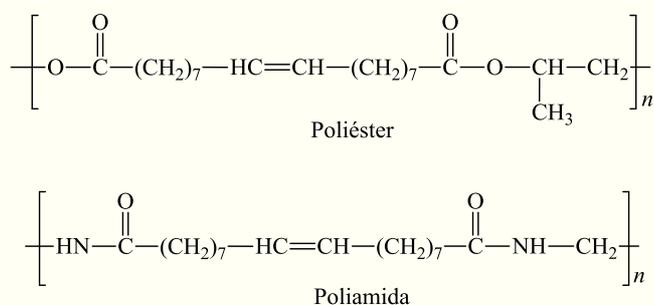
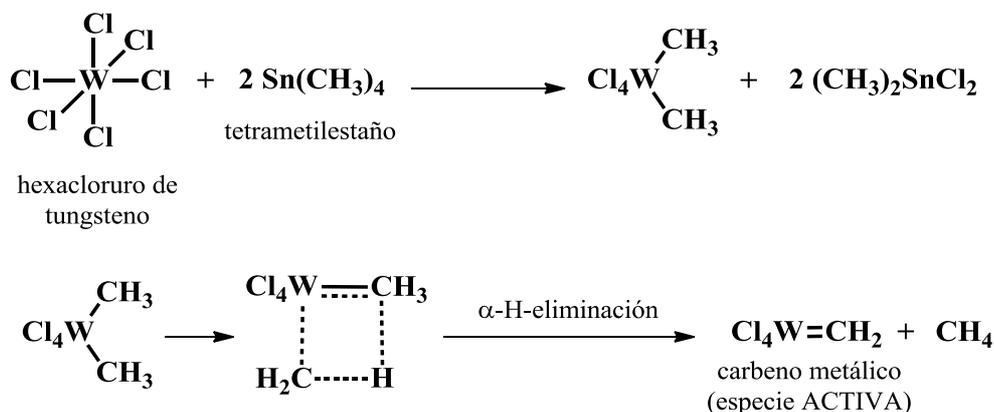


Figura II.1. Poliéster y poliamida insaturados obtenidos a partir de 9OD.

oleato de metilo, puede ser utilizado en la síntesis de lubricantes luego de sufrir una dimerización y posterior hidrogenación [18].

II.3.1. SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÉNEOS.

La primer reacción de auto-metátesis de oleato de metilo se llevó a cabo a 343 K en presencia de un catalizador homogéneo de WCl_6 , utilizando $Sn(CH_3)_4$ como co-catalizador. Luego de 4 horas de reacción se alcanzó una conversión del 50 %, la cual se corresponde con la conversión de equilibrio determinada para esta reacción [15]. Van Dam y *col.* utilizaron el mismo sistema catalítico pero trabajando a 383 K y una mayor relación molar éster/catalizador, obteniendo resultados similares (*Tabla II.2*) [19]. En el sistema $WCl_6/Sn(CH_3)_4$, la especie catalíticamente activa es el carbeno metálico $W=(CH_2)Cl_4$, el cual se genera a partir del grupo alquilo presente en el co-catalizador, vía doble alquilación del centro metálico, seguido de una α -H-eliminación (*Esquema II.5*) [20].



Esquema II.5. Formación del carbeno metálico $W=(CH_2)Cl_4$ a partir de $WCl_6/Sn(CH_3)_4$.

Uno de los principales problemas asociados a los catalizadores de WCl_6 es que se requieren elevadas cantidades de catalizador, es decir, supone trabajar con relaciones molares sustrato/ catalizador demasiado bajas.

Los grupos de Schrock [21] y Basset [22] desarrollaron los primeros complejos metal-carbeno activos en la metátesis de ésteres insaturados (**Figura II.2**). Dichos catalizadores mostraron una mayor actividad que el sistema $WCl_6/Sn(CH_3)_4$ en la auto-metátesis de oleato de metilo (**Tabla II.2**). La presencia de ligandos voluminosos sobre el centro metálico (W) previene la coordinación de grupos funcionales, lo cual posibilita trabajar con una mayor relación sustrato/ catalizador que la tolerada por WCl_6 , además, presentan como ventaja que no requieren del uso de un co-catalizador. Sin embargo este tipo de catalizadores presentan una alta sensibilidad al oxígeno y al agua, lo que dificulta su manejo y crea incompatibilidad con disolventes y reactivos próticos, siendo necesario trabajar en atmósfera inerte con medios rigurosamente purificados, secos y desgasificados.

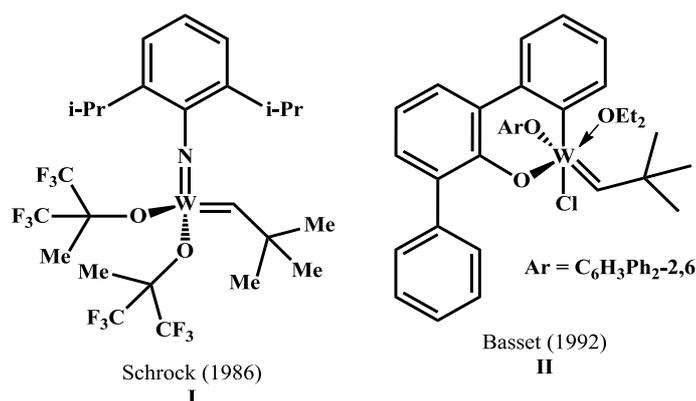


Figura II.2. Complejos metal-carbeno desarrollados por los grupos de Schrock y Basset.

Con el objetivo de solventar los problemas de oxofilia y tolerancia de grupos funcionales, era necesario desarrollar catalizadores que reaccionasen preferentemente con olefinas en presencia de cualquier heteroátomo, puesto que los grupos funcionales presentes en el sustrato o el disolvente pueden afectar, compitiendo, desactivando o reaccionando directamente con el centro metálico y destruyendo las especies activas. La aplicación de la metodología utilizada en la síntesis de alquilidenos de W permitió al grupo liderado por Grubbs la obtención de los primeros catalizadores de Ru de estructura bien definida [23]. Los miembros de esta familia de complejos abrieron nuevas perspectivas en

la metátesis de olefinas, ya que poseían una combinación favorable de actividad y tolerancia de grupos funcionales.

Tabla II.2. Sistemas catalíticos utilizados en la auto-metátesis de oleato de metilo.

<i>Catalizador</i>	<i>Relación molar Éster/ Metal</i>	<i>T (K)</i>	<i>TON</i>	<i>Referencia</i>
Sistemas Catalíticos Homogéneos				
WCl ₆ /(CH ₃) ₄ Sn	30	343	15	[15]
WCl ₆ /(CH ₃) ₄ Sn	75	383	38	[19]
W(=CHCMe ₃)(=NC ₆ H ₃ -i-Pr ₂ -2,6)[OCMe(CF ₃) ₂] ₂ (I)	300	298	150	[21]
[W]=CHCMe ₃ (II) (Ver Figura II.2)	500	298	250	[22]
[RuCl ₂ (=CH-CH=CPh ₂)(PCy ₃) ₂] (III)	2000	273	960	[24]
[Ru(=CHPh)Cl ₂ (PCy ₃) ₂] (IV)	5500	273	2500	[26]
[Ru ₂ (=CHPh) ₂ (CF ₃ CO ₂) ₂ -(μ-CF ₃ CO ₂) ₂ (PCy ₃) ₂ (μ-H ₂ O)] (V)	550	313	225	[27]
[RuCl ₂ (=CHPh)(H ₂ IMes)(PCy ₃)] (VI)	987000	328	4400	[31]
(PhobCy) ₂ Cl ₂ Ru(=C ₁₅ H ₁₀) (VII)	40000	323	1907	[32]
Sistemas Catalíticos Heterogéneos				
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ /Et ₄ Sn	60	293	3	[40]
Re ₂ O ₇ /MoO ₃ /Al ₂ O ₃ /Et ₄ Sn	60	293	30	[43]
Re ₂ O ₇ /B ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn	120	293	50	[44]
Re ₂ O ₇ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn	240	313	120	[18]
Re ₂ O ₇ /B ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn	360	314	198	[47]
CH ₃ ReO ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃	100	298	27	[48]
CH ₃ ReO ₃ /meso-Al ₂ O ₃	3600	318	410	[52]
CH ₃ ReO ₃ /ZnCl ₂ -meso-Al ₂ O ₃	3600	318	3314	[52]
MoO ₃ /SiO ₂ /(CO, laser)/ ciclopropano	1250	313	500	[18]
Sistemas Catalíticos de Ru Inmovilizados				
[Ru(=CHPh)Cl ₂ (PCy ₃) ₂]/ resina poliestireno	550	298	250	[61]
Hoveyda Grubbs 2 ^{da} generación/SiO ₂ (HG)	1400	323	2376	[63]
Catalizador de Zhan/ MCM41	500	303	250	[64]
Catalizador de Zhan/ SBA15	500	303	250	[64]

TON = moles de sustrato convertido / mol de metal de transición.

Grubbs y Nguyen, fueron unos de los primeros en utilizar un catalizador de rutenio en la metátesis de ésteres insaturados. En su trabajo, los autores estudiaron la actividad del catalizador [RuCl₂(=CH-CH=CPh₂)(PCy₃)₂] **III** (Figura II.3) en la auto-metátesis de oleato de metilo utilizando una relación molar $R_{\text{Éster/Catalizador}} = 2000$, la máxima relación utilizada hasta ese momento. La reacción se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno a 313 K durante 4 días [24]. Este tipo de complejos, hacían interesante su uso debido a su mayor estabilidad y compatibilidad con grupos funcionales. Sin embargo, para

su preparación era necesario utilizar difenilciclopropano, lo cual dificultaba su síntesis. En 1996 Grubbs y colaboradores sintetizaron un complejo de Ru, el cual se conoce hoy en día como el *catalizador de Grubbs de primera generación IV (Figura II.3)*. Este complejo presenta tolerancia a determinados grupos funcionales y resistencia a la descomposición

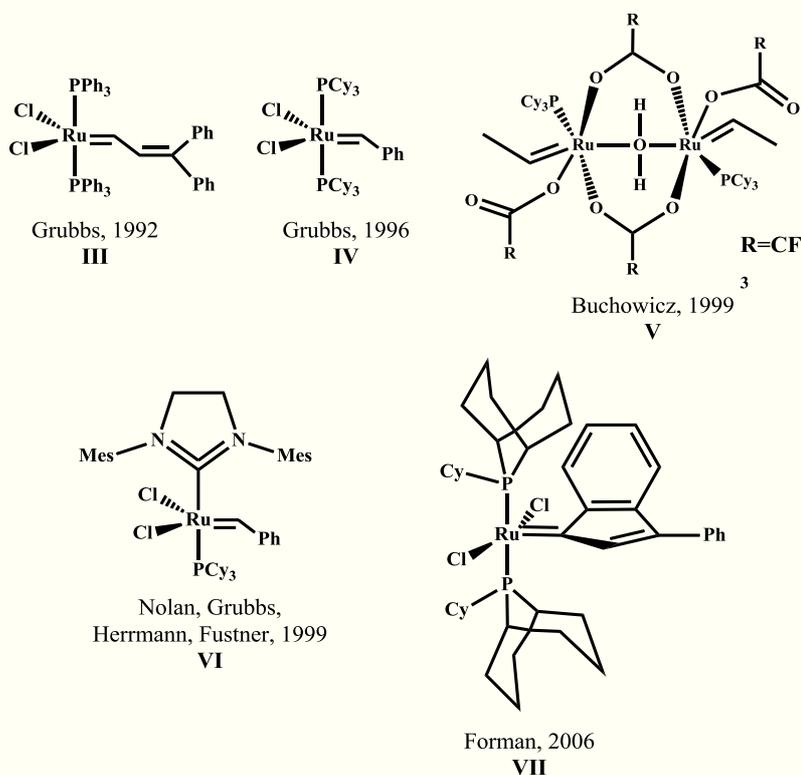


Figura II.3. Complejos de Ru empleados en la reacción de auto-metátesis de oleato de metilo.

por exposición al aire y humedad. Tales características convirtieron a este complejo en uno de los catalizadores más utilizados en la actualidad en síntesis orgánica [25]. Buchowicz y Mol, utilizaron dicho catalizador en la auto-metátesis de oleato de metilo. Trabajando a 313 K y una $R_{\text{Éster/Catalizador}} = 5500$, alcanzaron una conversión del 45 % en 48 horas [26]. En un trabajo posterior, Buchowicz y *col.* modificaron el catalizador de Grubbs de primera generación mediante reacción del mismo con dos equivalentes de $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ para obtener un nuevo complejo $[\text{Ru}_2(=\text{CHPh})_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2(\mu\text{-CF}_3\text{CO}_2)_2(\text{PCy}_3)_2(\mu\text{-H}_2\text{O})]$ V (Figura II.3). Sin embargo, este nuevo catalizador resultó ser menos activo en la

metátesis de oleato de metilo que su precursor, alcanzando una conversión de apenas un 36 % en las mismas condiciones [27].

En 1999, Grubbs, Nolan y Herrman modificaron el complejo de Grubbs de primera generación, reemplazando uno de los ligandos fosfina por un ligando del tipo NHC, que favorece la labilidad del otro ligando fosfina y de esta manera acelera la activación del catalizador. Este nuevo carbeno presentó una actividad y estabilidad no vistas hasta ese momento, así como una tolerancia a grupos funcionales, excepto aminas y nitrilos. A este carbeno que presenta un ligando NHC se los denomina en la literatura *catalizador de Grubbs de segunda generación* [28, 29, 30]. Dinger y Mol, llevaron a cabo la reacción de auto-metátesis de oleato de metilo en presencia del catalizador de Grubbs de segunda generación, $[\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{H}_2\text{IMes})(\text{PCy}_3)]$ **VI** (*Figura II.3*). Dicho catalizador resultó mucho más activo que todos los catalizadores estudiados hasta ese momento para esta reacción. A 328 K y una elevada $R_{\text{Éster/Catalizador}}$ (987000) lograron una conversión del 45 % y un TON = 440000 [31]. Forman y *col.* prepararon un catalizador de primera generación reemplazando los ligandos PCy_3 por ligandos ciclohexilfosfano. El complejo $(\text{PhobCy})_2\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}_{15}\text{H}_{10})$ **VII** (*Figura II.3*) resultó más estable y activo que el complejo de Grubbs de primera generación. Para la auto-metátesis de oleato de metilo, las conversiones alcanzadas fueron ampliamente superiores. Por ejemplo, para una $R_{\text{Éster/Catalizador}} = 4000$, se alcanzó una conversión del 49 % en 3 horas, mientras que con el complejo de Grubbs primera generación la conversión alcanzada fue de apenas 6.2 % [32].

La actividad y estabilidad de los complejos de Ru sintetizados por Grubbs, dio lugar al desarrollo de una nueva familia de complejos de rutenio. Amir Hoveyda reportó la síntesis de un complejo basado en el catalizador de Grubbs de primera generación, en donde se reemplazó uno de los ligandos fosfina por un ligando esterenil-éter, dando como resultado un metal-carbeno donde el carbeno está sustituido con un ligando tipo

benziliden-éter [33], dicho complejo se conoce hoy día como *catalizador de Hoveyda-Grubbs de primera generación VIII (Figura II.4)*. Este nuevo complejo presenta una mayor actividad y estabilidad que el catalizador de Grubbs de primera generación. En el año 2000, Hoveyda y Blechert reportaron la síntesis de un catalizador análogo al de Hoveyda-Grubbs de primera generación, pero con un ligando NHC en lugar de la fosfina [34, 35]. A este carbeno se lo denominó *catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación IX (Figura II.4)*. Este complejo mostró una mejor reactividad frente a alquenos deficientes de electrones, tales como acrilonitrilo, alquenos fluorados y otros, así como actividad para formar alquenos trisustituídos. Otra ventaja de este nuevo catalizador es su alta estabilidad frente al aire y humedad.

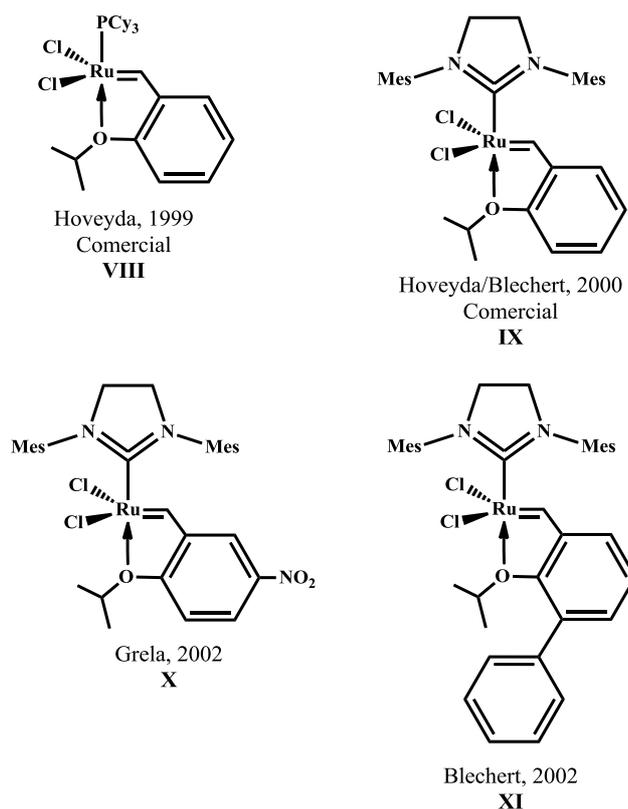


Figura II.4. Complejos de Ru de segunda generación.

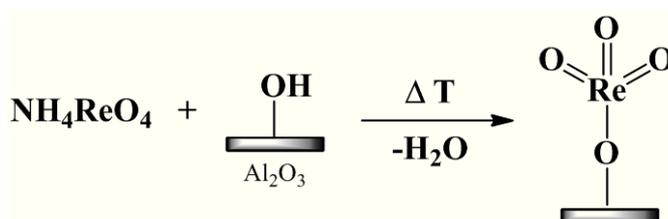
En la actualidad la síntesis de nuevos complejos de Ru está basada en el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación. Se han propuesto modificaciones electrónicas, como la introducción de grupos electroatrayentes (NO₂) **X** [36, 37] (**Figura II.4**), o

estructurales, como la introducción de un grupo fenilo en la posición *orto* al oxígeno quelante **XI** (*Figura II.4*) [38]. En estos casos, se buscaba que tanto el efecto electroatrayente del grupo NO₂ como la congestión estérica del grupo fenilo en el ligando bencilideno ayudaran a liberar la especie activa más fácilmente.

II.3.2. SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÉNEOS.

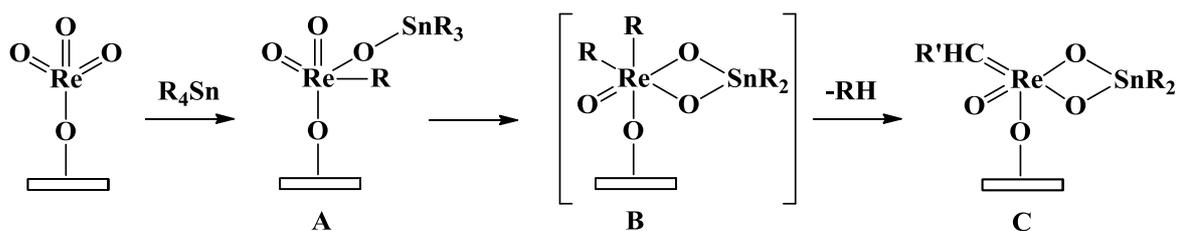
El primer sistema catalítico heterogéneo que resultó activo en las reacciones de olefinas funcionalizadas, como ésteres insaturados, fue Re₂O₇ soportado en alúmina, en presencia de Sn(CH₃)₄ como promotor [39]. La actividad catalítica del sistema Re₂O₇/Al₂O₃-Sn(CH₃)₄ es escasa a bajas cargas de Re pero aumenta notablemente cuando se incrementa la carga por encima de 6 wt.% hasta un valor de 14-18 wt.% Re₂O₇, la máxima cantidad de Re₂O₇ que puede ser anclado a la superficie de la alúmina (dependiendo del tipo de Al₂O₃) [40, 41]. Este incremento de actividad se puede explicar en base a la reactividad de los grupos ReO₄⁻ con los grupos OH del soporte durante la preparación del catalizador. En la γ -Al₂O₃ existen cinco tipos de grupos OH, los cuales presentan diferentes cargas, que van de -1/2 a +1/2. Por lo general, el catalizador Re₂O₇/Al₂O₃ se prepara por impregnación del soporte con una solución de perrenato de amonio (NH₄ReO₄) y posterior calcinación en aire a 823 K. Durante la calcinación en aire, el óxido de renio forma una monocapa de grupos ReO₄, que se forma por interacción de los iones ReO₄⁻ con los grupos OH presentes en la superficie del soporte. Estos grupos ReO₄ presentan diferentes propiedades electrónicas que depende del tipo de grupo OH que han sustituido. Inicialmente, los iones ReO₄⁻ reaccionan con los grupos OH básicos (con carga negativa), dando lugar a la formación de sitios inactivos, debido a que el centro metálico (Re) es rico en electrones y no permite la unión del doble enlace C=C de una olefina. A cargas mayores, los grupos ReO₄⁻ reaccionan con los OH ácidos (carga positiva), dando lugar a la formación de los sitios activos a metátesis, debido a que se forma un centro de

renio deficiente en electrones, que puede complejar fácilmente el doble enlace de una olefina [42]. Por lo tanto, los sitios más activos provienen de la interacción de los iones ReO_4^- y los grupos OH más ácidos de la superficie de la alúmina para formar especies de ReO_4 unidas a un átomo de Al (**Esquema II.6**). La incorporación de un tercer óxido metálico, como V_2O_5 , MoO_3 , WO_3 o B_2O_3 conduce a un notable incremento de actividad del sistema $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ [43, 44]. Xiaoding y Mol, lograron mejorar la performance catalítica de este sistema mediante el empleo de un soporte mixto de sílice-alúmina [45, 18]. En contraste con lo que se había observado para el catalizador $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, cuando se usó $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ como soporte, las especies catalíticamente activas disminuían con el incremento de la carga de renio [46]. La máxima actividad se obtuvo con catalizadores que presentaban cargas de 2-3 wt.% Re_2O_7 , y un soporte de sílice-alúmina con un contenido de alúmina de 25 wt.%, el cual presenta una elevada acidez Brønsted. A bajas cargas de renio, los iones ReO_4^- reaccionan preferentemente con los grupos hidroxilo que hacen de puente entre los átomos de Si y Al, resultando en la formación de centros de renio poco electrónicos (ReO_4^- tetraédrico), que son los precursores de los sitios activos. Esto explica porque los catalizadores de Re_2O_7 soportados en $\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$ son muy activos incluso a bajas cargas de renio. Cuando se trabaja con cargas elevadas, los grupos hidroxilo anclados a átomos de silicio, también son reemplazados, pero estos centros de renio no son activos a metátesis [46].



Esquema II.6. Síntesis del sistema $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ por impregnación de alúmina con perrenato de amonio.

Una desventaja de los sistemas basados en renio es que sólo son activos para la metátesis de olefinas funcionalizadas en presencia de co-catalizador de alquil-estaño o alquil-plomo. Los grupos ReO_4 presentes en la superficie del soporte reaccionan con el promotor R_4Sn para formar un intermediario de organo-renio vía alquilación simple (*Esquema II.7 A*). Una subsecuente alquilación seguida de una α -H-abstracción, conduce a la especie renio-alquilideno (*Esquema II.7 C*), que es la especie activa en la reacción de metátesis. Uno de los sistemas catalíticos de renio más activos es el sistema $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Bu}_4\text{Sn}$. La incorporación de óxido de boro aumenta la acidez Brønsted de los soportes lo cual tiene un efecto positivo en la actividad del catalizador [18, 47].

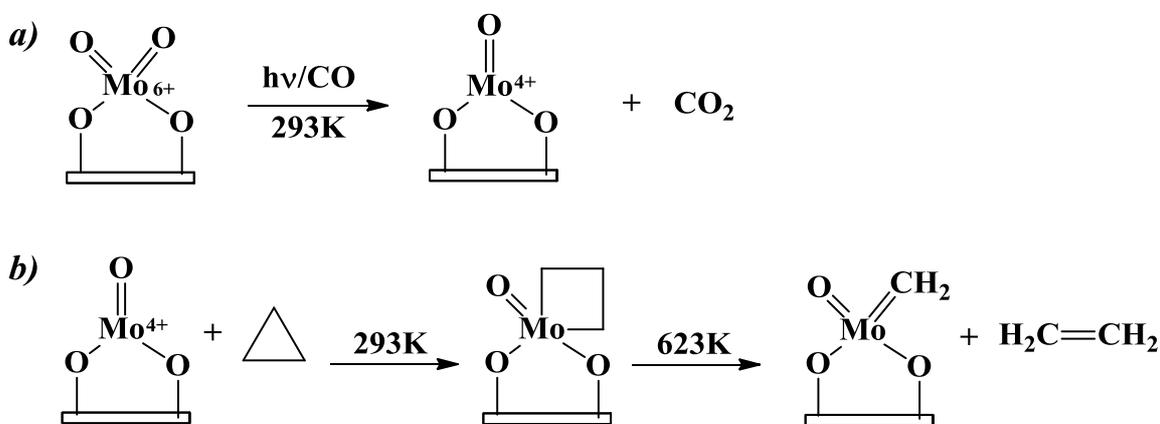


Esquema II.7. Interacción del complejo Re_2O_7 con el precursor de organo-estaño para generar la especie activa a metátesis.

Debido a la toxicidad de los promotores de organo-estaño, era prioridad encontrar un sistema catalítico libre de co-catalizador. Herrmann y *col.* mostraron que el metiltrioxorenio ($\text{MTO-CH}_3\text{ReO}_3$) soportado sobre sílice-alúmina era un catalizador con elevada actividad en la metátesis de olefinas funcionalizadas, sin la necesidad de un co-catalizador adicional [48]. La actividad de este sistema está asociada a la acidez Lewis del soporte [49], y, por lo tanto los sistemas basados en CH_3ReO_3 utilizan soportes con acidez Lewis [49, 50]. Estudios de cálculo teórico mostraron que la especie activa es un carbeno formado vía transferencia de hidrógeno, resultando un hidroxometilideno [51]. Recientemente, Pillai y *col.* [52] evaluaron la actividad del MTO soportado en meso- Al_2O_3 y ZnCl_2 -meso- Al_2O_3 en la auto-metátesis de oleato de metilo. Los autores observaron que

al modificar el soporte con ZnCl_2 el rendimiento hacia los productos de interés se incrementaba de un 1 % a un 50 %, trabajando con una carga de 3 wt. % de MTO.

Además de los catalizadores de Re, también se han reportado catalizadores de molibdeno activos en la metátesis de olefinas funcionalizadas. El MoCl_5 soportado en sílice resultó activo en la metátesis de ésteres insaturados, pero al igual que los catalizadores de Re_2O_7 requería del empleo de compuestos de alquil-estaño como co-catalizador [53]. Un grupo de científicos rusos desarrolló un interesante sistema catalítico basado en Mo y libre de estaño para metátesis de olefinas [54]. El mismo consiste en $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, el cual es fotoreducido en una atmósfera de CO con una lámpara de mercurio, y subsecuentemente tratado con ciclopropano (*Esquema II.8*). Se supone que durante la fotorreducción, las especies de Mo^{6+} son reducidas de manera selectiva a Mo^{4+} , que con la posterior adición de ciclopropano se induce la formación del carbono metálico. Estos carbenos constituyen los sitios activos en la reacción de metátesis. Este sistema catalítico resultó ser más activo que los catalizadores de renio en la metátesis de FAME's [55], sin embargo, su preparación resultaba poco práctica, por lo que actualmente se encuentra en desuso.



Esquema II.8. Preparación de catalizadores de $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$. a) Fotorreducción con lámpara de mercurio en atmósfera de CO. b) Formación de carbono metálico por adición de ciclopropano.

II.3.3. COMPLEJOS DE RU INMOVILIZADOS.

Una de las principales desventajas de los complejos de rutenio es que son utilizados exclusivamente en catálisis homogénea, y por lo tanto se dificulta su separación del medio de reacción y la posibilidad de reutilización.

Una de las características más indeseables de los sistemas homogéneos en metátesis es la formación de co-productos que contienen rutenio. Estos co-productos no deseados son muy difíciles de separar de los productos de reacción y por lo tanto dificulta las aplicaciones farmacéuticas de los mismos. Por dicho motivo, en los últimos años se prestó atención a la inmovilización de catalizadores de rutenio en soportes sólidos. Dichos catalizadores se recuperan con facilidad, son reciclables y además, son menos propensos a la descomposición bimolecular que es común para catalizadores empleados en reacciones de metátesis en fase homogénea [56]. Esto llevó al desarrollo de numerosas estrategias para la inmovilización de catalizadores de Grubbs y Hoveyda-Grubbs. Generalmente los complejos son anclados al soporte por: (a) intercambio de ligandos haluro [57], (b) intercambio de ligandos fosfina y NHC [58], (c) a través del ligando alquilideno [59], o bien encapsulados en materiales mesoporosos [60]. Nieczypor y *col.* lograron inmovilizar el catalizador de *Grubbs de primera generación* sobre una resina de poliestireno empleando ligandos carboxilato como *linkers* [61]. Dicho catalizador presentó actividad en la auto-metátesis de oleato de metilo, alcanzando una conversión del 45 % en 4 horas a 293 K ($R_{\text{éster/catalizador}} = 550$). Los autores observaron un decaimiento sustancial de la actividad luego del primer ciclo de reacción, lo cual fue atribuido a la presencia de lixiviación de catalizador, ya que ensayos de ICP-AES indicaron la pérdida de hasta un 19 % del Ru presente en la resina. En el año 2008, investigadores del *Centro de Catálisis y Química de Superficie* de Bélgica, lograron inmovilizar el catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación en sílice. La preparación del catalizador sólido consistía simplemente en poner en contacto la sílice con una solución del complejo en tolueno,

agitar la suspensión, filtrar y lavar con hexano. El complejo inmovilizado resultó activo frente a diferentes sustratos, entre ellos, un éster insaturado como el 10-undecenoato de metilo [62]. Ensayos de lixiviación indicaron que no existe leaching cuando se trabaja con solventes no polares. Este mismo catalizador fue empleado por Zelin y *col.* en la reacción de auto-metátesis de una olefina no terminal como oleato de metilo. Los autores prepararon complejos inmovilizados sobre sílice con diferentes cargas de catalizador (0.43-6 wt.%), los cuales fueron evaluados a diferentes temperaturas 293 - 323 K. Dichos catalizadores resultaron activos y selectivos en la reacción de auto-metátesis de oleato de metilo, alcanzando la conversión de equilibrio a los 80 minutos. El máximo TON (2376) se obtuvo con una $R_{\text{éster/catalizador}} = 1400$ a 323 K [63]. Balcar y *col.* reportaron la inmovilización de un catalizador comercial de rutenio, denominado catalizador de Zhan [64], sobre MCM 41 y SBA 15 agitando una suspensión del catalizador y los soportes en tolueno a temperatura ambiente. La inmovilización ocurrió de manera rápida, simple y cuantitativa. Los catalizadores preparados de ésta manera presentaron una elevada actividad y selectividad en la auto-metátesis de oleato de metilo y 10-undecenoato de metilo. La reacción de auto-metátesis de oleato de metilo, a 303 K y 500 equivalentes de sustrato, alcanzó el equilibrio a las 2 horas de reacción con un TON igual a 250.

II.4. CATALIZADORES EMPLEADOS EN ETENÓLISIS DE FAME'S.

Bosma y *col.* fueron los primeros en estudiar la etenólisis de oleato de metilo utilizando $WCl_6-Sn(CH_3)_4$ y $Re_2O_7/Al_2O_3-Sn(CH_3)_4$ como catalizadores [65]. En dicho trabajo, los autores evaluaron la influencia de la temperatura (293 - 343 K), relación OM/catalizador ($R_{\text{éster/catalizador}} = 10 - 50$) y presión de etileno (2 - 50 bar). El catalizador $WCl_6-Sn(CH_3)_4$ sólo presentó buena actividad a 343 K, mientras que el sistema $Re_2O_7/Al_2O_3-Sn(CH_3)_4$ resultó activo incluso a temperatura ambiente (**Tabla II.3**). Los autores demostraron que trabajando con elevadas presiones de etileno se lograba desplazar

el equilibrio hacia productos de etenólisis y a su vez suprimir la auto-metátesis de oleato de metilo, logrando así elevadas conversiones y selectividades.

Sibeijn y Mol [66] estudiaron el efecto de la presión de etileno, temperatura, soporte y la carga metálica empleando catalizadores de renio, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. El catalizador 18 wt.% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ resultó más activo que el sistema 3 wt.% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. La conversión de oleato de metilo aumentó con el incremento de la presión de etileno (2 - 50 bar) en presencia de 18 wt.% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, mientras que con 3 wt.% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ se alcanzó una conversión óptima a 30 bar. Esta diferencia de actividad indicó que el catalizador soportado en sílice-alúmina se desactiva en presencia de etileno, mientras que el catalizador soportado en alúmina permanece estable. Dado a que la solubilidad del etileno disminuye con la temperatura, era de esperar que la conversión y selectividad hacia productos de etenólisis decaiga con el incremento de la temperatura, producto de una menor cantidad de etileno disuelto. Sin embargo, para ambos sistemas catalíticos se observó un incremento de la actividad con el aumento de la temperatura. Por último, para ambos soportes se investigó el efecto de la carga de Re_2O_7 . Para el catalizador soportado en sílice-alúmina el número de recambio (TON) disminuyó con la carga de metal. Esto se debe a que existe una cantidad limitada de grupos OH apropiados en la superficie de la $\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3$. El catalizador de Re_2O_7 soportado en alúmina mostró un comportamiento totalmente diferente. El TON aumentó al incrementar la carga de Re_2O_7 .

Schrock y *col.* [67] reportaron el empleo de catalizadores de molibdeno y tungsteno en la etenólisis de oleato de metilo (**Figura II.5**). Trabajando a temperatura ambiente y 4 - 10 bar de etileno, los autores obtuvieron conversiones de hasta el 95 % y selectividades > 99 % (**Tabla II.3**).

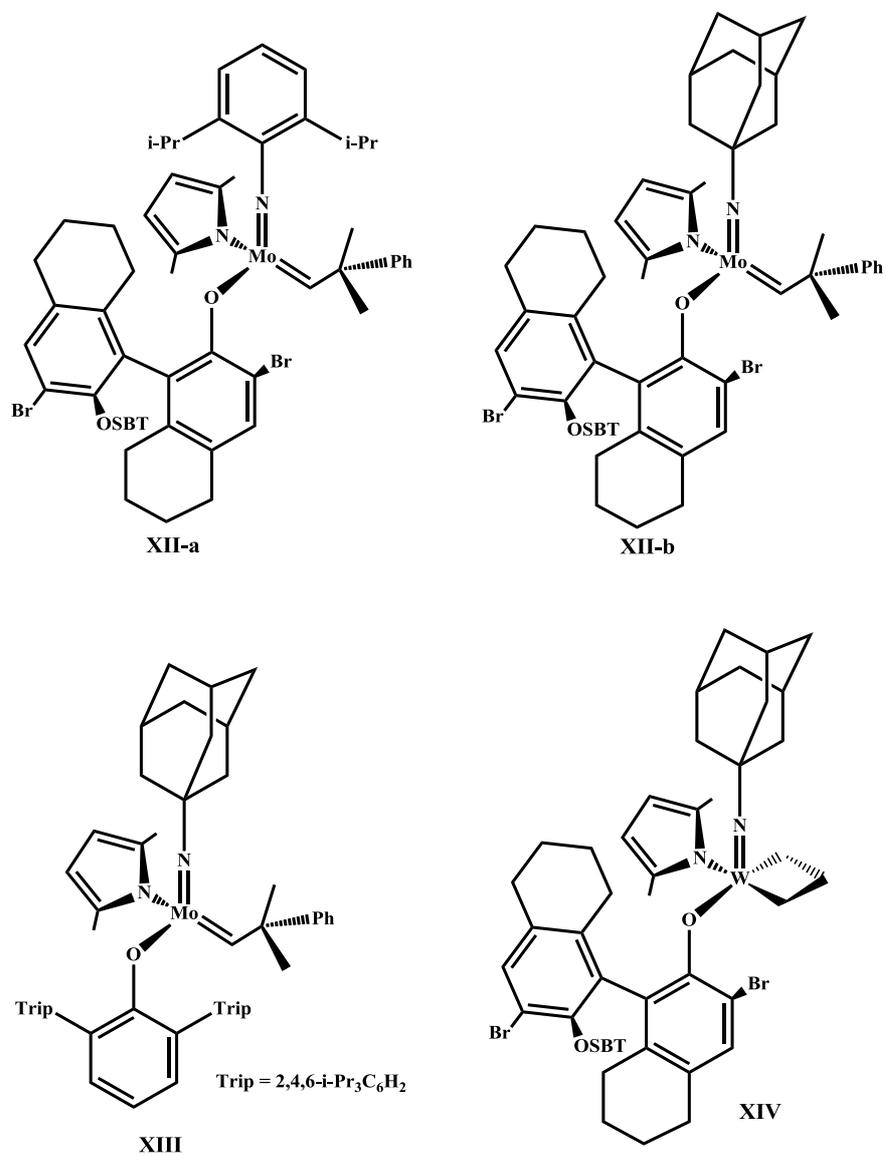


Figura II.5. Complejos de Mo y W empleados como catalizadores en la etenólisis de oleato de metilo.

Tabla II.3. Sistemas catalíticos empleados en la etenólisis de oleato de metilo.

<i>Sistema Catalítico</i>	<i>Relación molar OM/metal</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión C₂H₄ (bar)</i>	<i>Conversión (X_{OM})</i>	<i>Selectividad (S_E)</i>	<i>TON</i>	<i>Referencia</i>
Sistemas Homogéneos							
WCl ₆ /(CH ₃) ₄ Sn	20	343	50	66	97	13	[69]
Mo(NAr)(CHCMe ₂ Ph)(MePyr)(OBitet) (XII)	5000	298	10	95	99	4750	[67]
W(NAr)(C ₃ H ₆)(Me ₂ Pyr)(OBitet) (XIV)	500	298	4	48	99	240	[67]
Grubbs primera generación (IV)	100	313	10	58	93	5400	[68]
Grubbs segunda generación (VI)	100	313	10	51	94	4800	[68]
Hoveyda-Grubbs primera generación (VIII)	100	313	10	64	44	2800	[68]
Hoveyda-Grubbs segunda generación (IX)	100	313	10	60	33	2000	[68]
Sistemas Heterogéneos							
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ /Et ₄ Sn	20	293	50	91	99	18	[69]
Re ₂ O ₇ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn (3 wt %)	240	298	30	63	95	144	[66]
Re ₂ O ₇ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn (3 wt %)	240	313	30	77	92	170	[66]
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn (18 wt %)	40	298	30	86	98	34	[66]
Re ₂ O ₇ /Al ₂ O ₃ /Bu ₄ Sn (18 wt %)	40	343	30	94	97	36	[66]

TON = (moles de producto de etenólisis/ moles iniciales de OM) . (moles iniciales OM / moles de catalizador).

En la actualidad, los catalizadores más utilizados en reacción de etenólisis de oleato de metilo son los complejos de rutenio. Schrodi y *col.* reportaron el uso de los catalizadores de Grubbs y Hoveyda-Grubbs de primera y segunda generación en la etenólisis de oleato de metilo. Los catalizadores de primera generación resultaron activos y selectivos, sin embargo, se observó que dichos catalizadores se desactivan debido a la inestabilidad de las especies metilideno que se generan durante la reacción [68]. Con el catalizador de Grubbs de primera generación, a 10 bar y 313 K, se alcanzó una conversión del 58 % y una elevada selectividad hacia productos de etenólisis (93 %). El TON fue de 5400. En las mismas condiciones, el catalizador de Hoveyda-Grubbs de primera generación, mejoró ligeramente la selectividad (94 %) pero la conversión (54 %) y el TON (4800) fueron menores [68]. Los catalizadores de rutenio de segunda generación, del tipo NHC, son conocidos por su elevada actividad en las reacciones de auto-metátesis y metátesis cruzada de oleato de metilo. Los catalizadores de segunda generación fueron evaluados en las mismas condiciones que los de primera generación, es decir, 10 bar de etileno y 313 K. El complejo de Grubbs de segunda generación alcanzó una conversión del 64 % pero la selectividad hacia productos de etenólisis fue de apenas 44 %. El catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación mostro aún una menor selectividad (33 %).

En los últimos años se han diseñado una gran cantidad de catalizadores de segunda generación basados en los catalizadores de Grubbs y Hoveyda, siempre con el objetivo de mejorar la estabilidad y selectividad hacia determinadas reacciones. Muchos de estos catalizadores fueron evaluados en la reacción de etenólisis de oleato de metilo. Schrodi y *col.* realizaron un screening de catalizadores de rutenio con ligando NHC en la reacción de etenólisis de oleato de metilo a 10 y 50 bar de etileno, temperaturas de entre 298 - 353 K, alcanzando conversiones de entre 35 - 87 % y selectividades de 7 - 97 %. Thomas y *col.* [69] obtuvieron resultados similares a los de Schordi trabajando con complejos N-Aril-N-

Alkil NHC, superando en algunos casos la actividad y selectividad de los complejos de segunda generación de Grubbs y Hoveyda-Grubbs.

II.5. METÁTESIS CRUZADA CON OLEFINAS FUNCIONALIZADAS.

La metátesis de olefinas funcionalizadas, es decir, que presentan uno o más heteroátomos en su estructura, ofrece perspectivas interesantes en la síntesis de compuestos químicos valiosos. Desde los primeros resultados exitosos de metátesis de ésteres de ácidos grasos insaturados, se ha explorado el potencial de la reacción de metátesis empleando una gran variedad de olefinas que presentan grupos funcionales en su estructura como: -COOR, -OCOR, -CN, -COR, -OR, -OSiR₃, -CL, etc. A continuación, se realiza una breve revisión de los trabajos de metátesis con nitrilos y aldehídos insaturados.

Los primeros intentos de metátesis con nitrilos insaturados no fueron muy exitosos, pero el potencial de reacción en el campo de la química orgánica y el desarrollo de catalizadores cada vez más eficientes permitió el planteo de una amplia variedad de reacciones y rutas sintéticas. En 1985, Mol y *col.* estudiaron la metátesis de nitrilos insaturados empleado los catalizadores WCl₆-Sn(CH₃) y Re₂O₇-Al₂O₃-SnMe₄. Los autores observaron que la reactividad de los nitrilos dependía de la proximidad del doble enlace al grupo CN. Los nitrilos insaturados de fórmula general CH₂=CH(CH₂)_nCN (n > 1) participaban tanto en reacciones de auto-metátesis como de metátesis cruzada con alquenos lineales, no así el acrilonitrilo (n = 0) [70]. Goldberg y *col.*, en 1995, utilizaron el catalizador de Schorck en la metátesis cruzada de acrilonitrilo con alquenos terminales, obteniendo buenos rendimientos. Sin embargo, se requerían relaciones sustrato/ catalizador demasiado bajas (R_{Sustrato/Catalizador} = 20) debido a la desactivación ocasionada por el acrilonitrilo [71]. El desarrollo de catalizadores de rutenio tolerantes a grupos funcionales, como el grupo ciano, despertó rápidamente el interés de estudiar el desempeño de estos catalizadores en reacciones de metátesis cruzada con acrilonitrilo. Malacea y *col.*

estudiaron la metátesis cruzada de acrilonitrilo con ésteres insaturados. En primer lugar estudiaron la metátesis cruzada de 10-undecenoato de metilo con 2 equivalentes de acrilonitrilo empleando los catalizadores de Grubbs y Hoveyda-Grubbs de segunda generación, siendo este último el más activo, alcanzando una conversión del 96 % a 373 K ($R_{\text{Sustrato/Catalizador}} = 20$) [72]. El catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación, también resultó el más activo en la metátesis cruzada de 9-octadecen-1,18-dioato de metilo y acrilonitrilo, logrando una conversión del 99 % a 373 K. Por último, los autores estudiaron la reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y acrilonitrilo, empleando el complejo de Hoveyda-Grubbs segunda generación como catalizador. A 373 K y en exceso de acrilonitrilo (4 equivalentes), se alcanzó conversión total de oleato de metilo [72]. Abel y *col.* estudiaron la metátesis cruzada de oleato de metilo y nitrilos insaturados terminales como cianuro de alilo y 4-pentenitrilo, empleando el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación. En la MC de oleato de metilo con cianuro de alilo, la máxima conversión (96.3 %) se obtuvo luego de 4 horas de reacción a 383 K empleando 5 equivalentes de cianuro de alilo y $R_{\text{Sustrato/Catalizador}} = 33$. Para el caso de la reacción con 4-pentenitrilo, la mayor conversión fue de 88.7 % luego de 4 horas a 383 K con 2.5 equivalentes de 4-pentenitrilo y $R_{\text{Sustrato/Catalizador}} = 50$ [73].

La reacción de metátesis con aldehídos insaturados ha sido menos estudiada. Entre los pocos trabajos encontrados cabe destacar el de Rountree y *col.* en el cual estudiaron la síntesis de aldehídos α,β -insaturados mediante metátesis cruzada de acroleína, crotonaldehído y metacroleína con alquenos lineales como 1-deceno, 1-octeno y 1-hexeno, empleando catalizador de Grubbs y Hoveyda-Grubbs [74]. En la mayoría de los casos se obtuvo una selectividad hacia productos de metátesis cruzada > 90 %. Miao y *col.* reportaron el uso de catalizadores de Grubbs y Hoveyda-Grubbs de primera y segunda generación en la auto-metatesis de 10-undecenal, y la metátesis cruzada de éste aldehído con acrilonitrilo, ácido acrílico, acrilato de metilo y acroleína [75].

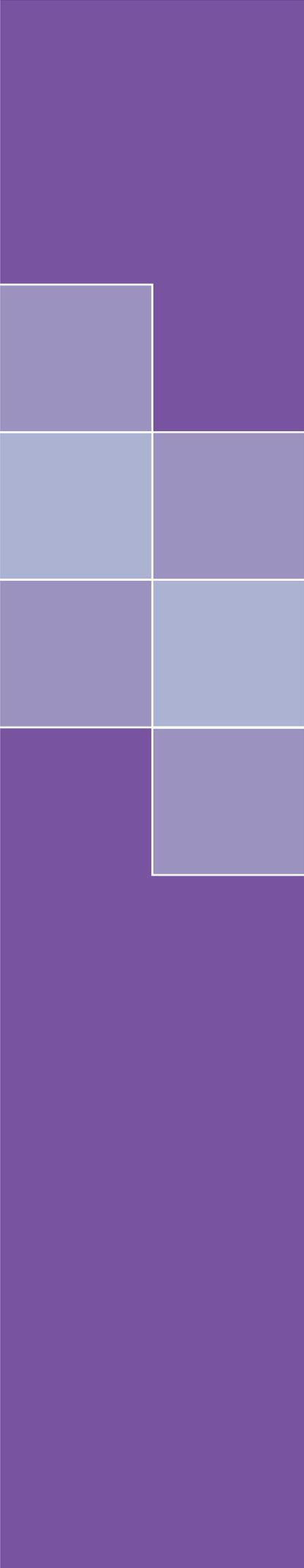
II.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W. *Journal of the American Chemical Society*, 90 (1968) 4133-4140.
- [2] Lewandos, G. S.; Pettit, R. J. *Journal of the American Chemical Society*, 93 (1971) 7087-7088.
- [3] Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *Journal of the American Chemical Society*, 94 (1972) 2538-2540.
- [4] Herisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromolekulare Chemie*, 141 (1971) 161.
- [5] Katz, T. J.; Macginnis, J. *Journal of the American Chemical Society*, 97 (1975) 1592.
- [6] Katz, T. J.; Rothchild, R. *Journal of the American Chemical Society*, 98 (1976) 2519.
- [7] Katz, T. J.; Macginnis, J. *Journal of the American Chemical Society*, 99 (1977) 1903.
- [8] Schrock, R. R. *Journal of the American Chemical Society*, 96 (1974) 6796.
- [9] Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellman, J. *Journal of the American Chemical Society*, 8 (1980) 73.
- [10] Wengrovius, J. H.; Sancho, J.; Schrock, R. R. *Journal of the American Chemical Society*, 103 (1981) 3932.
- [11] Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D. *Journal of the American Chemical Society*, 97 (1975) 3265.
- [12] Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry (2005). URL: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/advanced.html
- [13] Chatterjee, A. K.; Choi, T. L.; Sanders, D. P.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 11360-1370.
- [14] Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin metathesis and Metathesis polimerization*. ACADEMIC PRESS, San Diego, California, USA, (1997) p. 134.
- [15] Van Dam, P. B.; Mittelmeijer, M. C.; Boelhouwer, C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 22 (1972) 1221-1222.
- [16] Van Thiel, J. M.; Boelhouwer, C. *Farbe Und Lack*, 80 (1974) 1028-1030.
- [17] Boelhouwer, C.; Verkuijlen, E. *Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse*, 53 (1976) 237-241.
- [18] Mol, J. C. *Journal of Molecular Catalysis*, 90 (1994) 185.
- [19] Van Dam, P. B.; Mittelmeijer, M. C.; Boelhouwer, C. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 51 (1974) 389.

- [20] Mol, J. C. *Topics in Catalysis*, 27 (2004) 97.
- [21] Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Schrock, R. R. *Journal of the American Chemical Society*, 108 (1986) 2771.
- [22] Couturier, J. L.; Paillet, C.; Leconte, M.; Basset, J. M.; Weiss, K. *Angewandte Chemie International Edition*, 31 (1992) 628-631.
- [23] Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *Journal of the American Chemical Society*, 114 (1992) 3974.
- [24] Grubbs, R. H.; Nguyen, S. T. U.S. Patent 5.750.815 (1998).
- [25] Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *Journal of the American Chemical Society*, 118 (1996) 100.
- [26] Buchowicz, W.; Mol, J. C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 148 (1999) 97.
- [27] Buchowicz, W.; Mol, J. C.; Lutz, M.; Spek, A. L. *Journal of Organometallic Chemistry*, 588 (1999) 205.
- [28] Huang, J. K.; Schanz, H. J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics*, 18 (1999) 5375.
- [29] Ackermann, L.; Furstner, A.; Weskamp, T.; Kohl, F. J.; Herrmann, W. A. *Tetrahedron Letters*, 40 (1999) 4787.
- [30] Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Organic Letters*, 1 (1999) 953.
- [31] Dinger, M.; Mol, J. C. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 344 (2002) 671.
- [32] Forman, G. S.; Bellabarba, R. M.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z.; Karch, R.; Winde, R. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006) 5513.
- [33] Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J.; Hoveyda, A. H. *Journal of the American Chemical Society*, 121 (1999) 791.
- [34] Garber, S. B.; Kingsbury, J. S.; Gray, B. L.; Hoveyda, A. H. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 8168.
- [35] Gessler, S.; Randl, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Letters*, 41 (2000) 9973.
- [36] Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A. *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 4138.
- [37] Michrowska, A.; Bujok, R.; Harutyunyan, S.; Sashuk, V.; Dolgonos, G.; Grela, K. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 9318.
- [38] Dunne, A. M.; Mix, S.; Blechert, S. *Tetrahedron Letters*, 44 (2003) 2733.

- [39] Mol, J. C. *Journal of Molecular Catalysis*, 15 (1982) 35.
- [40] Mol, J. C. *Journal of Molecular Catalysis*, 65 (1991) 145.
- [41] Mol, J. C. *J.C. Mol. Catalysis Today*, 52 (1999) 377.
- [42] Sibeijn, M.; Spronk, R.; van Veen, J. A. R.; Mol, J. C. *Catalysis Letters*, 8 (1991) 201.
- [43] Xiaoding, X.; Imhoff, P.; van den Aardweg, G. C. N.; Mol, J. C. *Journal of the American Chemical Society*, (1985) 273.
- [44] Xu, X.; Boelhouwer, C.; Benecke, J. I.; Vonk, D.; Mol, J. C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1 (1986) 1945.
- [45] Xiaoding, X.; Mol, J. C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1985) 631.
- [46] Sibeijn, M.; Mol, J. C. *Applied Catalysis*, 67 (1991) 279.
- [47] Buffon, R.; Marochio, I. J.; Rodella, C. B.; Mol, J. C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 190 (2002) 171.
- [48] Herrmann, W. A.; Wagner, W.; Flessner, U. N.; Vokhardt, U.; Komber, H. *Angewandte Chemie International Edition*, 30 (1991) 1636.
- [49] Moses, A. W.; Ramsahye, N. A.; Raab, C.; Leifeste, H. D.; Chattopadhyay, S.; Chmelka, B. F.; Eckert, J.; Scott, S. L. *Organometallics*, 25 (2006) 2157.
- [50] Buffon, R.; Choplin, A.; Leconte, M.; Basset, J. M.; Touroude, R.; Herrmann, W. A. *Journal Molecular Catalysis*, 72 (1992) L7-L10.
- [51] Morris, L. J.; Downs, A. J.; Greene, T. M.; McGrady, G. S.; Herrmann, W. A.; Sirsch, P.; Scherer, W.; Gropen, O. *Organometallics*, 20 (2001) 2344.
- [52] Pillai, S. K.; Hamoudi, S.; Belkacemi, K. *Fuel*, 110 (2013) 32.
- [53] Finkel'shtein, E. Sh.; Bykov, V.I.; Portnykh, E. B. *Journal of Molecular Catalysis*, 76 (1992) 33.
- [54] Elev, I. V.; Shelimov, B. N.; Kazansky, V. B. *Kinetics and Catalysis*, 30 (1989) 895.
- [55] Berezin, M. Y.; Ignatov, V. M.; Belov, P. S.; Elev, I. V.; Shelimov, B. N.; Kazansky, V. B. *Kinetics and Catalysis*, 32 (1991) 379.
- [56] Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society*, 123 (2001) 6543-6554.
- [57] Bek, D.; Žilcová, N.; Dědeček, J.; Sedláček, J.; Balcar, H. *Topics in Catalysis*, 53 (2010) 200-209.

- [58] Bek, D.; Balcar, H.; Žilcová, N.; Zukal, A.; Horáček, M.; Čejka, J. *ACS Catalysis*, 1 (2011) 709-718.
- [59] Zhang, H.; Li, Y.; Shao, S.; Wu, H.; Wu, P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372 (2013) 35-43.
- [60] Yang, H.; Ma, Z.; Zhou, T.; Zhang, W.; Chao, J.; Qin, Y. *ChemCatChem*, 5 (2013) 2278-2287.
- [61] Niecypor, P.; Buchowicz, W.; Meester, W. J. N.; Rutjes, F. P. J. T.; Mol, J. C. *Tetrahedron Letters*, 42 (2001) 7103.
- [62] Van Berlo, B.; Houthoofd, K.; Sels, B. F.; Jacobs, P. A. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 350 (2008) 1949-1953.
- [63] Zelin, J.; Trasarti, A. F.; Apesteguía, C. R. *Catalysis Communications*, 42 (2013) 84.
- [64] Balcar, H.; Shinde, T.; Žilková, N.; Bastl, Z. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 7 (2011) 22.
- [65] Bosma, R. H. A.; van den Aardweg, F.; Mol, J. C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 21 (1981) 1132.
- [66] Sibeijn, M.; Mol, J. C. *Journal of Molecular Catalysis*, 76 (1992) 345.
- [67] Marinescu, S.C.; Schrock, R. R.; Müller, P.; Hoveyda, A. H. *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 10840.
- [68] Schordi, Y.; Ung, T.; Vargas, A.; Mkrtumyan, G.; Lee, C. W.; Champagne, T. M.; Pederson, R. L.; Hong, S. H. *Clean*, 36(8) (2008) 669.
- [69] Thomas, R. M.; Keitz, B. K.; Champagne, T. M.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 7490.
- [70] Bosma, R. H. A.; van den Aardweg, G. C. N.; Mol, J. C. *Journal of Organometallic Chemistry*, 280 (1985) 115.
- [71] Crowe, W. E.; Goldberg, D. R. *Journal of the American Chemical Society*, 117 (1995) 5162.
- [72] Malacea, R.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dubois, J. C.; Couturier, J. L.; Dixneuf, P. H. *Green Chemistry*, 11 (2009) 152.
- [73] Abel, G.; Nguyen, K.; Viamajala, S.; Varanasi, S.; Yamamoto, K. *RSC Advances*, 4 (2014) 55622.
- [74] Rountree, S. M.; Taylor, S. F. R.; Hardacre, C.; Lagunas, M. C.; Davey, P. N. *Applied Catalysis A: General*, 486 (2014) 94.
- [75] Miao, X.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *ChemSusChem*, 2 (2009) 542.



Capítulo III

Experimental

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

III.1. Reactivos y drogas	III-4
III.1.1. Gases	III-4
III.1.2. Solventes	III-4
III.1.3. Reactivos	III-5
III.1.4. Soportes	III-5
III.2. Caracterización del soporte (SiO₂)	III-5
III.2.1. Determinación de propiedades texturales por adsorción física de N ₂	III-5
III.2.1.1. Determinación de superficie específica. Fundamentos del método BET ..	III-6
III.2.1.2. Determinación de la distribución de tamaño de poros. Fundamentos del método BJH	III-8
III.2.1.3. Descripción experimental del método de adsorción física de N ₂	III-11
III.3. Preparación de catalizadores	III-12
III.3.1. Tratamiento térmico del soporte	III-12
III.3.2. Preparación del catalizador de Hoveyda-Grubbs 2 ^{da} generación soportado en sílice (HG ₂ /SiO ₂)	III-12
III.4. Caracterización de los catalizadores	III-13
III.4.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis)	III-13
III.4.1.1. Fundamentos de la técnica de UV-Vis	III-14
III.4.1.2. Procedimiento y condiciones experimentales	III-15

III.4.2. Espectroscopia Ultravioleta-Visible de reflectancia difusa (UV-vis RSA)....	III-15
III.4.2.1. Fundamentos de la técnica UV-vis RSA.....	III-16
III.4.2.2. Procedimiento y condiciones experimentales	III-16
III.4.3. Determinación de la estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX)..	III-16
III.4.3.1. Fundamentos de la técnica DRX.....	III-17
III.4.3.2. Procedimiento y condiciones experimentales	III-19
III.4.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	III-20
III.4.4.1. Descripción experimental de la técnica.....	III-21
III.4.5. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT)	III-22
III.4.5.1. Fundamentos de la técnica DRIFT.....	III-22
III.4.5.2. Descripción experimental de la técnica.....	III-24
III.4.6. Resonancia magnética nuclear (RMN)	III-25
III.4.6.1. Fundamentos de resonancia magnética nuclear	III-25
III.4.6.2. Descripción experimental de la técnica.....	III-27
III.4.7. Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).....	III-28
III.4.7.1. Fundamentos de la técnica ICP-AES	III-29
III.5. Ensayos de actividad catalítica	III-29
III.5.1. Pre-tratamiento de solventes	III-29
III.5.2. Equipos de reacción	III-31
III.5.2.1. Reactor discontinuo de vidrio tipo Schlenk	III-31
III.5.2.2. Reactor discontinuo de alta presión	III-33

III.5.3. Análisis cromatográfico	III-35
III.5.3.1. Identificación de productos de reacción por cromatografía de gases - espectrometría de masas (CG-EM)	III-35
III.5.3.1.a. Fundamentos de la técnica EM	III-36
III.5.3.1.b. Condiciones experimentales para la EM.....	III-37
III.5.3.2. Separación cromatográfica de los productos de reacción	III-38
III.6. Método de cálculo	III-38
III.7. Bibliografía	III-40

En esta sección se describen los reactivos, equipos, protocolos y métodos empleados en el desarrollo de la tesis. En el caso de cálculos computacionales se incluye información referida al paquete de cálculo, conjunto de bases, herramientas de análisis, etc.

III.1. REACTIVOS Y DROGAS.

Los reactivos y drogas empleadas en las experiencias fueron:

III.1.1. GASES.

- Nitrógeno (N₂), INDURA, pureza 4.8.
- Aire, INDURA, calidad industrial.
- Aire, INDURA, ultrapuro.
- Hidrógeno (H₂), INDURA, pureza 4.5.
- Argón (Ar), INDURA, pureza 5.0.
- Helio (He), INDURA, pureza 5.0.
- Etileno (C₂H₄) 5%, INDURA, Mezcla etileno/ N₂.

III.1.2. SOLVENTES.

- Ciclohexano anhidro, pro-análisis 99.5 % (Sigma-Aldrich).
- Tolueno anhidro, pro-análisis 99.8 % (Sigma-Aldrich).
- Metanol, pro-análisis 99.9 % (Merck Millipore).
- Cloroformo, pro-análisis (Cicarelli).
- Cloroformo deuterado (CDCl₃), 99.8 % D (pureza isotópica) (Sigma-Aldrich).

Los disolventes tolueno y ciclohexano fueron secados por destilación con sodio metálico-benzofenona previo a su uso (*sección III.5.1*).

III.1.3. REACTIVOS.

Todos los reactivos fueron utilizados en su forma comercial.

- Oleato de metilo, 99 % (Sigma-Aldrich).
- 3-pentenitrilo, predominantemente *trans*, 95 % (Sigma-Aldrich).
- Cinamaldehído, 99 % (Aldrich).
- Acetonitrilo, 99.99 % (J.T. Baker).
- Butanal, Merck-Schuchardt (99 %).
- Benzofenona, 99 % (Sigma-Aldrich).
- Sodio metálico, 99 % (Tetrahedron).
- n-dodecano anhidro, 99 % (Sigma-Aldrich).
- Catalizador Hoveyda-Grubbs 2^{da} generación, 97 % (Aldrich).
- Bromuro de potasio, grado FT-IR, 99 % (Sigma-Aldrich).

III.1.4. SOPORTES.

- Sílice, grado 62, 60-200 mesh, 99.7% (Sigma-Aldrich).

III.2. CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE (SiO₂).

III.2.1. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES POR ADSORCIÓN FÍSICA DE N₂.

Para la caracterización textural del soporte empleado en la síntesis de los catalizadores se realizó la determinación de la superficie específica por el método BET (Brunauer, Emmet y Teller) [1]. El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. Por otro lado, para la determinación de la distribución de tamaño de

poros se utilizó el método Barret–Joyner–Halenda (BJH) [2], basado en un modelo de poro cilíndrico, usando los datos obtenidos de la isoterma de adsorción y desorción.

III.2.1.1. DETERMINACIÓN DE SUPERFICIE ESPECÍFICA. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO BET.

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para cubrir la superficie externa y de poros internos accesibles con una monocapa completa de adsorbato. Los poros inaccesibles no se detectan. Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción de un gas inerte, usualmente N₂, a la temperatura de ebullición del gas (77 K en el caso del N₂).

Para la deducción del método BET se parte de tres supuestos:

1. Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
2. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
3. Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET:

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

donde:

V : volumen de gas adsorbido a una presión parcial P de adsorbato.

V_M : volumen de gas requerido para formar una monocapa.

P : presión de equilibrio.

P_0 : presión de saturación del N_2 a 77 K.

C : constante relacionada con la energía de adsorción neta según la *Ecuación III.2*.

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

donde:

E_1 : calor de adsorción de la primer capa de moléculas adsorbidas.

E_L : calor de adsorción de la segunda capa de moléculas y de las capas superiores, que es igual al calor de licuefacción.

R : constante de los gases.

T : temperatura absoluta.

Para determinar el volumen de gas absorbido de la monocapa (V_M) se utilizan los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones relativas de adsorbato (N_2) comprendido entre 0.05 y 0.35 [3, 4]. Representando $P/V \cdot (P_0 - P)$ respecto a P/P_0 , y teniendo en cuenta la ecuación BET se obtiene una recta cuya pendiente es $[(C - 1)/V_M \cdot C]$ y la ordenada al origen es $[1/(V_M \cdot C)]$. Si se define a la pendiente como α y la ordenada al origen como β , se tiene:

$$\alpha = \frac{C-1}{V_M \cdot C} \quad \text{Ecuación III.3}$$

$$\beta = \frac{1}{V_M \cdot C} \quad \text{Ecuación III.4}$$

A partir de estas dos constantes obtenidas experimentalmente es posible determinar el valor del volumen de la monocapa (V_M) por medio de la siguiente ecuación:

$$V_M = \frac{1}{(\alpha + \beta)} \quad \text{Ecuación III.5}$$

Conociendo el volumen de la monocapa es posible conocer el valor de la superficie específica S_g mediante la Ecuación III.6:

$$S_g = \frac{10^{-20} \cdot V_M \cdot N_o \cdot \sigma}{v \cdot W} = \frac{4.35 \cdot V_M}{W} \quad \text{Ecuación III.6}$$

donde:

S_g : superficie específica (m^2/g).

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

v : volumen molar (22400 mL. g/ mol).

N_o : número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

W : masa de muestra (g)

σ : área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida (16.2 \AA^2 a 77 K).

III.2.1.2. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE POROS. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO BJH.

La adsorción física de un gas sobre una superficie lisa va aumentando gradualmente a medida que la presión del mismo se incrementa a temperatura constante hasta que se forma una capa líquida condensada de varias moléculas de espesor [5]. Si la superficie presenta hendiduras o poros, la capa adsorbida irá llenándolos a medida que su espesor crece, llenándose primero los huecos más pequeños y luego progresivamente los más grandes. Esto se debe a que una superficie líquida cóncava presenta una presión de vapor menor que la correspondiente a una superficie plana (Ley de Kelvin). Cuando una cavidad se llena, su contribución a la adsorción se hace prácticamente nula. Si se continúa la

adsorción mediante incrementos sucesivos de la presión hasta cerca de la presión de saturación del gas, se obtiene una isoterma de adsorción completa. El procedimiento inverso de reducir la presión en incrementos desde la presión de saturación hasta presiones muy bajas permite obtener la isoterma de desorción.

Tanto las isotermas de adsorción como las de desorción pueden ser utilizadas para el cálculo de la distribución de tamaño de poros, no existiendo diferencias en el tratamiento matemático.

Para el cálculo de distribución del tamaño de poro se asumió un modelo de poros cilíndricos. Si un poro cilíndrico de radio r no está lleno con condensado sino que sus paredes están cubiertas con una capa condensada de espesor t , el radio del espacio libre resulta $r - t$. Este radio de abertura se relaciona con la presión relativa del líquido condensado por la ecuación de Kelvin (*Ecuación III.7*):

$$r - t = \frac{-2 \sigma M \cos \theta}{R T \rho \ln(P/P_0)} \quad \text{Ecuación III.7}$$

donde:

σ : tensión superficial del adsorbato (N_2) en el punto de ebullición.

ρ : densidad del adsorbato (también considerada igual a la del líquido).

M : peso molecular del adsorbato.

θ : ángulo de contacto (tomado usualmente igual a cero).

R : constante de los gases.

T : temperatura absoluta.

P/P_0 : presión relativa del adsorbato.

Los valores de t en función de la presión relativa de nitrógeno (adsorbato) puede calcularse en base a la correlación calculada por Halsey [6]:

$$t = 3.54 \left[\frac{-5}{\ln(P/P_0)} \right]^{1/3} \quad \text{Ecuación III.8}$$

Suponiendo que la condensación ha llenado previamente todos los poros, el volumen de gas adsorbido cuando todos los poros menores que un cierto radio r permanecen aún llenos puede expresarse en base a una simple consideración geométrica [7]:

$$V_P - V_C = \int_{r_K}^{\infty} \pi (r - t)^2 L(r) dr \quad \text{Ecuación III.9}$$

donde:

V_P : volumen total de poros.

V_C : volumen de líquido que permanece condensado.

$L(r)$: función de distribución de radios de poro que describe la longitud total de todos los poros de radio r por unidad de masa de adsorbente.

Los valores de V_C se obtienen de la isoterma de desorción (o adsorción) experimental, y los valores de r y t mediante las correlaciones presentadas en las Ecuaciones III.7-8 a la presión relativa correspondiente a V_C . Solamente se desconoce $L(r)$ pero la solución analítica es dificultosa por el hecho de que está involucrada en una integración y por lo tanto la Ecuación III.9 no puede usarse directamente para determinar la distribución del tamaño de poros.

Barret, Joyner y Halenda [7] han propuesto un método aproximado de resolución de la Ecuación III.9 donde se sustituye la integral por la sumatoria sobre intervalos discretos del valor de r . Considerando un sistema de poro cilíndricos no intersectados, llenos de condensado capilar en el punto correspondiente al valor más elevado de la presión relativa, la variación total del volumen de condensado al disminuir la presión de x_{k-1} a x_k vendrá dada por:

$$\Delta V_k^c = \pi (r_k - t_{xk})^2 L_k + \pi \sum_{i=1}^{K-1} L_i \left[(r_i - t_{xk})^2 - (r_i - t_{x(k-1)})^2 \right] \quad \text{Ecuación III.10}$$

donde:

ΔV_k^c : variación total de volumen entre las presiones x_{k-1} y x_k .

r_k : radio medio correspondiente al intervalo k .

t_{xk} y $t_{x(k-1)}$: espesores de la capa adsorbida correspondiente a las presiones x_k y x_{k-1} respectivamente.

r_i : radio medio correspondiente al intervalo i .

L_k y L_i : longitud de los poros que se vacían de condensado en los intervalos k o i respectivamente.

Si V_k y S_k son, respectivamente, el volumen y la superficie de los poros que se han vaciado de condensado capilar en el intervalo k (comprendido entre las presiones x_{k-1} a x_k) se puede escribir:

$$L_k = 2\pi r_k S_k \quad \text{Ecuación III.11}$$

$$L_k = 2\pi r_k^2 V_k \quad \text{Ecuación III.12}$$

Sustituyendo las Ecuaciones III.11-12 en la Ecuación III.10 y haciendo:

$$R_k = (r_k / (r_k - t_{xk}))^2 \quad \text{Ecuación III.13}$$

se obtiene la expresión apta para el cálculo numérico:

$$V_k = R_k [\Delta V_k^c - (t_{x(k-1)} - t_{xk}) \sum_{i=1}^{k-1} S_i (r_i - t_k) / r_i] \quad \text{Ecuación III.14}$$

donde:

r_i : radio medio correspondiente al intervalo i .

S_i : área de poros en el intervalo i .

En el presente trabajo se utilizó el software AS1WIN para poder determinar la distribución del tamaño de poro a partir de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción empleando el método BJH.

III.2.1.3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL DEL MÉTODO DE ADSORCIÓN FÍSICA DE N₂.

Las mediciones de superficie específica y distribución de tamaño de poro por adsorción física de nitrógeno a 77 K (temperatura de ebullición normal del N₂) se realizaron en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000. La muestra, previamente pesada, se cargó en un reactor de cuarzo y fue desgasada a 523 K en vacío. A continuación, y en el mismo reactor se determinaron las isothermas de adsorción de N₂ a 77 K mediante el método volumétrico. Para ello se introdujeron sucesivas cargas de gas N₂ a presiones crecientes en el reactor que contiene la muestra refrigerada con N₂ líquido. El tiempo establecido de verificación del equilibrio entre medidas fue de 30 segundos, con una tolerancia del 5 % ($6.6 \cdot 10^{-3}$ atm). Durante las mediciones no se utilizó corrección por temperatura automática y el tiempo de evacuación empleado fue 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 determinó la superficie específica.

III.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

III.3.1. TRATAMIENTO TÉRMICO DEL SOPORTE (SiO₂).

A fin de eliminar impurezas, agua adsorbida, deshidroxilar la superficie y estabilizar la textura del soporte, éste se sometió a un tratamiento térmico, el cual consistió en un calentamiento a 10 K/ min hasta 793 K, bajo un flujo de aire (50 cm³/ min), durante 2 horas.

III.3.2. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR HOVEYDA-GRUBBS 2^{da} GENERACIÓN SOPORTADO EN SÍLICE (HG₂/SiO₂).

En la presente tesis se utilizaron como catalizadores el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG₂), adquirido comercialmente, y un catalizador sólido,

preparado en el laboratorio, que se obtuvo al soportar el complejo HG_2 sobre sílice (HG_2/SiO_2). Durante el desarrollo de la tesis, se prepararon catalizadores con distinta carga de HG_2 (1.12, 3, 6 y 10 %)/ SiO_2 . Para ello, las soluciones impregnantes se prepararon disolviendo el precursor (complejo HG_2) en ciclohexano anhidro, preparándose 25 mL de solución $8.29 \cdot 10^{-4}$ M HG_2 , que dio lugar a una solución color verde intenso. Una masa perfectamente pesada de SiO_2 se impregnó con un volumen apropiado de solución impregnante a temperatura ambiente, manteniendo en agitación durante 30 minutos (**Figura III.1**). En trabajos precedentes en los que se describió el empleo de soluciones de ciclohexano para depositar el HG_2 , se informa una decoloración total de la fase líquida, asumiendo una total transferencia del complejo a la interfase de la sílice [8, 9]. El volumen empleado de la solución de HG_2 determinó la concentración del complejo sobre el soporte. La solución remanente se separó del sólido verde resultante (HG_2/SiO_2) por filtración (**Figura III.1**), seguido de secado al vacío.

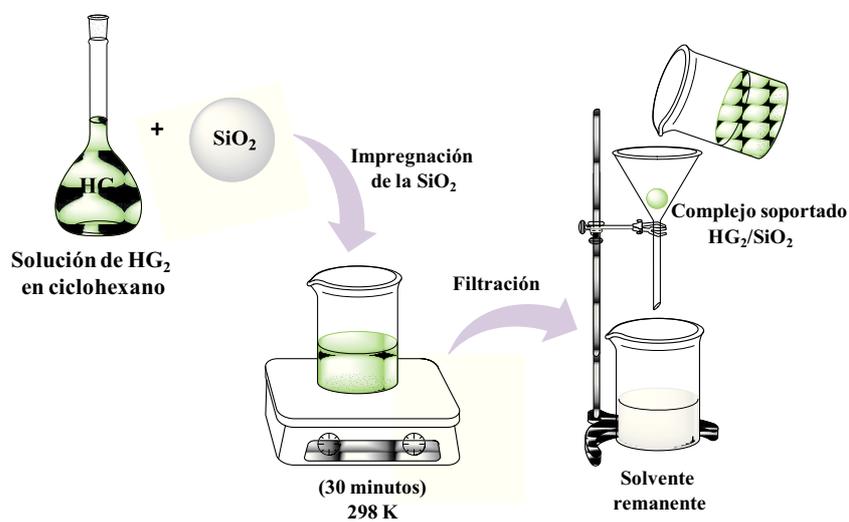


Figura III.1. Preparación del complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG_2) soportado en sílice (HG_2/SiO_2).

III.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

III.4.1. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS).

III.4.1.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA UV-VIS.

La espectroscopia 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 visible (190 - 800 nm) del espectro electromagnético [10]. 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 espectroscopia 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 usualmente como λ_{max} . La intensidad de la banda puede expresarse como absorptividad molar (ϵ). Esta intensidad depende del cuadrado del momento dipolar de la transición, o sea, del cambio de distribución de cargas eléctricas durante la transición. Por último, el ancho de la banda depende del número e intensidad de los componentes vibracionales de las transiciones correspondientes [10].

La cantidad de radiación absorbida por la muestra se denomina *absorbancia*, esta se puede definir como el logaritmo negativo 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) ($A = -\log(I_T/I_0)$). 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.15*) [10].

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C \qquad \text{Ecuación III.15}$$

donde:

A: absorbancia de la solución.

C: concentración de la solución (M).

ϵ : coeficiente de extinción, constante de proporcionalidad ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$).

b: ancho de cubeta (cm).

III.4.1.2. PROCEDIMIENTO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Las mediciones por espectroscopia 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 de segunda generación (HG₂) sobre los catalizadores. La carga de complejo HG₂ fue calculada por diferencia de concentración de complejo en la solución impregnante y en la solución post impregnación. Previo al cálculo de la carga de HG₂ en los catalizadores, se realizó un espectro de barrido en función de la longitud de onda (250 - 1100 nm) con el fin de determinar el máximo de absorción para el complejo HG₂ en esta zona del espectro. El máximo de la banda de adsorción ($\lambda_{m\acute{a}x} = 375 \text{ nm}$) resultó coincidente con el reportado en bibliografía [11, 12, 13]. Para las determinaciones analíticas de concentración se utilizó ese valor de longitud de onda, a fin de, garantizar la máxima sensibilidad analítica. A partir de soluciones estándar de distintas concentraciones de HG₂, 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 impregnante se estimó la concentración de complejo en el catalizador. Este tipo de determinaciones suele denominarse en química analítica *por retorno*.

III.4.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-VIS RSA).

III.4.2.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA UV-VIS RSA.

La espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa estudia la luz reflejada por la superficie de la muestra que puede ser de dos tipos: especular y difusa [14]. Las medidas de reflectancia en condiciones normales contienen ambas componentes; la componente especular provee escasa información sobre la composición de la muestra y por tanto, las medidas se realizan intentando minimizar el efecto de esta componente, mientras que la componente difusa es la base de las medidas cuantitativas. En términos más rigurosos, la energía total reflejada por una muestra, es la suma de la reflexión especular (superficial) más la reflexión difusa, que es aquella temporalmente absorbida y luego re-emitida por la muestra. Sólo esta última forma (reflexión difusa) entrega información útil acerca de la naturaleza o composición de la muestra [15].

III.4.2.2. PROCEDIMIENTO Y CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Las mediciones por espectroscopia UV-vis de reflectancia difusa se realizaron utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 40, al que se le acopló previamente un accesorio de reflectancia difusa Labsphere RSA-PE-20. Este accesorio se ha diseñado específicamente para medir la reflectancia o la transmitancia de sólidos y polvos. Los espectros de reflectancia absolutos son obtenidos en relación a un estándar blanco llamado Spectralon donde el coeficiente de absorción κ es 0, para ajustar el 100 % de reflectancia. Los componentes básicos del accesorio RSA-PE-20 son una esfera integradora, un sistema de transferencia óptica compuesta por espejos planos y un espejo esférico. La esfera integradora tiene como función coleccionar la luz reflejada por la muestra. El interior de ésta está recubierto de Spectralon, dada su condición no absorbente y reflectante [16].

III.4.3. DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURA CRISTALINA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se utilizó para caracterizar las fases cristalinas presentes en los catalizadores sólidos empleados en esta tesis.

III.4.3.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DRX.

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La longitud de onda en la región de los rayos X es del orden de angstrom (Å); los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5 - 2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å [17].

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X.

La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos:

- a) Los fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía. Constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).
- b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Un solo átomo dispersa un haz incidente de rayos X en todas

las direcciones del espacio pero un gran número de átomos ordenados de manera periódica en tres dimensiones formando un cristal dispersan (difractan) los rayos X únicamente en unas pocas direcciones. Lo hacen así debido a que la ordenación periódica de los átomos origina una interferencia destructiva de los rayos dispersados en todas direcciones excepto en aquellas que predice la Ley de Bragg (interferencia constructiva) (**Figura III.2**).

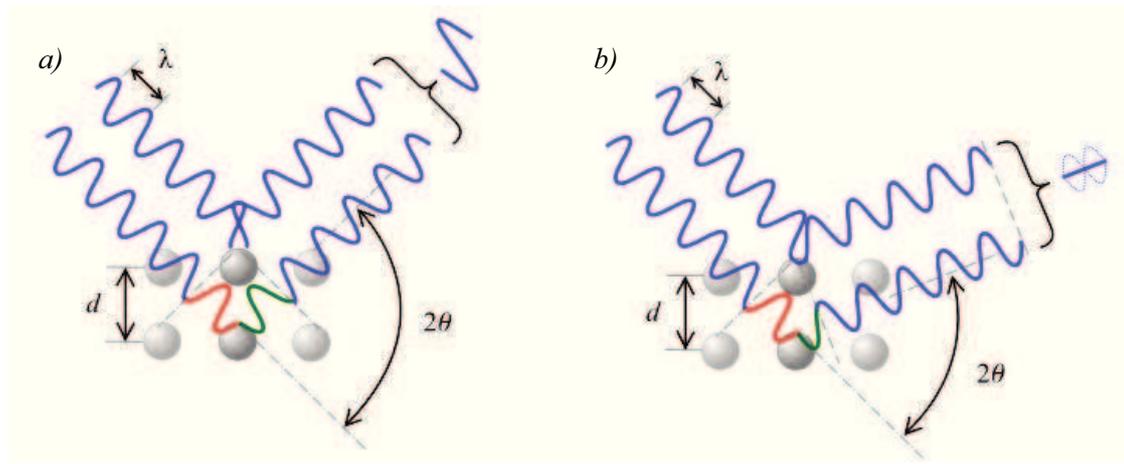


Figura III.2. Fundamentos DRX. a) Interferencia constructiva. b) Interferencia destructiva.

La ley de Bragg se representa mediante la siguiente ecuación:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad \text{Ecuación III.16}$$

donde:

θ : ángulo de difracción (grados).

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

λ : longitud de onda de la radiación monocromática utilizada (Å).

n : orden de difracción.

Los sólidos amorfos tienen estructuras que se caracterizan por una ausencia de periodicidad y sólo se mantiene el orden de corto alcance. El resultado es una curva de dispersión de rayos X mostrando uno o dos máximos con una anchura que puede llegar a los 10° [17].

Con esta técnica es posible determinar con gran exactitud el espaciado entre planos cristalográficos en sólidos cristalinos diversos (óxidos, metales, aleaciones, complejos, etc.) 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 poli-cristalinos 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.

III.4.3.2. 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 $\theta:2\theta$. Las

muestras, finamente pulverizadas, se colocaron en un portamuestras de vidrio y se compactaron adecuadamente de manera de obtener una capa homogénea de material. La radiación monocromática empleada en el difractómetro fue $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ y con un filtro de Ni.

Se procedió realizando un barrido a partir de ángulos 2θ bajos (10°) hasta valores altos ($70 - 80^\circ$) a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$. La radiación difractada fue recogida por un detector móvil situado en la dirección de los rayos difractados. Los difractogramas obtenidos proporcionan la posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción de rayos X a partir de los cuales se pueden identificar las especies cristalinas presentes en la muestra, a los fines de poder determinar la estructura cristalina de las mismas.

III.4.4. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).

La espectroscopia IR es el método por el cual se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio. La espectroscopia IR se basa en que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales). Por lo tanto, una molécula puede absorber la energía de fotones en el rango energético de IR en el caso en que exista una diferencia en el momento dipolar de la molécula mientras ocurre un movimiento vibracional rotacional y cuando la frecuencia asociada con la radiación resuena con el movimiento vibracional. Los componentes de los enlaces químicos tienen movimientos vibracionales con frecuencias naturales dentro del rango de frecuencias del infrarrojo. Existen modos vibracionales que inducen oscilaciones que pueden entrar en resonancia con un haz de IR. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas irradiadas. Existe un comportamiento característico para un enlace con un tipo

atómico, un entorno químico y una concentración de enlaces determinadas. Se puede decir entonces, que en un espectro infrarrojo se pueden manifestar bandas asociadas a prácticamente todos los compuestos moleculares. Cada una de estas bandas correspondería a un movimiento de vibración de uno de los enlaces dentro de la molécula. Se sostiene entonces que el conjunto constituye la huella dactilar del compuesto. Cada compuesto tendrá entonces un comportamiento particular frente a un haz de radiación infrarroja, en esto se basa la eficacia de la espectroscopia IR.

La ventaja fundamental de la técnica FT-IR frente al IR convencional es la rapidez en la adquisición del espectro debido a que se evita tener que variar la longitud de onda en función del tiempo a fin de coleccionar cada espectro individual. En FT-IR se adquieren simultáneamente todas las componentes de frecuencia del espectro, lo que permite acumular un gran número de espectros en poco tiempo, con la consiguiente mejora en la relación señal/ ruido. Esto es especialmente importante en las regiones del espectro infrarrojo en que la fuente tiene una emisión débil y/ o el detector es poco sensible.

III.4.4.1. 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 acumulando 140 barridos y con una resolución espectral de 4 cm^{-1} .

Las muestras de HG_2 y HG_2/SiO_2 (30 mg) 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 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.

III.4.5. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRIFT).

III.4.5.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DRIFT.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFT) es una técnica que, forma similar a UV-vis RSA (*sección IV.2.1*), provee información fundamentalmente de la zona superficial del sólido, especialmente en el caso de polvos de elevada superficie específica. En consecuencia, esta técnica representa una herramienta poderosa en catálisis [19]. La posibilidad de emplear el material en polvo, representa una ventaja adicional, especialmente cuando se trabaja con materiales difíciles de pastillar y/ o cuando su dilución puede causar cambios en la muestra [20].

Parte de la radiación IR que incide sobre una muestra se puede reflejar de manera especular (es decir, siguiendo las reglas de la reflexión); otra parte se puede dispersar de forma difusa; y una tercera parte puede ser absorbida en el interior de la muestra o difractada por los bordes de los granos, dando lugar a más luz dispersada en todas direcciones (*Figura III.3*). Pues bien, la reflexión regular distorsiona el espectro de

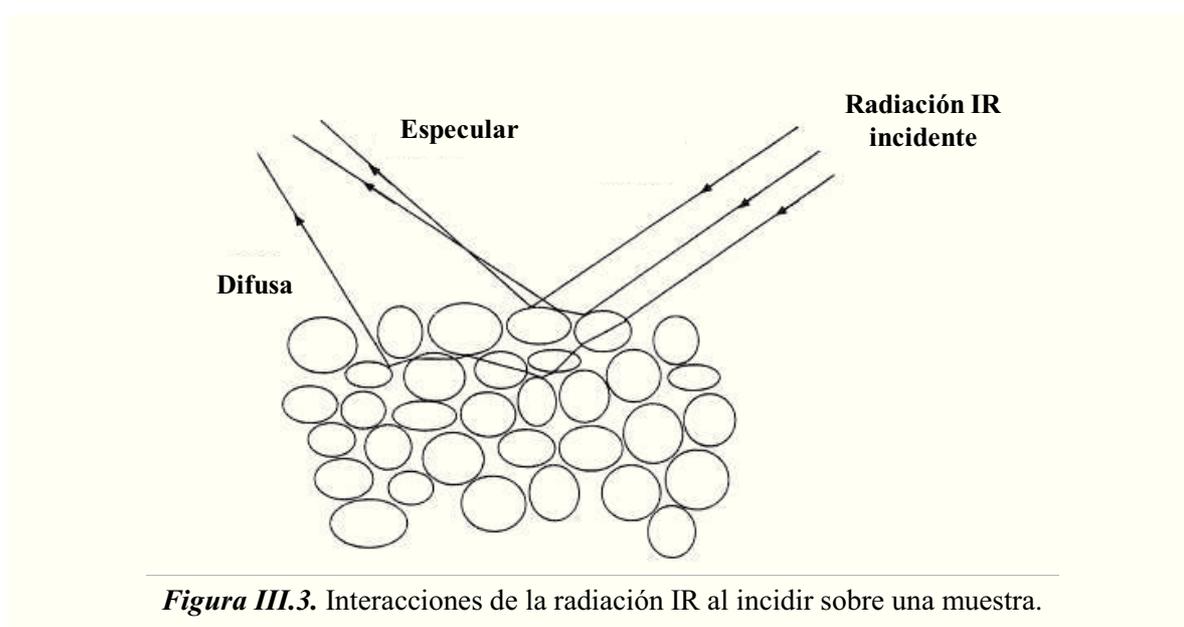


Figura III.3. Interacciones de la radiación IR al incidir sobre una muestra.

reflexión difusa, razón por la cual el componente de reflexión especular hay que eliminarlo, lo que se consigue con accesorios diseñados especialmente para ello.

En una celda DRIFT, parte de la radiación reflejada es recogida por un espejo elíptico y dirigida hacia el detector del espectrómetro. En la **Figura III.4** se muestra en detalle el camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para el registro de espectros de reflectancia difusa de material particulado. El accesorio DRIFTS consta de 6 espejos. Dos de ellos (3 y 4 en la **Figura III.4**) son elipsoidales. Mientras el primero de ellos (3) focaliza el haz sobre la muestra (S), el segundo (4) colecta la radiación difusa reflejada por la muestra y la dirige al detector. En el interior de la muestra, el haz luminoso es varias veces reflejado y atenuado a su vez por la absorción de la muestra. Debido a la atenuación de la intensidad de la radiación IR en la muestra es necesario realizar una optimización de la posición de los cuatro espejos móviles (1, 2, 5 y 6) para alcanzar el máximo de la señal en el detector.

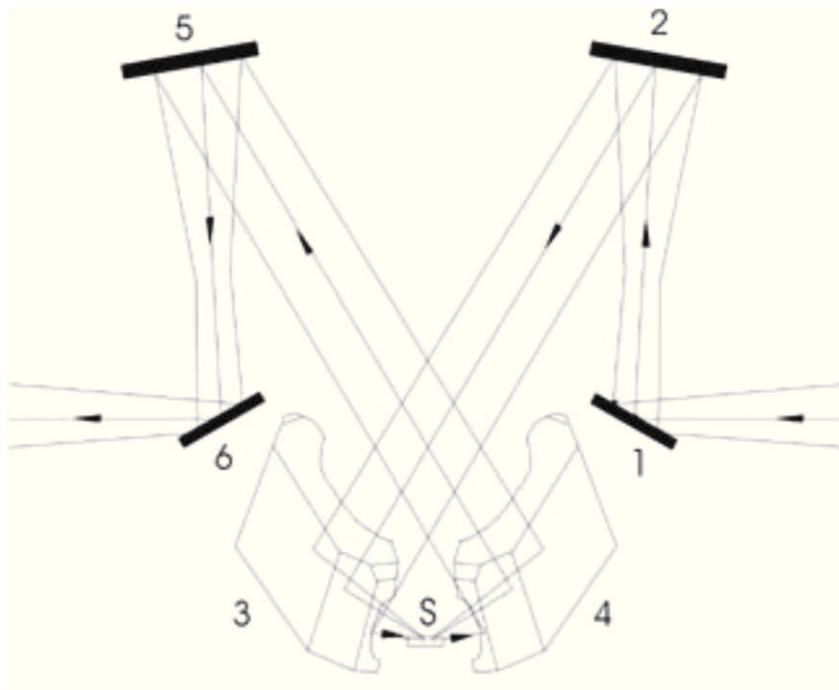


Figura III.4. Camino óptico de un haz IR en el accesorio de una celda DRIFT.

III.4.5.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA.

Las mediciones de fueron realizadas en un equipo Shimadzu IR-Prestige-21. En el espectrómetro se acopló una celda de reacción Spectra-Tech con ventanas de CaF_2 (**Figura III.5**). La celda posee un sistema de refrigeración por donde circula agua destilada y desionizada. Los espectros se obtuvieron colectando 140 barridos y con una resolución espectral de 4 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 conectado 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 823 K.

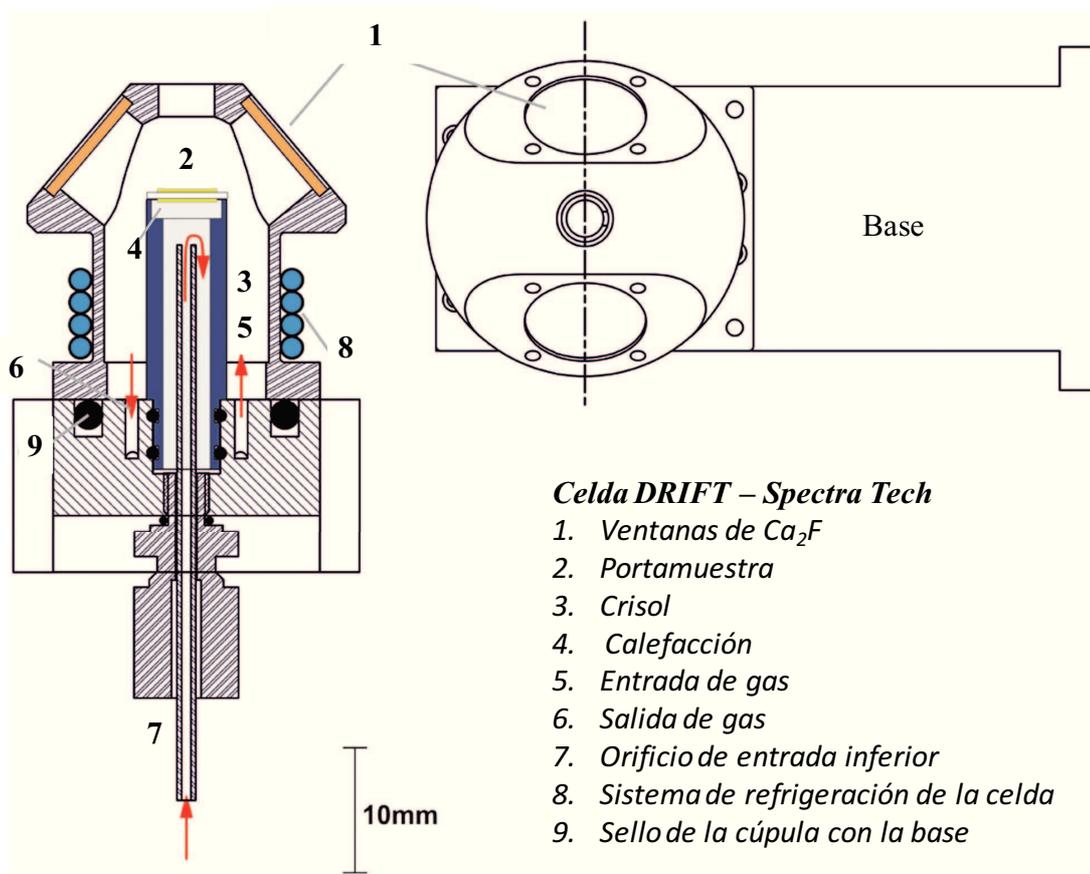


Figura III.5. Celda DRIFT - Spectra Tech utilizada en los experimentos DRIFT. Modificado de [21].

Mediante la técnica DRIFT se estudió la estabilidad térmica del complejo HG_2 y la interacción del complejo HG_2 con la sílice bajo barridos en flujo de Ar. A continuación, se detalla el procedimiento aplicado.

El procedimiento experimental 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 minutos empleando un caudal de 50 mL/ min.
- 4- Toma del *background* de radiación (BKG). Para el catalizador soportado (HG_2/SiO_2) el BKG se tomó sobre la muestra de SiO_2 , a 303 K durante 5 minutos bajo flujo de Ar. Cuando se estudió la estabilidad térmica del HG_2 , el BKG fue tomado en ausencia de la muestra.
- 5- Toma del espectro de la muestra, HG_2 o HG_2/SiO_2 , a 303, 373 y 423 K durante 5 minutos, siempre en flujo de Ar.

III.4.6. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).

III.4.6.1. FUNDAMENTOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

La espectroscopia de RMN fue desarrollada a finales de los años cuarenta para estudiar los núcleos atómicos. En 1951, los químicos descubrieron que la espectroscopia de resonancia magnética nuclear podía ser utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da, por ejemplo, en los átomos de ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F y ^{31}P [22]. Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes. En ausencia de campo magnético,

los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo, cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en la **Figura III.6**, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín α , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín β [23]. Existen más núcleos en el estado de espín α que en el β pero aunque la diferencia de población no es enorme sí que es suficiente para establecer las bases de la espectroscopia de RMN. La diferencia de energía entre los dos estados de espín α y β , depende de la fuerza del campo magnético aplicado B_0 . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín [23].

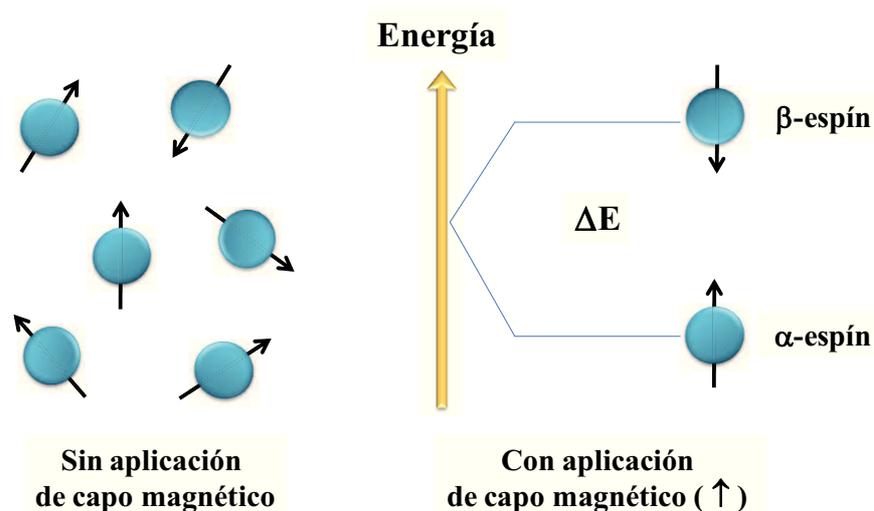


Figura III.6. Modelo clásico de la formación de magnetización neta en una muestra.

Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín α son promovidos al estado de espín β . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía (ΔE) entre los estados de espín α y β [23]. El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de

frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. Los espectros más comunes son representaciones de la intensidad de absorción frente a la frecuencia de resonancia y presentan señales cuya posición, forma y tamaño están íntimamente relacionadas con la estructura molecular. El análisis detallado de estos espectros proporciona valiosa información estructural y estereoquímica. Además, espectros bidimensionales permiten relaciones entre distintos núcleos o distintas magnitudes del mismo núcleo. Las partes fundamentales de un espectrómetro de RMN son un imán, una bobina superconductora, que suministra el campo magnético principal, un oscilador de radiofrecuencias que suministra la energía necesaria para cambiar la orientación de los núcleos, una bobina detectora que recibe las señales y un sistema informatizado que gobierna todo el aparato y que incluye un sistema de amplificación y registro (*Figura III.7*).

III.4.6.2. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL DE LA TÉCNICA.

La técnica de RMN se utilizó como herramienta para determinar la estructura del complejo HG₂ antes y después de la inmovilización sobre la sílice. Además, esta técnica permitió estudiar la estabilidad del complejo en el tiempo bajo condiciones ambientales, así como la interacción del mismo con 3-pentenitrilo, oleato de metilo y acetonitrilo.

Los espectros de ¹H RMN fueron adquiridos en un espectrómetro BRUKER Avance 300 MHz utilizando CDCl₃ como solvente. Los datos fueron procesados y analizados con el software MestReNova 6.0. Las constantes de acoplamiento se informan en Hz, mientras que los corrimientos químicos se reportan en ppm. Los datos se reportan de la siguiente manera: corrimiento químico, multiplicidad (s = singlete; bs = singlete

ancho; d = doblete; t = triplete; dd = doble doblete; dt = doble triplete; ddd = doble doblete; m = multiplete), constantes de acoplamiento (J) y número de protones.

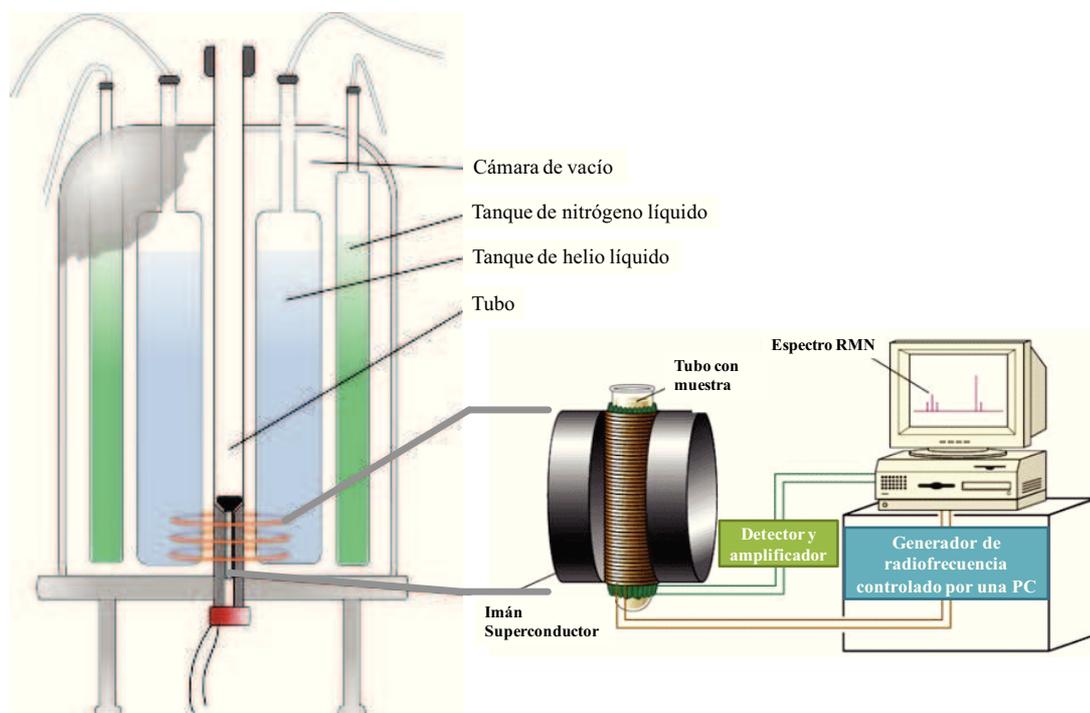


Figura III.7. Principales componentes de un resonador magnético nuclear.

Para la obtención de espectros del complejo HG_2 comercial, se pesaron 5 mg de HG_2 y se disolvieron en 1 mL de $CDCl_3$, la muestra se colocó en un tubo de RMN que se situó en el centro del campo magnético del resonador para la adquisición de los datos. Para los ensayos con HG_2/SiO_2 (100 mg, 5 % HG_2) se procedió a lavar el catalizador con 1 mL de $CDCl_3$ de manera de desprender el complejo de la superficie de la sílice. Se filtró el sobrenadante y se colocó en un tubo de vidrio de RMN para ser analizado.

III.4.7. ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-AES).

La espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente se utilizó para determinar el contenido de rutenio (Ru) en solución. Para tal fin se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer Optima 2100 DV.

III.4.7.1. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA DE ICP-AES.

La espectroscopia 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) [24]. Esto se consigue operativamente; 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.

III. 5. ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

III.5.1. PRE-TRATAMIENTO DE SOLVENTES.

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 [25]. Para tal tratamiento se utilizó el sistema de destilación bajo reflujo detallado en la *Figura III.8*, operando bajo atmósfera inerte (Ar), y poniendo en íntimo contacto el solvente a deshidratar con sodio metálico y benzofenona. Los hidrocarburos aromáticos y moléculas orgánicas con sistemas π deslocalizados pueden ser reducidos fácilmente por

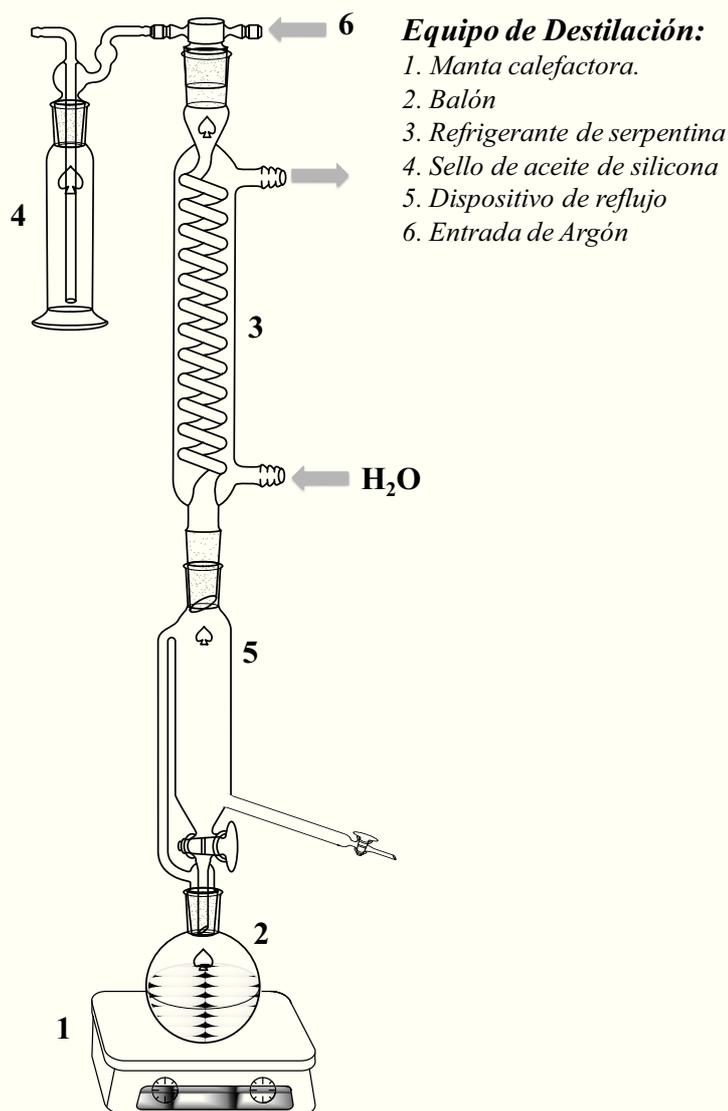


Figura III.8. Equipo de destilación empleado en el pre-tratamiento de solventes.

metales alcalinos y por ello estos metales son conocidos como reductores fuertes. La degeneración propia de los orbitales π en sistemas con resonancia da lugar a la presencia de niveles antienlazantes π^* 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 V, se reduce en presencia del Na generando un radical aniónico tipo cetilo (*Esquema III.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. La formación de este radical en ciclohexano produjo el

esperado color azul intenso y un color violeta oscuro en tolueno.

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.



Esquema III. 1. Reacción de benzofenona con sodio metálico. Formación del radical cetilo.

III.5.2. EQUIPOS DE REACCIÓN.

En la presente tesis se utilizaron dos equipos diferentes para llevar a cabo los ensayos de actividad catalítica. A continuación, se describen en detalle cada uno de ellos.

III.5.2.1. REACTOR DISCONTINUO DE VIDRIO TIPO SCHLENK.

Los ensayos de actividad catalítica de metátesis cruzada de oleato de metilo con 3-pentenitrilo y cinamaldehído se llevaron a cabo en fase líquida, en un reactor discontinuo de vidrio a presión atmosférica y bajo atmósfera inerte. El equipo de reacción está constituido por un manifold o línea Schlenk (1). Una línea de vacío o Schlenk consiste en dos tubos de vidrio paralelos conectados entre sí mediante varias llaves de tres vías (2), tal como se muestra en la **Figura III.9**. Una de las ramas se conecta a una bomba de vacío (3) y la otra a una fuente de gas inerte (5). Para prevenir el paso de productos a la bomba de vacío, entre ésta y la rama de la línea se intercala una trampa de enfriamiento (4). En el otro extremo de la rama se conecta un vacuómetro para controlar la calidad de vacío. Como se mencionó, las dos ramas están conectadas con llaves de tres vías, las cuales

pueden conectar la salida a cualquiera de las dos ramas, vacío o gas inerte. Estas salidas se conectan a los tubos Schlenk de reacción (7) a través de tubos flexibles de plástico o goma que tienen las paredes gruesas para evitar su estrangulación cuando se conectan al vacío (6). La velocidad de agitación del reactor y la temperatura de reacción fue controlada por un agitador IKA (Modelo C-Mag HS7) (8). El reactor está provisto de una entrada lateral septada, para la extracción de muestras con jeringa durante el curso de la reacción.

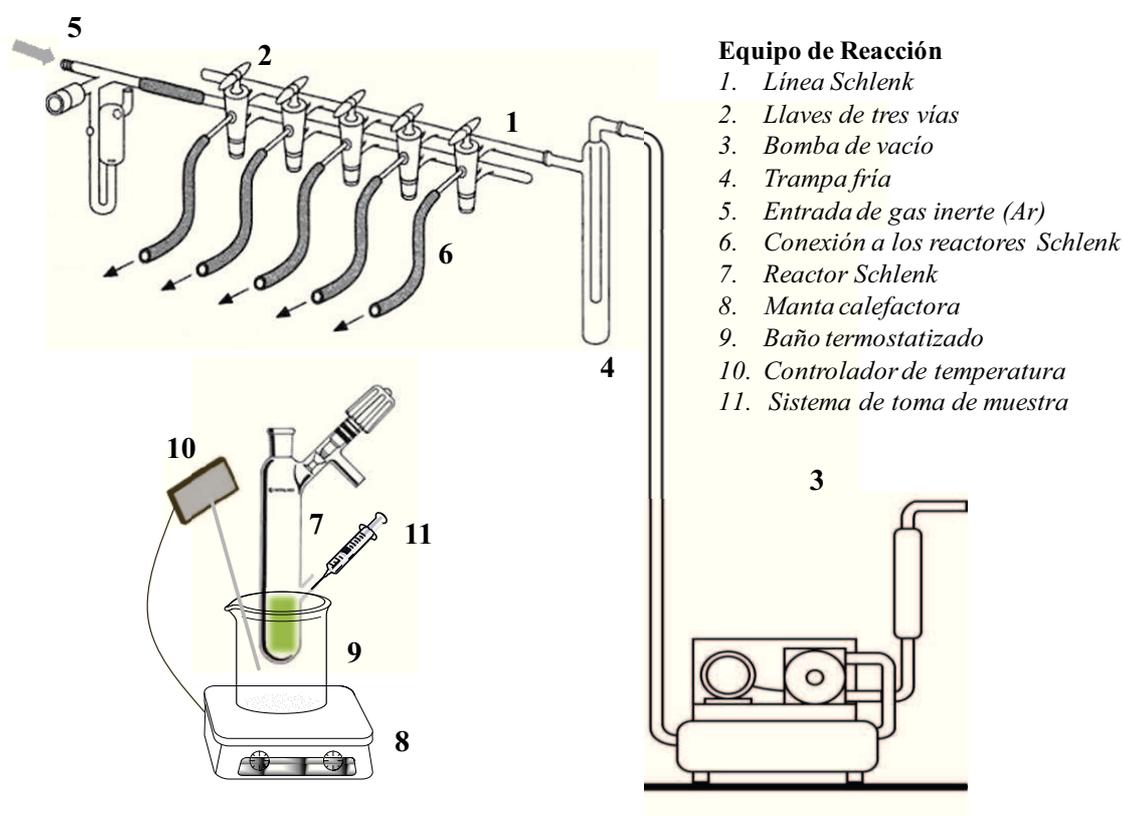


Figura III.9. Equipo de reacción empleado en los ensayos de actividad catalítica de metátesis cruzada de oleato de metilo con 3-pentenitrilo y cinamaldehído.

En un experimento típico se procede a evacuar y purgar con Argón las líneas y los tubos Schlenk utilizados como reactores, manteniéndose el sistema bajo presión ligeramente superior a la atmosférica con un sello líquido de aceite de silicona. Una vez acondicionado el equipo se transfirió bajo atmósfera inerte el solvente anhidro (tolueno) a un tubo Schlenk ya seco, barrido con Ar y provisto de un núcleo para agitación magnética

(buzo). El reactor se sumergió en un baño termostatzado sobre un agitador magnético. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se procedió a agregar volúmenes conocidos de reactivo y estándar interno. Finalmente, se dio inicio de la reacción mediante el agregado del catalizador. La toma de muestras se realizó mediante una microjeringa de vidrio de 1 mL. Las muestras (de unos 50 μ L), se trasvasaron a un vial que contenía metanol para frenar el avance de la reacción y fueron enfriadas en un baño de hielo.

III.5.2.2. REACTOR DISCONTINUO DE ALTA PRESIÓN.

Para realizar los experimentos de actividad catalítica de etenólisis de OM se instaló un reactor discontinuo de acero inoxidable comercial, marca Parr Modelo 4565 (**Figura III.10**). El mismo consta de un tanque de acero inoxidable de 100 mL de capacidad, un manómetro que permite trabajar en un rango de 0 a 200 bar, una manta calefactora y un motor de agitación conectados a un controlador *Parr 4848*. Dicho controlador permite controlar la temperatura en el interior del reactor por medio de una termocupla, además controla la velocidad de agitación del reactor (0 - 700 rpm) y transmite la potencia al dispositivo de agitación compuesto por un motor eléctrico y un agitador magnético (Parr N°: A1120HC6) Por razones de seguridad, se construyó un gabinete de protección provisto de vidrio reforzado con un laminado compuesto por capas de film de un poliéster (PMMA: polimetilmetacrilato) resistente a altos impactos.

El reactor dispone de un sistema de entrada de gases acoplado y un sistema de toma de muestra. Este último consiste en un loop para contener y enfriar la muestra antes de su extracción. La finalidad de este sistema de muestreo es evitar la alteración de la muestra extraída debido a su descompresión brusca desde la presión en el interior del reactor a la atmosférica que produciría la volatilización y el enriquecimiento de la muestra en sus componentes menos volátiles.

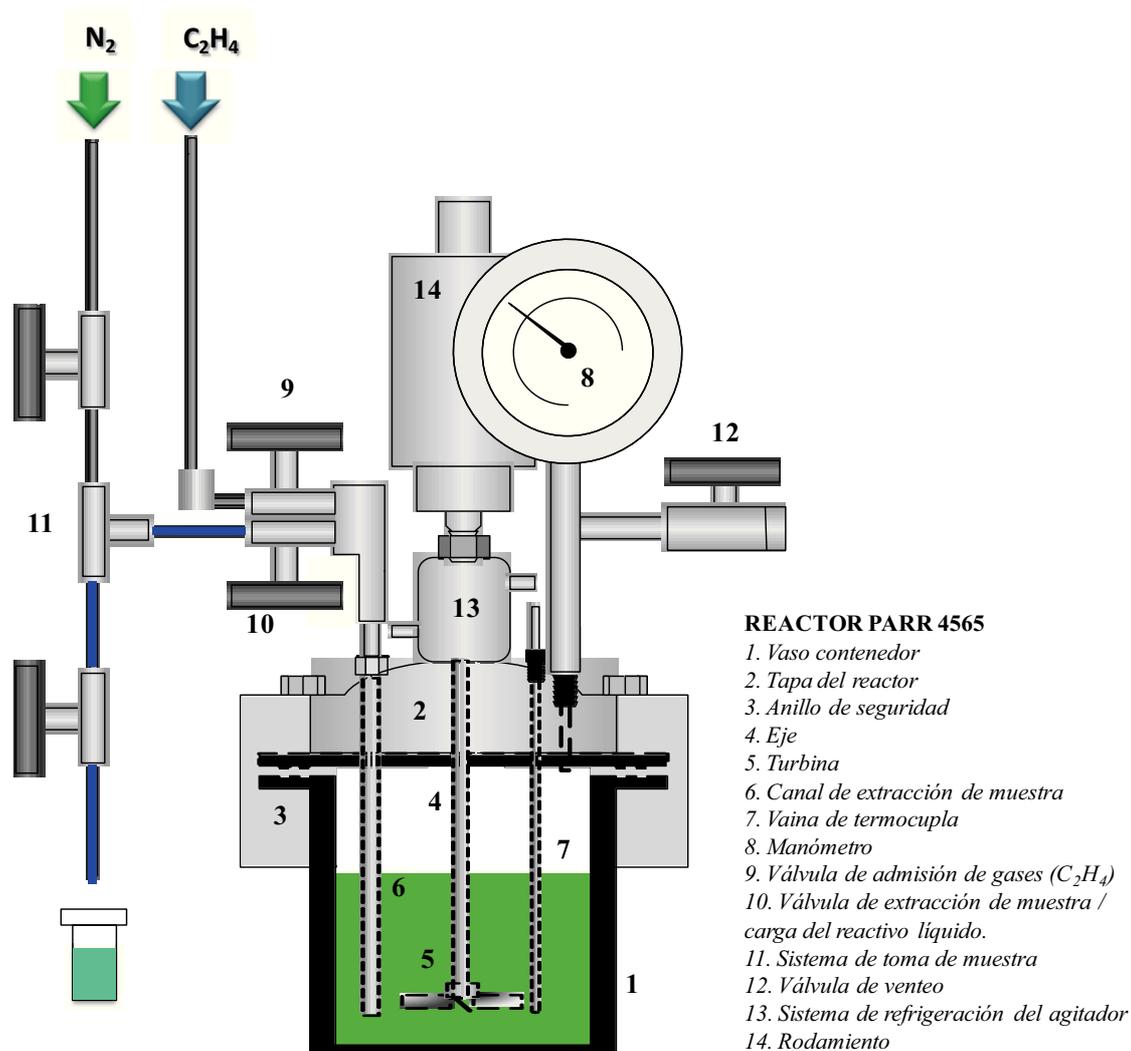


Figura III.10. Reactor discontinuo de alta presión.

A continuación se describe el procedimiento de carga y operación del reactor para llevar a cabo la reacción de etenólisis de oleato de metilo. Una vez finalizada la preparación del catalizador, el mismo se incorporó al reactor previamente cargado con solvente anhidro (ciclohexano). A continuación se cerró el reactor, se colocó el mismo en el horno calefactor, y se lo acopló al sistema de muestreo y suministro de gases. Se purgó el interior del reactor con una corriente de N_2 durante 5 minutos. Posteriormente se aplicó el programa de temperatura deseado, así como también se encendió el sistema de agitación dando inicio simultáneamente al proceso de calentamiento, para alcanzar la temperatura de reacción, a una velocidad de 2 K/ min. Una vez alcanzada la temperatura de reacción se

purgó el volumen del reactor con etileno/ N₂, dejando una leve sobrepresión de gas en el reactor. A través de un septum en la entrada del reactor, se inyectó el estándar interno y el volumen de reactivo necesario. Luego se inyectó de la misma forma 2 mL de solvente utilizado en la reacción con el objetivo de enjuagar tanto la jeringa de inyección como el conducto de entrada al reactor. Acto seguido se elevó la presión de etileno en el interior del reactor hasta la presión de trabajo. El tiempo de reacción comenzó a computarse a partir de la inyección de los reactivos y ajuste final de la presión. A partir de ese momento se comenzaron a tomar muestras a intervalos regulares de tiempo para monitoriar el avance de la reacción. Las muestras se filtraron con una jeringa de vidrio de 5 mL utilizando un filtro para jeringas de acero inoxidable (Supelco), de manera de separar los restos de catalizador presentes en la misma. La muestra filtrada es así almacenada para su posterior análisis.

III.5.3 ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.

III.5.3.1. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES - ESPECTROMETRÍA DE MASAS (CG-EM).

La cromatografía de gases es una técnica que permite la separación de mezclas muy complejas. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato disponible para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizan muestras con un número elevado de componentes. Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente. Por

lo tanto, la asociación de las dos técnicas, CG (cromatografía gaseosa) y EM (espectrometría de masas) da lugar a una técnica combinada CG - EM que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

III.5.3.1.a. FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA EM.

La espectrometría de masas es una poderosa técnica analítica que permite identificar compuestos desconocidos, cuantificar compuestos conocidos, y elucidar la estructura y propiedades químicas de las moléculas [26]. En la técnica clásica de impacto electrónico (*electron ionization*, EI), las moléculas ionizadas del analito se fragmentan en una variedad de fragmentos ionizados, el patrón de fragmentación resultante así como los iones residuales constituyen el espectro de masas. En principio, el espectro de masas de cada compuesto es único y puede ser usado como su “huella química” para caracterizar el analito [27].

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. El proceso de la espectrometría de masas comprende básicamente cuatro etapas [28]:

1. ***Ionización de la muestra.*** Se somete la muestra a una temperatura suficientemente elevada (normalmente mediante un filamento caliente de wolframio o de renio) como para producir un vapor molecular, el cual posteriormente se ioniza bombardeando las moléculas originadas con un haz de electrones de elevada energía [29].



2. ***Aceleración de los iones por un campo eléctrico.*** En el sistema acelerador las partículas ionizadas producidas por el impacto de los electrones son obligados a atravesar una primera ranura aceleradora por una pequeña diferencia de potencial.

Entre esta primera y una segunda ranura existe una diferencia de potencial muy elevada que imprime a las partículas su velocidad final. Una tercera ranura actúa como colimador del haz de partículas [28].

3. **Dispersión de los iones según su masa/ carga.** Los iones son inyectados en una región en la que un campo magnético curva las trayectorias y las separa en función de las respectivas relaciones m/z [30].
4. **Detección de los iones y producción de la correspondiente señal eléctrica.** El ordenador al que está conectado el aparato recoge las distintas señales y las reproduce en forma de espectrograma.

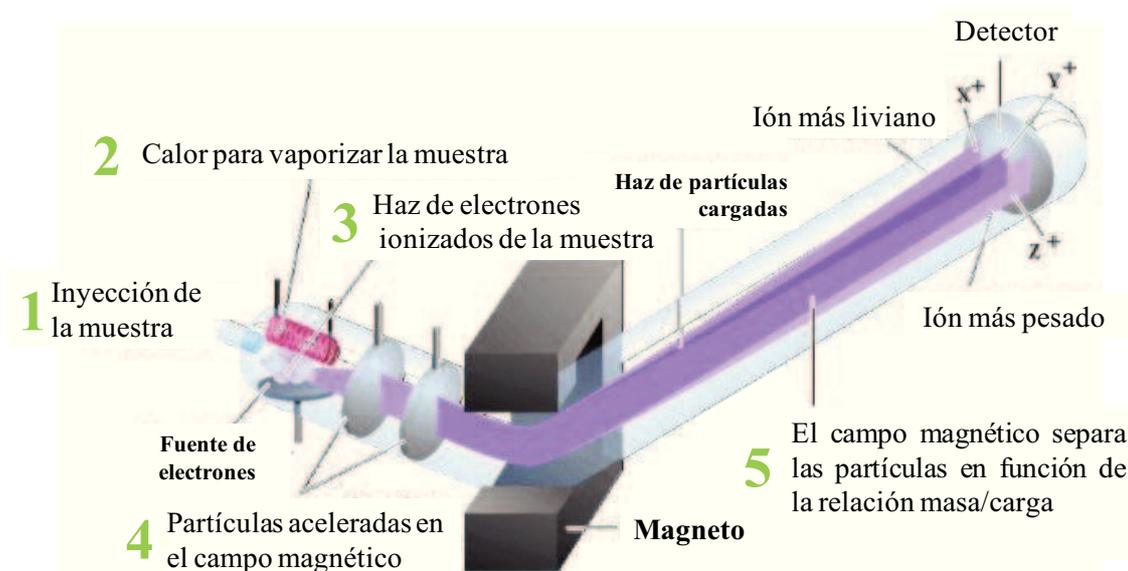


Figura III.11. Representación de los componentes de un espectrómetro de masas y de los fenómenos que tienen lugar durante el análisis de una muestra.

III.5.3.1.b. CONDICIONES EXPERIMENTALES PARA LA EM.

La identificación de productos para los cuales no se pudo disponer de patrones comerciales, se realizó empleando un cromatógrafo de gases (Thermo scientific® Trace 1300) acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo scientific® ISQ-QD) equipado con una columna capilar *TR 5MS* (longitud total: 30 m, diámetro: 0.25 mm, espesor de film:

0.25 μm), utilizando Helio como gas portador a un flujo de 1.5 mL/ min, siendo la temperatura del inyector de 573 K. La temperatura inicial del horno fue de 313 K por 5 minutos con programación de 10 K por minutos hasta 393K, incrementando 25 K por minutos hasta 573 K, seguido por una etapa isotérmica de 5 minutos. La línea de transferencia entre el CG y el EM se mantuvo en todo momento a 573 K. El espectrómetro de masas fue operado a 70 eV con un rango de masas desde 12 - 500 uma, siendo la temperatura de la cámara de ionización 473 K. La identificación de los componentes fue asignada por comparación de sus espectros de masas con los ofrecidos por la biblioteca del equipo (Base de datos NIST 2011) y complementado con el programa Mass Spec Calculator ProTM en los casos de asignación dudosa.

III.5.3.2. SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.

Para llevar a cabo el análisis cromatográfico de las muestras de reacción 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 μm). La columna cromatográfica empleada consiste en una fase estacionaria 100 % de dimetilpolisiloxano, que mostró alta resolución hacia los productos y reactivos de reacción.

III.6. MÉTODOS DE CÁLCULO.

El software utilizado para el cálculo de la estructura electrónica de los sistemas analizados fue el Gaussian 03W [31]. Los átomos de H, C, N, O fueron modelados con un set de bases tipo 6-31G(d,p), mientras que para Cl y Ru se utilizaron LANL2DZP [32] con los pseudopotenciales efectivos para el núcleo (ECP). El funcional híbrido incluido en el hamiltoniano para la parte de correlación e intercambio (DFT) fue el B3LYP [33, 34]. Las minimizaciones energéticas (optimizaciones geométricas y de estados de transición) se

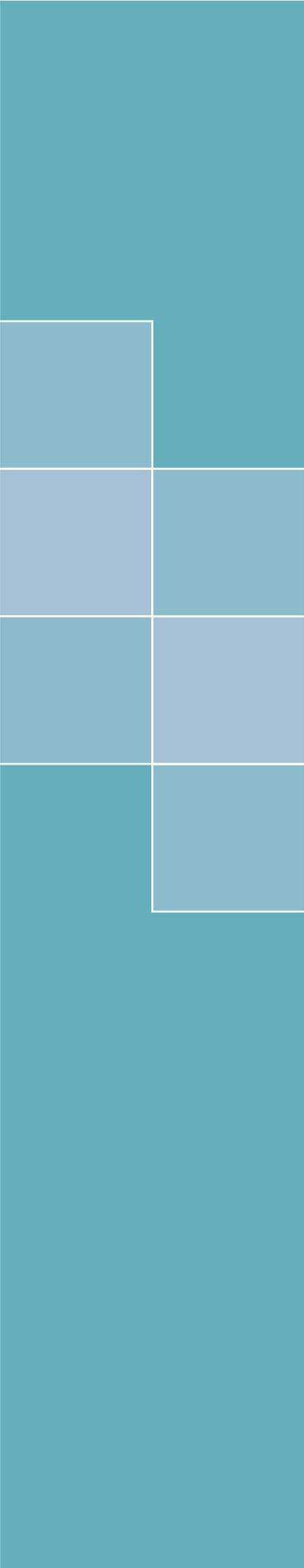
realizaron con el algoritmo de Berny usando GEDIIS [35]. Las correcciones de energía del punto cero se tuvieron en cuenta y las termodinámicas para la fase gaseosa se realizaron a 298.15 K. En los estados de transición se verificó la existencia de una única frecuencia imaginaria y el camino hacia reactivos y productos (directo e inverso) fue corroborado mediante el cálculo de los IRC (*Intrinsic Reaction Coordinate*). Los criterios de convergencia para las optimizaciones geométricas y de los estados de transición fueron las mismas, sólo que, para estos últimos se utilizaron coordenadas internas redundantes sin realizar la comprobación de curvatura del algoritmo de Berny (*NoEigenTest*). La opción *tight* fue utilizada con un paso de optimización de 0.1 Bohr (MaxStep = 10) e IOp (1/8 = 5).

III.7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309.
- [2] Simfelt, J.; Carter, J.; Yates, D. *Journal of Catalysis*, 24 (1972) 283-296.
- [3] Isirikyan, A. A.; Kiselev, A. V. *The Journal of Physical Chemistry*, 66 (1962) 210-215.
- [4] Sutherland, J. En: Bond, R. L. “*Porous Carbon Solids*”, Academic Press, Londres (1967) p.1.
- [5] Brunauer, S.; Skalny, J.; Bodor, E. E. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30 (1967) 253.
- [6] Halsey, G. *The Journal of Chemical Physics*, 16 (1948) 931-937.
- [7] Barret, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373.
- [8] Shinde, T.; Žilková, N.; Hanková, V.; Balcar, H. *Catalysis Today*, 179 (2012) 123-129
- [9] Zelin, J.; Trasarti, A.F.; Apesteguía, C.R. *Catalysis Communication*, 42 (2013) 84.
- [10] Perkampus, H. H. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, Springer-Verlag, Berlín, (1992), pp.1-9.
- [11] Balcar, H.; Shinde, T.; Žilková, N.; Bastl, Z. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 7 (2011) 22-28.
- [12] Yang, H.; Ma, Z.; Zhou, T.; Zhang, W.; Chao, J.; Qin, Yong. *ChemCatChem*, 5 (2013) 2278-2287.
- [13] Matsuo, T.; Imai, C.; Yoshida, T.; Saito, T.; Hayashi, T.; Hirota, S. *Chemical Communications*, 48 (2012) 1662-1664.
- [14] Chang, R. *Basic principles of Spectroscopy*, Mc Graw Hill, New York, U.S.A. (1971).
- [15] Davies, A. M.; Grant, A. *International Journal of Food Science & Technology*, 22 (1987) 191-207.
- [16] The Labsphere RSA-PE-20 Manual. URL: <http://perkinelmer.co.kr/files/AQ-00073-000Rev7RSA-PE-20.pdf>
- [17] Fundamentos difracción rayos X. Universidad Politécnica de Cartagena. URL: http://www.upct.es/~minaees/difraccion_rayosx.pdf
- [18] Chan, C. D. N. Braggs Law, 2011. URL: https://es.wikipedia.org/wiki/Cristalograf%C3%ADa_de_rayos_X

- [19] Neophytides, S.; Marchi, A.; Froment, G. *Applied Catalysis A: General*, 86 (1992) 45-64.
- [20] Marchi, A. *Trends in Applied Spectroscopy*, 4 (2002) 239-251.
- [21] Cumming, D. J.; Tumilson, C.; Taylor, S. F. R.; Chansai, S.; Call, A. V.; Jacqemin, J.; Hardacre, C.; Elder, R.H. *Faraday Discussions*, 182 (2015) 97-111.
- [22] Atkins, P.; de Paula, Julio. “*Química Física*”, 8va Edición, Médica Panamericana, Buenos Aires, 2008, p.517.
- [23] Weininger, S. J.; Stermitz, T. R. “*Química Orgánica*”, Reverté, Barcelona, 1988, p.329.
- [24] Skoog, D.; Holler, J.; Crouch, S. “*Principles of Instrumental Analysis*”, 6th Edition, Brooks/Cole, Australia, 2007.
- [25] Sibeijin, M.; Mol, J. C. *Applied Catalysis*, 67 (1991) 279-295.
- [26] Burlingame, A. L.; Boyd, R. K.; Gaskell, S. J. *Analytical Chemistry*, 66 (1994) 634-683.
- [27] Wade, L. G. “*Química Orgánica*”, 5ta Edición, Pearson Educación, S. A., Madrid, 2004, p519.
- [28] Oriol, J. O.; del Castillo, B. “*Técnicas instrumentales en farmacia y ciencias de la salud*”. Ediciones Piro, Barcelona, 1998, p568.
- [29] Rouesseac, A.; Rouesseac, F. “*Análisis Químico: Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas*”, Mc Graw Hill, Madrid, 2003, p464.
- [30] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T.A. “*Principios de Análisis Instrumental*”, 5^{ta} Edición, Mc Graw Hill, Madrid, 2001, p490.
- [31] Gaussian 03W, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Y. Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [32] Wadt, W. R.; Hay, P. J. *The Journal of Chemical Physics*, 82 (1985) 270 + 284 + 299.

- [33] Becke, A. D. *The Journal of Chemical Physics*, 98 (1993) 5648-5652.
- [34] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Physical Review B*, 37 (1988) 785-789.
- [35] Li. X.; Frisch, M. J. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2 (2006) 835-39.



Capítulo IV

Caracterización del Catalizador

CAPÍTULO IV

CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR.

IV.1. Caracterización del soporte	IV-2
IV.2. Caracterización de los catalizadores (HG₂/SiO₂)	IV-4
IV.2.1. Cálculo de la carga de HG ₂	IV-4
IV.2.2. Estimación de la monocapa de HG ₂	IV-4
IV.2.3. Difracción de rayos X (DRX).....	IV-6
IV.2.4. Identificación del complejo HG ₂ sobre la superficie del soporte (SiO ₂).....	IV-7
IV.3. Estabilidad térmica del complejo HG₂	IV-17
IV.4. Estabilidad del complejo HG₂/SiO₂ en condiciones ambientales	IV-18
IV.5. Conclusiones	IV-24
IV.6. Bibliografía	IV-26

En el presente capítulo se describe la caracterización, tanto del soporte, como de los catalizadores utilizados en las pruebas catalíticas realizadas en el desarrollo de esta tesis.

IV.1. CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE.

Como se mencionó en el *capítulo III*, se utilizó como soporte sílice (Sigma-Aldrich, Davisil Grade 62), 60 - 200 mesh, tamaño de poro de 150 Å, 99.7 %. A continuación se describen las principales características fisicoquímicas determinadas experimentalmente sobre el sólido. Antes de realizar la caracterización, a fin de estabilizar el material se aplicó un tratamiento térmico en aire a 773 K. Los resultados de la caracterización se resumen en la *Tabla IV.1*.

Tabla IV.1. Resultados de la caracterización del soporte (SiO₂).

	S_g (m ² /g)	V_p (ml/g)	d_p (Å)	<i>Composición</i>			
				SiO ₂ (%p/p)	Na (NaO ₂) (%p/p)	Fe (ppm)	SO ₄ (%p/p)
<i>Valores fabricante</i>	300	1.15	150	99.7	<100	0.1	0.1
<i>Valores medidos</i>	290	1.19	200	-	-	-	-

En la *Figura IV.1* se muestra la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K, que corresponde a una isoterma *tipo IV* según la clasificación original de Brunauer, Emmet y Teller [1], con el usual ciclo de histéresis. El tipo de isoterma producida por un sólido poroso 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 (S_g). También se aplicó el método de Barret–Joyner–Halenda (BJH) [2], que asume geometría de poros cilíndrica, en la estimación del volumen de poro (V_p) y la distribución del tamaño de poro (D_p). Los resultados de esos estudios se muestran en la *Figura IV.2*. El área o superficie específica obtenida mediante el método BET fue de 290 m²/g, la cual coincide aproximadamente con

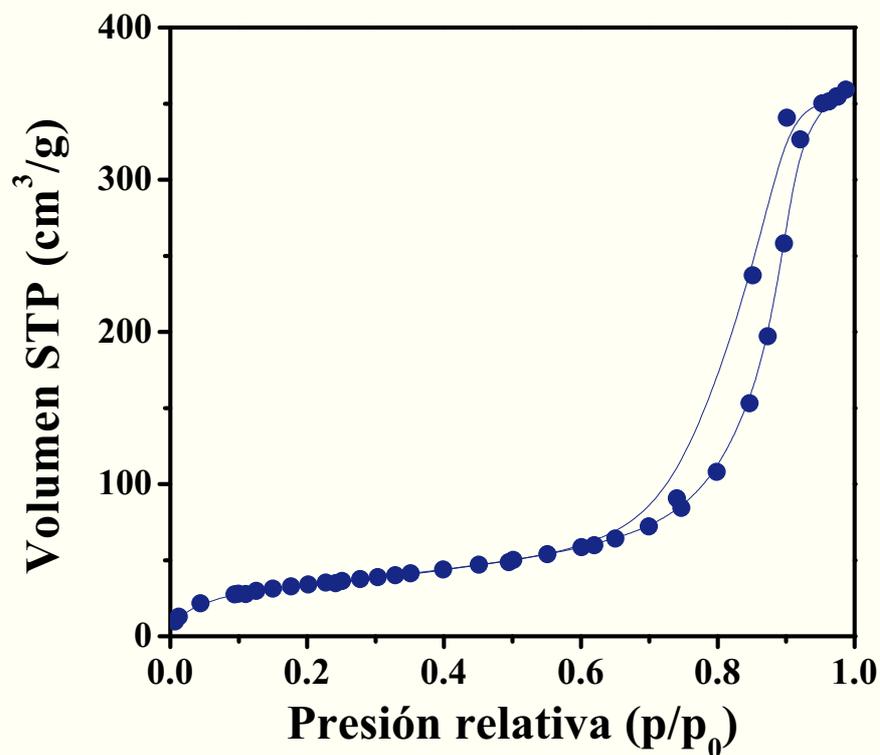


Figura IV.1. Isoterma de adsorción de N_2 a 77 K de la SiO_2 .

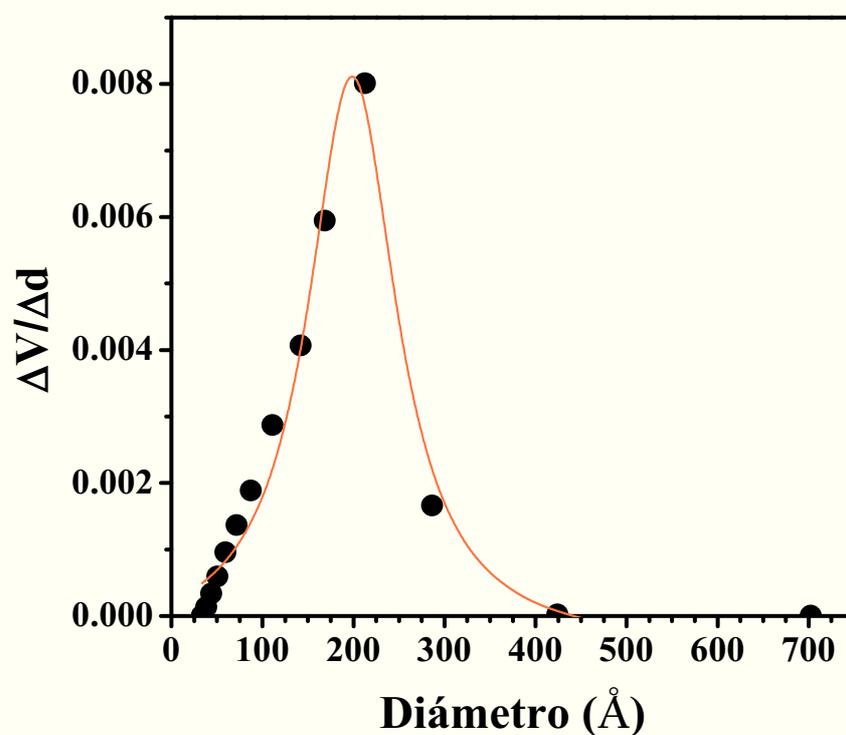


Figura IV.2. Distribución de tamaño de poro de la sílice utilizada como soporte, determinada por el método BJH a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K.

la declarada por el fabricante, ($S_g = 300 \text{ m}^2/\text{g}$). Por otro lado, el volumen de poros calculado fue 1.19 mL/g . Se determinó que la textura del material está principalmente constituida por macroporos con radio medio de 200 \AA , y con presencia de mesoporos que se pone de manifiesto con la existencia de un ciclo de histéresis en la isoterma.

IV.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES HG_2/SiO_2 .

Se utilizó espectroscopia UV-vis para determinar el contenido de HG_2 de las muestras preparadas. A fin de conocer la estructura cristalina de la muestra, se realizaron ensayos de difracción de rayos X (DRX). La interacción complejo-soporte se estudió utilizando espectroscopia infrarroja (IR), espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT), espectroscopia UV-vis y resonancia magnética nuclear (^1H RMN).

IV.2.1. CÁLCULO DE LA CARGA DE HG_2 .

El contenido de HG_2 en las muestras fue determinado por espectroscopia UV-vis. Al poner en contacto las soluciones de HG_2 en ciclohexano con la sílice, se observó la total decoloración de la fase líquida, paralelamente con la coloración del sólido con el color verde característico del HG_2 . Por espectroscopia UV-vis se comprobó la ausencia de absorbancia asociada al HG_2 en el solvente utilizado para la impregnación de la sílice. Al entrar en contacto con la sílice la solución de HG_2 en ciclohexano, todo el complejo pasa a la superficie del soporte, decolorando la solución por completo, lo que implica una constante de reparto nula ($K_{\text{rep}}=0$).

IV.2.2. ESTIMACIÓN DE LA MONOCAPA DE HG_2 .

La carga teórica de HG_2 necesaria para formar la monocapa sobre la superficie de la sílice se estimó a partir del tamaño teórico de la molécula de HG_2 , obtenido a partir de la

geometría optimizada del complejo descrita en bibliografía (1.76 nm x 1.37 nm x 1.05 nm) [3].

Como se mencionó en la *sección IV.1*, la superficie de la sílice tiene un valor de 290 m²/g, mientras que el área molecular de la molécula de HG₂ se estimó en 2.4169 10⁻¹⁸ m². Empleando la *Ecuación IV.1* se pudo estimar que la monocapa de HG₂ sobre la sílice se alcanza con una carga teórica de 12.4% HG₂.

$$wt_{monocapa}(\%) = \frac{\frac{S_g}{A_{HG_2}} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot M}{\left(\frac{S_g}{A_{HG_2}} \cdot \frac{1}{N_A} \cdot M\right) + 1} \cdot 100 \quad \text{Ecuación IV.1}$$

donde:

S_g : superficie específica de la sílice (m²/g).

A_{HG_2} : área molecular de una molécula de HG₂ (m²).

N_A : número de Avogadro (moléculas/mol).

M : peso molecular HG₂ (g/mol).

Paralelamente, para determinar experimentalmente la carga máxima de HG₂ que se puede obtener sobre la sílice, se preparó una solución del complejo en ciclohexano (1.28 10⁻³ M), que fue agregada en alícuotas a una masa de 100 mg de SiO₂ (previamente calcinada en aire a 773 K) suspendida en 3 mL de ciclohexano en agitación permanente. Luego de 20 minutos del agregado de cada alícuota de solución de HG₂, se extrajo una porción de sobrenadante, y se midió la absorbancia a $\lambda = 375$ nm (banda de absorción del complejo) en un espectrómetro UV-vis Perkin Elmer Lambda 20. Este procedimiento se repitió hasta la detección de absorbancia asociada al HG₂ en el sobrenadante, directamente asociada a la saturación de la superficie del sólido con el complejo, ya que una segunda capa que implique enlaces HG₂ – HG₂ sería disuelta por el ciclohexano, y fácilmente detectada debido al elevado coeficiente de absortividad molar de las soluciones de HG₂ ($\epsilon = 8630$ L . mol⁻¹ . cm⁻¹) [4].

En la **Figura IV.3** se muestra la carga de HG_2 (wt.%) del catalizador en función de los moles de HG_2 agregados. El valor de la carga de HG_2 que se obtuvo fue de 11.6 %, el cual coincide prácticamente con el valor teórico estimado para alcanzar la monocapa de HG_2 (12.4 %). Esto permitiría suponer que no habría formación de cristales de HG_2 sobre la superficie de la sílice y que el mismo se encontraría totalmente disperso.

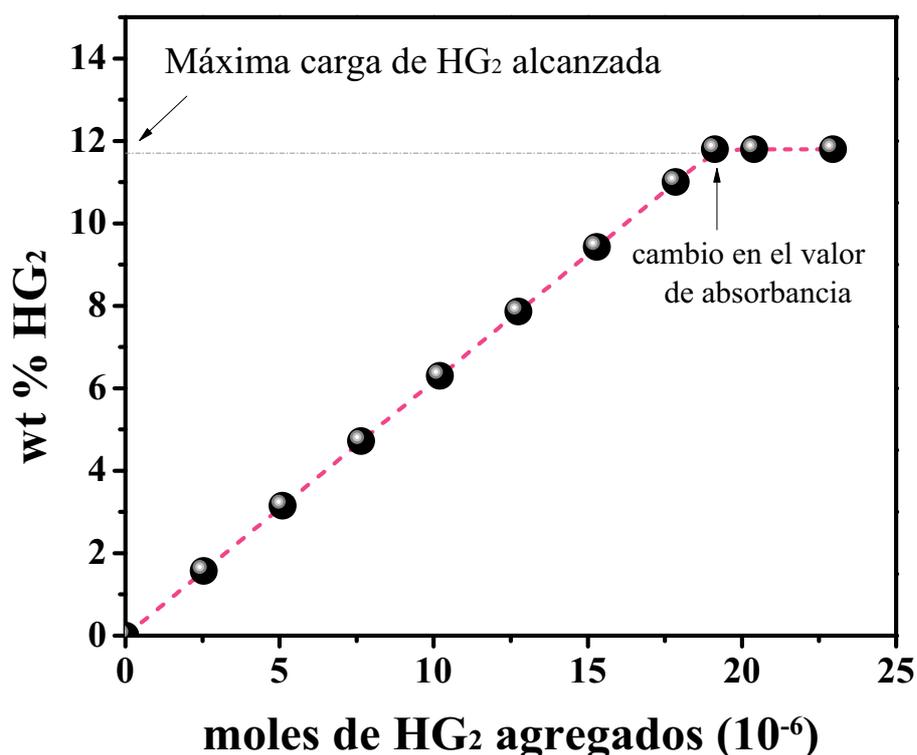


Figura IV.3. Determinación de la carga máxima de HG_2 sobre la superficie del soporte (SiO_2).

IV.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

En la **Figura IV.4** se representan los espectros de difracción de rayos X de las muestras de HG_2/SiO_2 (6 y 10 % HG_2) así como también de las correspondientes al complejo HG_2 puro y a la sílice pura. Se observa que las muestras HG_2/SiO_2 no presentan señales de difracción asociables al patrón de la estructura cristalina del complejo HG_2 ,

apreciándose sólo el halo amorfo del soporte (21.5 θ). Esto sería compatible con una alta dispersión del complejo sobre la superficie del soporte [5].

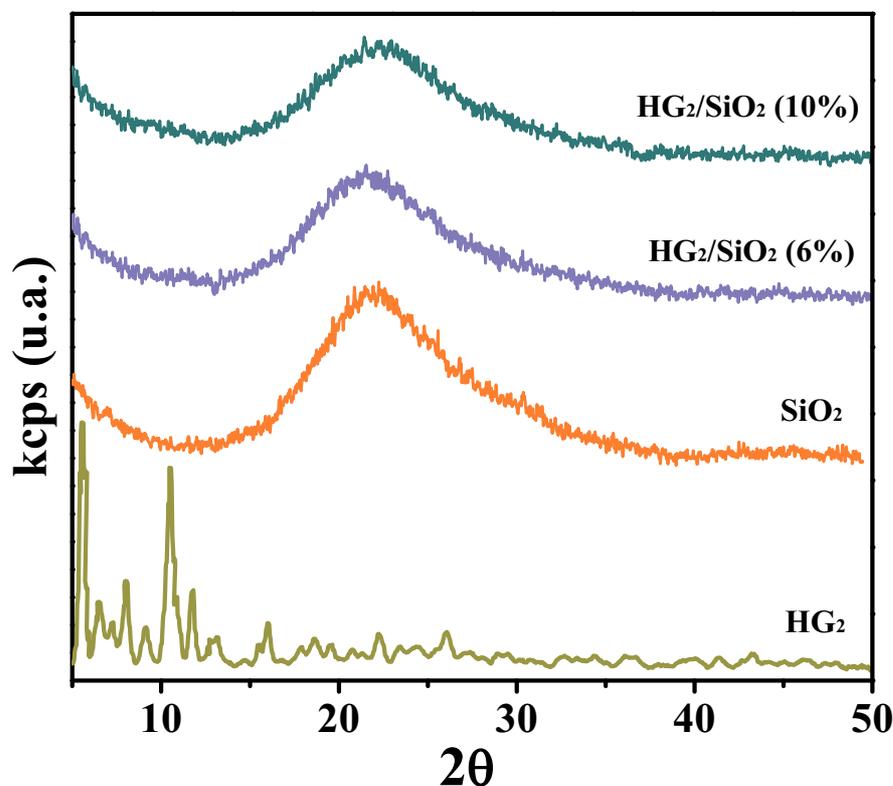


Figura IV.4. Diffractogramas de rayos X de los catalizadores preparados. Velocidad de barrido: 2°/ min.

IV.2.4. IDENTIFICACIÓN DEL COMPLEJO HG_2 SOBRE LA SUPERFICIE DEL SOPORTE.

La ausencia de patrones de difracción asociados a cristales de HG_2 sobre la superficie del catalizador no permitió confirmar la presencia del complejo soportado en la superficie de la SiO_2 mediante análisis de DRX. No obstante, las muestras luego de la impregnación de la sílice mantuvieron el color verde característico del complejo, 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 verificar la presencia del complejo HG_2 sobre la superficie del soporte, se realizó un estudio por FT-IR por

transmisión para muestras de catalizadores de HG_2/SiO_2 en la zona de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Particularmente, se operó en el rango de $500 - 800 \text{ cm}^{-1}$, con el fin de verificar que se conserva la señal asociada a la vibración del enlace $\text{Ru}=\text{C}$ (carbeno metálico), sitio activo del catalizador, y un buen indicio de la presencia del complejo sobre el soporte.

En la **Figura IV.5** se muestra el espectro FT-IR de las muestras de HG_2 , SiO_2 y HG_2/SiO_2 (6 y 10 %). La señal de 748 cm^{-1} del complejo HG_2 puro corresponde a la frecuencia de vibración del enlace $\text{Ru}=\text{C}$, que junto con la vacancia dejada por el oxígeno del sustituyente 2-isopropoxibencilideno constituyen el sitio activo para la metátesis de olefinas y que, por lo tanto, provee información sobre la conservación de la estructura del complejo. En el espectro del HG_2/SiO_2 (10 %) se conserva la señal correspondiente al estiramiento $\text{Ru}=\text{C}$, evidencia a favor de que no existe modificación en el centro activo del complejo al soportarse en sílice [5]. La misma consideración puede formularse para el estiramiento $\text{Ru}-\text{C}$ del ligando NHC ($\text{Ru}-\text{C}$, $\nu = 576 \text{ cm}^{-1}$).

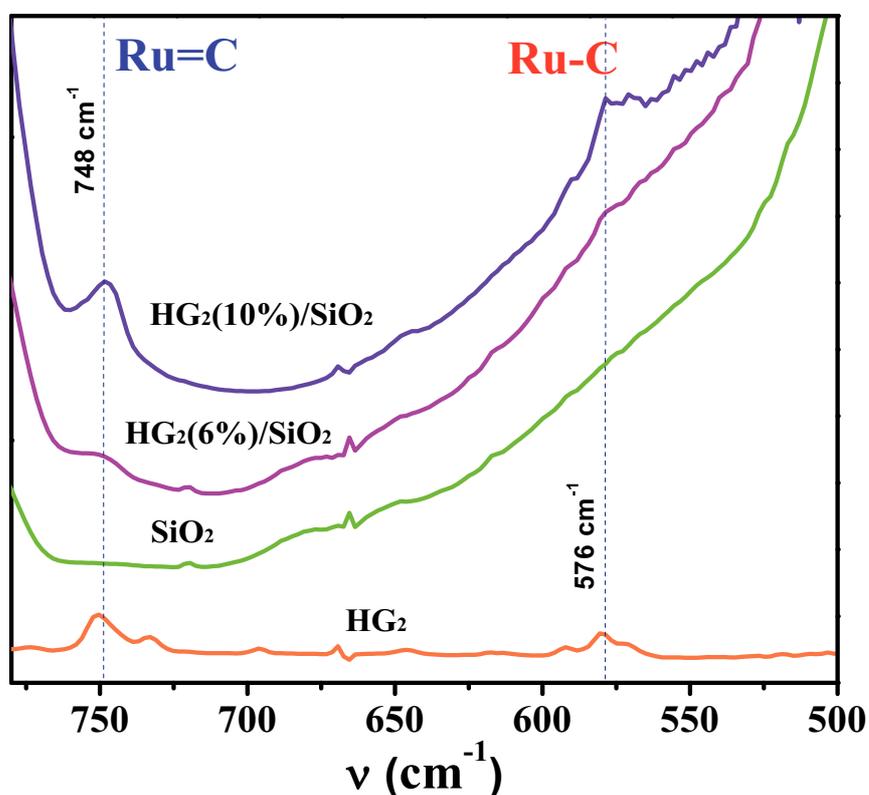


Figura IV.5. Espectros FTIR de HG_2 , SiO_2 y $\text{HG}_2(6-10\%)/\text{SiO}_2$ correspondientes a la zona de vibración del carbeno metálico ($\nu = 748 \text{ cm}^{-1}$) y del rutenio-heterociclo ($\nu = 576 \text{ cm}^{-1}$).

La conservación de los ligandos 2-isoproxibencilideno y 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)dihidroimidazol en el complejo soportado se verificó mediante espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFT). En la **Figura IV.6** se muestra el espectro DRIFT de HG_2 y HG_2/SiO_2 (10% y 6 %) a 303 K bajo atmósfera de Ar en la zona de $1000 - 3500\text{ cm}^{-1}$.

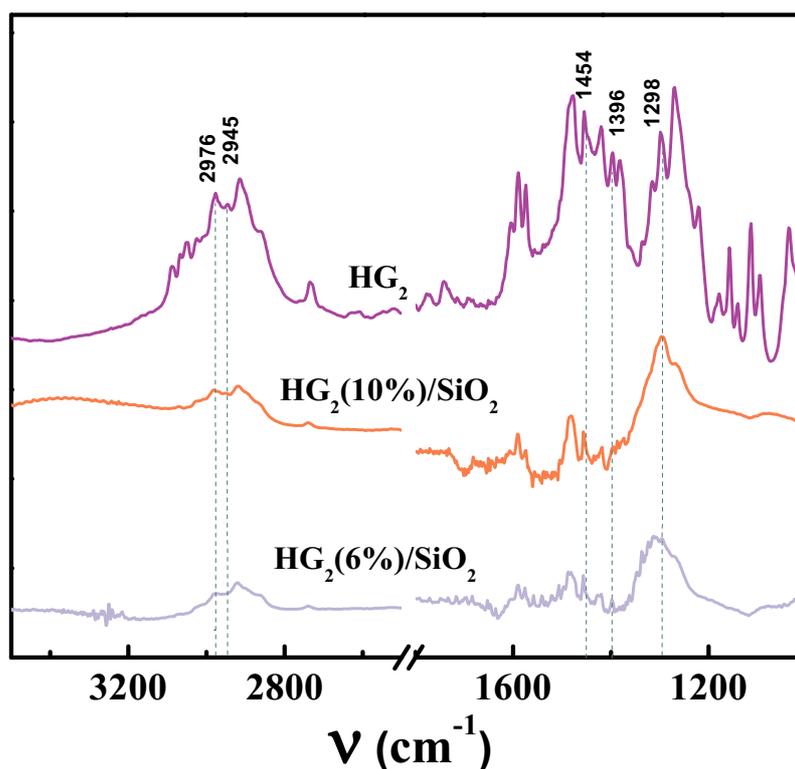


Figura IV.6. Espectros de espectroscopia DRIFT correspondientes a las muestras de HG_2 , $HG_2(6\%)SiO_2$ y $HG_2(10\%)/SiO_2$ en la zona de vibración de 1000cm^{-1} a 3500 cm^{-1} .

Coincidiendo con la bibliografía [6], las principales bandas de absorción para las muestras de HG_2 puro se observan en el rango de $1200 - 1700\text{ cm}^{-1}$ y $2800 - 3200\text{ cm}^{-1}$. Estas bandas se conservan para la muestra $HG_2(6\%)/SiO_2$ y $HG_2(10\%)/SiO_2$. Las bandas a 1454 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} y 1298 cm^{-1} corresponden a vibraciones $\nu(C=C)$ aromáticas, $\delta(CH_3)$ y $\delta(CH_2)$ respectivamente. Las bandas a 2945 y 2976 cm^{-1} son atribuibles a vibraciones asimétricas $\nu(CH_3$ y $CH_2)$ y simétricas $\nu(CH_3$ y $CH_2)$ [7].

Los ensayos de espectroscopia UV-vis y RSA/UV-vis proporcionan otra evidencia de la exitosa inmovilización del complejo HG_2 sobre la sílice. El espectro UV-vis del complejo de Ru en ciclohexano (**Figura IV.7**) revela una banda de absorbancia a 375 nm, correspondiente a las transiciones $d-d$ de los átomos de Ru(II) [8]. El espectro de reflectancia difusa UV-vis del complejo $HG_2(10\%)/SiO_2$ muestra la misma banda de absorbancia, sin un corrimiento apreciable del pico ($\lambda = 375$ nm), sugiriendo que no existe un cambio en la esfera de coordinación de los átomos de rutenio como consecuencia de la inmovilización en SiO_2 .

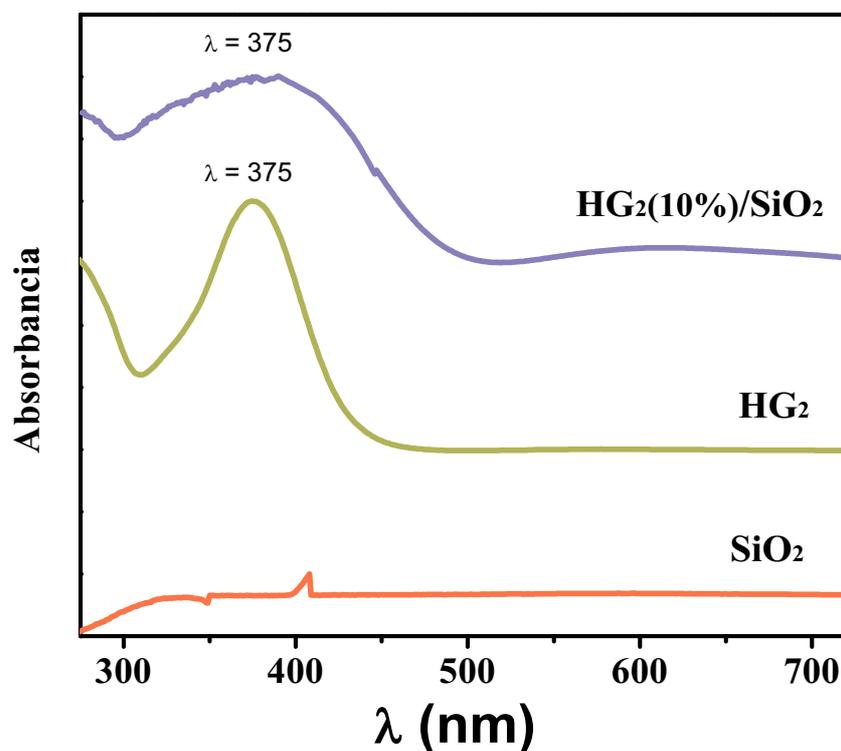


Figura IV.7. Espectro UV-vis del complejo HG_2 en ciclohexano y espectro de reflectancia difusa (RSA/UV-vis) de SiO_2 y $HG_2(10\%)/SiO_2$.

Los resultados mostrados en la **Figura IV.7**, coinciden con lo publicado para complejos de rutenio sobre diferentes soportes (SBA1, SBA15, MCM41) [9, 10, 11].

Los estudios de caracterización del catalizador HG_2/SiO_2 sugieren hasta aquí que la estructura del complejo HG_2 no sufre ninguna modificación como consecuencia de la inmovilización. Con el objetivo de confirmarlo, se realizó una serie de experimentos adicionales, consistente en lavar el catalizador sólido HG_2/SiO_2 con cloroformo deuterado (CDCl_3), de manera de lixiviar el complejo de la superficie del soporte y analizar el sobrenadante recuperado por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Aproximadamente 100 mg de $\text{HG}_2(5\%)/\text{SiO}_2$ se agitaron en 1.5 mL de CDCl_3 durante 30 minutos a temperatura ambiente. El sobrenadante de color verde oscuro recuperado fue transferido a un tubo de RMN para ser analizado. Adicionalmente se preparó y analizó una solución estándar de HG_2 comercial en CDCl_3 . En la **Figura IV.8** se presenta el espectro de ^1H RMN obtenido para el complejo HG_2 comercial disuelto en CDCl_3 , que concuerda con datos publicados [9]. El análisis del espectro de protones de RMN permitió identificar 11 señales, además de la señal característica a 7.26 ppm correspondiente al desplazamiento químico del porcentaje de cloroformo no deuterado. El espectro mostrado en la **Figura IV.8** se resume cuantitativamente: ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 16.56 (bs, 1H); 7.54-7.42 (m, 1H); 7.07 (bs, 4H); 6.93 (dd, $J=7.5, 1.7$ Hz, 1H); 6.87 (d, $J=7.3$ Hz, 1H); 6.79 (d, $J=8.4$ Hz, 1H); 4.9 (m, $J=6.1$ Hz, 1H); 4.18 (bs, 4H); 2.48 (bs, 12H); 2.4 (bs, 6H); 1.27 (d, $J=6.1$ Hz, 6H).

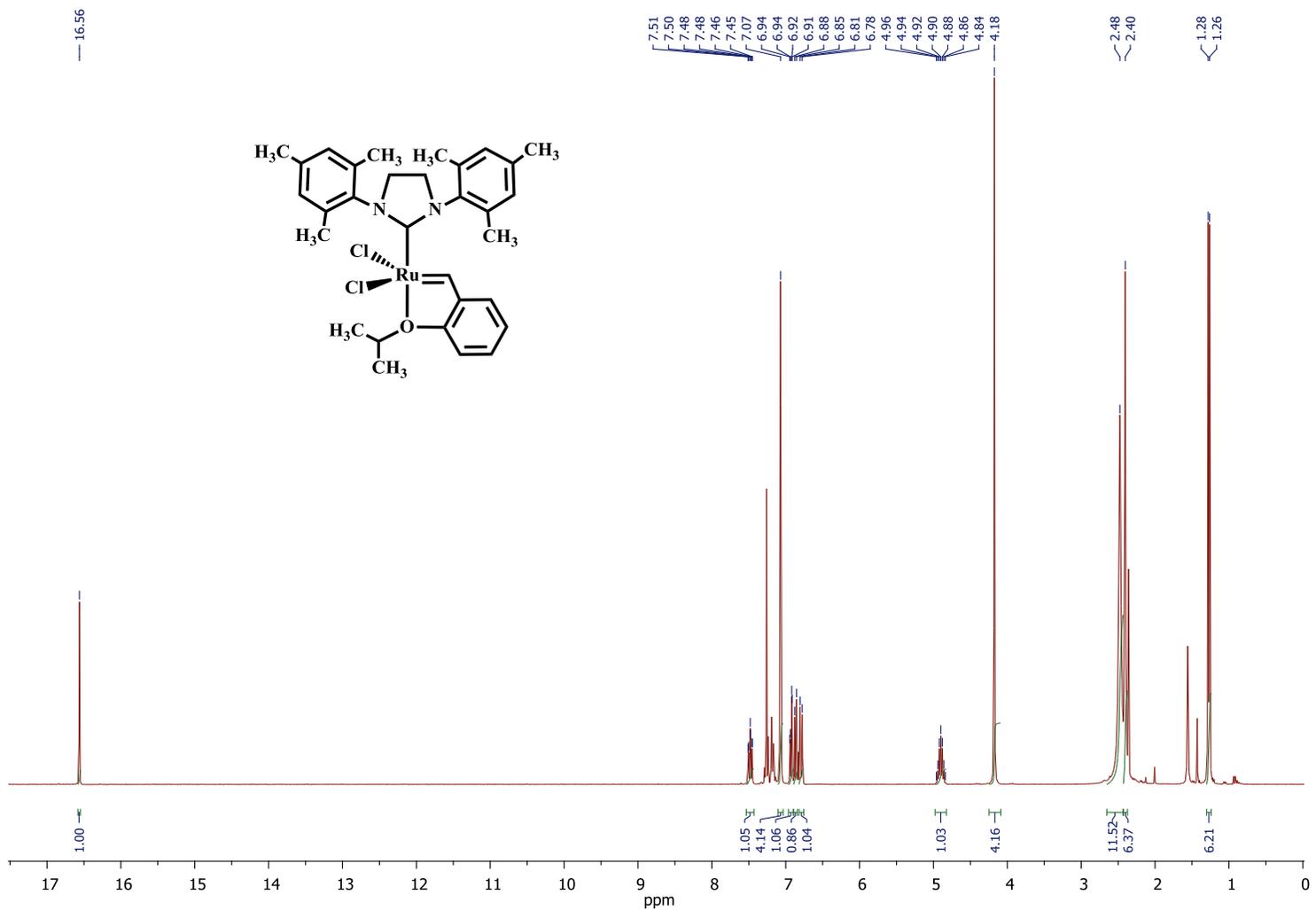


Figura IV.8. Espectro ¹H RMN del complejo HG₂ (300 MHz, CDCl₃) δ: 16.56 (bs, 1H); 7.54-7.42 (m, 1H); 7.07 (bs, 4H); 6.93 (dd, J= 7.5 , 1.7 Hz, 1H); 6.87 (d, J= 7.3 Hz, 1H); 6.79 (d, J= 8.4 HZ, 1H); 4.90 (m, J= 6.1 Hz, 1H); 4.18 (bs, 4H); 2.48 (bs, 12H); 2.40 (bs, 6H); 1.27 (d, J= 6.1 Hz, 6H).

En la **Figura IV.9** se observa un singlete ancho con un desplazamiento químico (δ) de 16.56 ppm, que corresponde al protón del carbeno metálico ($\text{Ru}=\text{CHPhO}(\text{CH}_3)_2$), que por estar cerca del átomo de rutenio experimenta un efecto de desapantallamiento. Esta señal está estrechamente relacionada con el sitio activo del catalizador, por lo que la ausencia de la misma, implicaría una modificación química con segura pérdida de actividad del complejo. La curva superpuesta a la señal del espectro, que se puede observar en la **Figura IV.9** en color verde, es la denominada curva de integración. La intensidad relativa o área de una señal de RMN protón es proporcional al número de protones que constituyen la señal. Para el caso de la señal a 16.56 ppm, el área del pico es 1, lo cual indica que existe un único H de este tipo en la molécula. En las **Figuras IV.10** y **IV.11** se asignan las señales correspondientes a los restantes H presentes en el complejo HG_2 .

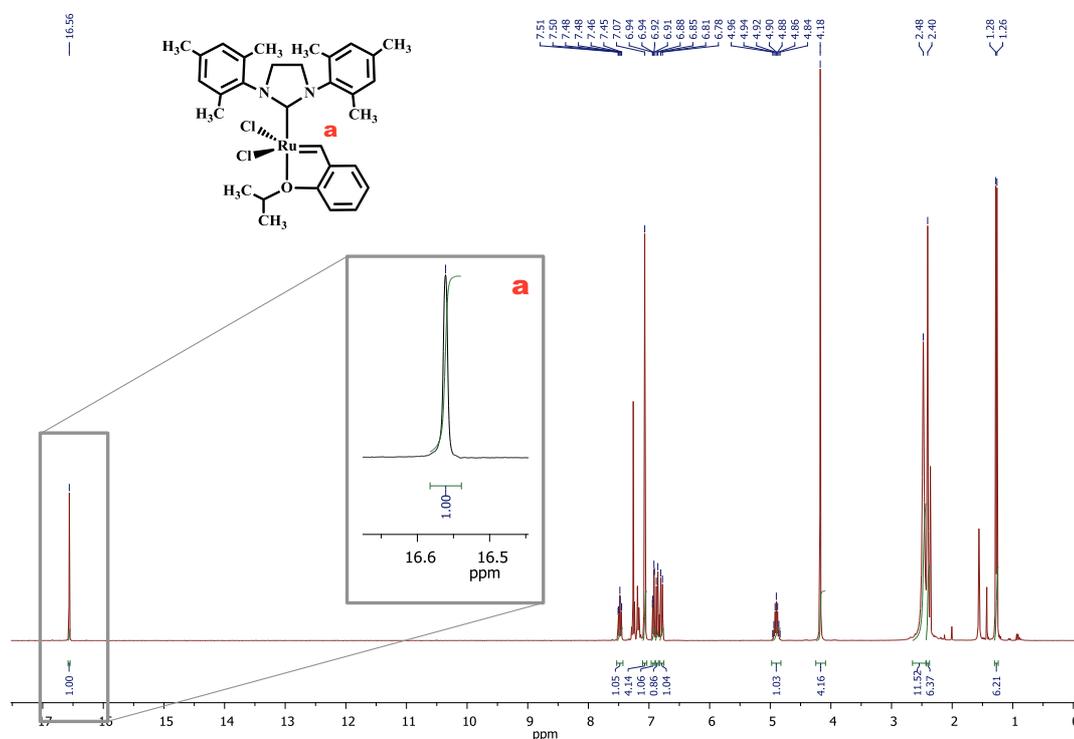


Figura IV.9. Espectro ^1H RMN del complejo HG_2 (300 MHz, CDCl_3). Señal del H correspondiente al carbeno metálico.

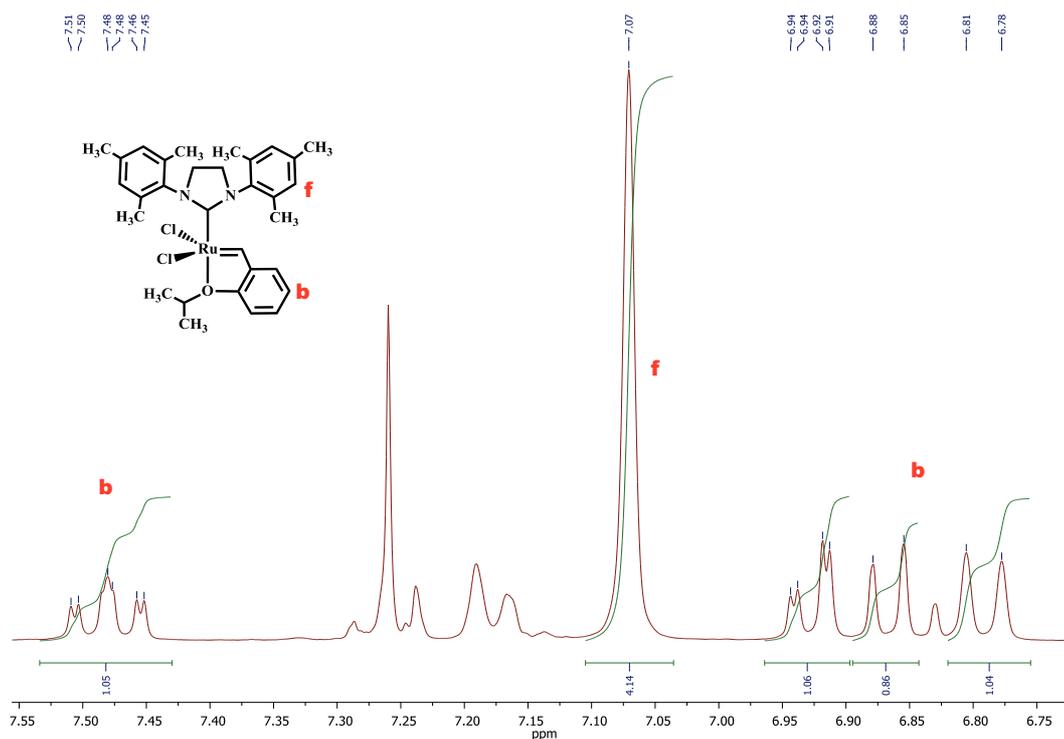


Figura IV.10. Espectro ¹H RMN del complejo HG₂ (300 MHz, CDCl₃). δ: 7.60-6.67 ppm.

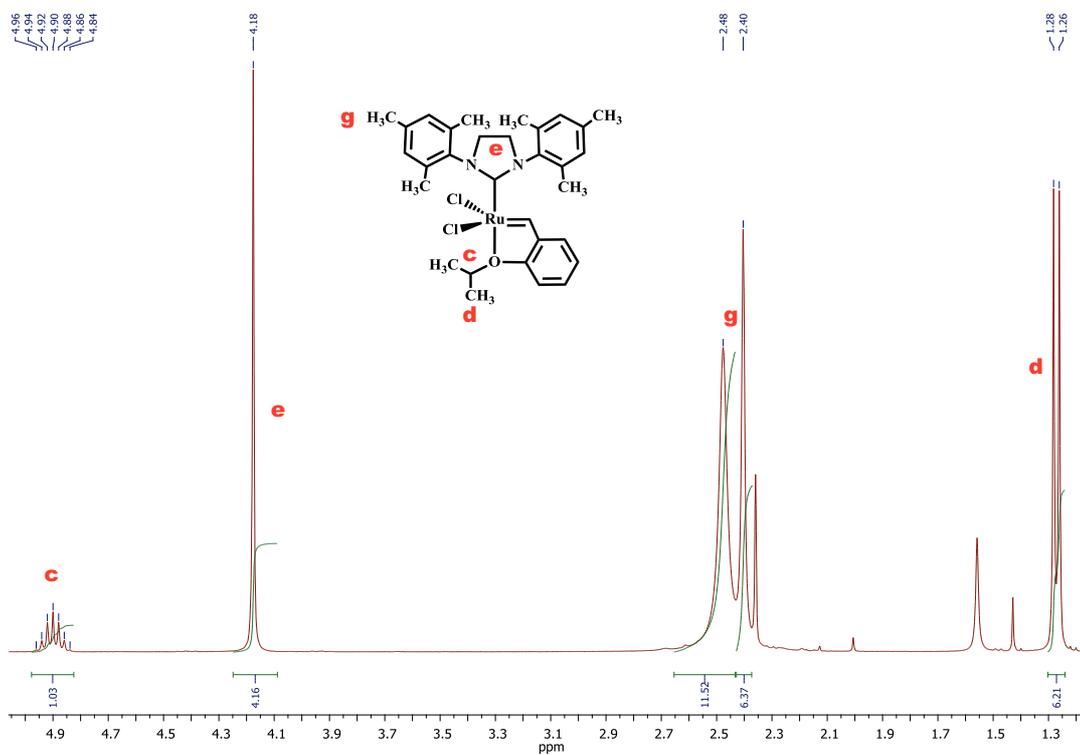


Figura IV.11. Espectro ¹H RMN del complejo HG₂ (300 MHz, CDCl₃). δ: 5.00-1.20 ppm.

En la **Figura IV.12** se muestra el espectro de ^1H RMN correspondiente al complejo lixiviado del catalizador sólido con CDCl_3 . La comparación entre el espectro de la **Figura IV.8** y éste conduce a concluir que el complejo no sufre ninguna modificación luego de ser inmovilizado sobre SiO_2 . Esta observación, sumada a los resultados obtenidos por FT-IR, DRIFT y UV-vis permiten concluir que la inmovilización del catalizador en la superficie de la sílice no produce una modificación química de la estructura del complejo.

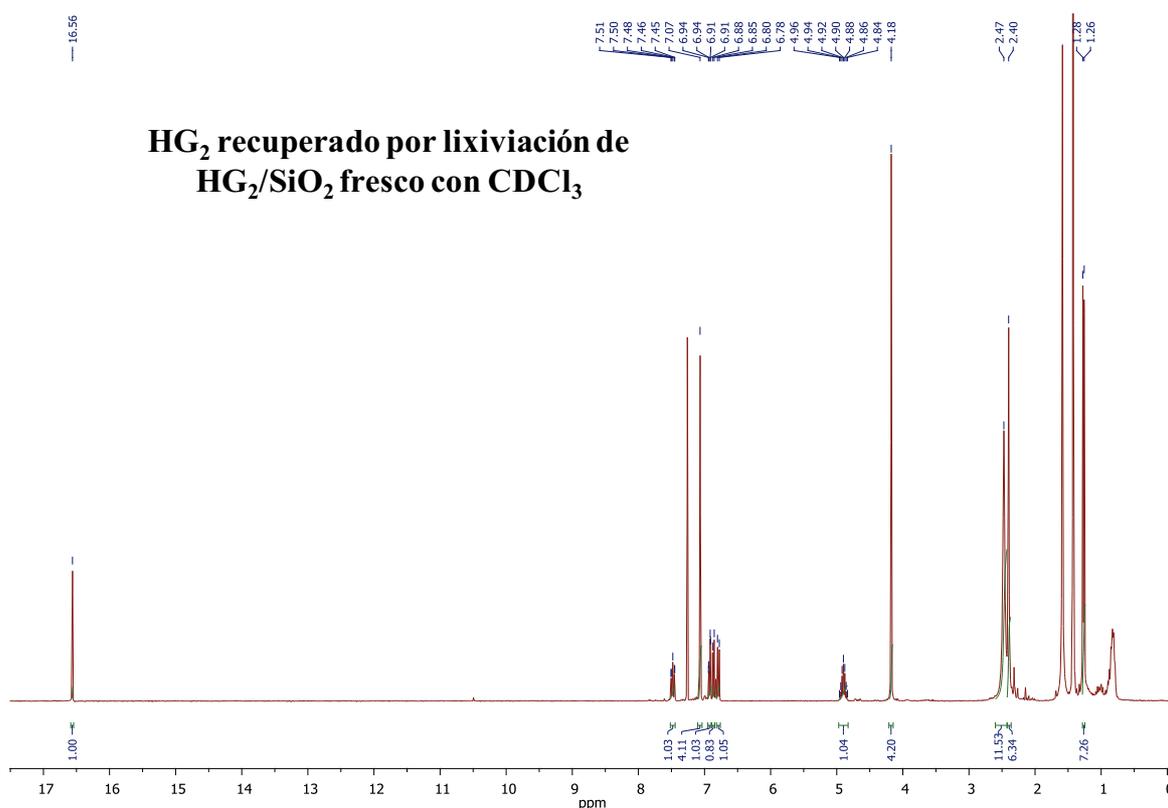


Figura IV.12. Espectro ^1H RMN del HG_2 recuperado por lixiviación de $\text{HG}_2(5\%)/\text{SiO}_2$ con CDCl_3 . (300 MHz, CDCl_3) δ : 16.56 (bs, 1H); 7.68-7.36 (m, 1H); 7.07 (bs, 4H); 6.93 (dd, $J=7.9$, 1.4 Hz, 1H); 6.87 (d, $J=7.3$ Hz, 1H); 6.79 (d, $J=8.4$ Hz, 1H); 4.98-4.82 (m, 1H); 4.18 (bs, 4H); 2.47 (bs, 12H); 2.40 (bs, 6H); 1.27 (d, $J=6.0$ Hz, 6H).

Los resultados obtenidos de la caracterización sugieren que la interacción HG_2 -soporte no involucra enlaces químicos fuertes. Diversos autores proponen que la interacción HG_2 -($\text{SiO}_2/\text{SBA15}/\text{MCM41}$) ocurre a través de una fisisorción o adsorción física débil, similar a las uniones del tipo puente de hidrógeno [9, 12, 13]. Por el contrario, Van Berlo y *col.* proponen una interacción química directa entre el centro metálico de Ru y

los grupos silanoles presentes en la superficie, mediante intercambio de ligandos [14]. En la **Figura IV.13** se plantean las posibles maneras de interacción del complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación con la superficie de la sílice.

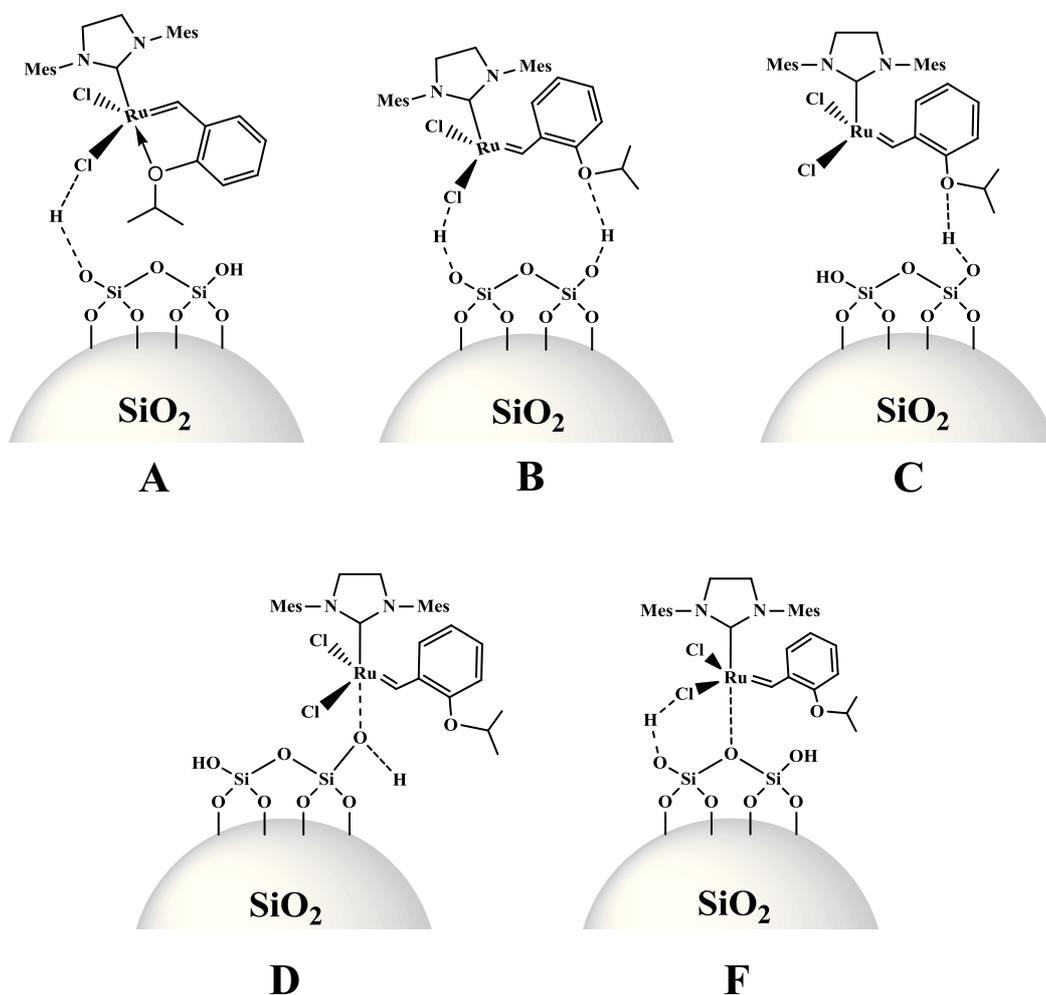


Figura IV.13. Representación esquemática de las posibles formas de interacción del complejo HG₂ con los grupos silanoles presentes en la superficie de la sílice.

De todas las posibles formas de interacción planteadas en la **Figura IV.13**, las interacciones del tipo D y E conducirían a una lixiviación del complejo durante las reacciones de metátesis (en las cuales se pierde el ligando 2-isopropoxibencilideno). Sin embargo, como se verá más adelante y según datos publicados por nuestro grupo de trabajo, no se observa lixiviación de HG₂ durante la reacción de metátesis cuando se utiliza el catalizador HG₂/SiO₂ [5]. Si bien los estudios de caracterización realizados no permiten establecer con exactitud cómo tiene lugar la inmovilización del complejo sobre la

superficie de la sílice, estos resultados harían suponer que ocurre a través de la interacción de los átomos de cloro y oxígeno del ligando 2-isopropoxibencilideno con los silanoles presentes en la superficie de la sílice, o eventualmente a través de la interacción de los grupos mesitilo del ligando 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)dihidroimidazol.

IV.3. ESTABILIDAD TÉRMICA DEL COMPLEJO HG₂.

La estabilidad térmica del complejo HG₂ se estudió por DRIFT, en el rango de 1100 a 3300 cm⁻¹. La muestra de HG₂ se llevó a la temperatura deseada bajo atmósfera inerte (Ar, 60 mL/ min) y transcurrido un tiempo de 5 minutos se obtuvo el espectro. En la **Figura IV.14** se muestra el espectro de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFT) para la muestra estudiada, luego del tratamiento térmico a 303, 373 y 423 K durante 5 minutos bajo flujo de Ar.

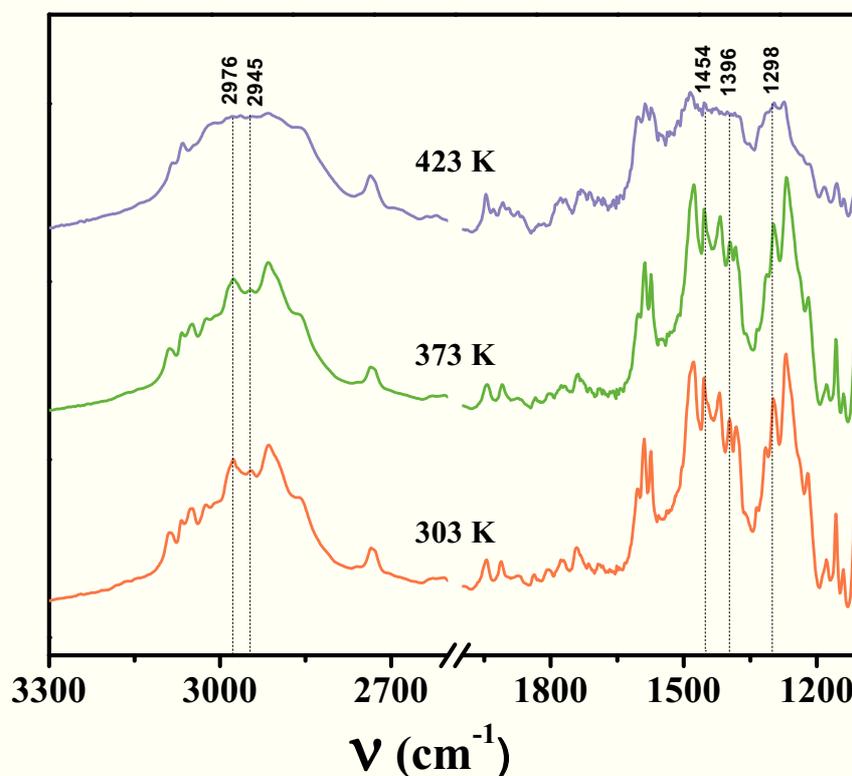


Figura IV.14. Espectros DRIFT de la muestra de HG₂ tomada a distinta temperatura (303, 373 y 423 K) correspondientes a la zona de vibración de 1100cm⁻¹ a 3300cm⁻¹.

Como se observa en la **Figura IV. 14** no hay diferencia entre los espectros tomados a 303 y 373 K. Sin embargo, el espectro tomado a 423 K muestra la desaparición de distintas bandas, posiblemente por la descomposición térmica del complejo HG_2 . La desaparición de las señales a 2976, 2945, 1454, 1396 y 1298 cm^{-1} a 423 K indican la posible pérdida de los ligandos 2-isopropoxibencilideno y 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)dihidroimidazol.

IV.4. ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR HG_2/SiO_2 EN CONDICIONES AMBIENTALES.

El objetivo de todo desarrollo en catálisis con aplicaciones a nivel industrial implica conseguir características óptimas en el catalizador: que sea aplicable en catálisis heterogénea, fácil de manipular y estable bajo condiciones ambientales, es decir tolerante al oxígeno y humedad atmosféricos. El complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación se caracteriza por ser estable frente al oxígeno del aire y la humedad, sin embargo, no hay ningún estudio previo acerca de la estabilidad de catalizadores sólidos insolubles, cuando el complejo se encuentra anclado a la superficie de la sílice. A fin de investigar esto en las muestras de HG_2/SiO_2 se almacenaron muestras de HG_2 y $HG_2(5\%)/SiO_2$ por 1, 7 y 30 días, bajo condiciones ambientales a 293 K. En paralelo, se almacenó $HG_2(5\%)/SiO_2$ bajo condiciones de almacenamiento más rigurosas: vacío y 253 K durante 60 días. Al término de cada período de tiempo, las muestras fueron analizadas por RMN a fin de observar posibles degradaciones químicas. Para realizar los ensayos de RMN, se agregó cloroformo deuterado a los catalizadores soportados, se aplicó ultrasonido y se filtró con el fin de recuperar el complejo en solución a partir del cual se obtuvieron los espectros 1H RMN, adquiridos un rango de corrimiento químico de -40 ppm a 50 ppm.

El espectro del complejo comercial almacenado en condiciones ambientales durante 30 días (**Figura IV.15**) no evidenció cambios en comparación al correspondiente al

catalizador fresco HG₂, lo que resulta esperable dada la conocida estabilidad del complejo HG₂ al oxígeno del aire y la humedad ambiente [15, 16].

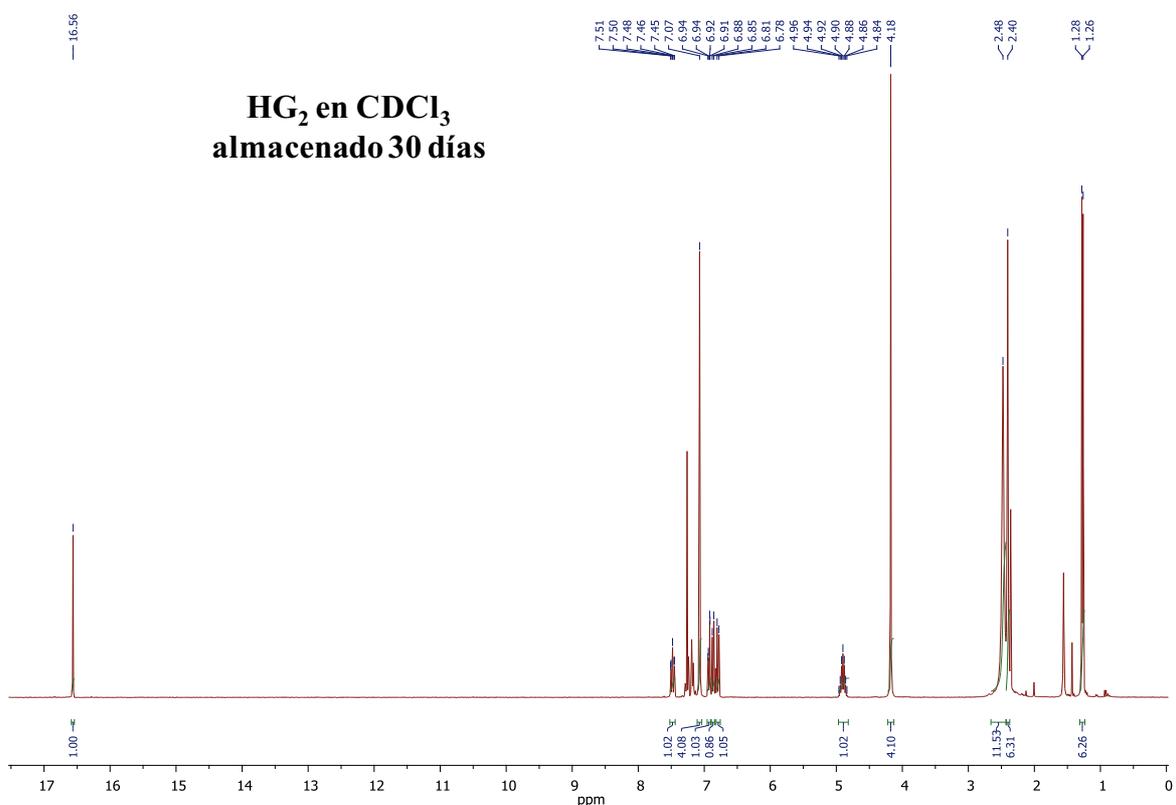


Figura IV.15. Espectro ¹H RMN del complejo HG₂ almacenado 30 días en condiciones ambientales estándares. (300 MHz, CDCl₃) δ: 16.56 (bs, 1H); 7.60-7.38 (m, 1H); 7.07 (bs, 4H); 6.93 (dd, J= 7.5, 1.7 Hz, 1H); 6.87 (d, J= 7.3 Hz, 1H); 6.79 (d, J= 8.3 Hz, 1H); 4.90 (m, J= 5.9 Hz 1H); 4.18 (bs, 4H); 2.48 (bs, 12H); 2.40 (bs, 6H); 1.27 (d, J= 6.1 Hz, 6H).

Sin embargo, en los espectros de RMN correspondientes al complejo soportado almacenado en condiciones ambientales, se observa que la señal del protón del carbeno decrece con el tiempo (**Figura IV.16**), indicando la presencia de un grado creciente de descomposición química. Adicionalmente se observa que la desaparición de dicha señal va acompañada de la aparición de una nueva señal a δ = 10.49 ppm. Esta señal estaría asociada a la formación de un producto de descomposición (2-isopropoxibenzaldehído), originado por desplazamiento del ligando 2-isopropoxibencilideno por la acción de moléculas de agua que se coordinarían con el centro metálico.

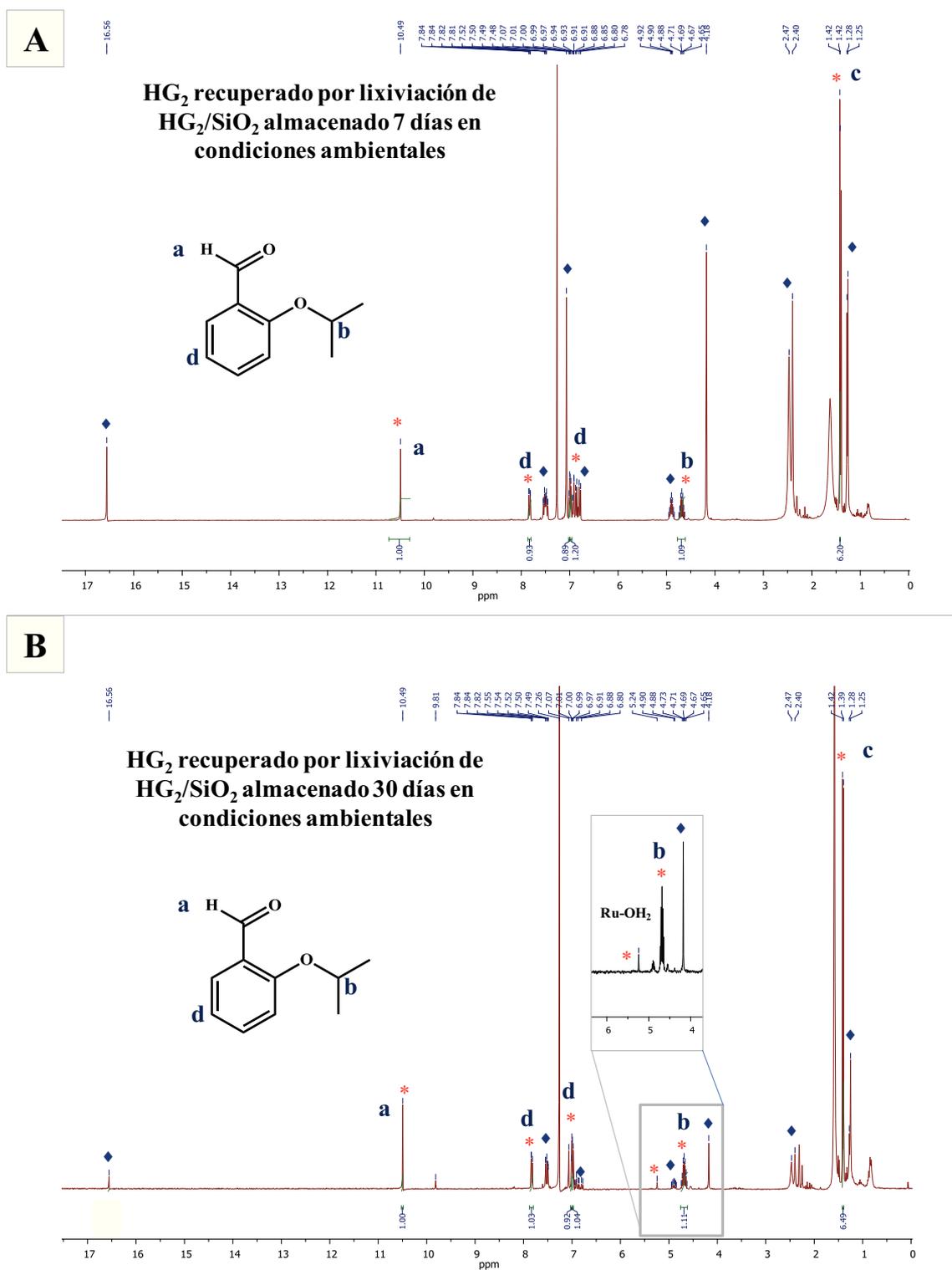


Figura IV.16. Espectro ¹H RMN del sobrenadante recuperado luego de lavar el complejo HG₂(5%)/SiO₂ con CDCl₃. A) HG₂(5%)/SiO₂ almacenado 7 días en condiciones ambientales estándares, B) HG₂(5%)/SiO₂ almacenado 30 días en condiciones ambientales estándares.

♦ Señales HG₂: (300 MHz, CDCl₃) δ: 16.56 (bs, 1H); 7.60-7.38 (m, 1H); 7.07 (bs, 4H); 6.93 (dd, J= 7.5, 1.7 Hz, 1H); 6.87 (d, J= 7.3 Hz, 1H); 6.79 (d, J= 8.3 Hz, 1H); 4.90 (m, J= 5.9 Hz 1H); 4.18 (bs, 4H); 2.48 (bs, 12H); 2.40 (bs, 6H); 1.27 (d, J= 6.1 Hz, 6H). *Nuevas señales: (300 MHz, CDCl₃) δ: 10.49 (bs, 1H), 7.83 (dd, J= 8.0, 1.5 Hz, 1H); 7.01 (d, J= 3.4 Hz, 1H); 6.98 (d, J= 4.7 Hz, 1H), 5.24 (s, Ru-OH₂), 4.78-4.61 (m, 1H), 1.42 (d, J= 6.2 Hz, 6H).

En el espectro de ^1H RMN correspondiente al complejo HG_2/SiO_2 almacenado 30 días en condiciones ambientales se observa la aparición de un singlete a $\delta = 5.24$ ppm que correspondería a las especies Ru-OH_2 [17]. Kim y *col.* observaron resultados similares con el complejo de Grubbs de segunda generación, señalando que el mismo se descompone en presencia de H_2O dando lugar a una mezcla de especies de Ru-OH_2 y benzaldehído como único producto de descomposición [17]. Para determinar cuantitativamente el grado de desactivación en función del tiempo, se siguió cuantitativamente la señal del carbeno ($\delta = 16.56$ ppm). El catalizador almacenado 1 semana conservó un 54% de HG_2 activo, mientras que al mes sólo se conservó el 20% de catalizador activo. Graficando $[\text{Ru}=\text{CH}]^0/[\text{Ru}=\text{CH}]^t$ vs. tiempo (donde $[\text{Ru}=\text{CH}]^0$ es la concentración inicial de carbeno activo y $[\text{Ru}=\text{CH}]^t$ es la concentración de carbeno activo a tiempo t) se obtuvo una curva que representa la cinética de desactivación en el tiempo del complejo HG_2/SiO_2 en condiciones ambientales estándares (**Figura IV.17**).

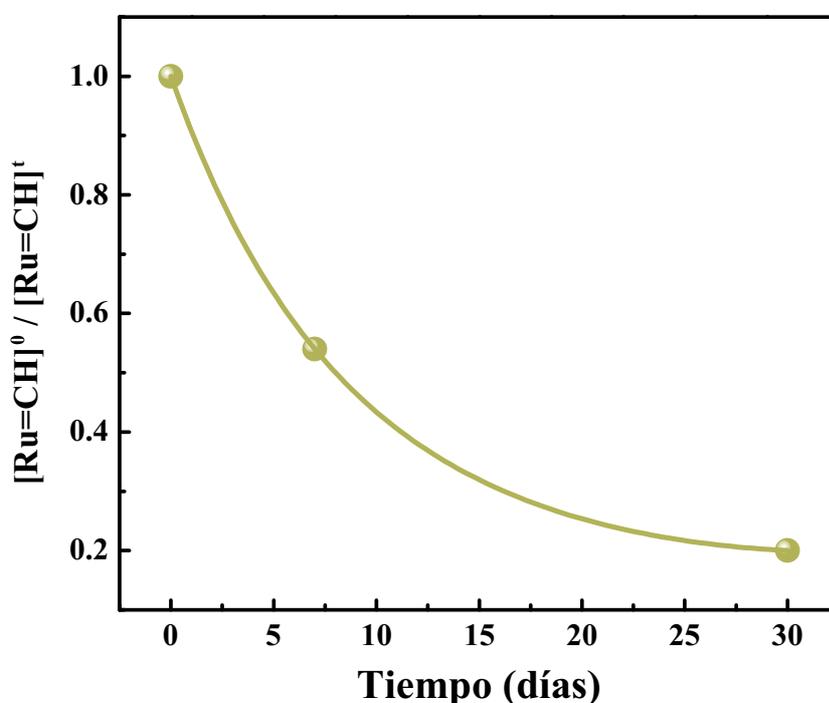


Figura IV.17. Cinética de desactivación en el tiempo del complejo HG_2/SiO_2 almacenado en condiciones ambientales estándares.

Cuando el complejo HG_2/SiO_2 se almacenó al vacío a 253 K durante 60 días, no se observó la aparición de nuevas señales como consecuencia de una degradación del complejo, indicando que el mismo es estable cuando se almacena en estas condiciones (*Figura IV.18*).

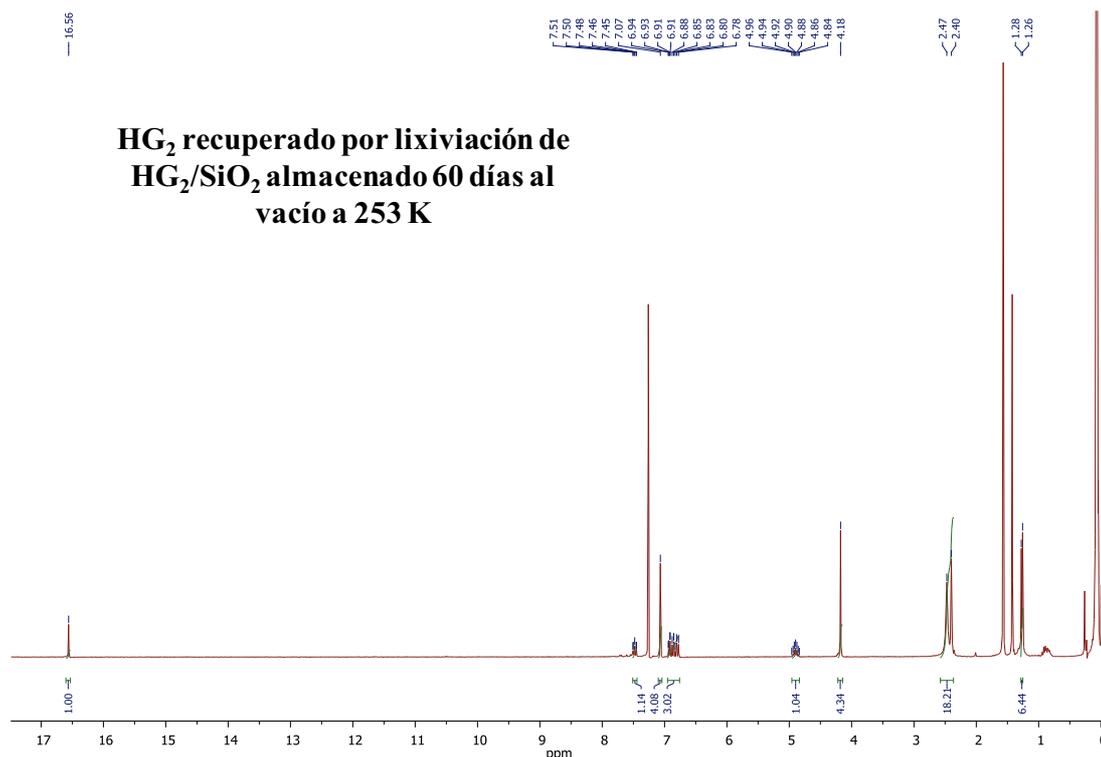


Figura IV.18. Espectro ^1H RMN del sobrenadante recuperado luego de lavar con CDCl_3 el complejo $\text{HG}_2(5\%)/\text{SiO}_2$ almacenado 60 días al vacío a 253 K. (300 MHz, CDCl_3) δ : 16.56 (bs, 1H); 7.52-7.44 (m, 1H); 7.07 (bs, 4H); 6.92 (dd, $J = 7.6, 1.6$ Hz, 1H); 6.86 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H); 6.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H); 4.90 (m, $J = 5.8$ Hz, 1H); 4.18 (bs, 4H); 2.47 (bs, 12H); 4.40 (bs, 6H); 1.27 (d, $J = 6.2$ Hz, 6H).

A fin de evaluar la resistencia del catalizador comercial al desplazamiento de ligandos por parte del agua, se preparó una muestra de catalizador en solución y se agregó 0.4 mL de agua grado miliQ. Se trató con ultrasonido durante 30 minutos y se separó la fase acuosa. Se analizaron 3 muestras diferentes: una de manera inmediata al tratamiento con agua, otra a la cual se le agregó nuevamente agua y se dejó en contacto con el aire durante 2 y 7 días. En el rango de corrimiento de -40 a 50 ppm, en ningún caso se observó

la formación de 2-isopropoxibenzaldehído. En la **Figura IV.19** se muestra el espectro de ^1H RMN correspondiente a la muestra de HG_2 con H_2O luego de 7 días.

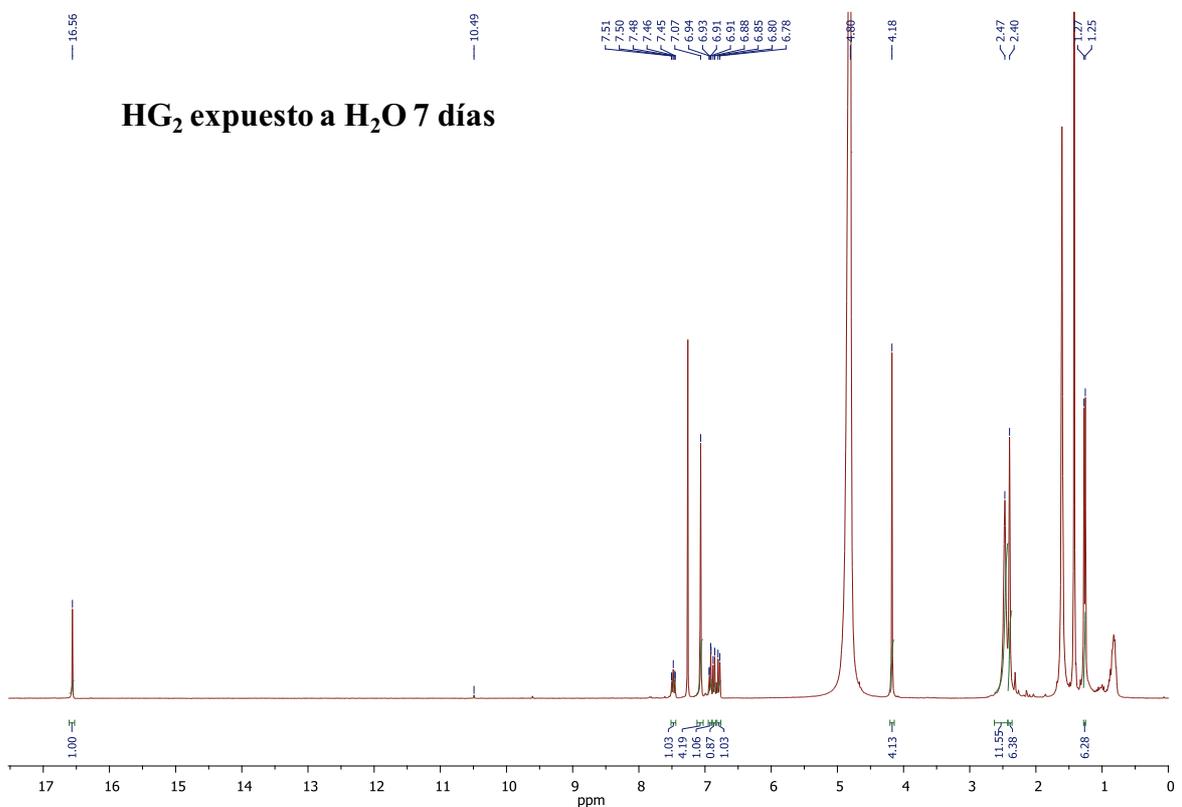
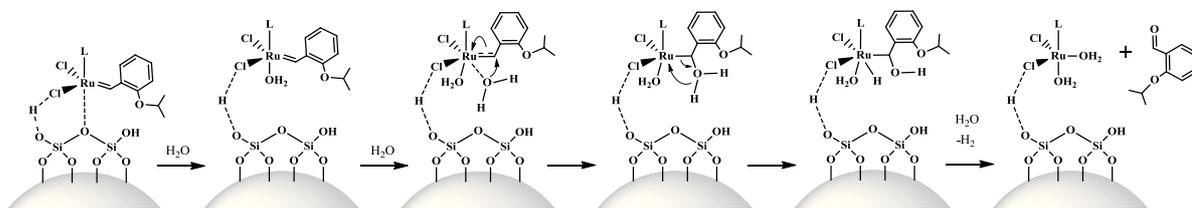


Figura IV.19. Espectro ^1H RMN del complejo HG_2 expuesto a H_2O 7 días. (300 MHz, CDCl_3) δ : 16.56 (bs, 1H); 7.52-7.44 (m, 1H); 7.07 (bs, 4H); 6.92 (dd, $J=7.2, 1.3$ Hz, 1H); 6.87 (d, $J=7.3$ Hz, 1H); 6.79 (d, $J=8.3$, Hz 1H); 4.18 (bs, 4H); 2.47 (bs, 12H); 2.40 (bs, 6H); 1.26 (d, $J=6.1$ Hz, 6H).

La formación de 2-isopropoxibenzaldehído se ve facilitada entonces cuando el complejo HG_2 se encuentra soportado sobre la sílice, que lo dejaría expuesto a la coordinación de moléculas de agua que conducirían a la posterior descomposición del catalizador. Siendo la sílice altamente higroscópica, la humedad puede producir rápidamente concentraciones significativas de agua en las proximidades de los sitios de adsorción del HG_2 sobre la sílice, facilitando las reacciones de descomposición. En el **Esquema IV.1** se presenta un posible mecanismo de desactivación, que propone el ataque nucleofílico del agua al carbono α del carbeno metálico, que lleva a un intermediario para

la formación de un complejo de Ru y 2-isopropoxibenzaldehído vía abstracción de hidrógeno β (β -eliminación).



Esquema IV.1. Posible camino de descomposición del catalizador HG₂/SiO₂ por coordinación de moléculas de H₂O.

IV.5. CONCLUSIONES.

Se inmovilizó exitosamente el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación sobre sílice por impregnación húmeda del soporte con una solución del complejo en ciclohexano. La inmovilización procedió de manera rápida y cuantitativa, dado a que todo el complejo disuelto se depositó sobre el soporte. El complejo HG₂ mostró evidencias de estar altamente disperso sobre la superficie de la sílice, hecho consistente con la ausencia de señales de difracción asociables a la estructura cristalina del complejo HG₂. Se determinó que la monocapa de HG₂ sobre la sílice se alcanza a una carga (wt. %) de 11.6 % de HG₂, valor muy próximo a una estimación teórica del cubrimiento máximo de la superficie del sólido con una capa de moléculas de HG₂.

Los resultados de caracterización por UV-vis, FT-IR, DRIFT y ¹H RMN sugieren que el catalizador conserva la estructura luego del proceso de inmovilización, que tendría lugar a través de interacciones no covalentes, motivo por el cual puede ser recuperado intacto de la superficie del sólido por lixiviación con CDCl₃. Si bien no fue posible establecer con exactitud cómo tiene lugar la inmovilización del complejo sobre la superficie de la sílice, los resultados harían suponer que ocurre a través de la interacción de los átomos de cloro, rutenio y/ o oxígeno del ligando 2-isopropoxibencilideno con los

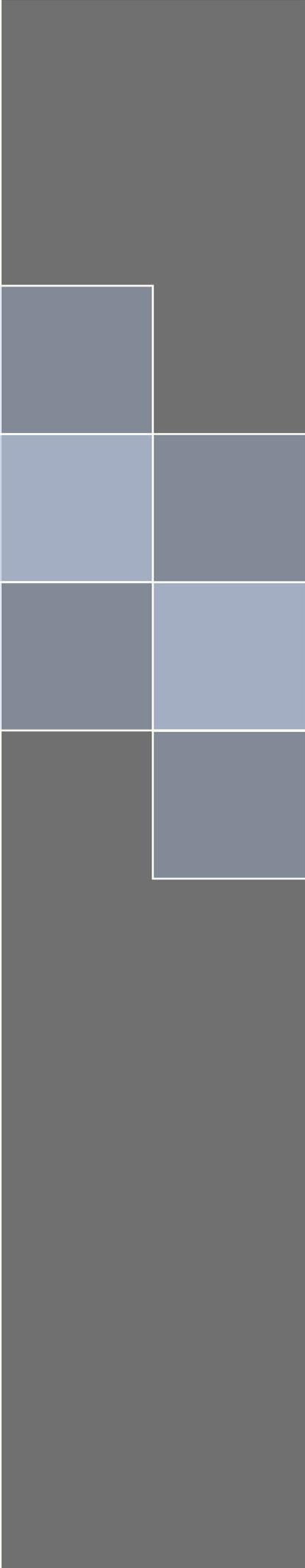
silanoles presentes en la superficie de la sílice, o eventualmente a través de la interacción de los grupos mesitilo del ligando 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)dihidroimidazol.

Los ensayos de estabilidad térmica del complejo HG_2 indicaron ausencia de descomposición hasta 373 K, observándose signos de descomposición a partir de 423 K.

El complejo HG_2 comercial resultó estable frente a la humedad atmosférica. El sólido obtenido por inmovilización del complejo sobre SiO_2 , sin embargo, mostró signos de descomposición del catalizador por almacenamiento en condiciones ambientales. Al exponer el complejo soportado a la atmósfera se detectó la formación de productos de descomposición como 2-isopropoxibenzaldehído. Siendo la sílice altamente higroscópica, favorecería la adsorción de concentraciones significativas de agua en las proximidades de los sitios de adsorción del HG_2 sobre la sílice, facilitando así reacciones de descomposición por coordinación de moléculas de agua al centro metálico del complejo seguida de ataque nucleofílico sobre el carbono α del carbeno metálico del ligando 2-isopropoxibencilideno del HG_2 , conduciendo a la formación de un complejo de Ru inactivo vía abstracción de hidrógeno β (β -eliminación). Cuando el complejo HG_2/SiO_2 es almacenado al vacío (60 días - 253 K) permanece inalterado confirmando la acción de los agentes atmosféricos.

IV.6. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938) 309-319.
- [2] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 373-380.
- [3] Yang, H. Q.; Ma, Z. C.; Wang, Y. K.; Fang, L. *Chemical Communications*, 46 (2010) 8659-8661.
- [4] Thiel, V.; Hendann, M.; Wannowius, K.-J.; Plenio, H. *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 1104-1114.
- [5] Zelin, J.; Trasarti, A.F.; Apesteguía, C.R. *Catalysis Communication*, 42 (2013) 84.
- [6] Garber, S.; Kingsbury, J.; Gray, B.; Hoveyda, A. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 8168-8179.
- [7] A. Keraani, C. Fischmeister, T. Renouard, M. Le Floch, A. Baudry, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 357 (2012) 73-80.
- [8] Lever, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, 1984, p 468.
- [9] Balcar, H.; Shinde, T.; Žilková, N.; Bastl, Z. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 7 (2011) 22-28.
- [10] Yang, H.; Ma, Z.; Zhou, T.; Zhang, W.; Chao, J.; Qin, Yong. *ChemCatChem*, 5 (2013) 2278-2287.
- [11] Matsuo, T.; Imai, C.; Yoshida, T.; Saito, T.; Hayashi, T.; Hirota, S. *Chemical Communications*, 48 (2012) 1662-1664.
- [12] Bru, M.; Dehn, R.; Teles J.H.; Deuerlein, S.; Danz, M.; Müller, I.B.; Limbach, M. *Chemistry - A European Journal*, 19 (2013) 11661-11671.
- [13] Solodenko, W.; Doppiu, R.; Frankfurter, R.; Vogt, C.; Kirschning, A. *Australian Journal of Chemistry*, 66 (2013) 183-191.
- [14] Van Berlo, B.; Houthoofd, K.; Sels, B.F.; Jacobs, P.A. *Advances Synthesis & Catalysis*, 350 (2008) 1949-1953.
- [15] S.B. Garber, J.S. Kingsbury, B.L. Gray, A.H. Hoveyda. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 8168.
- [16] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert. *Tetrahedron Letters*, 41 (2000) 9973.
- [17] Kim, M.; Eum, M.-S.; Jin, M. Y.; Jun, K.-W.; Lee, C. W.; Kuen, K. A.; Kim, C. H.; Chin, C. S. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689 (2004) 3535-3540.



Capítulo V

Metátesis Cruzada
de Oleato de Metilo
con Nitrilos
Insaturados

CAPÍTULO V

METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO CON NITRILOS INSATURADOS.

V.1. Introducción	V-3
V.2. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica	V-6
V.2.1. Análisis cualitativo.....	V-6
V.2.1.a. Separación cromatográfica de los productos de reacción.....	V-6
V.2.1.b. Identificación de productos de reacción.....	V-7
V.2.2. Análisis cuantitativo.....	V-14
V.2.2.a. Cálculo de los factores de respuesta cromatográficos	V-14
V.2.2.b. Cálculo de los parámetros utilizados en los ensayos de actividad catalítica.	
Conversión, Rendimiento y Selectividad.....	V-16
V.3. Auto-metátesis de oleato de metilo y 3-pentenitrilo	V-18
V.3.1. Estudio teórico de la reacción de 3PN con el complejo HG_2	V-21
V.4. Metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-pentenitrilo	V-31
V.5. Determinación del equilibrio	V-34
V.6. Efecto de la concentración de 3PN	V-42
V.7. Determinación de la expresión de velocidad	V-48
V.8. Efecto de la temperatura	V-53
V.9. Estudio del mecanismo	V-58
V.10. Efecto del 3PN en la actividad del complejo HG_2	V-60
V.11. Reacción en fase heterogénea HG_2/SiO_2	V-64
V.12. Conclusiones	V-66

V.13. Bibliografia	V-69
---------------------------------	------

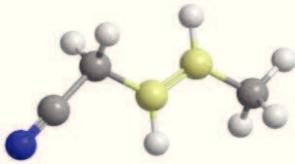
V.1. INTRODUCCIÓN.

Una de las aplicaciones sintéticas más prometedoras de la reacción de metátesis es la síntesis de compuestos mono- y bi-funcionales en un único paso, mediante el empleo de olefinas funcionalizadas que presentan heteroátomos (O, N, S, etc) en su estructura. En el presente capítulo se explora el potencial de la reacción de metátesis cruzada (MC) como herramienta para valorizar derivados de aceites vegetales (FAME's) aplicando la metátesis cruzada de oleato de metilo (OM) con nitrilos insaturados.

Según la literatura, las reacciones de metátesis con nitrilos insaturados se estudiaron a partir de olefinas terminales como acrilonitrilo [1], 10-undecenonitrilo [2], 4-pentenitrilo y cianuro de alilo [3]; o bien con olefinas internas, como crotonitrilo [4], que presentan el doble enlace C=C conjugado al grupo ciano (CN). El uso de estos tipos de olefinas en reacciones de metátesis presenta desventajas. Cuando las olefinas terminales ($H_2C=C-R$) entran en el ciclo de metátesis, generan carbenos del tipo metilideno, que son inestables y sufren reacciones laterales que conducen a la formación de especies inactivas a la metátesis [5]. Por otra parte, los nitrilos α,β -insaturados, son olefinas deficientes en electrones y en consecuencia, poco susceptibles de sufrir reacciones de metátesis [6]. Por lo tanto, para el estudio de la reacción de metátesis cruzada de OM con nitrilos insaturados, se eligió 3-pentenitrilo (3PN) como molécula modelo debido a que no es una olefina terminal y no presenta el doble enlace conjugado al grupo ciano, ya que es β,γ -insaturada. En la **Tabla V.1** se describen algunas propiedades físicoquímicas del 3-pentenitrilo.

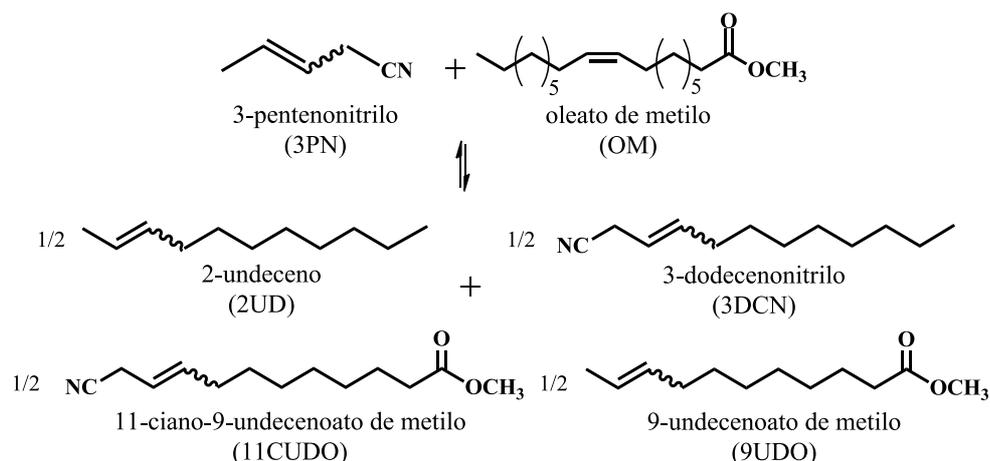
La metátesis cruzada de 3-pentenitrilo con oleato de metilo conduce a la formación de: 2-undeceno (2UD), 9-undecenoato de metilo (9UDO), 3-dodecenonitrilo (3DCN) y 11-ciano-9-undecenoato de metilo (11CUDO) (**Esquema V.I.a**). Todos estos compuestos encuentran aplicación como intermediarios y bloques de síntesis en el campo de la química fina. El 2UD, es un precursor para la síntesis de feromonas, como por

Tabla V.1. Propiedades fisicoquímicas del 3-pentenitrilo.

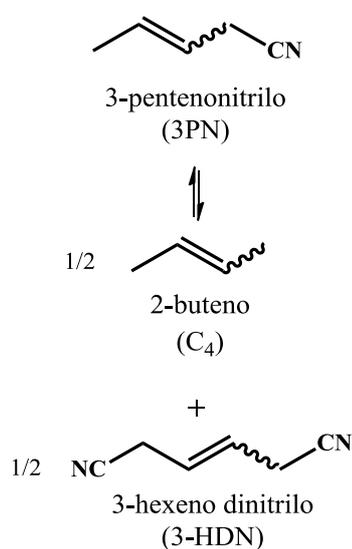
3-pentenitrilo (3PN)	
Estructura molecular	
Fórmula Molecular	C ₅ H ₇ N
Número de CAS	4635-87-4
Propiedades Físicas	
Aspecto	Líquido incoloro
Peso Molecular	81.116 g/ mol
Densidad	0.8 g/cm ³ (293 K)
Punto de ebullición	388.5 K

ejemplo, la feromona del gusano de caña de frambuesa (*Resseliella Zhieobaldi*) [7, 8]. Las feromonas son compuestos químicos liberados por los insectos, particularmente como señal de llamada sexual, lo que permite que sean aplicadas como herramienta de control y monitoreo de plagas, que combinado con métodos de control biológico pueden coadyuvar a disminuir el uso y aplicaciones de plaguicidas. El 9UDO es un éster de cadena media empleado en la industria alimenticia como saborizante [9]. Además, el 9UDO tiene potencial para ser utilizado como intermediario químico en la síntesis de polímeros y triglicéridos de cadena media (TCM). El 3DCN, es un organonitrilo potencialmente precursor de una gran variedad de compuestos; por reducción se pueden obtener aminas y aldehídos, mientras que por hidrólisis conduce a amidas y ácidos. A su vez, el 3DCN se emplea en la síntesis de dodecanitrilo, un nitrilo saturado ampliamente utilizado como fragancia y esencia de jabones, detergentes, cosméticos y productos de limpieza en general [10]. El 11CUDO, es un compuesto α,ω -bifuncional, y por esa característica resulta un valioso intermediario en la síntesis de polímeros muy importantes como el Nylon 12, ya que permite sintetizar monómeros como el 12-amino-dodecanoato de metilo [11].

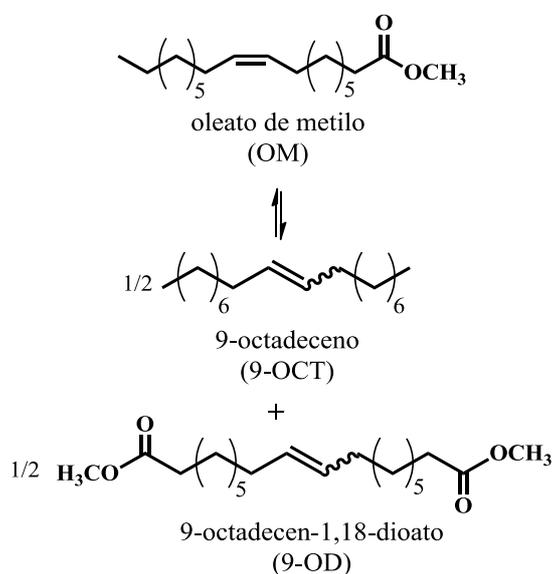
a. Metátesis Cruzada 3PN:OM (MC)



b. Auto-metátesis 3PN (AUTO-3PN)



c. Auto-Metátesis OM (AUTO-OM)



Esquema V.1. Esquema de reacción para la metátesis cruzada de 3PN-OM y las respectivas reacciones de auto-metátesis.

Cuando se lleva a cabo la reacción de metátesis entre dos olefinas diferentes, además de la reacción de metátesis cruzada también pueden tener lugar paralelamente las correspondientes reacciones de auto-metátesis, que en principio disminuyen el rendimiento en los productos de interés. El **Esquema V.1** describe esta situación en el caso particular del sistema de reacción en estudio.

En el presente capítulo se estudió la reacción de metátesis cruzada de OM y 3PN, utilizando como catalizador el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG₂)

en fase homogénea. Además, se evaluó la posibilidad de llevar a cabo la reacción en fase heterogénea, utilizando el complejo HG_2 soportado en sílice (HG_2/SiO_2).

V.2. PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA DE EVALUACIÓN CATALÍTICA.

V.2.1. ANÁLISIS CUALITATIVO.

V.2.1.a. SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.

El análisis de las muestras se realizó por cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo de gases (CG) *Agilent 6850* equipado con una columna capilar (*HP-1*, longitud total: 50 m, diámetro: 0.32 mm, espesor de film: 1.50 μm) y provisto de un detector de ionización de llama (FID).

A continuación se detalla el método cromatográfico optimizado que se obtuvo para la separación de los analitos presentes en una mezcla de reacción (*Tabla V.2*).

Tabla V.2. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras de reacción de metátesis cruzada OM-3PN.

Inyector	Detector (FID)	Horno
Modo: Split	Temperatura: 583 K	Columna capilar HP-1
Temperatura: 573 K	Flujo de H_2: 60 mL/ min	Longitud nominal: 50 m
Relación Split: 40	Flujo de Aire: 450 mL/ min	Diámetro nominal: 0.32 mm
Flujo purga: 60 ml/ min	Modo: Flujo constante de gas auxiliar (N_2).	Grosor nominal de película: 1.50 μm
Tiempo de Purga: 0.75 min	Gas auxiliar: N_2	Modo: rampa de temperatura
	Flujo de gas auxiliar: 50 mL/ min	Temperatura inicial: 353 K
		Tiempo inicial: 15 min
		Velocidad: 2.5 K/ min
		Temperatura Final: 573 K
		Tiempo Final: 5 min
		Gas portador: N_2
		Flujo de gas portador: 1.61 mL/ min

En la **Figura V.1** se muestra un cromatograma típico para una mezcla de reacción de metátesis cruzada de 3PN y OM, que se obtuvo optimizando todas las variables de análisis cromatográfico, y donde se observa una buena resolución de todas las especies, con picos simétricos que no sugieren problemas de separación entre los compuestos. En esas condiciones se abordó la identificación de cada analito a fin de confirmar que el análisis cromatográfico permite la cuantificación de todos los reactivos y productos de reacción.

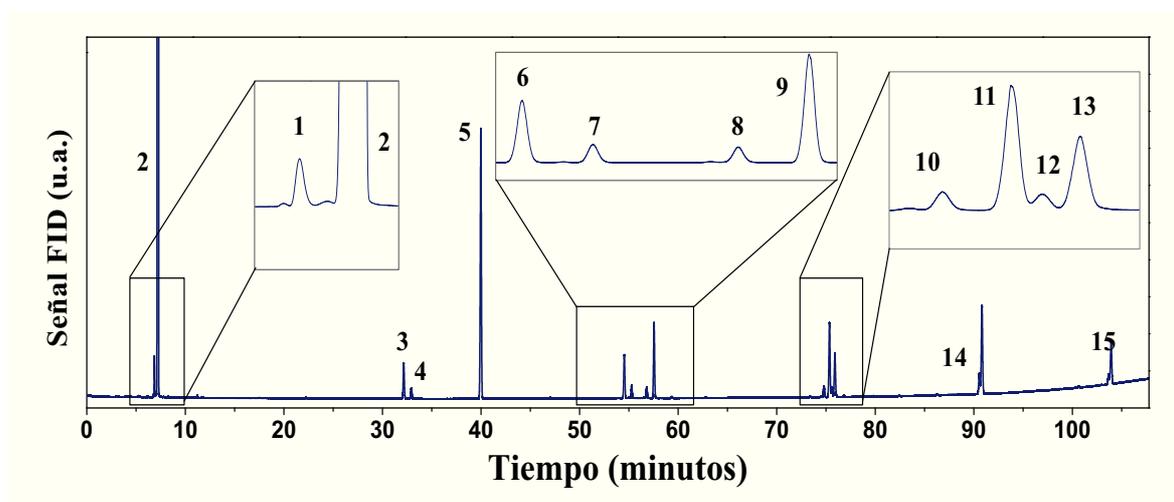


Figura V.1. Cromatograma típico obtenido como resultado de la optimización del análisis cualitativo de las muestras de reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-pentenitrilo. Condiciones de análisis: $T_{\text{INYECTOR}} = 573 \text{ K}$, $T_{\text{FID}} = 583 \text{ K}$, $Q(\text{N}_2) = 1.61 \text{ mL/min}$. Programa de temperatura del horno: 353 K (15 min), 2.5 K/min ; 573 K (5 min).

V.2.1.b. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE LA REACCIÓN.

La identificación de los componentes de las muestras de reacción se llevó a cabo por espectrometría de masas (EM) utilizando un cromatógrafo de gases (Thermo scientific® Trace 1300) acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo scientific® ISQ-QD) equipado con una columna capilar *TR 5MS* (longitud total: 30 m, diámetro: 0.25 mm, espesor de film: 0.25 μm). Las muestras se diluyeron en tolueno para su inyección (1 μL , modo "split"). La separación se realizó utilizando Helio como gas portador (1.5 mL/min) y la temperatura del inyector fue 573 K. El programa de temperatura consistió en una etapa

isotérmica inicial a 313 K de 5 minutos, seguida de calentamiento a 10 K/ min hasta 393 K, y luego a 25 K/ min hasta 573 K, seguido por otra meseta isotérmica a esa temperatura durante 5 minutos. La línea de transferencia entre el CG y el EM se mantuvo en todo momento a 573 K. El espectrómetro de masas fue operado con un voltaje de 70 eV y una temperatura de 473 K en la cámara de ionización, con un rango de barrido de masas entre 12 - 500 uma.

El proceso de identificación se basó en la comparación de los espectros obtenidos con datos espectroscópicos disponibles en la biblioteca NIST y los espectros simulados por el programa Mass Spec Calculator ProTM. De esta manera se identificaron los productos de MC: (E/Z)-2-undeceno, (E/Z)-3-dodecenonitrilo, (E/Z)-9-undecenoato de metilo y (E/Z)-11-ciano 9-undecenoato de metilo, así como los productos de auto-metátesis de OM: (E/Z)-9-octadeceno y (E/Z)-9-octadecen-1,18-dioato de metilo. En la **Figura V.2 a-i** se muestran los espectros de masas obtenidos con el correspondiente patrón de fragmentación.

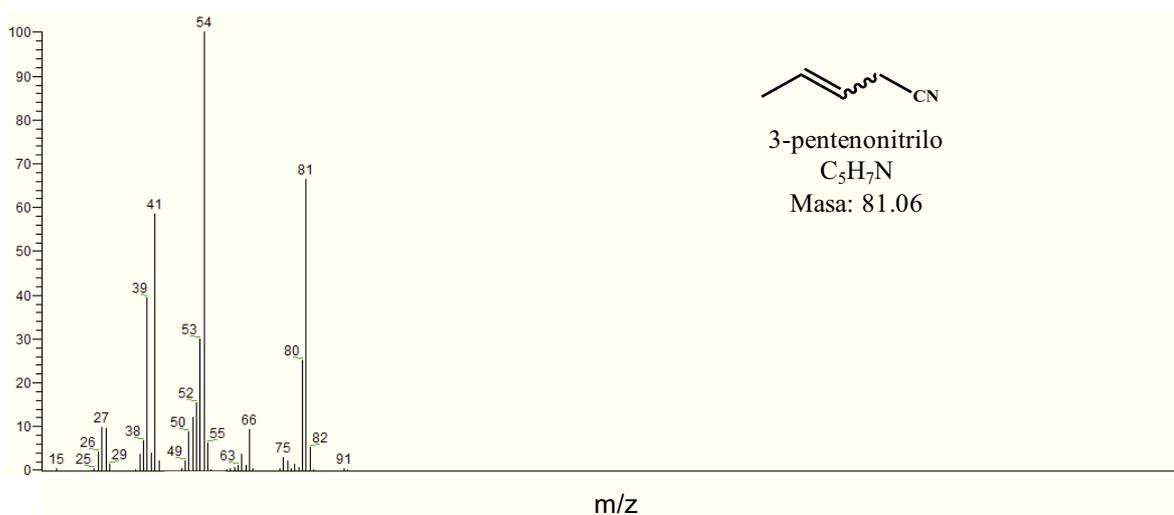


Figura V.2.a. Espectro de masas 3PN. CG-EM m/z (IR): 81 (M+, 67); 80 (25); 66 (10); 54 (100); 53 (30); 52 (16); 51 (12); 41 (59); 34 (40); 27 (10).

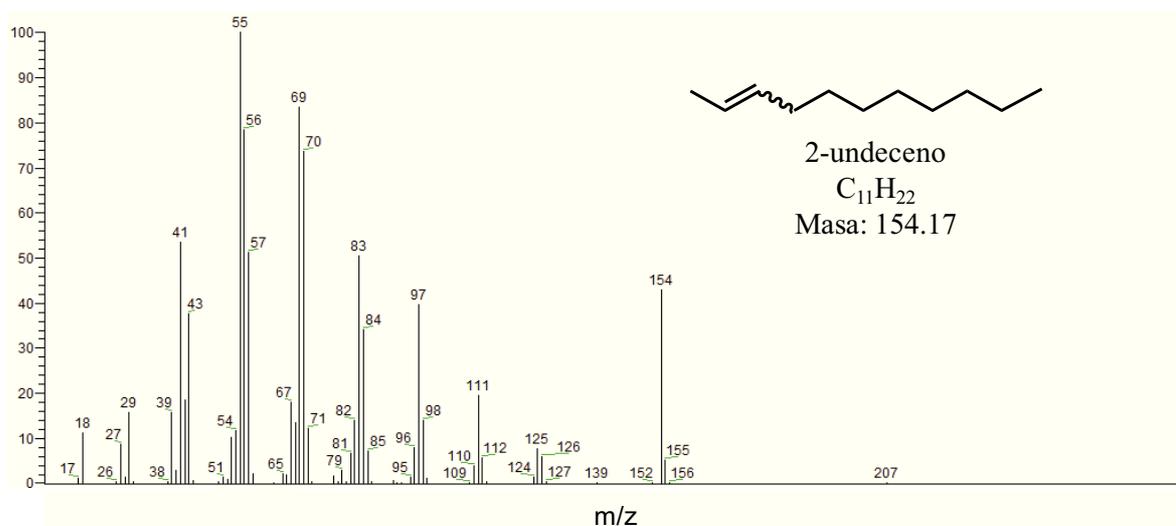


Figura V.2.b. Espectro de masas 2UD. CG-EM m/z (IR): 154 (M^+ , 43); 111 (22); 98 (15); 97 (40); 84 (35); 83 (50); 82 (14); 71 (13); 70 (74); 69 (84); 68 (13), 67 (18); 57 (52); 56 (79); 55 (100); 54 (12); 53 (10); 43 (38), 42 (19); 41 (53); 39 (16); 29 (16); 27 (10).

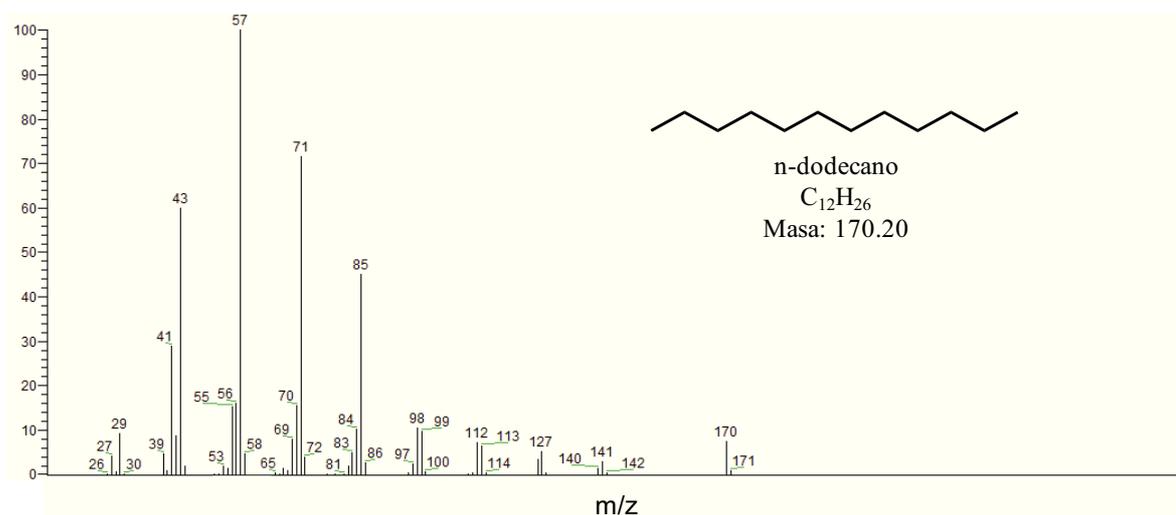


Figura V.2.c. Espectro de masas n-dodecano. CG-EM m/z (IR): 170 (M^+ , 43); 99 (10); 98 (10); 85 (45); 84 (10); 71 (71); 57 (100); 56 (16); 55 (15); 43 (60); 41 (29); 29 (10).

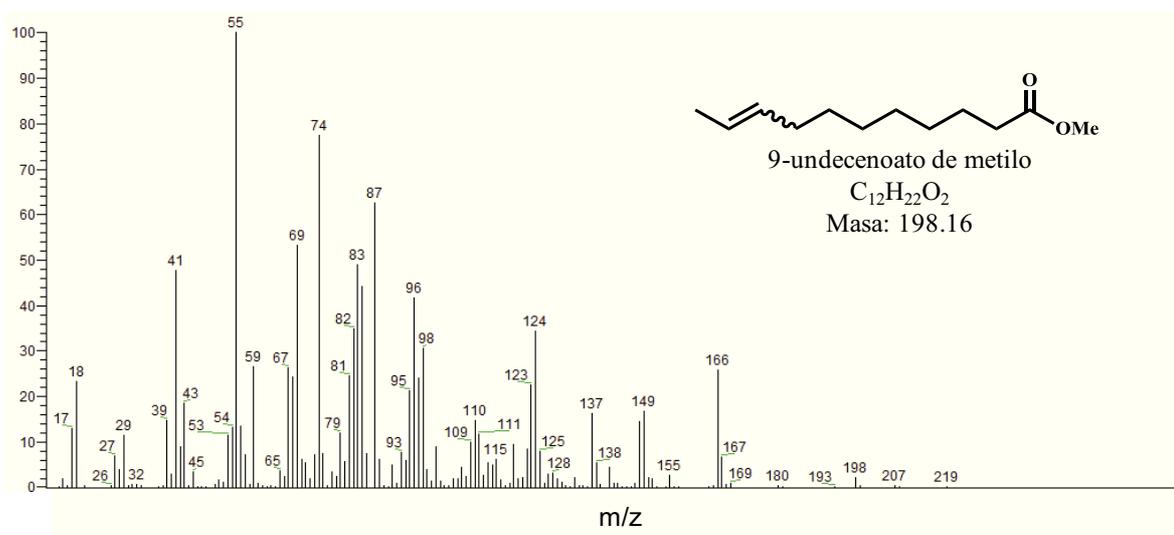


Figura V.2.d. Espectro de masas 9UDO. CG-EM m/z (IR): 198 (M^+ , 2); 166 (26); 149 (17); 148 (14); 137 (18); 124 (34); 123 (23); 119 (10); 111 (12); 110 (15); 109 (10); 98 (31); 97 (24); 96 (42); 95 (21); 87 (62); 84 (44); 83 (49); 82 (36); 81 (25); 79 (12); 74 (78); 69 (54); 68 (24); 67 (26); 59 (26); 56 (14); 55 (100); 54 (14); 53 (12); 43 (19); 41 (48); 39 (15); 29 (12).

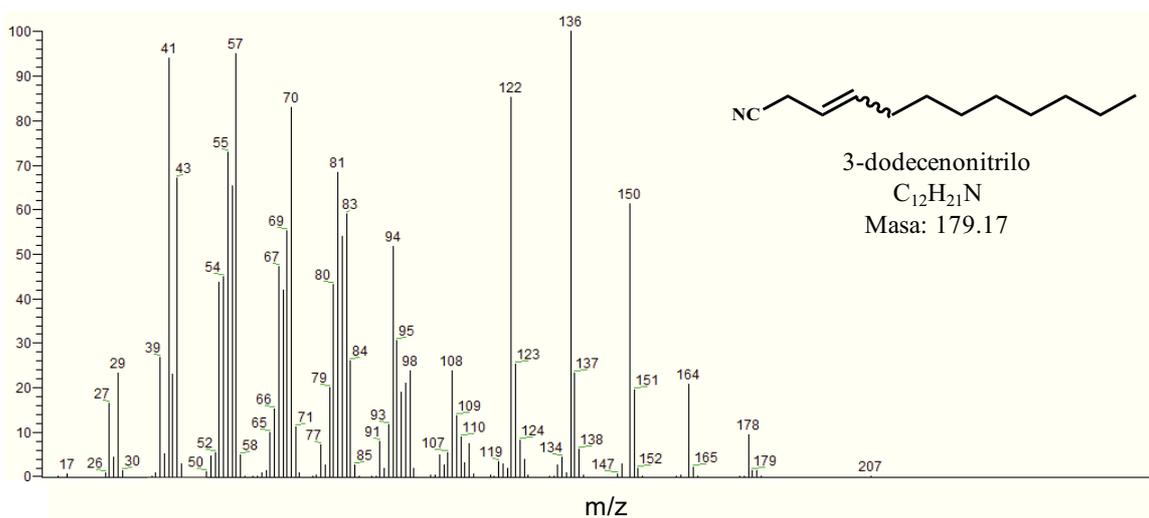


Figura V.2.e. Espectro de masas 3DCN. CG-EM m/z (IR): 179 (M^+ , 2); 178 (10); 164 (22); 151 (20); 150 (62); 137 (23); 136 (100); 123 (25); 122 (86); 109 (14); 108 (24); 98 (24); 97 (21); 96 (19); 95 (31); 94 (52); 93 (12); 84 (26); 83 (59); 82 (52); 81 (69); 80 (44); 79 (21); 70 (83); 69 (55); 68 (42); 67 (48); 66 (16); 65 (10); 57 (95); 56 (65); 55 (73); 54 (45); 53 (44); 43 (67); 42 (23); 41 (94); 39 (27); 29 (23); 27 (16).

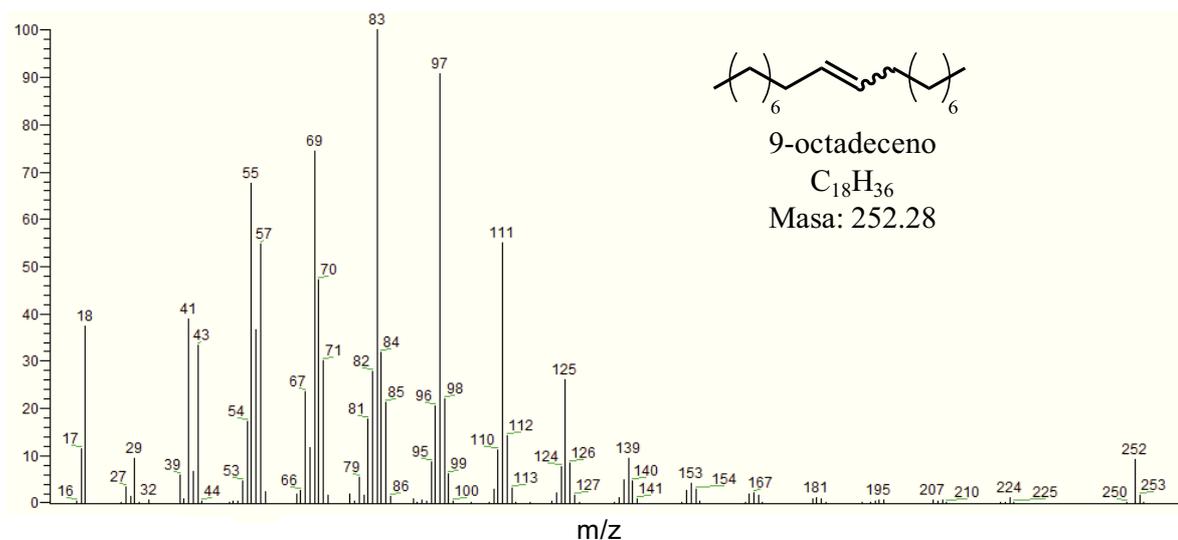


Figura V.2.f. Espectro de masas 9OCT. CG-EM m/z (IR): 252 (M^+ , 10); 139 (10); 125 (27); 112 (14); 111 (55); 110 (12); 95 (22); 97 (91); 96 (21); 85 (21); 84 (32); 83 (100); 82 (28); 71 (30); 70 (48); 69 (74); 68 (12); 67 (23); 57 (54); 56 (36); 55 (68); 54 (17); 43 (33); 41 (39); 29 (10).

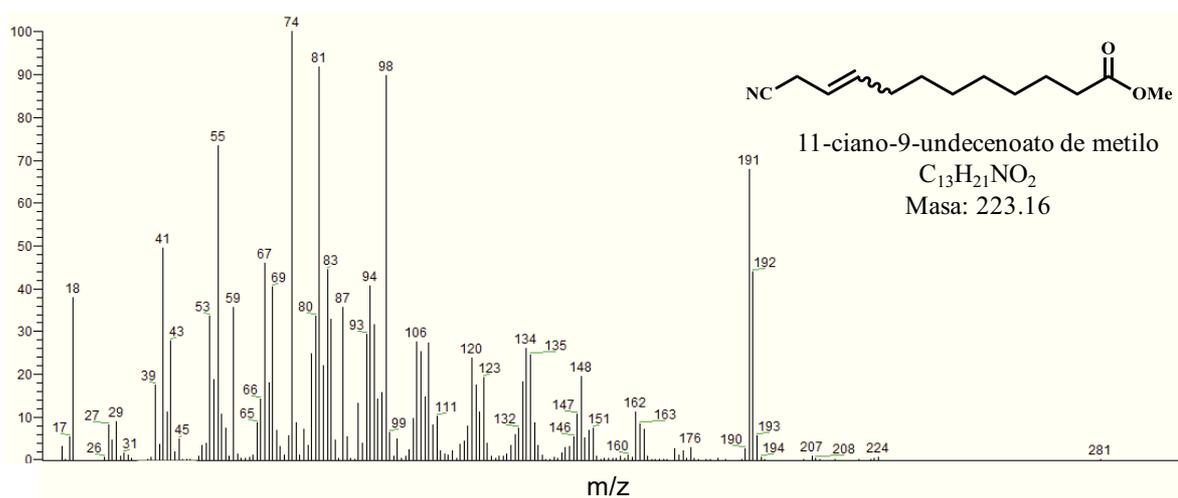


Figura V.2.g. Espectro de masas 11CUDO. CG-EM m/z (IR): 223 (M^+ , 10); 192 (44); 191 (68); 162 (11); 148 (20); 147 (10); 135 (24); 134 (26); 133 (18); 123 (20); 122 (10); 121 (18); 120 (24); 111 (10); 109 (27); 108 (15); 107 (25); 106 (28); 98 (90); 97 (16); 96 (14); 95 (32); 94 (41); 93 (30); 91 (13); 87 (35); 84 (33); 83 (45); 82 (22); 81 (92); 80 (34); 79 (25); 74 (100); 69 (41); 68 (18); 67 (46); 66 (15); 59 (35); 55 (73); 54 (19); 53 (33); 43 (28); 42 (11); 41 (49); 39 (18).

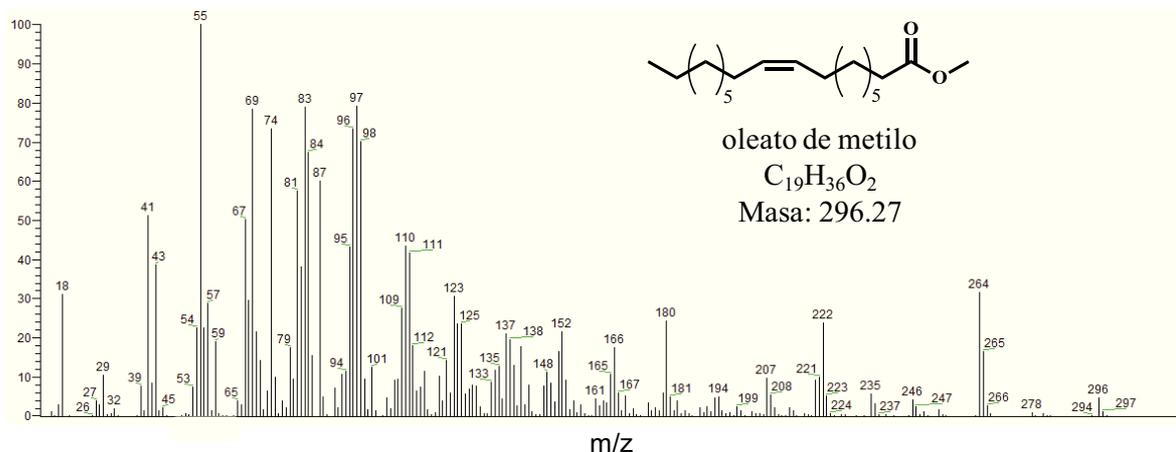


Figura V.2.h. Espectro de masas OM. CG-EM m/z (IR): 296 (M+, 5); 265 (16); 264 (32); 222 (24); 221 (10); 207 (10); 180 (24); 166 (18); 165 (11); 152 (22); 151 (16); 148 (12); 140 (18); 139 (13); 138 (20); 137 (21); 135 (13); 134 (12); 125 (23); 124 (23); 123 (31); 121 (14); 119 (10); 115 (12); 112 (18); 111 (42); 110 (44); 109 (28); 108 (10); 87 (60); 85 (16); 84 (68); 83 (69); 82 (38); 81 (58); 80 (10); 79 (18); 75 (10); 74 (74); 71 (14); 69 (79); 68 (30); 67 (50); 59 (20); 57 (29); 56 (23); 55 (100); 54 (23); 43 (38); 41 (51); 29 (10).

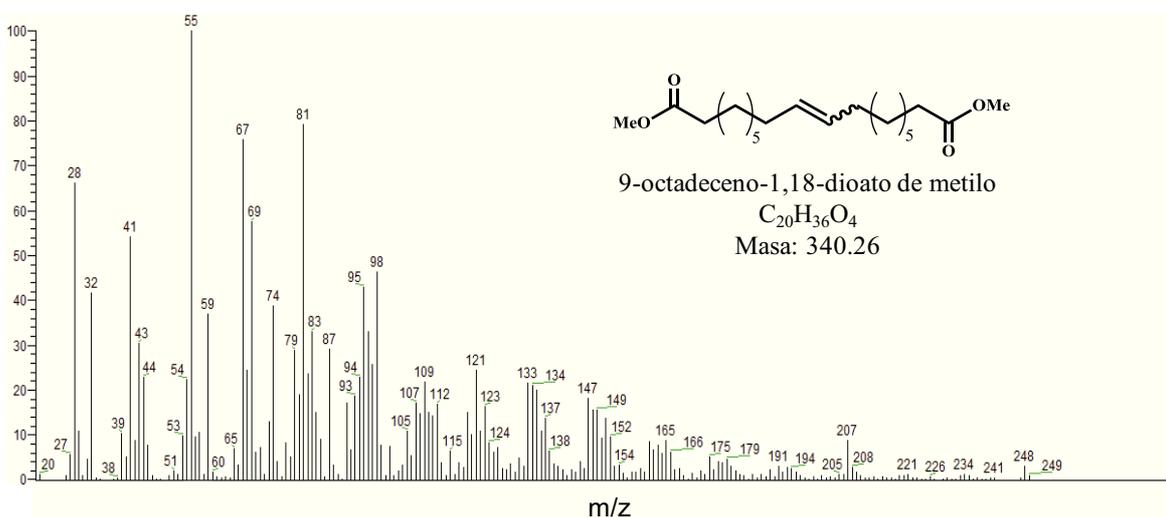


Figura V.2.i. Espectro de masas 9OD. CG-EM m/z (IR): 207 (17); 151 (14); 149 (16); 148 (16); 147 (18); 137 (14); 136 (10); 135 (20); 134 (21); 133 (21); 123 (17); 122 (10); 121 (24); 120 (10); 119 (14); 112 (17); 111 (14); 110 (14); 109 (22); 108 (14); 107 (17); 105 (11); 98 (47); 97 (26); 96 (25); 95 (43); 94 (23); 93 (19); 91 (17); 82 (14); 83 (33); 82 (24); 81 (79); 80 (19); 79 (29); 74 (39); 73 (13); 69 (57); 68 (24); 67 (76); 59 (37); 57 (10); 55 (100); 54 (22); 44 (23); 43 (32); 41 (54); 39 (10); 32 (41); 29 (10); 28 (66).

Sobre la base de la identificación realizada por espectrometría de masas, se asignan las identidades de cada pico sobre el cromatograma gaseoso de la muestra de metátesis cruzada de OM con 3PN (**Figura V.3**).

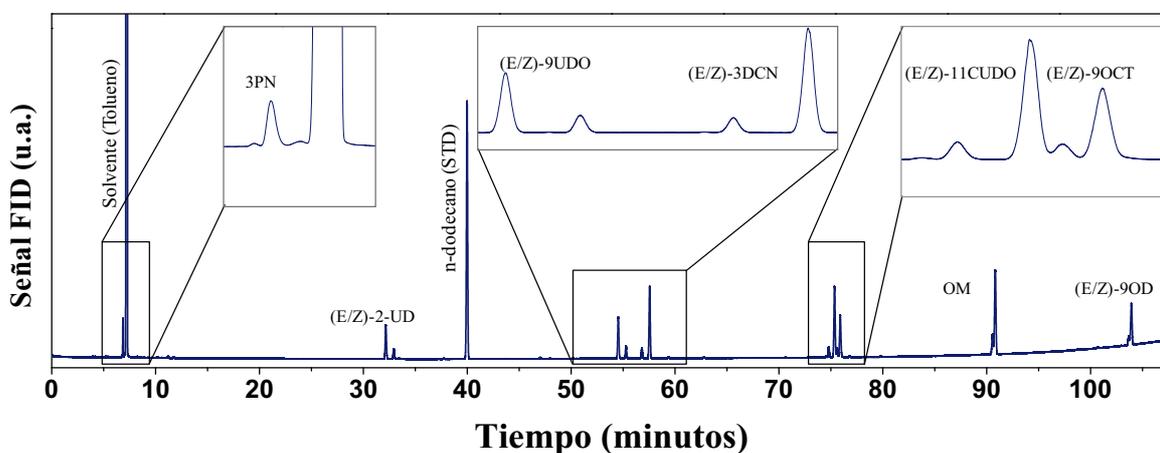


Figura V.3. Identificación de los componentes de la muestra. Cromatograma de muestras de reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-pentenitrilo. Condiciones de análisis: $T_{\text{INYECTOR}} = 573 \text{ K}$, $T_{\text{FID}} = 583 \text{ K}$, $Q(\text{N}_2) = 1.61 \text{ mL/ min}$. Programa de temperatura del horno: 353 K (15 min), 2.5 K/ min ; 573 K (5 min).

En la **Tabla V.3**, se muestran los tiempos de retención de los componentes de la muestra, empleando el método cromatográfico descrito en la *sección V.2.1.a.*, que es el aplicado en las evaluaciones de actividad catalítica.

Tabla V.3. Tiempos de retención cromatográficos de los componentes de una muestra de reacción de MC de OM-3PN empleando las condiciones cromatográficas descritas en la **Tabla V.2**.

<i>Compuesto</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>PM (g/ mol)</i>	<i>Punto de ebullición (K)</i>
3-pentenitrilo (3PN)	6.86	81.12	388
2-undeceno (2UD)	32.16	154.29	469
n-dodecano (STD)	39.98	170.33	489
9-undecenoato de metilo (9UDO)	54.54	198.16	526
3-dodecenonitrilo (3DCN)	57.56	179.17	544
9-octadeceno (9OCT)	75.35	252.48	595
11-ciano-9-undecenoato de metilo (11CUDO)	75.91	223.31	653
oleato de metilo (OM)	90.83	296.49	624
9-octadecen-1,18-dioato de metilo (9OD)	103.93	340.5	691

V.2.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO.

V.2.2.a. CÁLCULO DE FACTORES DE RESPUESTA CROMATOGRÁFICOS.

La cuantificación de reactivos y productos presentes en la mezcla de reacción se llevó a cabo a partir de las áreas de los picos, obtenidos por cromatografía y aplicando el método del estándar interno en el reactor. Se escogió como estándar interno n-dodecano, un compuesto parafínico que puede ser resuelto cromatográficamente de los componentes de la mezcla de reacción (como puede apreciarse en la optimización del análisis mostrado en la **Figura V.3**) que es además inerte en las condiciones del reactor y poco volátil. En el método del estándar interno, los factores de respuesta de los componentes de la mezcla en el detector empleado (FID) 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 e inyección manual.

Los factores de respuesta cromatográficos relativos al estándar interno (f) para 3PN y OM fueron calculados mediante experiencias previas que incluyeron la preparación de una solución de concentración perfectamente conocida del compuesto en cuestión y estándar interno (n-dodecano). Con la finalidad de obtener un valor representativo, se realizaron 10 inyecciones cromatográficas en las mismas condiciones, promediándose el valor de f , que se calculó como:

$$f_i = \frac{n_i \cdot A_{std}}{A_i \cdot n_{std}} \quad \text{Ecuación V.1}$$

donde:

f_i : factor de respuesta relativo del compuesto i .

n_i : moles de i en la solución patrón.

n_{std} : moles del estándar interno en la solución patrón.

A_{std} : área del pico del estándar interno en el cromatograma de la solución patrón.

A_i : área del pico de i en el cromatograma de la solución patrón.

En general, para moléculas pertenecientes a una misma familia química y con el mismo tipo y cantidad de grupos funcionales, el factor de respuesta en un detector de ionización de llama (FID) puede considerarse proporcional al número de enlaces C-H presentes en la molécula. Esto permite, conociendo el factor de respuesta de un compuesto de la familia química en cuestión, estimar el factor de respuesta de otro compuesto de esa familia. Dada a la falta de disponibilidad de patrones comerciales de los productos de reacción, sus factores de respuesta relativos (f_i) se estimaron a partir de la estequiometría de la reacción y teniendo en cuenta el balance de enlaces carbono-hidrógeno. Finalmente, el balance de masa de la reacción, permite en muchos casos ajustar los factores estimados. Así, para los productos de auto-metátesis de OM, 9-octadeceno (9OCT) y el 9-octadecen-1,18-dioato de metilo (9OD), los factores de respuesta fueron estimados a partir del balance de carbono para una reacción de auto-metátesis de OM ($C_{OM}^0 = 0.0145 M$) en fase homogénea a 323 K utilizando tolueno como solvente y el complejo HG_2 como catalizador (1.12 mg HG_2). Se mantuvieron las condiciones de reacción hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, monitoreando la conversión de OM, cuyo valor de equilibrio según la bibliografía es del 50 % [12]. Además, se consideró que el OM se transforma en cantidades estequiométricas de 9OCT y 9OD [12]. Con estas suposiciones y realizando 10 inyecciones de la mezcla de equilibrio se pudo estimar el factor de respuesta para los productos de auto-metátesis de OM (9OCT y 9OD).

Para el caso de los productos de metátesis cruzada de 3PN y OM se procedió de una manera similar. Se realizó una reacción de MC de 3PN y OM hasta verificar el equilibrio. También se consideró que la reacción de MC conduce a la formación de cantidades equimoleculares de cada producto (por la estequiometría de la reacción). Cuando se realiza la reacción de MC, también tiene lugar la reacción de auto-metátesis de OM, habiendo

determinado los factores de respuesta para los productos de esta reacción como se mencionó en el párrafo anterior.

En la **Tabla V.4** se muestran los valores finales de los factores de respuesta relativos estimados para cada componente de la mezcla de reacción.

Tabla V.4. Factores de respuesta relativos a n-dodecano de los reactivos y productos de MC y A-OM.

Reactivo/ Producto	Factor de respuesta (f)
OM	1.28
3PN	0.38
9OCT*	1.38
9OD*	1.20
2UD*	0.75
3DCN*	1.20
11CUDO*	0.70
9UDO*	0.60

*Estimados por balance de carbono.

V.2.2.b. CÁLCULO DE PARÁMETROS UTILIZADOS EN LOS ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA. CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD.

La conversión de OM (X_{OM}) y 3PN (X_{3PN}) para un determinado tiempo t se definió como:

$$X_{OM}(t) = \frac{n_{OM}^0 - n_{OM}(t)}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación V.2}$$

$$X_{3PN}(t) = \frac{n_{3PN}^0 - n_{3PN}(t)}{n_{3PN}^0} \quad \text{Ecuación V.3}$$

donde:

n_{OM}^0 : moles iniciales de OM.

$n_{OM}(t)$: moles de OM en el tiempo t .

n_{3PN}^0 : moles iniciales de 3PN.

$n_{3PN}(t)$: moles de 3PN en el tiempo t .

Como una medida del aprovechamiento de OM para producir un determinado compuesto valioso i , los rendimientos en cada producto se calcularon en base a los átomos de carbono de OM presentes en ese dado producto i . Así, el rendimiento a un determinado tiempo t , se determinó como:

$$\eta_i(t) = \frac{\alpha_i}{\alpha_{OM}} \cdot \frac{n_i(t)}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación V.4}$$

donde:

$n_i(t)$: moles de i en el tiempo t .

α_i : número de átomos de carbono de i provenientes de la molécula de OM.

α_{OM} : número de átomos de carbono de la molécula de OM ($\alpha_{OM} = 19$).

n_{OM}^0 : moles iniciales de OM.

Las selectividades hacia la metátesis cruzada (S_{MC}) y auto-metátesis de OM (S_{A-OM}) se determinaron de la siguiente manera:

$$S_{MC}(t) = \frac{\sum_i \eta_{MC}}{X_{OM}} \quad \text{Ecuación V.5}$$

$$S_{A-OM}(t) = \frac{\sum_i \eta_{A-OM}}{X_{OM}} \quad \text{Ecuación V.6}$$

donde:

$\sum_i \eta_{MC}$: sumatoria de los rendimientos de los productos de metátesis cruzada al tiempo t .

$\sum_i \eta_{A-OM}$: sumatoria de los rendimientos de los productos de auto-metátesis de OM al tiempo t .

X_{OM} : conversión de OM al tiempo t .

Los balances de carbono de OM (BC_{OM}), 3PN (BC_{3PN}) y el balance total (BC_T) se determinaron según las siguientes ecuaciones:

$$BC_{OM} = \frac{\alpha_{OM} \cdot n_{OM} + \sum_i \alpha_i \cdot n_i}{\alpha_{OM} \cdot n_{OM}^0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación V.7}$$

$$BC_{3PN} = \frac{\beta_{3PN} \cdot n_{3PN} + \sum_i \beta_i \cdot n_i}{\beta_{3PN} \cdot n_{3PN}^0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación V.8}$$

$$BC_T = \frac{\alpha_{OM} \cdot n_{OM} + \beta_{3PN} \cdot n_{3PN} + \sum_i \omega_i \cdot n_i}{\alpha_{OM} \cdot n_{OM}^0 + \beta_{3PN} \cdot n_{3PN}^0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación V.9}$$

donde:

n_i : número de moles del producto i .

α_{OM} : número de átomos de carbono en la molécula de OM ($\alpha_{OM} = 19$).

α_i : número de átomos de carbono provenientes de OM en la molécula del producto i .

β_{3PN} : número de átomos de carbono en la molécula de 3PN ($\beta_{3PN} = 5$).

β_i : número de átomos de carbono provenientes del 3PN en la molécula del producto i .

ω_i : número de átomos de carbono en la molécula del producto i .

V.3. AUTO-METÁTESIS DE OLEATO DE METILO Y 3-PENTENONITRILO.

Como se mencionó en el *capítulo I*, la reacción de MC entre dos olefinas compete con las respectivas reacciones de auto-metátesis. Por ello, previo al estudio de la reacción de MC fue necesario evaluar la actividad del complejo HG_2 en las reacciones de auto-metátesis de OM y 3PN por separado. Los ensayos se llevaron a cabo a $T = 323$ K utilizando tolueno como solvente (10 mL), una masa de HG_2 (w) de 1.12 mg y una concentración inicial de olefina en el solvente $C^0 = 0.0145$ M. En la **Figura V.4** se muestran las conversiones de OM y 3PN en función del tiempo en las reacciones de auto-metátesis de cada reactivo por separado.

El complejo HG_2 resultó muy activo en la reacción de auto-metátesis de OM (**Figura V.4.a**), alcanzando rápidamente la conversión de equilibrio, $X_{OM}^{Eq} = 50$ % [12, 13]. Sin embargo, bajo las mismas condiciones de reacción, el complejo HG_2 no mostró actividad frente al 3PN. Para entender esta diferencia de reactividad de los sustratos, es necesario analizar la coordinación de la olefina al complejo.

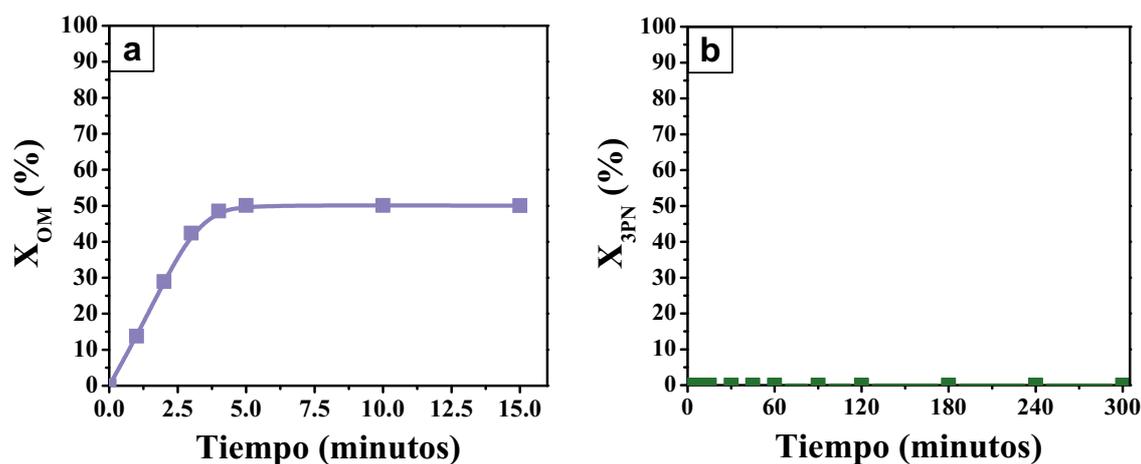
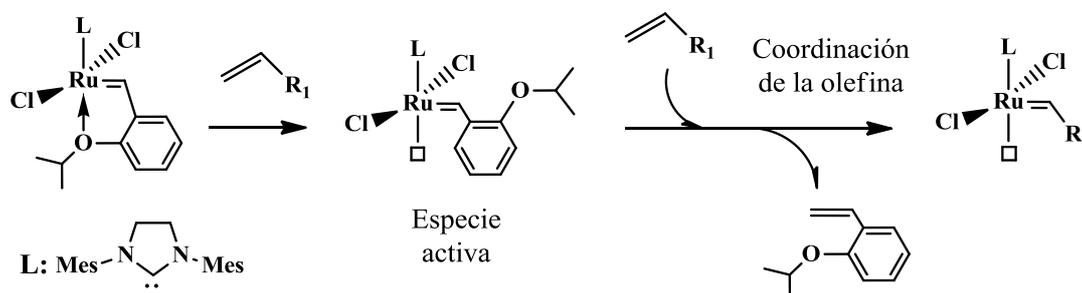


Figura V.4. Auto-metátesis de OM y 3PN en fase homogénea. Conversión vs. tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $T = 313$ K. a) Auto-metátesis de OM, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $R_{OM/HG_2} = 84$, b) Auto-metátesis de 3PN, $C_{3PN}^0 = 0.0145$ M, $R_{3PN/HG_2} = 84$.

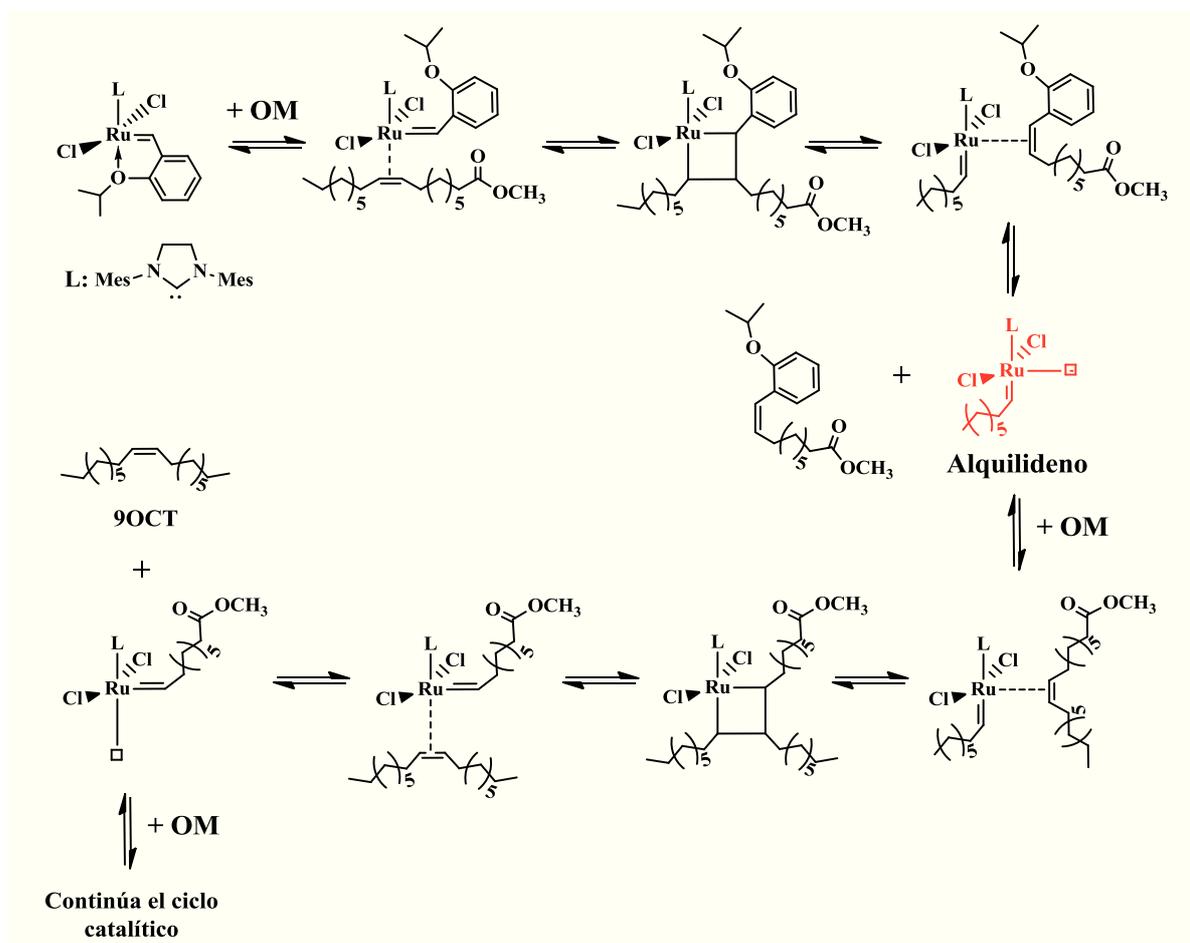
Los complejos del tipo Hoveyda-Grubbs no presentan una vacante de coordinación para la entrada del sustrato, por lo que estos sistemas se consideran pre-catalizadores o precursores de la verdadera especie catalíticamente activa. La activación de los pre-catalizadores, se lleva a cabo a través de la reacción del complejo con una molécula de sustrato, aparentemente a través de la ruptura del enlace lábil Ru-O y la posterior coordinación del doble enlace olefínico [14]. En el *Esquema V.2* se ilustra la ruta de activación del catalizador de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG₂).



Esquema V.2. Ruta de activación de los pre-catalizadores del tipo Hoveyda-Grubbs.

En base a lo anteriormente expuesto, una primera suposición es que la diferencia de actividad del HG₂ frente al OM y el 3PN estaría dada por una diferencia entre esos sustratos en su capacidad de generar la especie activa y coordinarse según el mecanismo

planteado en el **Esquema V.2**. Esta diferencia vendría dada por el carácter nucleofílico del enlace olefínico de cada molécula. El OM tendría la capacidad de coordinarse fácilmente al complejo para dar inicio al ciclo de Chauvin mediante la formación del intermediario metalociclobutano y posterior generación de especies alquilideno que continúan en el ciclo catalítico para dar los correspondientes productos de auto-metátesis (**Esquema V.3**). Por el contrario, la falta de actividad del complejo HG_2 en la auto-metátesis de 3PN podría estar asociada a que el doble enlace $C=C$ presente en la molécula no sería lo suficientemente reactivo para coordinarse al centro metálico del complejo, posiblemente debido a la proximidad que existe entre el doble enlace y el grupo ciano. Al ser un grupo atractor de electrones, el grupo CN convertiría el enlace $C=C$ del 3PN en un doble enlace olefínico deficiente de electrones, y por lo tanto, este no resultaría lo suficientemente reactivo para coordinarse al catalizador. Diferentes autores proponen que este efecto es el responsable de



Esquema V.3. Mecanismo de reacción simplificado de la auto-metátesis de OM empleando el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación.

la falta de actividad de los complejos de Ru en reacciones de auto-metátesis de olefinas que presentan grupos atractores de electrones próximos al doble enlace, como acrilonitrilo y acroleína [15, 16, 17, 18]. Sin embargo, también se debe tener en cuenta la presencia de reacciones laterales, como por ejemplo la coordinación directa del grupo ciano al centro metálico tanto a través del par de electrones libres del átomo de N o por interacción con el triple enlace $C\equiv N$, que competirían con la coordinación del enlace $C=C$ y podrían conducir a la formación de especies inactivas en metátesis. Con el fin de entender un poco más en detalle la reactividad del 3PN con el complejo HG_2 se procedió a realizar un estudio teórico termodinámico y cinético de los posibles intermediarios y reacciones de coordinación.

V.3.1. ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE LA REACCIÓN DE 3PN CON EL COMPLEJO HG_2 .

Como es habitual en los abordajes teóricos de este tipo, preliminarmente se plantearon los posibles modos de interacción del 3PN con el complejo HG_2 .

Diferentes autores proponen que la desactivación de complejos de rutenio en presencia de olefinas con un grupo ciano está dada por la capacidad del mismo para coordinarse al centro metálico de Ru [18]. Los nitrilos pueden interaccionar con centros metálicos de diferentes maneras: *i*) a través de un enlace σ terminal η^1 -NCR; *ii*) a través de un enlace π η^2 -NCR; o *iii*) a través de enlaces σ, π, μ - η^1, η^2 -NCR (**Figura V.5**) [19].

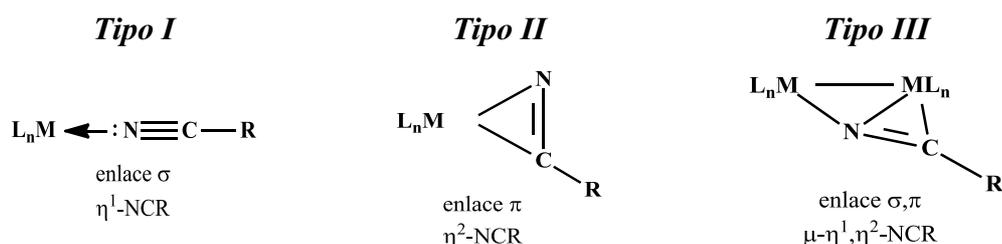
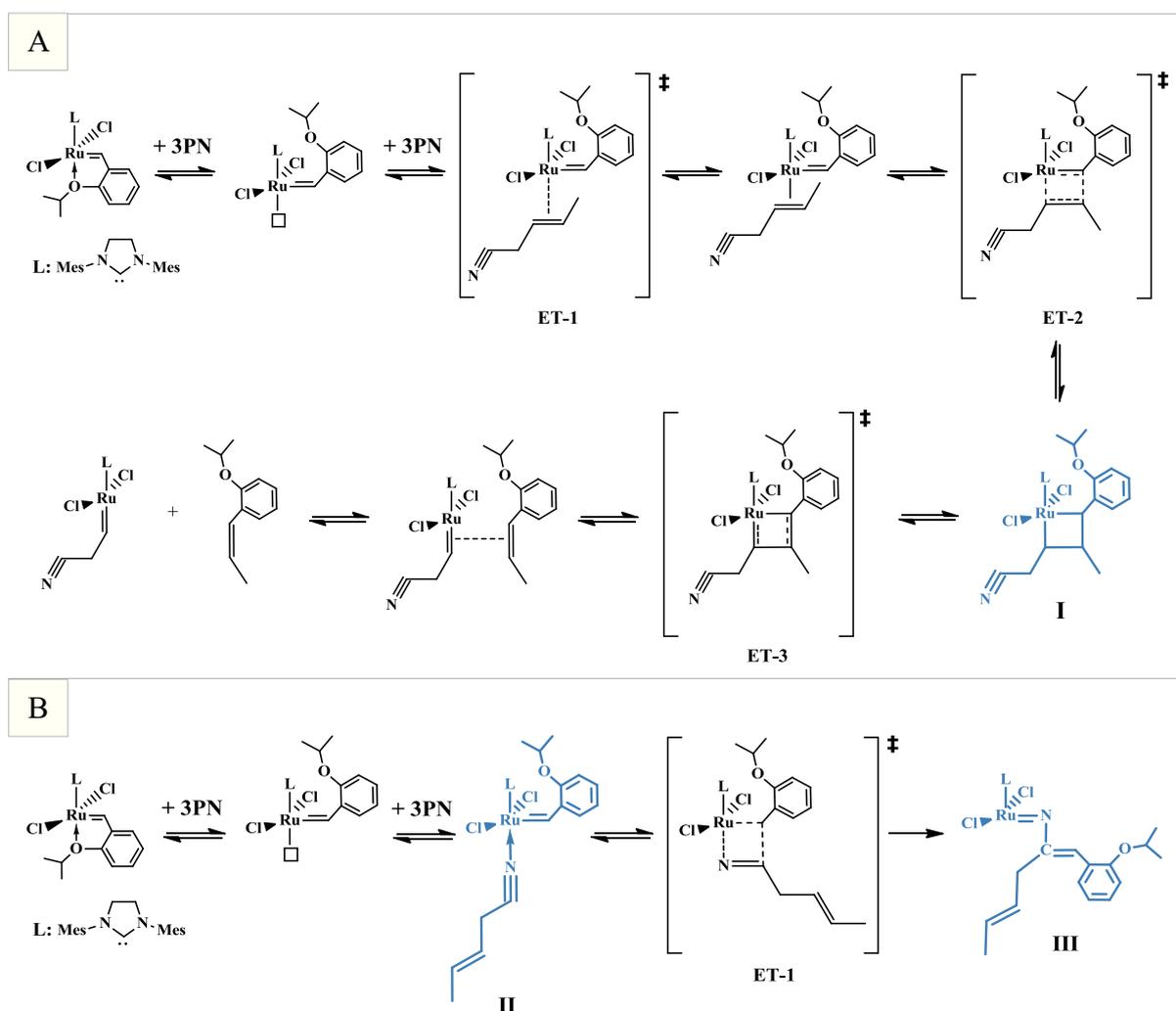


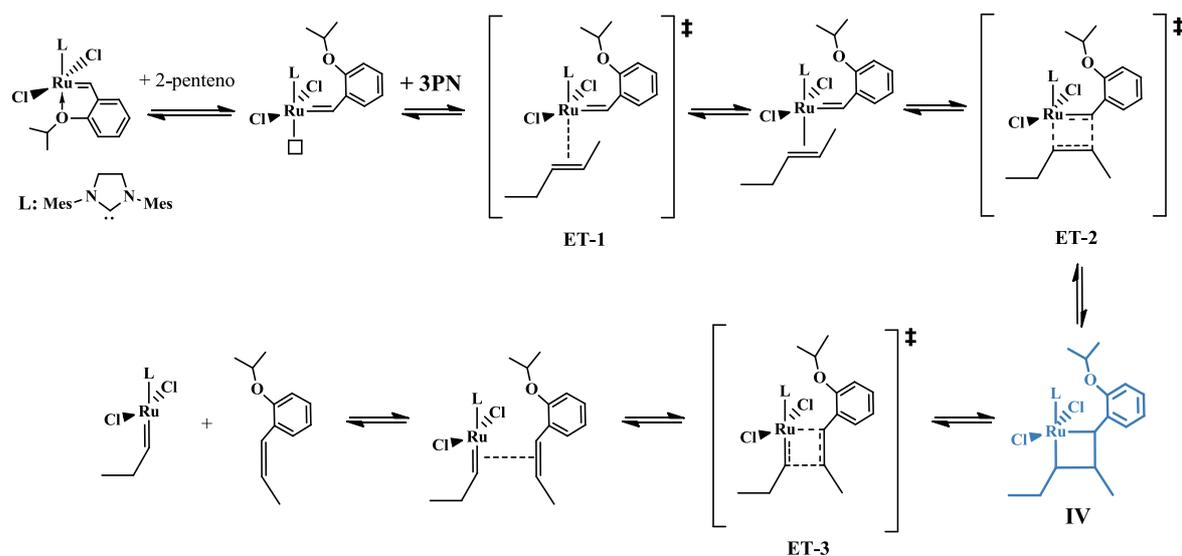
Figura V.5. Modelos de coordinación de nitrilos con centros metálicos de complejos organometálicos. [L = ligando; M = metal de transición]

El modo de coordinación más común de un nitrilo es el Tipo I (**Figura V.5**), que tiene lugar mediante la formación de enlaces σ a través del par de electrones libres del átomo de nitrógeno.

En el **Esquema V.4.a** se representan las posibles estructuras que resultarían de la interacción del 3PN con el complejo de rutenio en estudio. El uso de 3PN en la caracterización experimental hizo necesario la inclusión de una especie similar que sirviera como blanco, motivo por el cual se incluyó la reacción del HG₂ con 2-penteno, el alqueno análogo al 3-pentenonitrilo (**Esquema V.4.b**). Esto, en principio, permitiría evaluar la influencia del grupo CN en la reactividad de los orbitales π del alqueno.



Esquema V.4.a. Mecanismos propuestos para la reacción del complejo HG₂ con 3PN. A) A través del doble enlace C=C. B) A través del par de electrones libres del átomo de nitrógeno del grupo ciano.



Esquema V.4.b. Mecanismos propuesto para la reacción del complejo HG₂ con 2-penteno.

Antes de comenzar el estudio del mecanismo se evaluaron las estabildades relativas de las especies involucradas en la etapa anterior a la ruptura del doble enlace del 3PN o del 2-penteno para dar los respectivos productos. Para ello, se dejaron optimizar ambos reactivos con el catalizador alternativamente teniendo como premisa la reacción del doble enlace C=C de los alquenos con el carbeno Ru=C del catalizador en su conformación abierta (*Esquema V.2*). El hecho de que se haya elegido la conformación abierta del catalizador responde a lo reportado ampliamente en la literatura [20], respecto a la ruptura de la coordinación O---Ru como primer paso para el comienzo de la metátesis cruzada de olefinas. Adicionalmente, para el 3PN, se pensó en la coordinación del par de electrones libres del N del grupo CN con el Ru y el subsecuente ataque del triple enlace C≡N al centro activo del catalizador (Ru=C) (*Esquema V.4.a*).

El cálculo de la energía de interacción se realizó mediante la *Ecuación V.10*:

$$E_i = E_{HG_2+R} - E_{HG_2} - E_R \quad \text{Ecuación V.10}$$

donde:

E_i : energía de interacción.

E_{HG_2+R} : energía del sistema completo optimizado.

E_{HG_2} : energía del catalizador.

E_R : energía del 3PN o 2-penteno, según corresponda.

La **Figura V.6** muestra los valores de energía de cada estructura arrojados por la optimización por DFT. El set de datos utilizados para llevar a cabo el estudio teórico por DFT fue 6-31G** para C, H, N y O. Para Ru y Cl el set de datos y potencial de núcleo efectivo (*effective core potential*, ECP) fue lanl2dz_ecp.

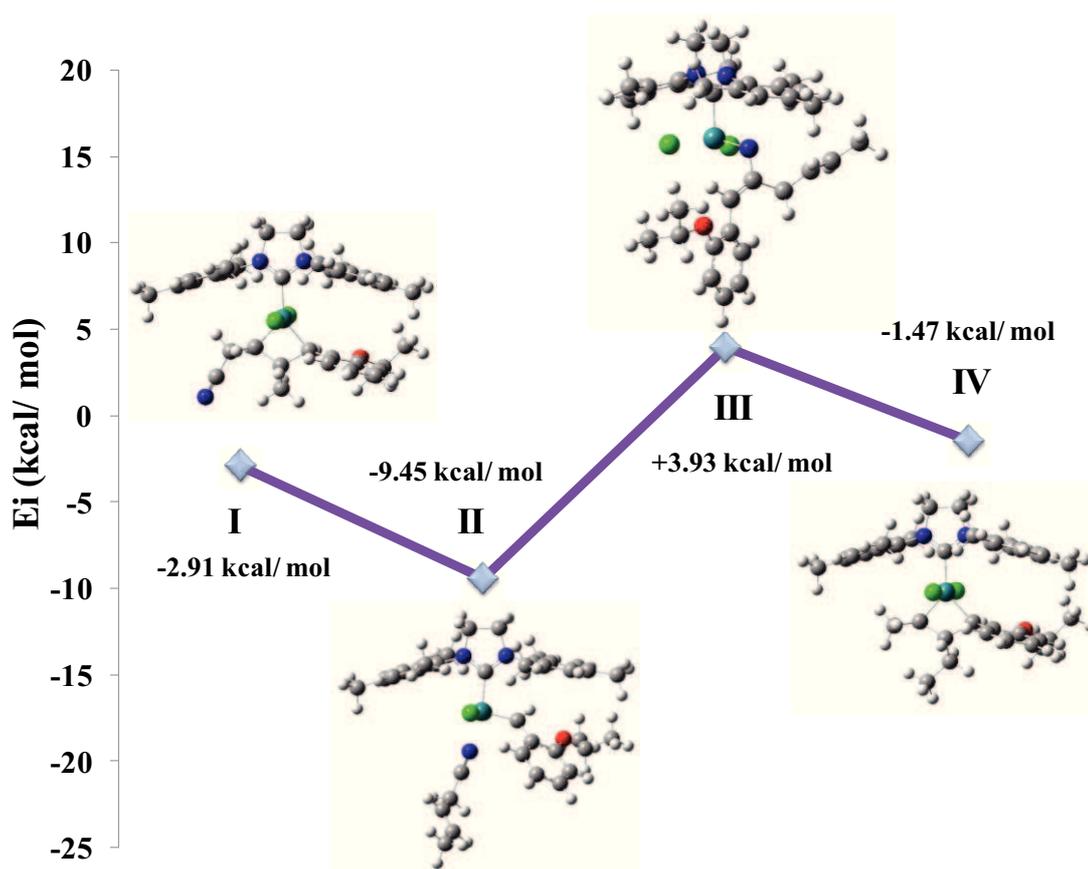


Figura V.6. Energía de las especies resultantes de la interacción del complejo HG_2 con 3PN y 2-penteno.

De los resultados mostrados en la **Figura V.6** se deduce que las especies **I**, **II** y **IV** son estables; mientras que la formación del producto **III**, al poseer una energía de

interacción positiva, no tendría lugar como se muestra en el *Esquema V.4.a*. El valor de energía fuertemente negativo de la coordinación del nitrilo (**II**), respecto a la energía de los productos **I** y **IV**, refleja una estabilidad termodinámica mayor.

De manera de clarificar los resultados, se realizó un análisis cinético, es decir de las energías de activación en función de la coordenada de reacción. Las etapas son las que se muestran en la *Figura V.7*. Como se puede observar, las pequeñas diferencias energéticas entre los distintos productos reflejan reacciones reversibles, ya que la energía de activación para la reacción directa o inversa es muy similar. Además, se observa que la reacción de coordinación directa del grupo ciano a través del par de electrones libres del N con el Ru tendría lugar sin pasar por un complejo activado a través de una barrera energética (*Figura V.7.b*), mientras que el modelo que predice la coordinación del doble enlace olefínico tendría lugar pasando por una energía de activación de 13.07 kcal/ mol (*Figura V.7.a*). La predicción de una coordinación preferencial del nitrilo insaturado a través del grupo ciano respecto a la coordinación del doble enlace concuerda claramente con la observación de una ausencia de actividad en la auto-metátesis del 3PN. Además, comparando los valores de ΔG de los productos finales respecto de los reactivos para la reacción del Hg_2 con 3PN (-1.22 kcal/ mol; *Figura V.7.a*) y 2-penteno (-5.59 kcal/ mol; *Figura V.7.c*) se observa que la reacción del complejo con una olefina lineal presenta un valor más favorable que la reacción con el nitrilo insaturado.

El análisis termodinámico indicó que la formación del compuesto **III**, como consecuencia del ataque del triple enlace $C\equiv N$ al centro activo del catalizador ($Ru=C$) luego de la coordinación, no es favorable. El estudio cinético confirmó este resultado ya que esta etapa presenta una barrera energética bastante alta (+34.34 kcal/ mol) y un valor de ΔG poco favorable (+18.51 kcal/ mol; *Figura V.7.b*).

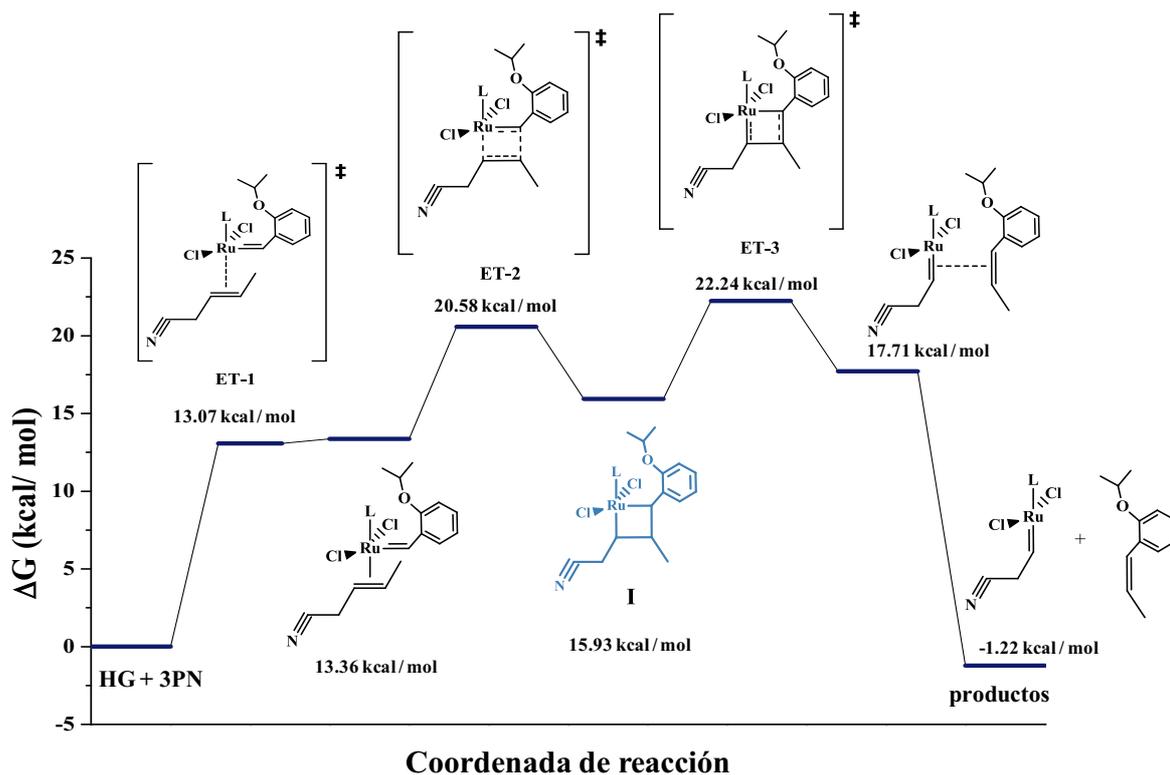


Figura V.7.a. Perfil de energía del mecanismo planteado para la interacción HG_2 y 3PN a través del enlace C=C.

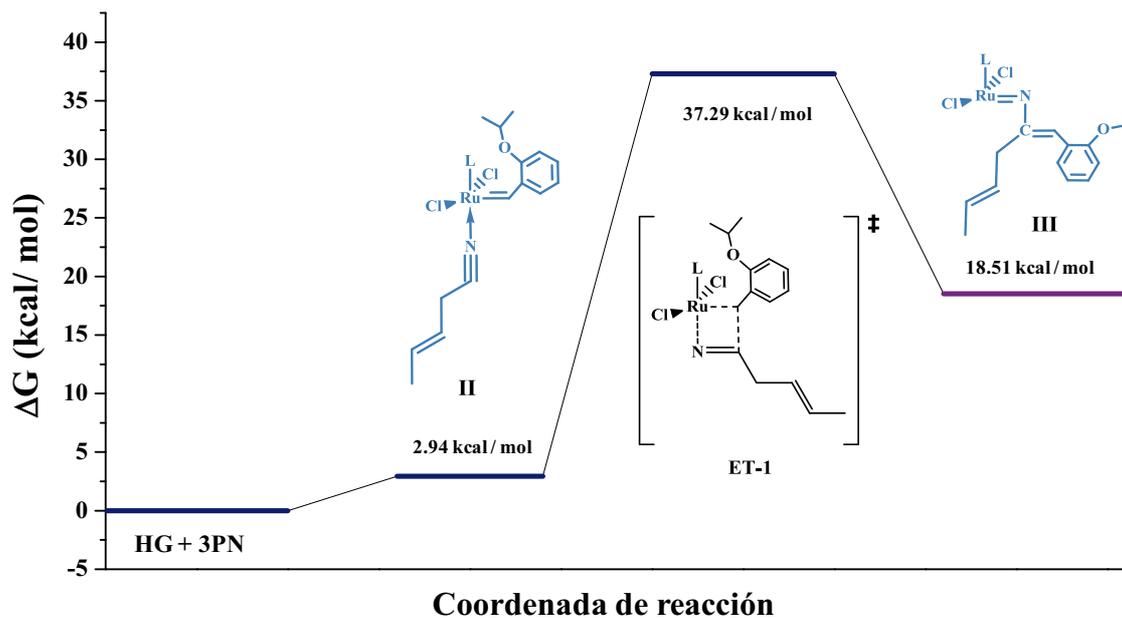


Figura V.7.b. Perfil de energía del mecanismo planteado para la interacción HG_2 y 3PN a través del par de electrones libres del átomo de nitrógeno del grupo ciano.

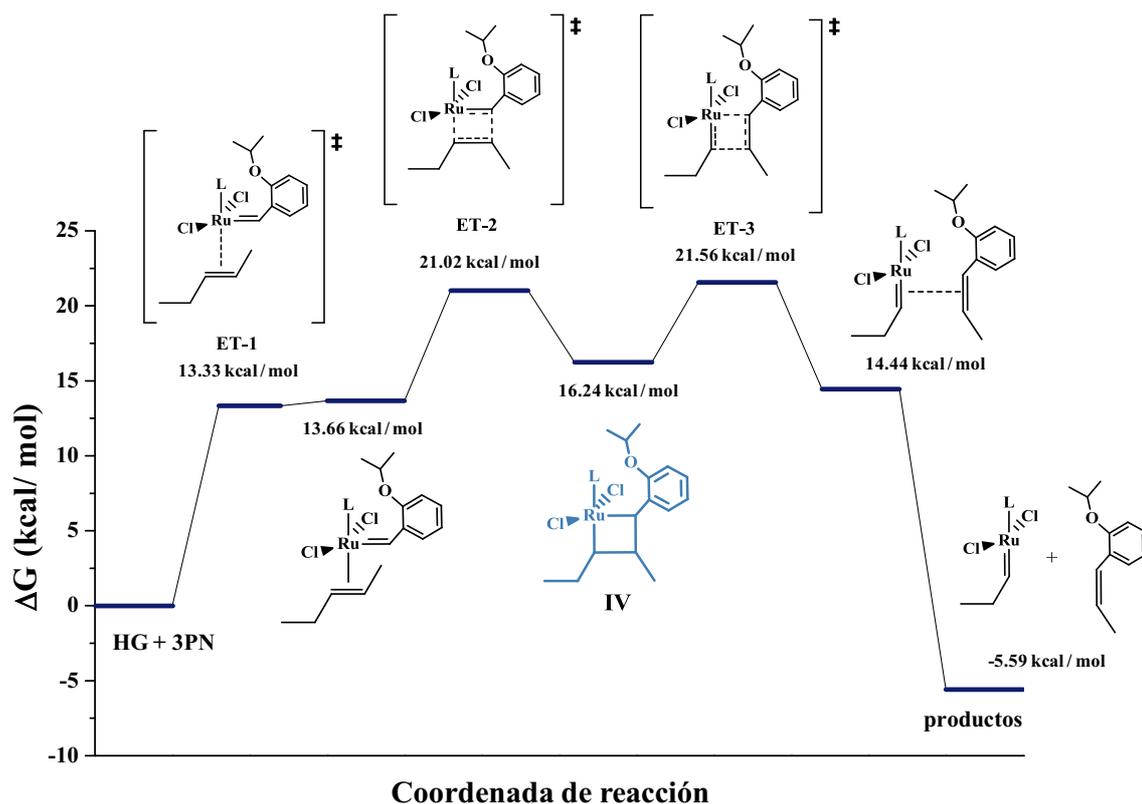


Figura V.7.c. Perfil de energía del mecanismo planteado para la interacción HG_2 y 2-penteno a través del enlace C=C.

Experimentalmente la interacción de los sustratos 3PN y OM con el complejo HG_2 se estudió empleando 1H RMN. Cuando se puso en contacto HG_2 con OM ($R_{OM/HG_2} = 10$) se observó una disminución de las señales del carbeno original ($Ru=CH$; $\delta=16.56$ ppm) y del ligando 2-isopropoxibencilideno ($\delta=4.96-4.84$ ppm), así como también la aparición de nuevas señales ($\delta=10.49$; 9.75; 8.16; 4.54-4.48 ppm) que serían producto de las especies que se generan durante el ciclo de auto-metátesis de OM (**Figura V.8**). Sin embargo, cuando se analizó la interacción HG_2 con 3PN no se observó ningún cambio en las señales del complejo (**Figura V.9**), demostrando que la interacción del HG_2 con el doble enlace C=C del 3PN, que daría lugar al desplazamiento del ligando 2-isopropoxibencilideno y a la aparición de nuevas señales, así como también a una disminución de la señal correspondiente al carbeno del complejo original ($\delta=16.56$ ppm), no tendría lugar tan fácilmente, como sí ocurre con OM.

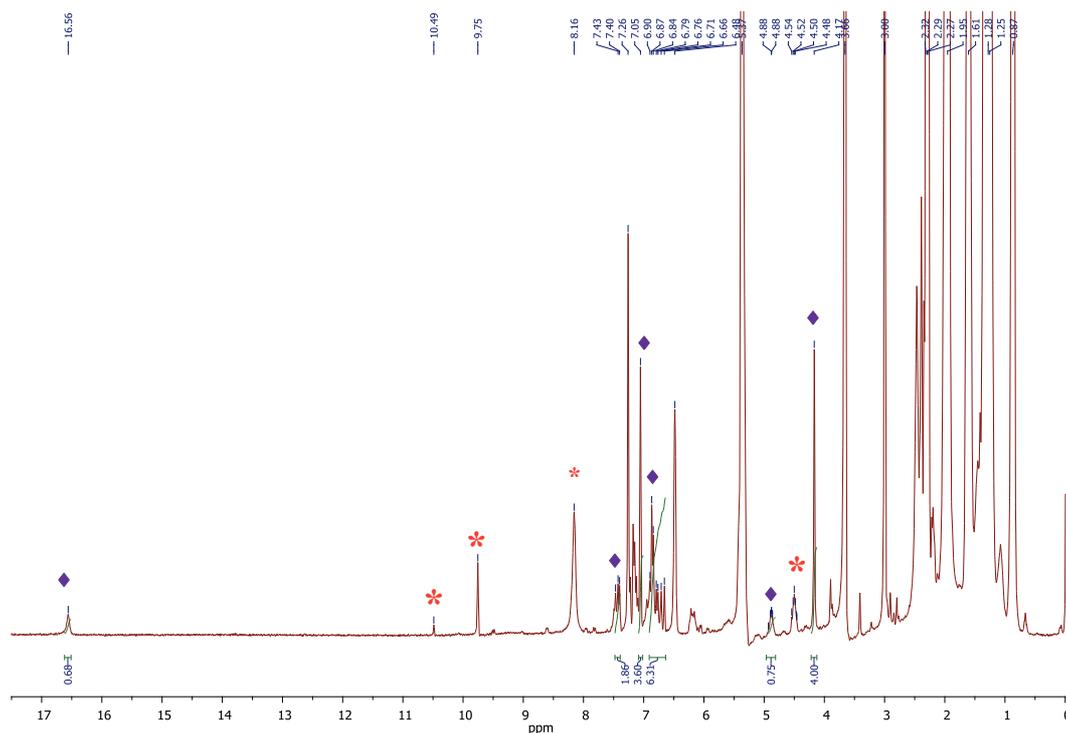


Figura V.8. Espectro ^1H RMN del complejo $\text{HG}_2 + \text{OM}$ (300 MHz, CDCl_3) \blacklozenge Señales del complejo HG_2 original. \ast Señales nuevas.

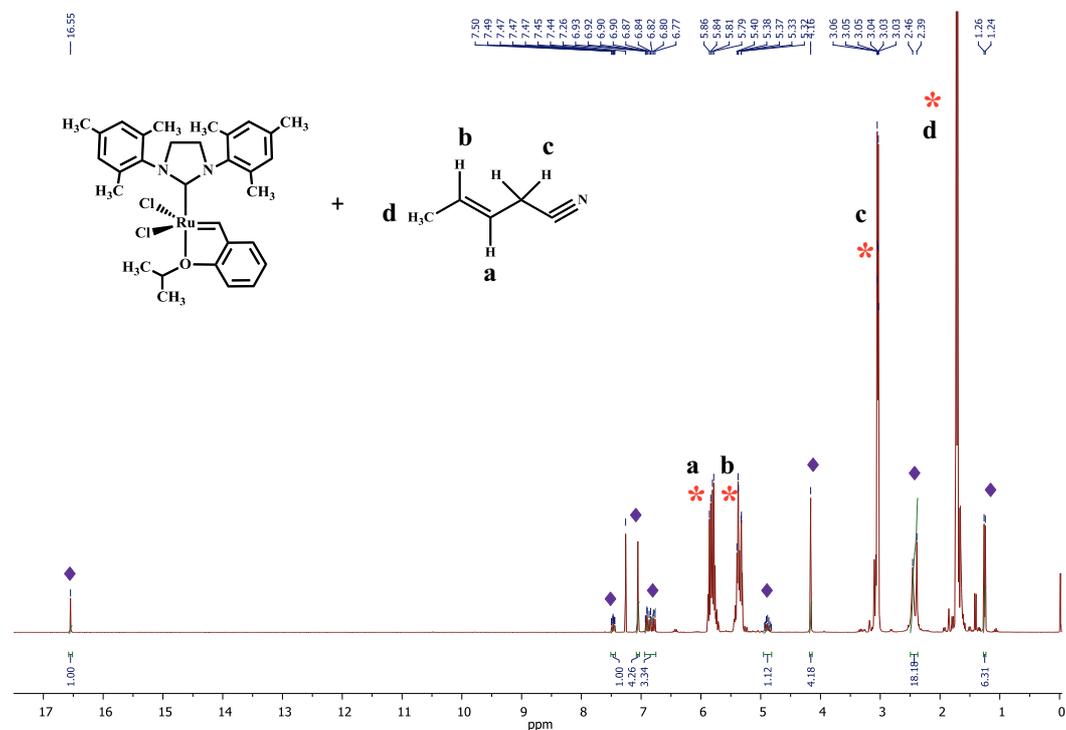


Figura V.9. Espectro ^1H RMN del complejo $\text{HG}_2 + 3\text{PN}$ (300 MHz, CDCl_3) \blacklozenge Señales del complejo HG_2 original. \ast Señales provenientes de los H de 3PN.

Para estudiar sólo la interacción del grupo CN con el complejo HG_2 , mediante espectroscopía UV-vis y ^1H RMN, se utilizó acetonitrilo como reactivo. Inicialmente se analizó una solución de HG_2 en CHCl_3 a la cual se le adicionó acetonitrilo (CH_3CN). El agregado de un exceso de CH_3CN ($R_{\text{CH}_3\text{CN}/\text{HG}_2} = 5000$) generó un cambio de color de la solución de HG_2 , de verde a amarillo. En la **Figura V.10** se comparan los espectros UV-vis del complejo HG_2 en CHCl_3 antes y luego del agregado de acetonitrilo. En la misma se observa un notable corrimiento y ensanchamiento de la banda de absorción a $\lambda = 375$ nm correspondiente a las transiciones de los orbitales d-d de los átomos de Ru (II), luego del agregado de CH_3CN . El cambio de color de la solución y el corrimiento del máximo a $\lambda = 402$ nm, sugieren que existiría un cambio en la esfera de coordinación del Ru como consecuencia de la coordinación del grupo CN.

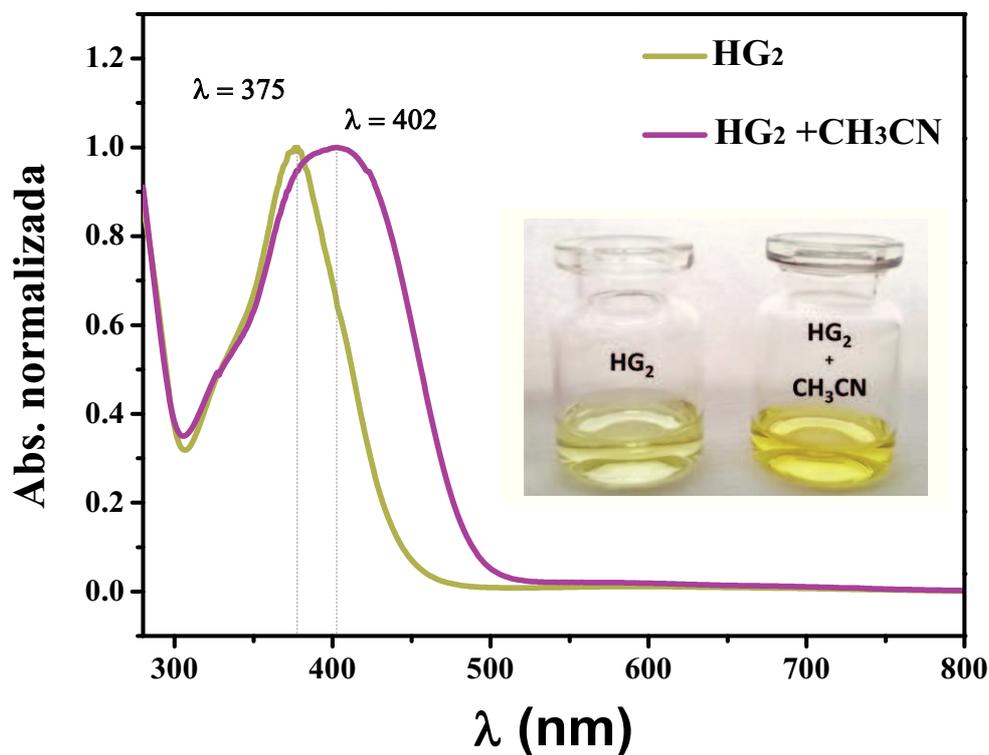


Figura V.10. Espectros UV-vis del complejo HG_2 y $\text{HG}_2 + \text{CH}_3\text{CN}$ ($R_{\text{CH}_3\text{CN}/\text{HG}_2} = 5000$).

La solución de $\text{HG}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ en cloroformo se llevó a sequedad con vacío con el objetivo de eliminar todo el solvente y el CH_3CN sin reaccionar. El complejo resultante se

re disolvió en CDCl_3 y se analizó por RMN. En el espectro ^1H RMN del complejo HG_2 con CH_3CN se observan todas las señales correspondientes al complejo HG_2 con la aparición de un singlete ancho a $\delta = 3.64$ ppm que integra para 3 H y correspondería al grupo $-\text{CH}_3$ del acetonitrilo coordinado al complejo (**Figura V.11**). Además, se observan las señales correspondientes al 2-isopropoxibenzaldeído, producto de la desactivación del complejo probablemente debido a la coordinación de moléculas de H_2O presentes en el solvente.

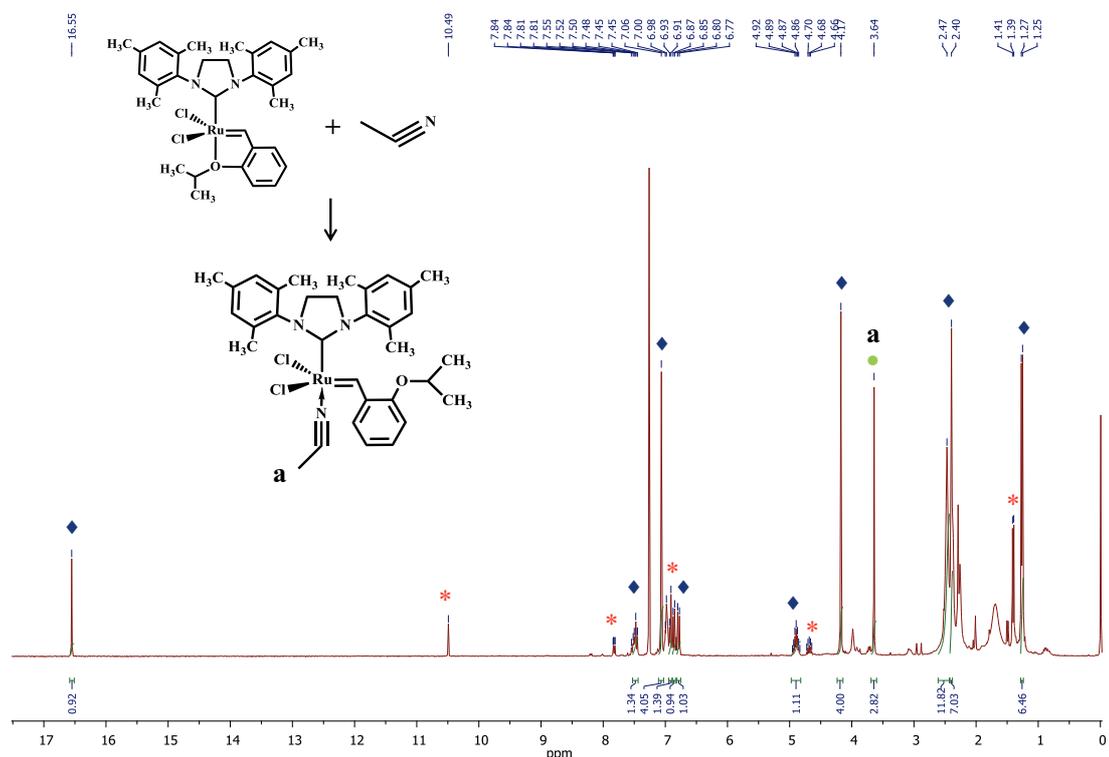


Figura V.11. Espectro ^1H RMN del complejo $\text{HG}_2 + \text{CH}_3\text{CN}$ (300 MHz, CDCl_3) ♦ Señales del complejo HG_2 original [δ : 16.55 (bs, 1H); 7.53-7.42 (m, 1H); 7.06 (bs, 4H); 6.92 (dd, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 1H); 6.86 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H); 6.79 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 4.99-4.79 (m, 1H); 4.17 (bs, 4H); 2.47 (bs, 12H), 2.40 (bs, 6H); 1.26 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H)]. ● Señal del CH_3CN coordinado al HG_2 [δ : 3.64 (bs, 3H)]. * Señales del 2-isopropoxibenzaldeído [δ : 10.49 (bs, 1H); 7.82 (dd, $J = 7.9, 1.3$ Hz, 1H); 7.00 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H); 6.97 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H); 4.68 (m, 1H); 1.40 (d, $J = 6.1$ Hz, 6H)].

El cambio de color de la solución, el corrimiento de la banda de absorción en el UV-vis y la aparición de la señal a 3.64 ppm en el espectro ^1H RMN son evidencia de la coordinación del grupo CN al centro metálico del complejo Hoveyda-Grubbs de segunda generación. Sin embargo, estos cambios sólo se observan a elevadas relaciones molares

$\text{CH}_3\text{CN}/\text{HG}_2$ ($R_{\text{CH}_3\text{CN}/\text{HG}_2} = 5000$). Estos resultados concuerdan con los datos obtenidos del modelado cinético, el cual sugiere que la coordinación del grupo ciano es reversible y en consecuencia las especies HG_2 y $\text{HG}_2\text{-CN}$ estarían en equilibrio, por lo que sería necesario un exceso de CN para tener todo el complejo coordinado.

En función a los datos obtenidos hasta el momento podría suponerse que la falta de actividad del complejo HG_2 en la auto-metátesis de 3PN no sería consecuencia de un envenenamiento del complejo debido a la coordinación irreversible del grupo CN. La respuesta a este interrogante será obtenida parcialmente de los experimentos de metátesis cruzada entre OM y 3PN.

V.4. METÁTESIS CRUZADA DE OM CON 3PN.

Ciertas olefinas son inactivas en reacciones de auto-metátesis, mientras que presentan cierta actividad en reacciones de metátesis cruzada. Como se mencionó en el *capítulo I*, a las olefinas que presentan dicho comportamiento se las agrupa dentro las olefinas Tipo III. El estudio de la reacción de MC de OM con 3PN permitiría conocer el efecto del 3PN sobre el catalizador HG_2 , y profundizar en las causas por las que dicha olefina no es reactiva en la auto-metátesis catalizada por HG_2 . Así, la ausencia de auto-metátesis de OM en presencia de 3PN sería un claro indicador de envenenamiento preferencial e irreversible del complejo HG_2 por el 3PN. Mientras que la aparición de productos de auto-metátesis de OM o MC estarían indicando una falta de reactividad del doble enlace del 3PN para iniciar el ciclo catalítico, a la vez que implicaría que si hay desactivación por la coordinación del nitrilo, esta compete con la MC sin llegar a desactivar totalmente el catalizador.

Inicialmente, se estudió la reacción de metátesis cruzada de 3PN y OM utilizando una cantidad equimolar de reactivos ($R_{3\text{PN}/\text{OM}} = 1$). Las condiciones experimentales

fueron las mismas que las empleadas en las reacciones de auto-metátesis, es decir, tolueno como solvente (10 mL), $T = 323 \text{ K}$, $w_{\text{HG}_2} = 1.12 \text{ mg}$ HG_2 y $C_{\text{OM}}^0 = C_{\text{3PN}}^0 = 0.0145 \text{ M}$.

En la **Figura V.12** se muestra la evolución en el tiempo de la conversión y los rendimientos en cada producto ($\eta_{9\text{OCT}}$, $\eta_{9\text{OD}}$, $\eta_{2\text{UD}}$, $\eta_{9\text{UDO}}$, $\eta_{11\text{CUDO}}$ y $\eta_{3\text{DCN}}$) para la MC de 3PN y OM. Los resultados presentados muestran que el complejo HG_2 es activo en la reacción de MC, alcanzando una conversión de OM (X_{OM}) y 3PN (X_{3PN}) de 75 y 43 % respectivamente. El rendimiento total a productos de MC fue del 47 %, mientras que el rendimiento a productos de A-OM resultó de un 27 %.

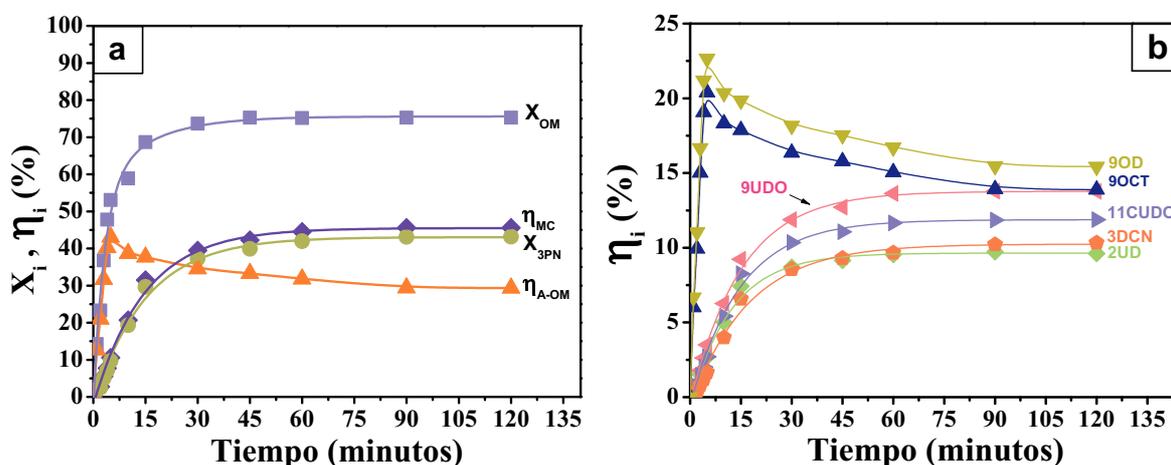
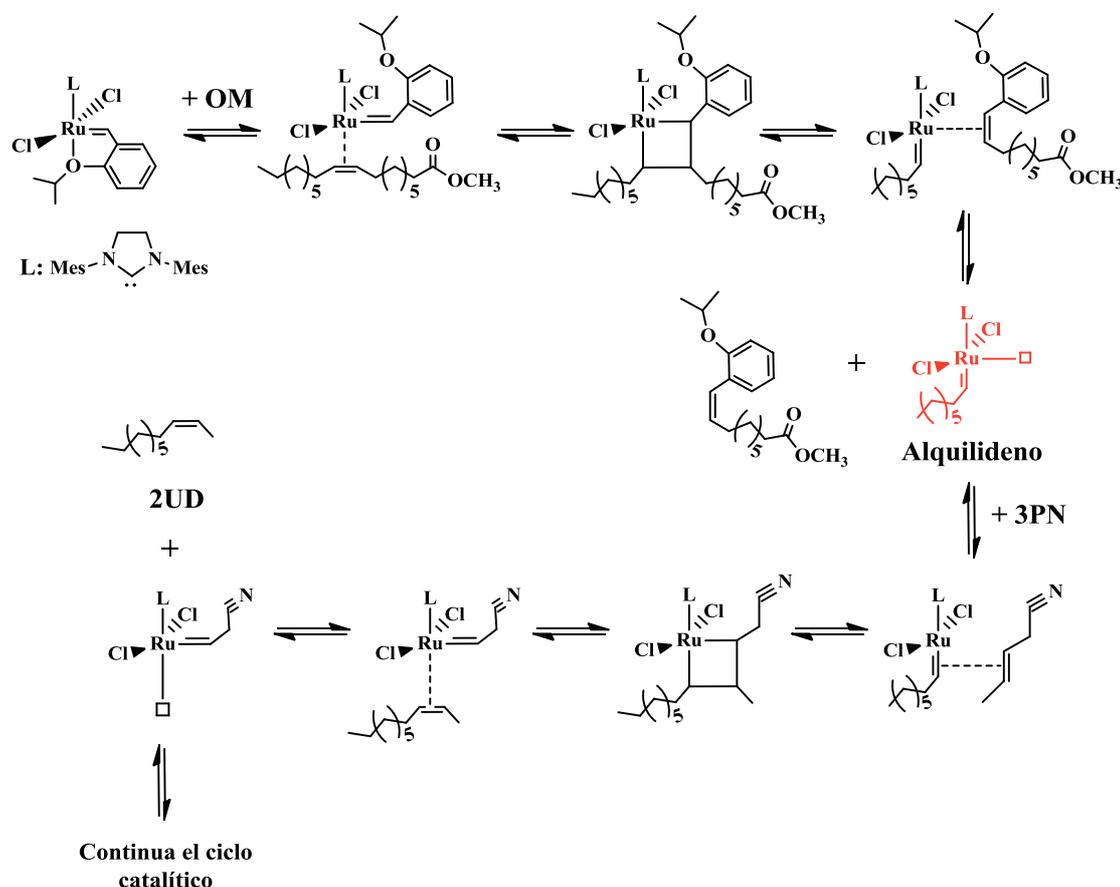


Figura V.12. Metátesis cruzada 3PN-OM en fase homogénea. a) Conversión (X_{OM} , X_{3PN}) y rendimiento global en MC y A-OM (η_{MC} , $\eta_{\text{A-OM}}$) vs. tiempo; b) Rendimiento de cada producto (η_i) vs tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), $T = 323 \text{ K}$, $w_{\text{HG}_2} = 1.12 \text{ mg}$, $C_{\text{OM}}^0 = C_{\text{3PN}}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $R_{\text{CA/OM}} = 1$, $R_{\text{OM/HG}_2} = 84$.

La capacidad del 3PN para participar en la MC en presencia de HG_2 , aunque no sea capaz de convertirse por auto-metátesis, confirma su pertenencia al grupo de las olefinas del Tipo III, según la clasificación descrita en el capítulo I, a la vez muestra que la posible desactivación del complejo HG_2 por coordinación del grupo ciano no resulta al menos suficientemente rápida como para inhibir completamente su actividad en metátesis. La presencia de una olefina muy reactiva en metátesis como el OM, capaz de coordinarse fácilmente con el HG_2 para iniciar el ciclo catalítico, formando una especie alquilideno con

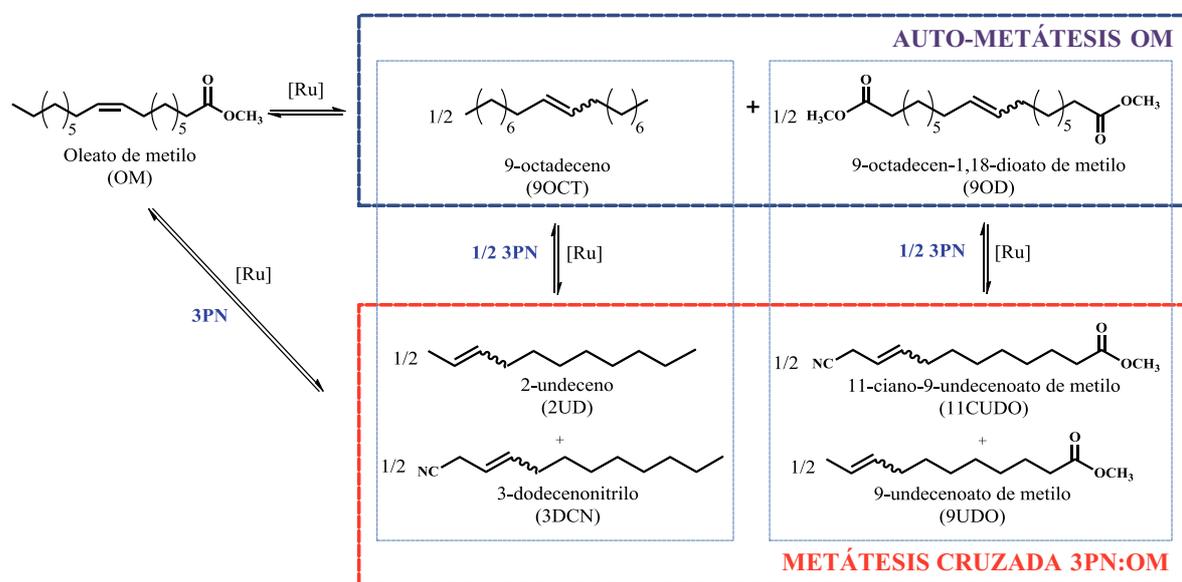
vacancia de coordinación permitiría que la insaturación más pobre en densidad electrónica del 3PN se incorpore al ciclo catalítico y tenga lugar la MC (**Esquema V.5**).



Esquema V.5. Posible mecanismo de reacción de MC OM-3PN empleando el complejo HG₂.

Si se observa la evolución de los rendimientos de los productos de auto-metátesis de OM (**Figura V.13.b**), se aprecia que alcanzan rápidamente un máximo cercano al 23 % a los 5 minutos de reacción, apenas un 2% por debajo del rendimiento de equilibrio de la A-OM. Hasta ese máximo de rendimiento de A-OM, los rendimientos de los productos de MC en ese período apenas superan el 1 %, por lo tanto el consumo de OM se debería casi en su totalidad a su auto-metátesis, en concordancia con que la MC tiene lugar una vez que el OM se coordina al catalizador e inicia el ciclo catalítico, y a una menor velocidad, coherentemente con la menor reactividad de una olefina Tipo III.

Como se observa en el *Esquema V.6*, los productos de auto-metátesis de OM, 9OCT y 9OD, también pueden sufrir MC con 3PN, explicando el consumo de dichos productos durante el transcurso de la reacción.



Esquema V.6. Esquema de reacción MC 3PN-OM.

V.5. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO DE LA METÁTESIS CRUZADA.

Las reacciones de metátesis cruzada resultan frecuentemente limitadas por el equilibrio en las condiciones de reacción utilizadas. En el caso particular de la metátesis cruzada de OM con 3PN, no existen datos publicados de constantes o conversiones de equilibrio (K_{Eq} , X_i^{Eq}), por lo que fue necesario realizar un estudio experimental y teórico para determinar sus valores en el rango de temperatura de trabajo. Esta determinación requiere asegurar que las concentraciones alcanzadas luego de la estabilización del sistema correspondan al equilibrio termodinámico de la reacción, sin que fenómenos de desactivación del catalizador dejen el avance de la reacción en una instancia previa al equilibrio. Debido a la posible desactivación por coordinación del grupo ciano al centro metálico [1, 15], se diseñó el siguiente protocolo. Inicialmente, se realizó una evaluación catalítica a 323 K utilizando tolueno como solvente (10 mL) y HG_2 ($1.79 \cdot 10^{-6}$ moles) como

catalizador disuelto en el solvente (fase homogénea). La relación molar de reactivos adoptada fue $R_{3PN/OM} = 1$ ($C_{OM}^0 = C_{3PN}^0 = 0.0145$ M). A los 120 minutos de reacción, y habiéndose estabilizado la concentración de reactivos y productos, se procedió a agregar catalizador fresco ($1.79 \cdot 10^{-6}$ moles HG_2) a la mezcla de reacción, monitoreando cualquier cambio en la composición de la mezcla de reacción. En la **Figura V.13** se representa la conversión de OM y 3PN en función del tiempo de reacción a 323 K, indicando los puntos de agregado de HG_2 fresco. La constancia de los valores de conversión luego de cada agregado confirman la correspondencia con el equilibrio termodinámico ($X_{OM}^{Eq} = 75$ % y $X_{3PN}^{Eq} = 43$ %).

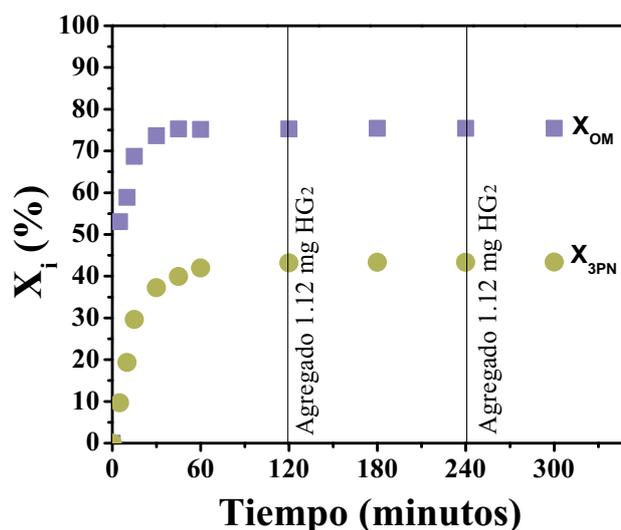
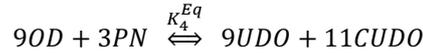
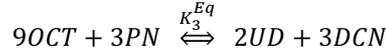
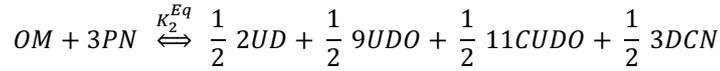
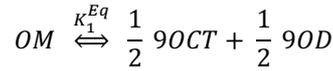


Figura V.13. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada 3PN-OM en fase homogénea. $R_{3PN/OM} = 1$; Solvente: Tolueno (10 mL), masa inicial $HG_2 = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = C_{3PN}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$.

La conversión de equilibrio de OM determinada con el protocolo descrito más arriba, para una relación molar $R_{3PN/OM} = 1$ a 323 K, permite estimar la constante de equilibrio, y con ella estimar las conversiones de equilibrio para otras relaciones molares de reactivos a la misma temperatura. Para ello se tuvo en cuenta el mecanismo planteado en el **Esquema V.6**, para el que se consideraron las siguientes reacciones:



Suponiendo coeficientes de actividad unitarios ($\gamma_i = 1$), las constantes de equilibrio se pueden expresar como:

$$K_1^{Eq} = \frac{[C_{9OCT}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{9OD}^{eq}]^{1/2}}{[C_{OM}^{eq}]} \quad \text{Ecuación V.11}$$

$$K_2^{Eq} = \frac{[C_{2UD}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{9UDO}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{11CUDO}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{3DCN}^{eq}]^{1/2}}{[C_{OM}^{eq}] \cdot [C_{3PN}^{eq}]} \quad \text{Ecuación V.12}$$

$$K_3^{Eq} = \frac{[C_{2UD}^{eq}] \cdot [C_{3DCN}^{eq}]}{[C_{9OCT}^{eq}] \cdot [C_{3PN}^{eq}]} \quad \text{Ecuación V.13}$$

$$K_4^{Eq} = \frac{[C_{9UDO}^{eq}] \cdot [C_{11CUDO}^{eq}]}{[C_{9OD}^{eq}] \cdot [C_{3PN}^{eq}]} \quad \text{Ecuación V.14}$$

donde:

C_{OM}^{eq} : concentración de equilibrio de OM.

C_{3PN}^{eq} : concentración de equilibrio de 3PN.

C_{9OCT}^{eq} : concentración de equilibrio de 9OCT.

C_{9OD}^{eq} : concentración de equilibrio de 9OD.

C_{2UD}^{eq} : concentración de equilibrio de 2UD.

C_{9UDO}^{eq} : concentración de equilibrio de 9UD.

C_{11CUDO}^{eq} : concentración de equilibrio de 11CUDO.

C_{3DCN}^{eq} : concentración de equilibrio de 3DCN.

Expresando la constante de equilibrio en función al número de moles queda:

$$K_1^{Eq} = \frac{[n_{9OCT}^{eq}]^{1/2} \cdot [n_{9OD}^{eq}]^{1/2}}{[n_{OM}^{eq}]} \quad \text{Ecuación V.15}$$

$$K_2^{Eq} = \frac{[n_{2UD}^{eq}]^{1/2} \cdot [n_{9UDO}^{eq}]^{1/2} \cdot [n_{11CUDO}^{eq}]^{1/2} \cdot [n_{3DCN}^{eq}]^{1/2}}{[n_{OM}^{eq}] \cdot [n_{3PN}^{eq}]} \quad \text{Ecuación V.16}$$

$$K_3^{Eq} = \frac{[n_{2UD}^{eq}] \cdot [n_{3DCN}^{eq}]}{[n_{9OCT}^{eq}] \cdot [n_{3PN}^{eq}]} \quad \text{Ecuación V.17}$$

$$K_4^{Eq} = \frac{[n_{9UDO}^{eq}] \cdot [n_{11CUDO}^{eq}]}{[n_{9OD}^{eq}] \cdot [n_{3PN}^{eq}]} \quad \text{Ecuación V.18}$$

donde:

n_{OM}^{eq} : moles en el equilibrio de OM.

n_{3PN}^{eq} : moles en el equilibrio de 3PN.

n_{9OCT}^{eq} : moles en el equilibrio de 9OCT.

n_{9OD}^{eq} : moles en el equilibrio de 9OD.

n_{2UD}^{eq} : moles en el equilibrio de 2UD.

n_{9UDO}^{eq} : moles en el equilibrio de 9UDO.

n_{11CUDO}^{eq} : moles en el equilibrio de 11CUDO.

n_{3DCN}^{eq} : moles en el equilibrio de 3DCN.

Se pueden expresar los moles de productos y reactivos en función de los grados de avance de cada reacción (ε_j):

$$n_{OM}^{eq} = n_{OM}^0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad \text{Ecuación V.19}$$

$$n_{3PN}^{eq} = n_{3PN}^0 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 \quad \text{Ecuación V.20}$$

$$n_{9OCT}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_1 - \varepsilon_3 \quad \text{Ecuación V.21}$$

$$n_{9OD}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_1 - \varepsilon_4 \quad \text{Ecuación V.22}$$

$$n_{2UD}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad \text{Ecuación V.23}$$

$$n_{3DCN}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad \text{Ecuación V.24}$$

$$n_{9UDO}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \varepsilon_4 \quad \text{Ecuación V.25}$$

$$n_{11CUDO}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \varepsilon_4 \quad \text{Ecuación V.26}$$

donde:

n_{OM}^0 : moles iniciales de OM.

n_{3PN}^0 : moles iniciales de 3PN.

ε_1 : grado de avance de la auto-metátesis de OM.

ε_2 : grado de avance de la metátesis cruzada de OM y 3PN.

ε_3 : grado de avance de la metátesis cruzada de 9OCT y 3PN.

ε_4 : grado de avance de la metátesis cruzada de 9OD y 3PN.

Definiendo la relación molar de reactivo como:

$$R_{3PN/OM} = n_{3PN}^0 / n_{OM}^0 \quad \text{Ecuación V.27}$$

$$n_{3PN}^0 = R_{3PN/OM} \cdot n_{OM}^0 \quad \text{Ecuación V.28}$$

y reagrupando se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$K_1^{Eq} = \frac{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_3\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_4\right)^{1/2}}{n_{OM}^0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad \text{Ecuación V.29}$$

$$K_2^{Eq} = \frac{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_3\right) \cdot \left(\frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_4\right)}{\left(n_{OM}^0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2\right) \cdot \left(R_{3PN/OM} \cdot n_{OM}^0 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4\right)} \quad \text{Ecuación V.30}$$

$$K_3^{Eq} = \frac{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_3\right)^2}{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_3\right) \cdot \left(R_{3PN/OM} \cdot n_{OM}^0 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4\right)} \quad \text{Ecuación V.31}$$

$$K_4^{Eq} = \frac{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_4\right)^2}{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_4\right) \cdot (R_{3PN/OM} \cdot n_{OM}^0 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4)} \quad \text{Ecuación V.32}$$

La conversión de OM y 3PN en equilibrio se definen como:

$$X_{OM}^{eq} = \frac{n_{OM}^0 - n_{OM}^{eq}}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación V.33}$$

$$X_{3PN}^{eq} = \frac{n_{3PN}^0 - n_{3PN}^{eq}}{n_{3PN}^0} \quad \text{Ecuación V.34}$$

Si se expresa la conversión de equilibrio en función a los grados de avance resulta:

$$X_{OM}^{eq} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación V.35}$$

$$X_{3PN}^{eq} = \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4}{n_{3PN}^0} \quad \text{Ecuación V.36}$$

Con los valores de concentraciones de equilibrio obtenidos para la reacción de MC de 3PN y OM utilizando una relación molar igual a 1 ($R_{3PN/OM} = 1$) se procedió a calcular las constantes de equilibrio para cada relación (K_1^{Eq} , K_2^{Eq} , K_3^{Eq} y K_4^{Eq}) (**Tabla V.5**).

Tabla V.5. Constantes de equilibrio calculadas a partir de datos experimentales obtenidos para la reacción de MC a 323 K utilizando una relación molar de reactivos $R_{3PN/OM} = 1$.

Reacción	Constantes de equilibrio experimentales
$OM \xrightleftharpoons{K_1^{Eq}} \frac{1}{2} 9OCT + \frac{1}{2} 9OD$	$K_1^{Eq} = 0.56$
$OM + 3PN \xrightleftharpoons{K_2^{Eq}} \frac{1}{2} 2UD + \frac{1}{2} 9UDO + \frac{1}{2} 11CUDO$	$K_2^{Eq} = 0.35$
$9OCT + 3PN \xrightleftharpoons{K_3^{Eq}} 2UD + 3DCN$	$K_3^{Eq} = 0.58$
$9OD + 3PN \xrightleftharpoons{K_4^{Eq}} 9UDO + 11CUDO$	$K_4^{Eq} = 0.68$

Conociendo las constantes de equilibrio y los moles iniciales de OM y 3PN se pueden calcular las conversiones de equilibrio de OM y 3PN para cualquier relación molar ($R_{3PN/OM}$). Para esto se resolvió el sistema de ecuaciones no lineales mediante el algoritmo *Gradiente reducido generalizado (GRG)* que utiliza el complemento "Solver" del programa Microsoft Excel®. En la **Tabla V.6** se informan los valores de conversión de equilibrio obtenidos a partir del modelo planteado.

Tabla V.6. Estimación de las conversiones de equilibrio para la MC en competencia con la A-OM a diferentes relaciones molares iniciales de reactivos ($R_{3PN/OM}$) a 323 K.

$R_{3PN/OM}$	X_{OM}^{eq} teórica (%)	X_{3PN}^{eq} teórica (%)
1	74	45
2	81	30
3	85	23
4	88	19
5	89	16
6	90	13
7	90	12
8	90	10
9	91	9
10	91	8

Como verificación del tren de reacción propuesto, las aproximaciones enunciadas más arriba y por consiguiente el valor obtenido de la constante de equilibrio de MC, se verificaron las conversiones de equilibrio alcanzadas en las pruebas de actividad catalítica, realizando ensayos a diferentes $R_{3PN/OM}$, $T = 323$ K y agregando catalizador fresco ($1.79 \cdot 10^{-6}$ moles HG_2) a la mezcla de reacción hasta constatar que las concentraciones alcanzadas no sufren modificación alguna.

En la **Figura V.14** se observa la conversión de OM y 3PN en función del tiempo de reacción en la metátesis cruzada de OM y 3PN para $R_{3PN/OM} = 3, 5, 7$ y 10 .

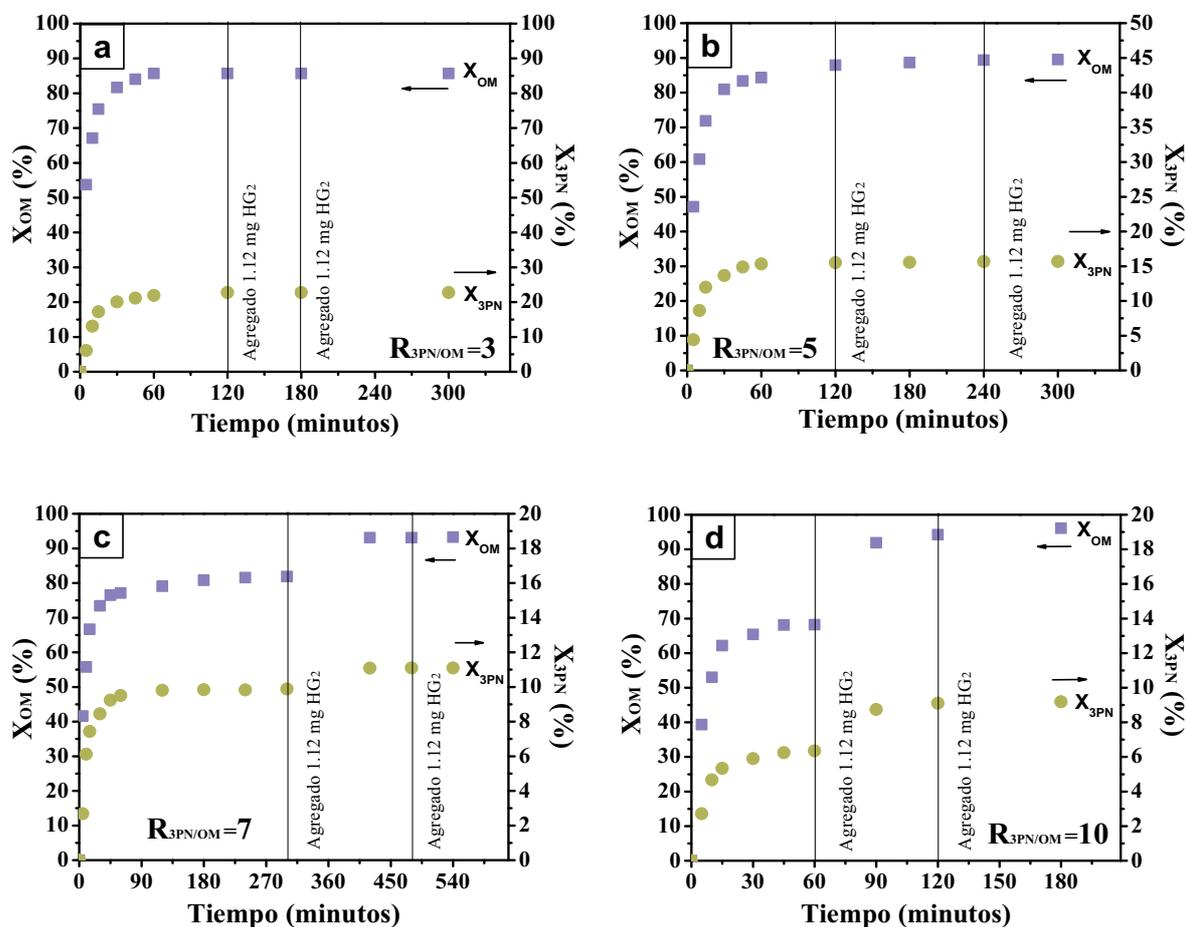


Figura V.14. Determinación de las conversiones de equilibrio en la metátesis cruzada de OM y 3PN. Solvente: Tolueno (10 mL), masa inicial $HG_2 = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) $R_{3PN/OM} = 3$, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M; b) $R_{3PN/OM} = 5$, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M; c) $R_{3PN/OM} = 7$, $C_{3PN}^0 = 0.1015$ M, d) $R_{3PN/OM} = 10$, $C_{3PN}^0 = 0.145$ M.

En **Tabla V.7** se comparan los valores de conversión teóricos con los verificados experimentalmente. Para el caso de las relaciones $R_{3PN/OM}$ 7 y 10, se observaron fenómenos de desactivación que hicieron necesario el agregado de catalizador fresco para alcanzar las conversiones de equilibrio (ver **Figura V.14 c y d**). Además, se observa que los valores de conversión de equilibrio experimentales ($X^{Eq}exp$) son muy próximos a los predichos ($X^{Eq}teórica$), para todas las relaciones estudiadas. El incremento de masa de catalizador necesario para alcanzar el equilibrio a medida que aumenta la relación molar $R_{3PN/OM}$ refleja un incremento de la velocidad de desactivación del catalizador con el aumento de la concentración inicial de 3PN (C_{3PN}^0).

Tabla V.7. Comparación de conversiones de equilibrio teóricas y experimentales de OM y 3PN en la reacción de MC.

$R_{3PN/OM}$	X_{OM}^{eq} teórica (%)	X_{3PN}^{eq} teórica (%)	$X_{OM}^{eq} exp$ (%)	$X_{3PN}^{eq} exp$ (%)
1	74	45	75	43
3	85	23	86	23
5	88	15	89	16
7	90	11	93	10
10	94	9	95	9

Solvente: Tolueno (10 mL), masa inicial $HG_2 = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$.

V.6. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE 3-PENTENONITRILO.

Se estudió la influencia de la relación molar inicial de reactivos sobre el rendimiento y la selectividad hacia productos de metátesis cruzada (η_{MC}^f y S_{MC}^f). Comúnmente, las reacciones de metátesis cruzada se llevan a cabo con un exceso de uno de los reactivos de manera que se desplace el equilibrio, favoreciendo la MC frente a la o las reacciones de auto-metátesis posibles. Así, con el objetivo de obtener mayores

rendimientos de 2UD, 9UDO, 11CUDO y 3DCN, se realizaron ensayos de actividad catalítica en tolueno a 323 K, empleando 1.12 mg de Hg_2 (disuelto en el solvente, fase homogénea) y variando la relación inicial de reactivos ($R_{3PN/OM}$). A concentración inicial de OM constante ($C_{OM}^0 = 0.0145$ M), se varió la concentración inicial de 3-pentenitrilo entre $C_{OM}^0 = 0.0145 - 0.145$ M, de manera de alcanzar diferentes relaciones molares iniciales ($R_{3PN/OM} = 1, 3, 5, 7$ y 10). Se obtuvieron las curvas de conversión y rendimiento vs. tiempo tomando muestras periódicas de la mezcla de reacción. Dado que la reacción procedió en estas pruebas en fase homogénea, el avance de la reacción se detuvo inmediatamente después de extraer cada muestra, añadiendo al vial de muestreo metanol para desactivar el catalizador. Las muestras de reacción se almacenaron en un baño de hielo hasta el momento de ser analizadas por cromatografía gaseosa.

En la **Figura V.15**, se representa la conversión (X_{OM} y X_{3PN}) y los rendimientos globales (η_{A-OM} y η_{MC}) en función del tiempo, para cada $R_{3PN/OM}$, mientras en la **Figura V.16** se muestra para los mismos experimentos la evolución con el tiempo de los rendimientos de cada producto (η_{9OCT} , η_{9OD} , η_{2UD} , η_{9UDO} , η_{11CUDO} y η_{3DCN}).

En la **Tabla V.8** se informan los valores de los rendimientos finales de 2UD, 9UDO, 11CUDO y 3DCN (η_{2UD} , η_{9UDO} , η_{11CUDO} y η_{3DCN}), los rendimientos y selectividades globales finales de auto-metátesis de OM y metátesis cruzada (η_{A-OM} , η_{MC} , S_{A-OM} y S_{MC}) y los valores de balance de carbono (BC_{OM} , BC_{3PN} y BC_T). Por su parte, en la **Figura V.17** se combina gráficamente información de la **Tabla V.8** a fines didácticos.

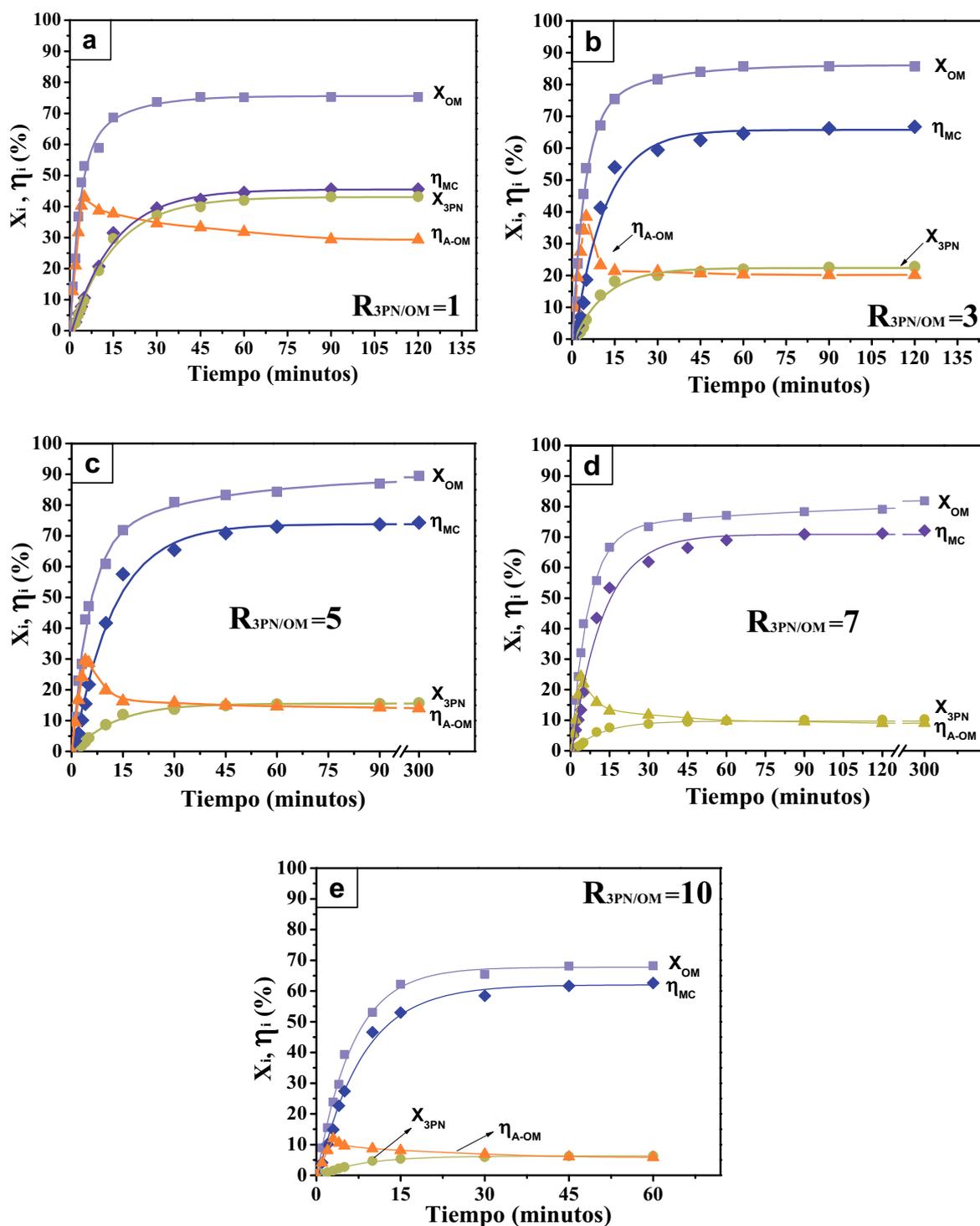


Figura V.15. Metátesis cruzada 3PN-OM. Influencia de la relación molar inicial de reactivos ($R_{3PN/OM}$) Conversiones y rendimientos globales en MC y A-OM vs. tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) $R_{3PN/OM} = 1$, $C_{3PN}^0 = 0.0145$ M b) $R_{3PN/OM} = 3$, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M; c) $R_{3PN/OM} = 5$, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M; d) $R_{3PN/OM} = 7$, $C_{3PN}^0 = 0.1015$ M, e) $R_{3PN/OM} = 10$, $C_{3PN}^0 = 0.145$ M.

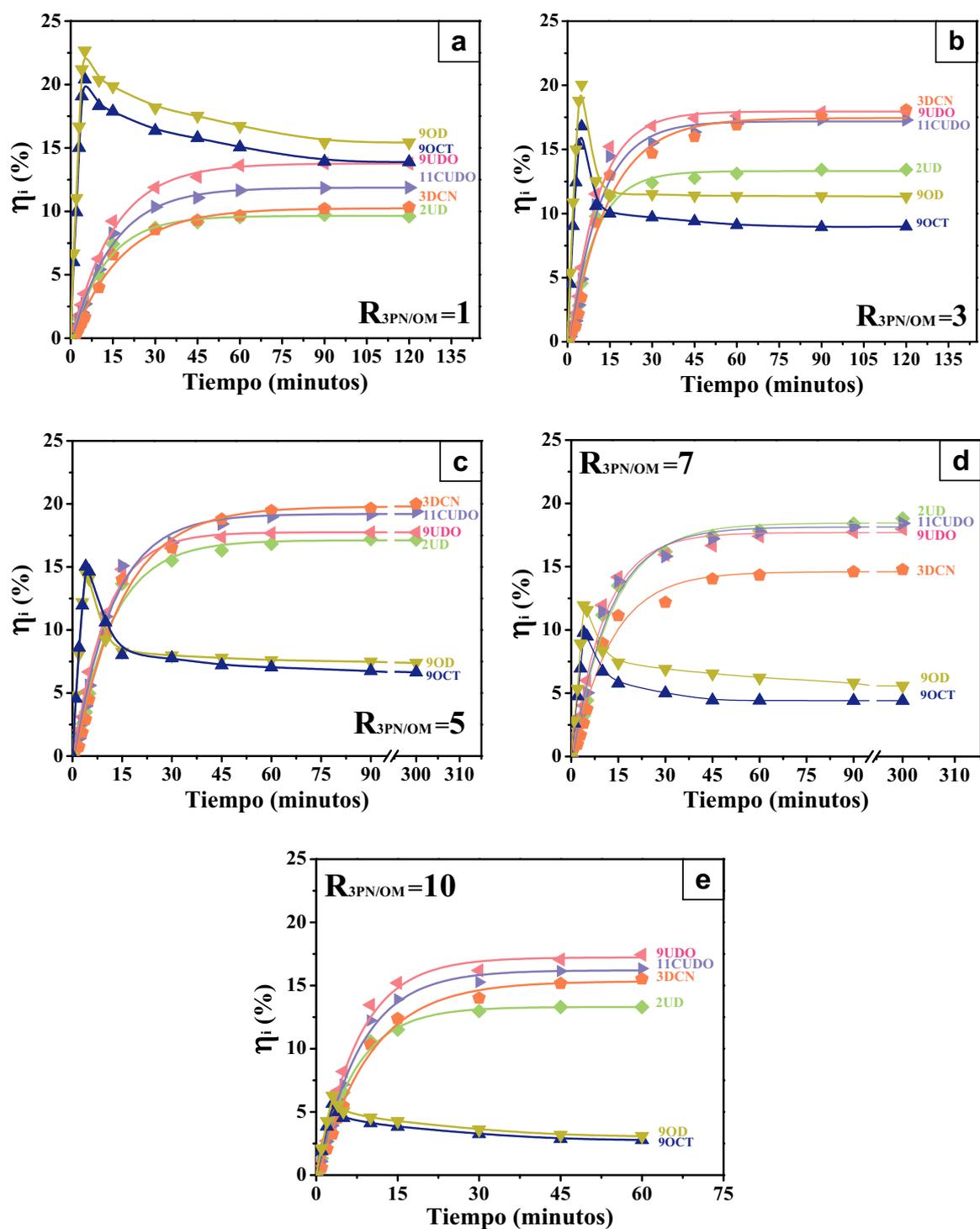


Figura V.16. Metátesis cruzada 3PN-OM. Influencia de la relación molar inicial de reactivos ($R_{3PN/OM}$) Rendimiento en cada producto vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) $R_{3PN/OM} = 1$, $C_{3PN}^0 = 0.0145$ M b) $R_{3PN/OM} = 3$, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M; c) $R_{3PN/OM} = 5$, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M; d) $R_{3PN/OM} = 7$, $C_{3PN}^0 = 0.1015$ M, e) $R_{3PN/OM} = 10$, $C_{3PN}^0 = 0.145$ M.

Tabla V.8. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y 3PN. Influencia de la relación molar inicial de reactivos $R_{3PN/OM}$. Valores de conversión final (X_i^f) y de equilibrio (X_i^{eq}), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).

$R_{3PN/OM}$	C_{3PN}^0 (mol/L)	Conversión final (X_i^f , %) y de equilibrio (X_i^{eq} , %)				Rendimientos finales (η , %)								Selectividades finales (S , %)		Balances de Carbono (BC_i , %)		
		X_{OM}	X_{OM}^{eq}	X_{3PN}	X_{3PN}^{eq}	η_{9OCT}	η_{9OD}	η_{2UD}	η_{9UDO}	η_{11CUDO}	η_{3DCN}	$\eta_{AUTO-OM}$	η_{MC}	$S_{AUTO-OM}$	S_{MC}	BC_{OM}	BC_{3PN}	BC_T
		1	0.0145	75	75	43	43	12	15	10	14	12	11	27	47	36	64	98
3	0.0435	86	86	23	23	9	11	14	18	17	17	20	66	23	77	100	99	100
5	0.0725	89	89	16	16	6	8	17	19	19	19	14	75	16	84	99	100	99
7	0.1015	81	93	10	12	4	6	19	18	18	18	10	71	12	88	99	100	100
10	0.1450	68	95	3	9	2	3	13	17	16	16	6	61	9	91	99	100	100

Solvente: Tolueno (10 mL); T = 323 K; $w_{HG_2} = 1.12$ mg (disuelto); $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $R_{OM/HG_2} = 84$.

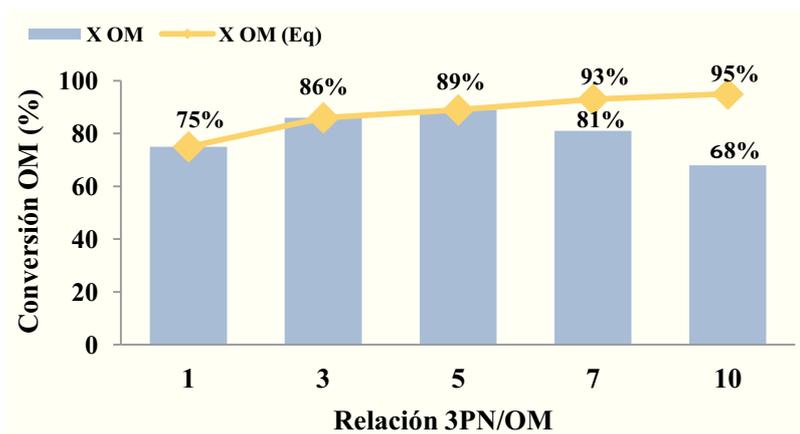


Figura V.17. Conversión de OM en función de $R_{3PN/OM}$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 84$.

Los resultados presentados en la *Tabla V.8* y la *Figura V.17* muestran que al incrementar la relación molar de reactivo ($R_{3PN/OM}$), la conversión de OM crece de un 75 % ($R_{3PN/OM} = 1$) a un 89 % para una $R_{3PN/OM} = 5$. Sin embargo, por encima esta relación molar la conversión final comienza a disminuir, alcanzándose una conversión del 81 % a $R_{3PN/OM} = 7$ y del 68 % a $R_{3PN/OM} = 10$. Si se comparan los valores obtenidos con las conversiones de equilibrio determinadas experimentalmente en la *sección V.4*, se observa que para $R_{3PN/OM} = 7$ y 10 las X_{OM} alcanzadas son significativamente menores a las de equilibrio (X_{OM}^{eq}), lo que indica la presencia de fenómenos de desactivación que impiden el avance de la reacción. Es decir, por encima de $R_{3PN/OM} = 5$ ($R_{3PN/HG_2} = 420$) la desactivación del complejo HG_2 comienza a ser importante y en consecuencia afecta negativamente el avance de la reacción. Este fenómeno de desactivación a elevadas concentraciones de 3PN también se ve reflejado en los rendimientos globales de MC, cuyo máximo se alcanzó a $R_{3PN/OM} = 5$ ($\eta_{MC} = 75$ %). Consistentemente, se observa que S_{MC}^f aumenta con el incremento de $R_{3PN/OM}$, obteniéndose la mayor S_{MC}^f para una $R_{3PN/OM} = 10$ (91 %).

El efecto negativo de una alta concentración de nitrilos insaturados sobre complejos activos en metátesis también se observó en estudios con acrilonitrilo empleando

catalizadores de rutenio [16, 17, 18]; mientras *Bosma et. al.* informaron el mismo efecto en pruebas con catalizadores de renio [15].

V.7. DETERMINACIÓN DE LA EXPRESIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN.

Para la determinación de las velocidades iniciales de reacción se utilizó el método de la velocidad inicial (o método diferencial), que se aplicó sobre pruebas a diferente concentración inicial de 3PN y concentración inicial de OM constante, correspondientes a las relaciones $R_{3PN/OM}$ descritas en las *secciones V.5-6*. Las velocidades iniciales de conversión de 3PN y OM (r_{3PN}^0 y r_{OM}^0) se determinaron a partir de la derivada de la curva de ajuste C_i/C_i^0 vs. el parámetro $W.t.n^0^{-1}$ (siendo W la masa en gramos de HG_2 , t el tiempo y n^0 los moles iniciales de OM o 3PN) extrapolada a tiempo cero. Con igual procedimiento, la velocidad de formación de productos de MC (r_{P-MC}^0) se obtuvo a partir de la curva C_{P-MC}/C_{3PN}^0 vs $W.t.n_{3PN}^0^{-1}$ donde $C_{P-MC} = C_{2UD} + C_{9UDO} + C_{3DCN} + C_{11CUDO}$. En la **Tabla V.9** se detallan los valores de velocidad inicial calculados.

Tabla V.9. Velocidad y TOF inicial de conversión (OM y 3PN) y formación de productos de MC calculados a diferentes $R_{3PN/OM}$.

$R_{3PN/OM}$	r_{OM}^0	r_{3PN}^0	r_{P-MC}^0	TOF_{OM}^0	TOF_{3PN}^0	TOF_{P-MC}^0
	$mmol_i \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$			$(mol_i/mol_{HG_2} \cdot h)$		
1	1110	200	400	696	125	251
3	960	300	630	602	188	395
5	880	330	660	551	207	414
7	820	400	810	514	251	508
10	710	480	980	445	301	614

Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, T = 323 K, $R_{OM/HG_2} = 84$.

En la **Tabla V.9** se observa que la velocidad de conversión de 3PN aumenta con el incremento de $R_{3PN/OM}$, de $200 \text{ mmol}_{3PN} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{3PN/OM} = 1$) a $480 \text{ mmol}_{3PN} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{3PN/OM} = 10$). El efecto contrario se observa para la r_{OM}^0 , que disminuye a medida que aumenta $R_{3PN/OM}$, de $1110 \text{ mmol}_{OM} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{3PN/OM} = 1$) a $710 \text{ mmol}_{OM} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{3PN/OM} = 10$). Además, r_{P-MC}^0 es prácticamente el doble de r_{3PN}^0 para cada relación $R_{3PN/OM}$. Esto concuerda con el mecanismo planteado para la MC en el cual cada mol de 3PN convertido produce exclusivamente 2 moles de producto de MC. Por otro lado, los valores en **Tabla V.9** también muestran un aumento de r_{P-MC}^0 con $R_{3PN/OM}$, indicando que la velocidad de formación de P-MC es de orden positivo respecto al reactivo 3PN.

Considerando para r_{P-MC}^0 una función de ley de potencias, se tiene:

$$r_{P-MC}^0 = k_{MC} \cdot (C_{3PN}^0)^\alpha \cdot (C_{OM}^0)^\beta \quad \text{Ecuación V.37}$$

donde:

r_{P-MC}^0 : velocidad inicial de formación de productos de MC.

C_{3PN}^0 : concentración inicial de 3PN.

C_{OM}^0 : concentración inicial de OM.

α : orden de reacción parcial respecto al 3PN.

β : orden de reacción parcial respecto al OM.

k_{MC} : constante cinética.

Aplicando logaritmo natural en ambos miembros, la ecuación de velocidad se puede escribir como:

$$\ln r_{P-MC}^0 = \ln k_{MC} + \alpha \ln C_{3PN}^0 + \beta \ln C_{OM}^0 \quad \text{Ecuación V.38}$$

dado a que la concentración de OM se mantiene constante, la representación de $\ln r_{P-MC}^0$ frente a $\ln C_{3PN}^0$ da una recta, cuya pendiente es el orden de reacción para 3PN (α). De los parámetros de la regresión lineal se obtuvo el valor de α (**Figura V.18**). El orden de reacción parcial del 3PN para la reacción de MC resulto 0.40.

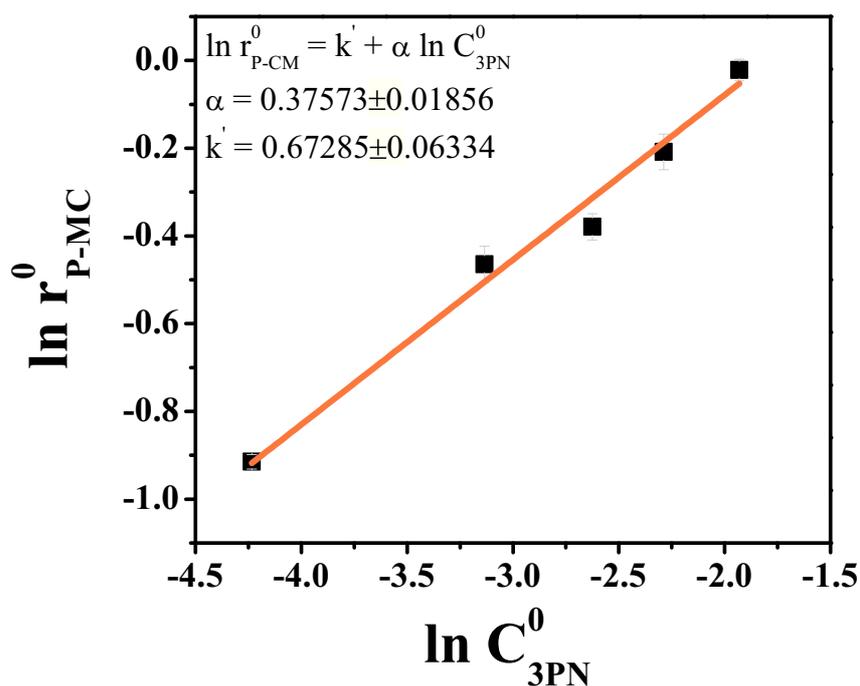


Figura V.18. Determinación del orden de reacción parcial del 3PN (α) en la MC de OM y 3PN, en el rango de $C_{3PN}^0 = 0.0145 - 0.145 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 1.12 \text{ mg}$, $C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $T = 323 \text{ K}$, $R_{OM/HG_2} = 84$.

Para determinar el valor de β y k_{MC} se repitió el procedimiento manteniendo constante la concentración inicial de 3PN ($C_{3PN}^0 = 0.0435 M$) y variando la concentración inicial de OM ($C_{OM}^0 = 0.0145 M$; $0.029 M$; $0.0435 M$; $0.058 M$). En la **Tabla V.10** se resumen los resultados obtenidos.

Tabla V.10. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y 3PN. Variación de la concentración inicial de OM. Valores de conversión final (X_i^f), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).

C_{OM}^0 (mol/L)	$R_{3PN/OM}$	Conversión final (X_i^f , %)		Rendimientos finales (η , %)								Selectividades finales (S , %)		Balances de Carbono (BC_i , %)		
		X_{OM}	X_{3PN}	η_{9OCT}	η_{9OD}	η_{2UD}	η_{9UDO}	η_{11CUD}	η_{3DCN}	η_{AUTO-}	η_{MC}	S_{AUTO-l}	S_{MC}	BC_{OM}	BC_{3PN}	BC_T
0.0145	3	86	23	9	11	14	18	17	17	20	66	23	77	100	99	100
0.0290	1.5	79	39	10	11	12	17	15	13	21	57	27	73	101	100	100
0.0435	1	75	44	15	16	9	14	12	9	31	44	41	59	101	100	100
0.0580	0.75	68	47	16	17	8	12	9	7	33	36	48	52	101	100	101

Solvente: Tolueno (10 mL); T = 323 K; $w_{HG_2} = 1.12$ mg; $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M.

Las velocidades iniciales de conversión de 3PN y OM (r_{3PN}^0 y r_{OM}^0) y la velocidad de formación de productos de MC (r_{P-MC}^0) se informan en la **Tabla V.11**.

Tabla V.11. Velocidad y TOF inicial de conversión (OM y 3PN) y formación de productos de MC calculados a diferentes C_{OM}^0 .

C_{OM}^0 (mol/L)	r_{OM}^0	r_{3PN}^0	r_{P-MC}^0	TOF_{OM}^0	TOF_{3PN}^0	TOF_{P-MC}^0
	$mmol_i \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$			$(mol_i/mol_{HG_2} \cdot h)$		
0.0145	960	300	630	602	188	395
0.0290	1700	540	1100	1065	338	689
0.0435	2490	630	1260	1560	394	790
0.0580	2780	340	700	1742	213	439

Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M, T = 323 K.

En la **Tabla V.11** se observa que el incremento de C_{OM}^0 conduce a un aumento de la velocidad de conversión de OM en todo el rango de concentraciones estudiado, mientras que r_{3PN}^0 y r_{P-MC}^0 presentan un máximo a una $C_{OM}^0 = 0.0435$ M. Además r_{P-MC}^0 duplica prácticamente r_{3PN}^0 , ratificando el mecanismo planteado para la MC.

Escribiendo la velocidad inicial de reacción según:

$$\ln r_{P-MC}^0 = \ln k_{MC} + \alpha \ln C_{3PN}^0 + \beta \ln C_{OM}^0 \quad \text{Ecuación V.39}$$

dado a que la concentración de 3PN se mantiene constante, la representación de $\ln r_{P-MC}^0$ frente a $\ln C_{OM}^0$ da una recta, cuya pendiente es el orden de reacción para OM (β) (**Figura V.19**). El orden de reacción parcial del OM en la reacción de MC resulto 0.60.

Con los órdenes de reacción ya estimados, se calculó el valor de la constante de velocidad de reacción $k_{MC} = 30 \text{ mol}_{P-MC} \cdot L/g_{HG} \cdot h \cdot \text{mol}_{3PN}^{0.4} \cdot \text{mol}_{OM}^{0.6}$.

Así la ecuación de velocidad queda:

$$r_{P-MC}^0 = 30 \frac{\text{mol}_{P-MC} \cdot L}{g_{HG} \cdot h \cdot \text{mol}_{3PN}^{0.4} \cdot \text{mol}_{OM}^{0.6}} * (C_{3PN}^0)^{0.4} * (C_{OM}^0)^{0.6} \quad \text{Ecuación V.40}$$

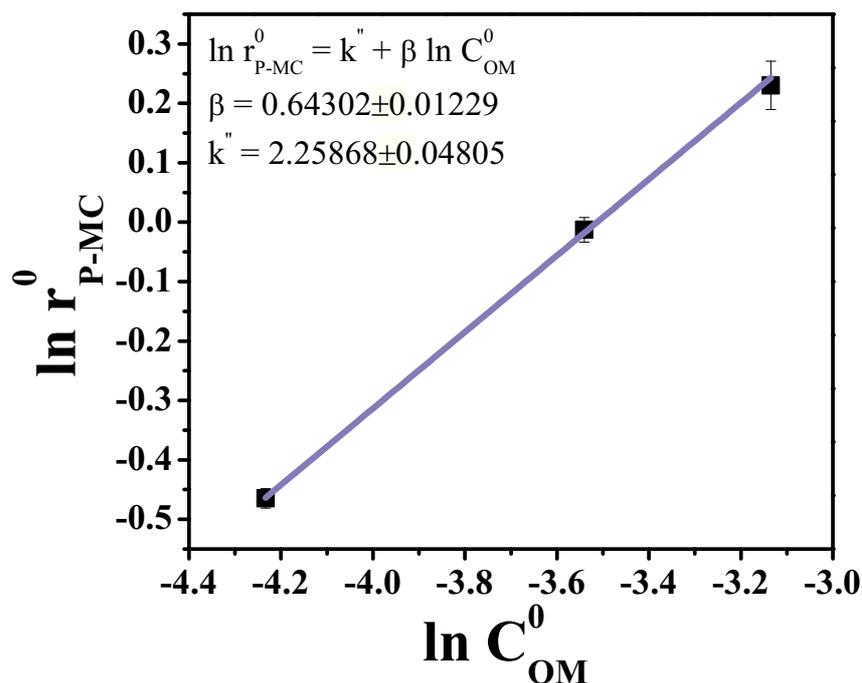


Figura V.19. Determinación del orden de reacción parcial del OM (β) en la MC de OM y 3PN, en el rango de $C_{OM}^0 = 0.0145 - 0.0435 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12 mg$, $C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $T = 323 K$.

V.8. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

El efecto de la temperatura se estudió en el intervalo 293 - 343 K, manteniendo constantes las concentraciones iniciales de 3PN, OM y catalizador (HG_2).

En las **Figuras V.20 y V.21** se muestran las evoluciones de conversión y rendimientos en función del tiempo.

En la **Tabla V.12** se muestran los valores de conversión, rendimiento, selectividad finales y de velocidad inicial obtenidos a cada temperatura.

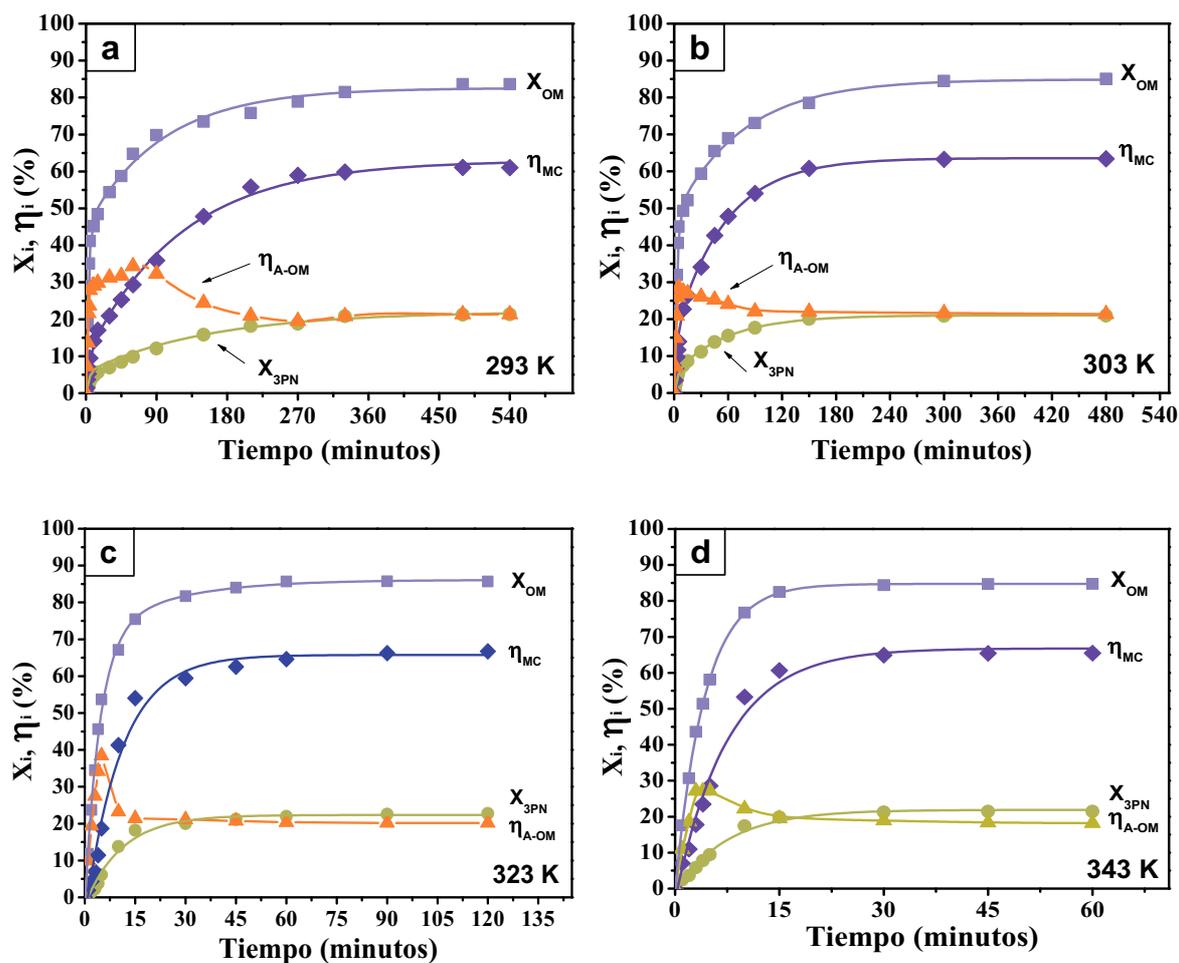


Figura V.20. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada de 3PN-OM. Conversión y rendimientos globales vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M, $R_{3PN/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) 293 K; b) 303 K; c) 323 K; d) 343 K.

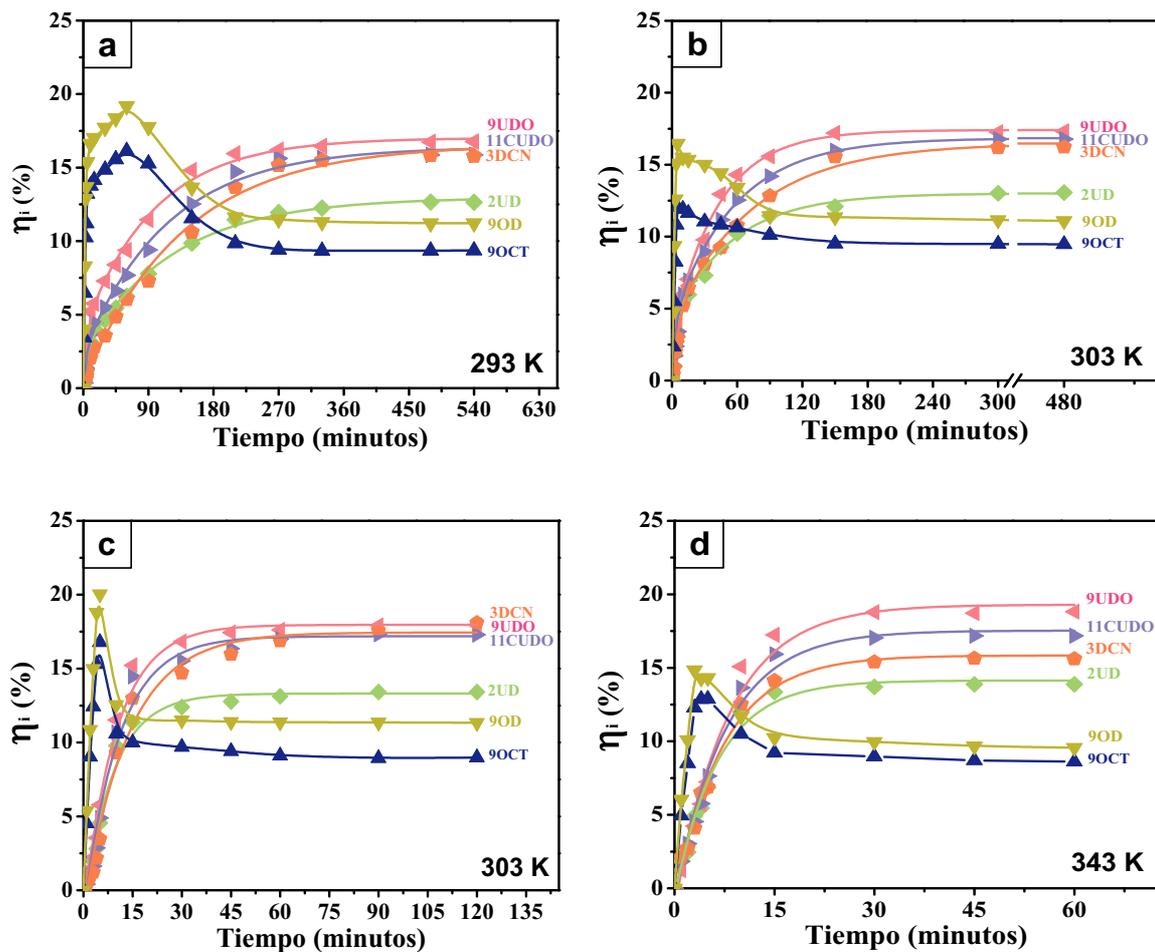


Figura V.21. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada 3PN-OM. Rendimiento vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12\text{mg}$, $C_{OM}^0 = 0.0145\text{ M}$, $C_{3PN}^0 = 0.0435\text{ M}$, $R_{3PN/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 84$. a) 293 K; b) 303 K; c) 323 K; d) 343 K.

Tabla V.12. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada OM y 3PN. Efecto de la temperatura. Valores de conversión final (X_i^f), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).

T (K)	Conversión final (X_i^f , %)		Rendimientos finales (η , %)								Selectividades finales (S , %)		Balances de Carbono (BC_i , %)			Velocidad inicial ($\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{HG}_2}$)		
	X_{OM}	X_{3PN}	η_{9OCT}	η_{9OD}	η_{2UD}	η_{9UDO}	η_{11CUDO}	η_{3DCN}	$\eta_{AUTO-OM}$	η_{MC}	$S_{AUTO-OM}$	S_{MC}	BC_{OM}	BC_{3PN}	BC_T	r_{OM}^0	r_{3PN}^0	r_{MC}^0
293	84	21	10	11	13	17	17	16	21	63	24	76	100	100	100	800	150	320
303	84	21	10	11	13	17	17	16	21	63	24	76	99	100	99	820	210	430
323	86	23	9	11	13	18	17	17	20	65	23	77	100	99	100	960	300	630
343	85	22	9	10	14	19	17	16	19	66	22	78	100	100	100	1570	570	1150

Solvente: Tolueno (10 ml); $w_{\text{HG}_2} = 1.12 \text{ mg}$; $C_{3PN}^0 = 0.0435 \text{ M}$; $C_{OM}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $R_{OM/\text{HG}_2} = 84$.

Se observa que ni los rendimientos globales en MC y AUTO-OM ni las selectividades finales varían con la temperatura. Además, en la **Tabla V.12** se observa que las conversiones prácticamente no varían con la temperatura, implicando una baja dependencia de las constantes de equilibrio de la MC y la A-OM con la temperatura en el rango estudiado.

Las velocidades de reacción aumentan al elevar la temperatura; lo que incrementa la energía media y la velocidad de las moléculas reaccionantes, aumentando el número de colisiones entre ellas y el número de moléculas que alcanza o supera la energía de activación, necesario para que el choque entre ellas sea eficaz. En 1889, Svante Arrhenius estableció empíricamente que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura según la expresión [21]:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{Ecuación V.41}$$

donde:

k : constante de velocidad de la reacción.

A : factor pre-exponencial o de frecuencia de colisión.

E_a : energía de activación (cal/mol).

R : constante de los gases ($1.987 cal/K \cdot mol$).

T : temperatura (K).

Reagrupando las *Ecuaciones V.37 y V.41* la expresión de velocidad para la MC queda:

$$r_{P-MC}^0 = A \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (C_{3PN}^0)^n \cdot (C_{OM}^0)^m \quad \text{Ecuación V.42}$$

Tomando logaritmos naturales en ambos miembros de la ecuación se llega a:

$$\ln r_{P-MC}^0 = \ln A - \frac{E_a}{RT} + n \ln C_{3PN}^0 + m \ln C_{OM}^0 \quad \text{Ecuación V.43}$$

Representando $\ln r_{P-MC}^0$ vs. $1/T$, se obtiene una recta cuya pendiente permite determinar el valor de la energía de activación (**Figura V.22**).

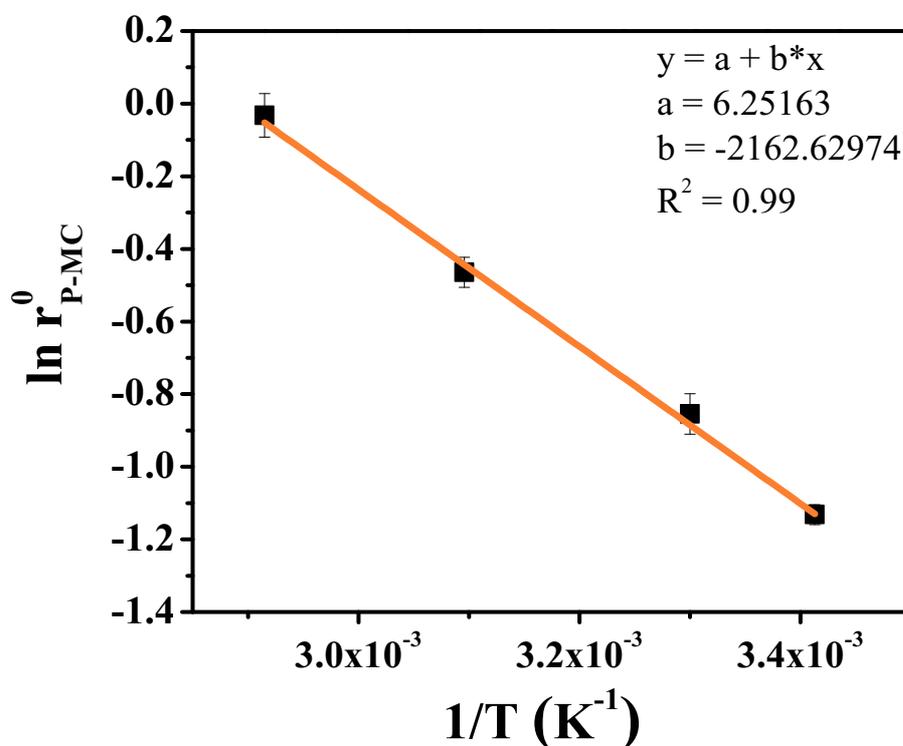


Figura V.22. Determinación de la energía de activación E_a de la metátesis cruzada de OM y 3PN. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{3PN}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $R_{OM/HG_2} = 84$.

$$-\frac{E_a}{R} = -2162.62974 \text{ K}$$

$$E_a = 4297.14529 \text{ cal/mol}$$

El ajuste lineal de los datos experimentales arrojó un valor de energía de activación para la MC de $4297 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

V.9. ESTUDIO DEL MECANISMO.

Con el objetivo de comprender con más detalle el mecanismo de la reacción de MC, se agregó sólo OM, en presencia de HG_2 , dejándose progresar la reacción de auto-metátesis de OM hasta alcanzar el equilibrio (15 minutos). Una vez alcanzado el equilibrio,

se agregó 3PN al medio de reacción y se siguió la evolución en el tiempo de los productos de MC. La reacción se llevó a cabo usando tolueno como solvente a $T = 323 \text{ K}$ con una carga de catalizador disuleto $w_{HG_2} = 1.12 \text{ mg}$ y una relación molar de reactivos $R_{3PN/OM} = 3$ ($C_{OM}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $C_{3PN}^0 = 0.0435 \text{ M}$). En la **Figura V.23** se muestra la evolución de los rendimientos en cada producto a lo largo de todo este experimento. Este ensayo permitió calcular las velocidades iniciales de conversión de 3PN, OM, 9OCT y 9OD (r_{OM}^0 , r_{3PN}^0 , r_{P-MC}^0 , r_{9OCT}^0 y r_{9OD}^0), luego del agregado de 3PN (**Tabla V.13**).

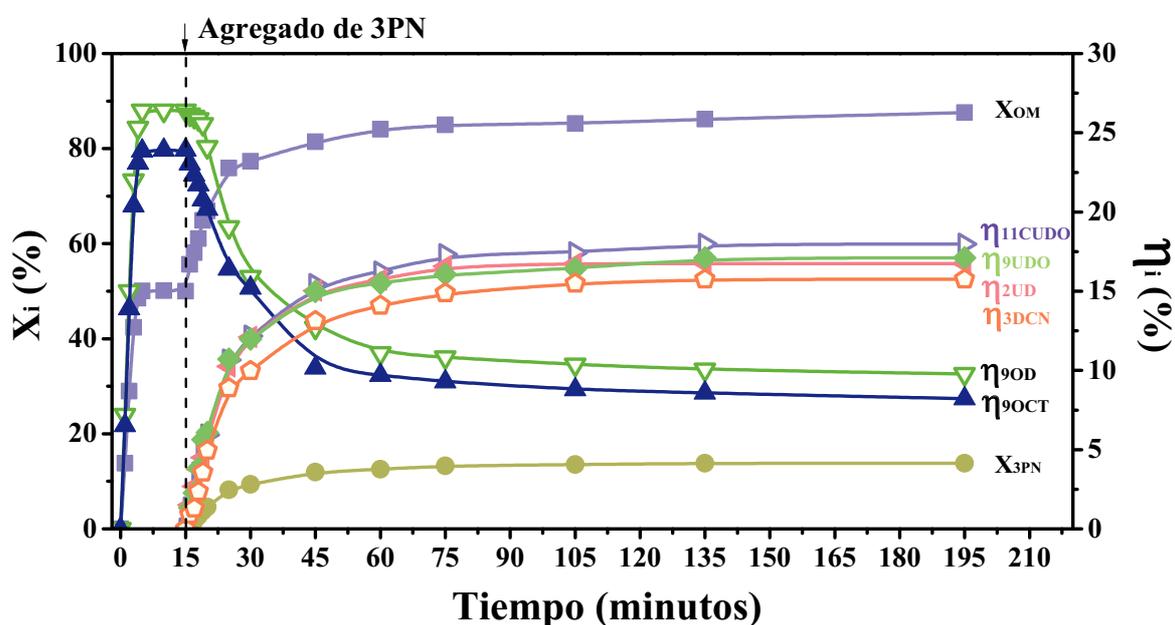


Figura V.23. Influencia del orden de agregado. Adición de 3PN una vez alcanzado el equilibrio de auto-metátesis de OM. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12 \text{ mg}$, $C_{OM}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $C_{3PN}(t = 15 \text{ min}) = 0.0435 \text{ M}$, $T = 323 \text{ K}$, $R_{OM/HG_2} = 84$.

Tabla V.13. Estudio del mecanismo. Influencia del orden de agregado de reactivos. Valores de velocidades iniciales para la reacciones de A-OM y MC 3PN:OM.

Reacción	r_{OM}^0	r_{3PN}^0	r_{9OCT}^0	r_{9OD}^0	r_{P-MC}^0
	$\text{mmol}_i \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{HG_2}^{-1}$				
AUTO-OM ¹	1140	-	-	-	-
MC 3PN:OM	-	-	-	-	-
Agregado simultáneo ²	880	330	-	-	660
AUTO-OM con posterior agregado de 3PN ³	1140*	350	70	60	710
	250**				

Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12 \text{ mg}$, $T = 323 \text{ K}$, $R_{OM/HG_2} = 84$. ¹ $C_{OM}^0 = 0.0145 \text{ M}$; ² $C_{OM}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $C_{3PN}^0 = 0.0435 \text{ M}$; ³ $C_{OM}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $C_{3PN}(t = 15 \text{ min}) = 0.0435 \text{ M}$

*Velocidad inicial de conversión de OM en la A-OM.

**Velocidad de consumo de OM luego del agregado de 3PN (MC).

En general, se observó que la velocidad de consumo de 3PN ($r_{3PN}^0 = 350 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{HG}_2}^{-1}$) es similar a la suma de las velocidades de consumo de OM, 9OCT y 9OD ($r_{OM+9OCT+9OD}^0 = 380 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{HG}_2}^{-1}$), lo cual es consistente con el mecanismo de reacción planteado en la *sección V.3*. También se determinó la velocidad de formación de productos de MC ($r_{P-MC}^0 = 710 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{HG}_2}^{-1}$), la cual resultó aproximadamente el doble de r_{3PN}^0 , es decir, por cada mol que se consume de 3PN, se generan dos moles de producto de MC. Si se compara la velocidad inicial de conversión de OM en la reacción de auto-metátesis de OM ($r_{OM}^0 = 1140 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{HG}_2}^{-1}$) con la obtenida en la MC con $R_{3PN/OM} = 1$ ($r_{OM}^0 = 1110 \text{ mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{HG}_2}^{-1}$) podemos inferir que el mecanismo involucra una rápida conversión de OM vía auto-metátesis seguida de reacciones de MC de OM, 9OCT y 9OD con 3PN.

V.10. EFECTO DEL 3PN EN LA ACTIVIDAD DEL COMPLEJO HG₂.

En la *sección V.6* se observó que al trabajar con elevadas concentraciones de 3PN ($R_{3PN/OM} > 5$) se manifiestan fenómenos de desactivación que conducen a una pérdida de actividad y en consecuencia a conversiones de OM significativamente menores a las previstas por el equilibrio termodinámico. Para tener una idea de la cinética de desactivación del complejo HG₂ por el 3PN, se puso en contacto el complejo HG₂ con $C_{3PN}^0 = 0.0725 \text{ M}$ de 3PN a diferentes tiempos, agregando posteriormente OM ($C_{OM}^0 = 0.0145 \text{ M}$) para inicial la reacción de MC. En las *Figuras V.24* y *V.25* se muestran los resultados de actividad catalítica obtenidos luego de incubar el complejo con 3PN durante 0, 30 y 60 minutos, previo al agregado del OM. En la *Tabla V.14* se informan los valores observados de conversión final de reactivo y rendimiento final en cada producto.

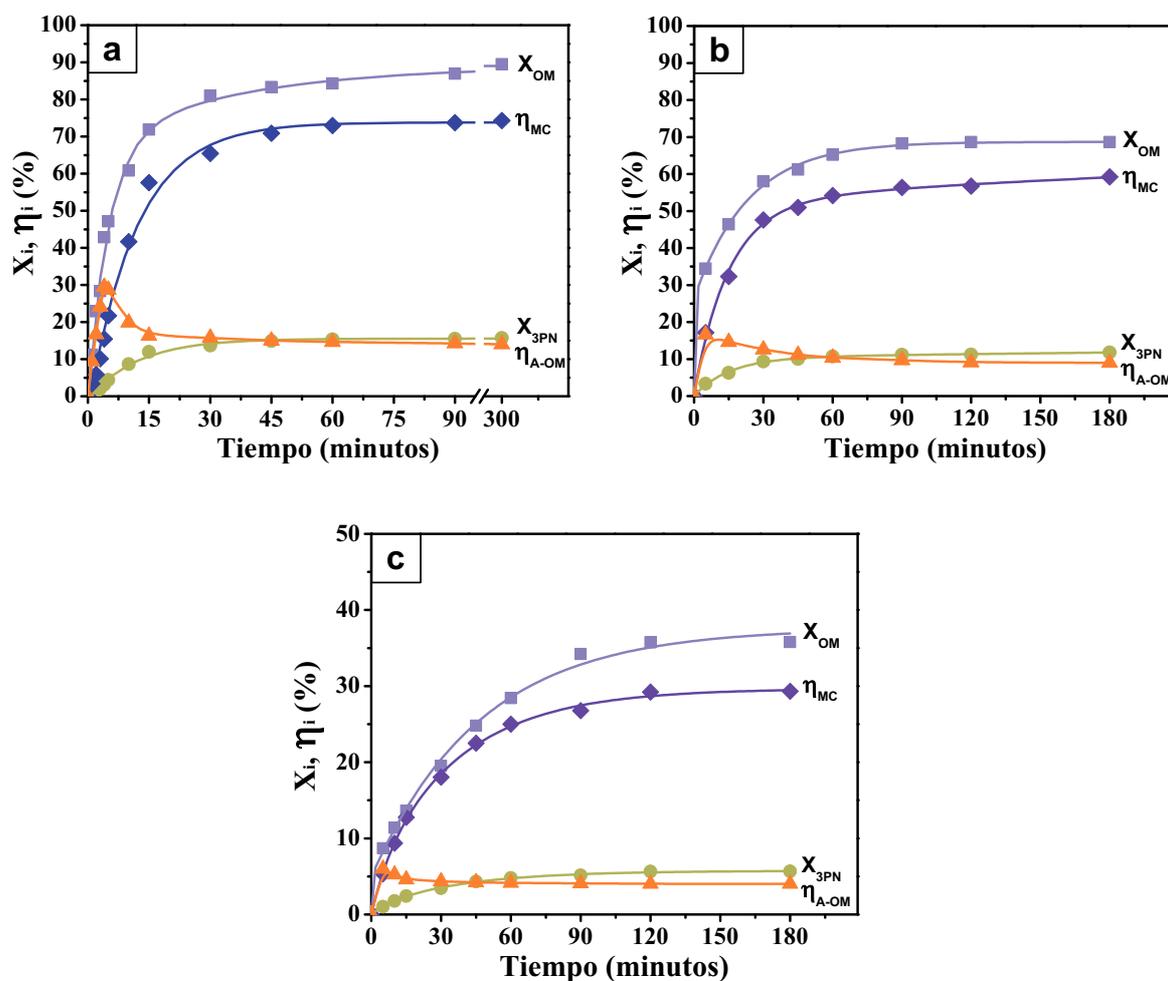


Figura V.24. Influencia del orden de agregado de reactivos en la MC 3PN-OM. Conversión y rendimientos globales vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M, $R_{3PN/OM} = 5$, $R_{OM/HG_2} = 84$, $T = 323$ K. a) Tiempo de contacto HG₂-3PN = 0 min; b) Tiempo de contacto HG₂-3PN = 30 min; c) Tiempo de contacto HG₂-3PN = 60 min.

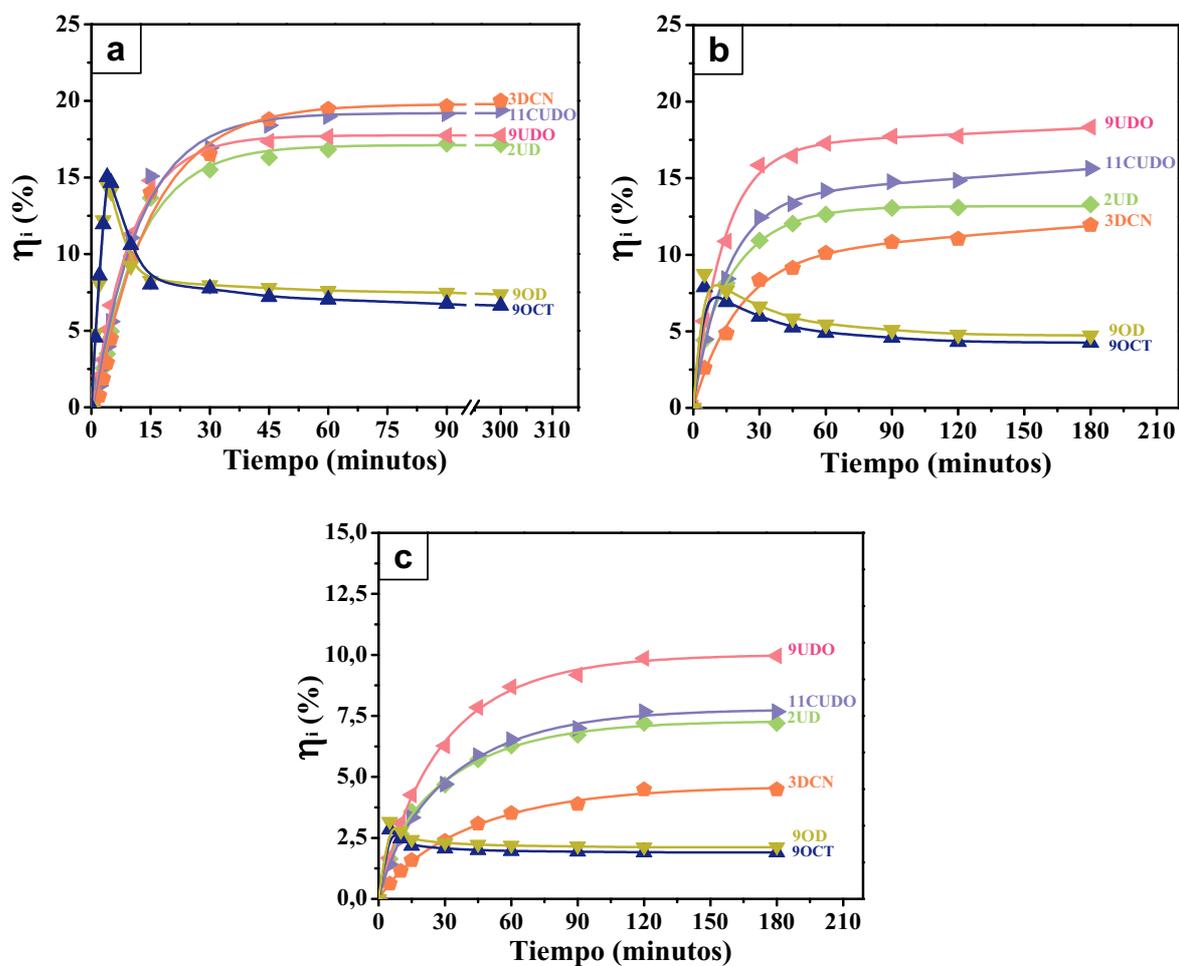


Figura V.25. Influencia del orden de agregado de reactivos en la MC 3PN-OM. Rendimiento vs. tiempo. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12\text{mg}$, $C_{OM}^0 = 0.0145\text{ M}$, $C_{3PN}^0 = 0.0725\text{ M}$, $R_{3PN/OM} = 5$, $R_{OM/HG_2} = 84$, $T = 323\text{ K}$. a) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 0 min; b) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 30 min; c) Tiempo de contacto HG_2 -3PN = 60 min.

Tabla V.14. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y 3PN, luego de incubar el complejo HG_2 con 3PN a distintos tiempos. Valores de conversión final (X_i^f), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).

Tiempo de contacto	Conversión final (X_i^f , %)		Rendimientos finales (η , %)								Selectividades finales (S , %)		Balances de Carbono (BC_i , %)		
	X_{OM}	X_{3PN}	η_{9OCT}	η_{9OD}	η_{2UD}	η_{9UDO}	η_{11CUDO}	η_{3DCN}	$\eta_{AUTO-OM}$	η_{MC}	$S_{AUTO-OM}$	S_{MC}	BC_{OM}	BC_{3PN}	BC_T
0 minutos	89	16	6	8	17	19	19	19	14	75	16	84	99	100	99
30 minutos	68	12	4	5	13	18	16	12	9	59	13	87	99	100	100
60 minutos	33	6	2	2	7	10	8	6	4	29	12	88	98	100	99

Solvente: Tolueno; $w_{HG_2} = 1.12$ mg; $C_{3PN}^0 = 0.0725M$; $C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $R_{OM/HG_2} = 84$.

En la **Tabla V.15** se muestran los valores de velocidades obtenidos en cada experimento.

Tabla V.15. Influencia del tiempo de contacto HG_2 -3PN sobre las velocidades y TOF iniciales.

Tiempo de contacto HG_2-3PN (min)	r_{OM}^0	r_{3PN}^0	r_{P-MC}^0	TOF_{OM}^0	TOF_{3PN}^0	TOF_{P-MC}^0
	$mmol_i \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$			$(mol_i/mol_{HG_2} \cdot h)$		
0	880	330	660	551	207	414
30	300	190	390	188	119	244
60	100	79	170	63	50	107

Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $C_{OM} = 0.0145$ M, $C_{3PN}^0 = 0.0725$ M, T = 323 K, $R_{OM/HG_2} = 84$.

A medida que se incrementa el tiempo de contacto entre el 3PN y el complejo HG_2 previo al agregado de OM, se observa una clara disminución de la conversión y los rendimientos finales alcanzados (**Tabla V.14**) y también de las velocidades iniciales (**Tabla V.15**), lo cual indicaría que la interacción 3PN- HG_2 conduciría a una pérdida de actividad del complejo para promover reacciones de metátesis.

V.11. REACCIÓN EN FASE HETEROGÉNEA (HG_2/SiO_2).

No se han informado resultados de MC con nitrilos insaturados empleando complejos de rutenio inmovilizados, por lo que en esta tesis se exploró la actividad del complejo HG_2 soportado en SiO_2 (**Figura V.26**) en la reacción de MC de OM y 3PN. Para ello se estudió en primer lugar la actividad del catalizador soportado en las correspondientes reacciones de auto-metátesis. Las experiencias se realizaron en las mismas condiciones que las utilizadas con el complejo disuelto (*sección V.3*). En la **Figura V.27** se muestran las curvas de conversión de OM y 3PN para las correspondientes reacciones de auto-metátesis empleando el complejo inmovilizado.

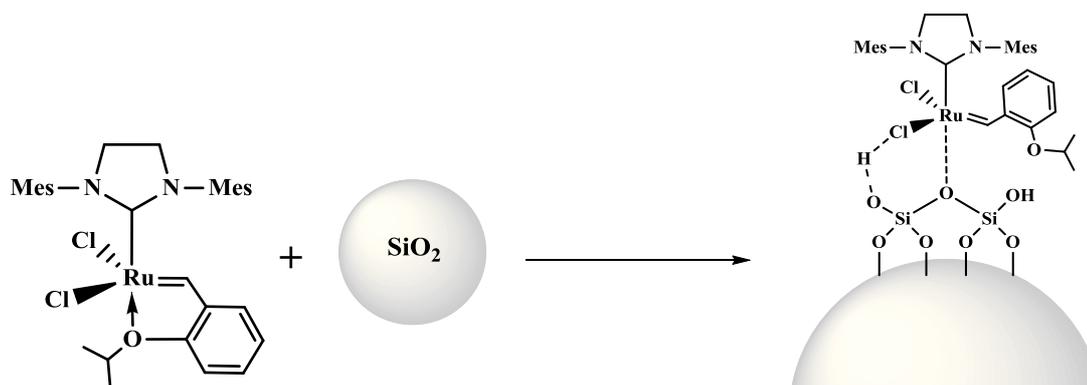


Figura V.26. Complejo HG_2 soportado en sílice.

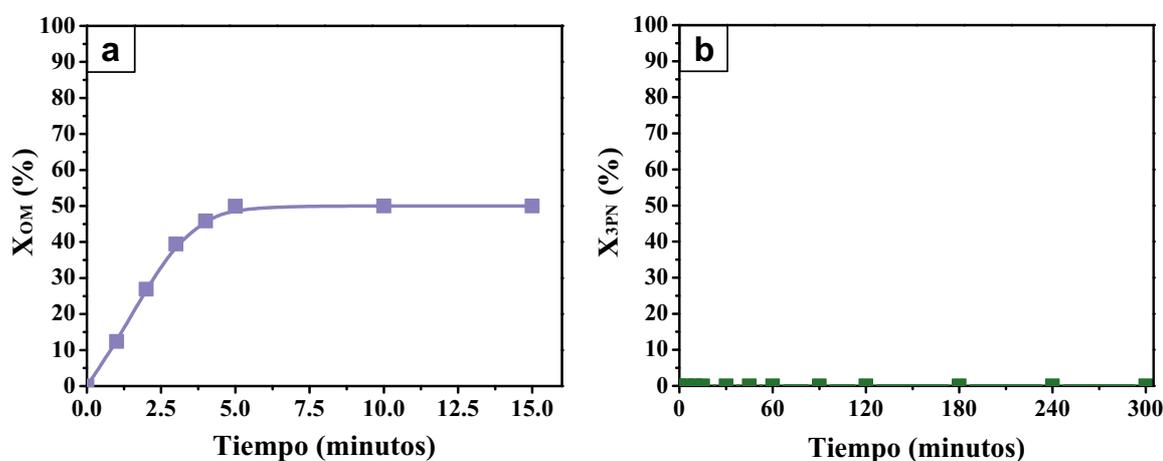


Figura V.27. Reacciones de auto-metátesis en fase heterogénea. Conversión vs. tiempo. Solvente: Ciclohexano, Catalizador: 100 mg HG_2/SiO_2 (1.12 % HG_2), $T = 323$ K. a) Auto-metátesis de OM, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $R_{OM/HG_2} = 84$; b) Auto-metátesis de 3PN, $C_{3PN}^0 = 0.0145$ M, $R_{3PN/HG_2} = 84$.

El complejo inmovilizado presentó actividad para la reacción de auto-metátesis de OM, alcanzando el equilibrio (50 %), con una velocidad comparable a la del obtenida con el complejo disuelto ($r_{OM}^0 = 1010 \text{ mmol}_{OM} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$). Sin embargo, al igual que cuando se emplea el complejo disuelto, no se observó conversión de 3PN en la reacción de auto-metátesis.

Una vez conocida la actividad del complejo en las correspondientes reacciones de auto-metátesis, se procedió a evaluar la actividad del catalizador soportado en la reacción de metátesis cruzada. Como requerimiento para evitar la lixiviación del complejo HG_2 de

la superficie de la sílice, la reacción se llevó a cabo empleando ciclohexano como solvente, a 323 K, concentraciones iniciales $C_{OM}^0 = C_{3PN}^0 = 0.0145 \text{ M}$ y cargando en el reactor 100 mg de HG_2/SiO_2 (1.12 % HG_2). En la **Figura V.28** se presenta la conversión de 3PN y OM en función del tiempo. No se observa conversión de ninguno de los reactivos. Es decir, el complejo soportado HG_2/SiO_2 no es activo en la metátesis cruzada de 3PN y OM. Esto podría deberse a que la interacción del complejo HG_2 con la sílice lo vuelve más susceptible a una coordinación del grupo CN que conduzca a la desactivación del catalizador, que además tiene lugar en un grado tanto más profundo que ni siquiera la auto-metátesis de OM tiene lugar. Esto es un caso similar al que se observa cuando el sistema HG_2/SiO_2 se expone a la humedad ambiente.

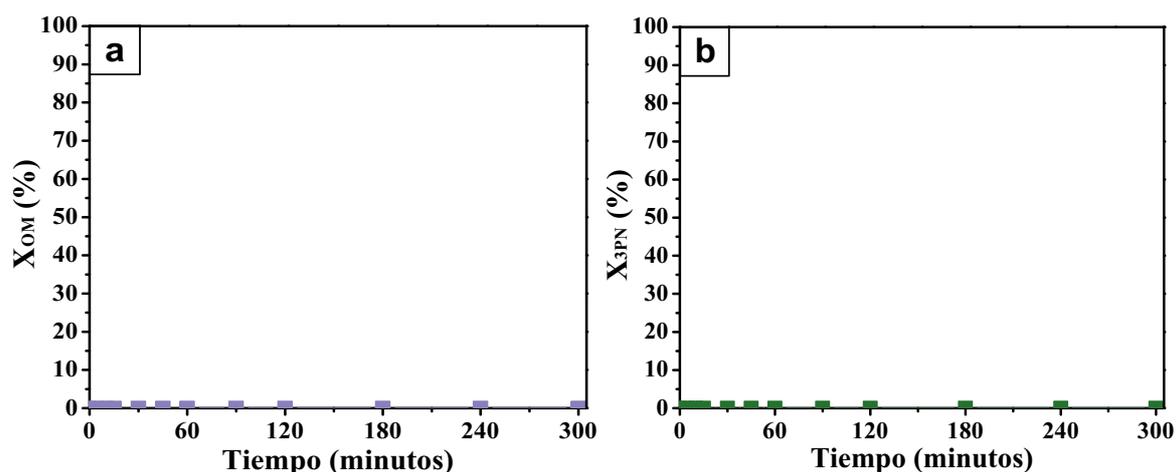


Figura V.28. Metátesis Cruzada OM y 3PN en fase heterogénea. Solvente: Ciclohexano, Catalizador: 100 mg HG_2/SiO_2 (1.12 % HG_2), $T = 323 \text{ K}$, $C_{OM}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $C_{3PN}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $R_{3PN/HG_2} = 84$. a) Conversión OM vs. tiempo; b) Conversión 3PN vs. tiempo.

V.12. CONCLUSIONES.

El complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG_2) promueve de manera eficiente la reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo (OM) y 3-pentenitrilo (3PN). La alta selectividad que exhibe este complejo hacia los productos de metátesis cruzada con 3PN se debe en gran parte a que la auto-metátesis de 3PN (reacción

competitiva indeseable) no ocurre sobre el mismo. El estudio teórico/ experimental de la interacción HG₂-3PN reveló que existiría una coordinación preferencial del grupo CN al centro metálico que junto con en efecto inductivo atraedor de electrones del grupo CN dificultarían la coordinación del enlace C=C del 3PN.

La formación selectiva de productos de metátesis cruzada (2-undeceno, 9-undecenoato de metilo, 11-ciano-9-undecenoato de metilo y 3-dodecenenitrilo) depende en gran medida de la relación molar de reactivo $R_{3PN/OM}$. La conversión de equilibrio, al igual que los rendimientos y la selectividad hacia los productos de metátesis cruzada aumenta con el incremento de la concentración inicial de 3PN (C_{3PN}^0), y en consecuencia con el aumento de $R_{3PN/OM}$.

El rendimiento y selectividad hacia productos de metátesis cruzada fue 47 % y 64 %, respectivamente, para una $R_{3PN/OM} = 1$ a $T = 323$ K, y se incrementó a 75 % y 84 % a una $R_{3PN/OM} = 5$. Sin embargo, el uso de elevadas concentraciones de 3PN ($R_{3PN/OM} > 5$) produce una disminución de la actividad del catalizador y conduce a su desactivación.

La constante de equilibrio de la metátesis cruzada (K_{MC}^{Eq}) no varía significativamente con la temperatura en el rango de 293 - 343 K, alcanzando un valor promedio de 0.35. El aumento de la temperatura no influye significativamente sobre los rendimientos de los productos de metátesis.

Los estudios cinéticos mostraron que la reacción de MC de OM con 3PN es de orden positivo ($\alpha = 0.4$) para $C_{3PN}^0 = 0.0145 - 0.145$ M. El orden de reacción parcial del OM en la reacción de MC resultó 0.60.

La energía de activación aparente (E_a) para la reacción de MC de OM con 3PN resultó aproximadamente 4297 cal/ mol.

Cuando se pone en contacto HG_2 con 3PN durante un tiempo previo al agregado de OM se observa una pérdida de actividad del catalizador, indicando la presencia de fenómenos de desactivación. Este efecto estaría asociado a la coordinación del grupo ciano con el centro metálico que daría lugar a la formación de especies catalíticamente inactivas en metátesis.

El complejo HG_2/SiO_2 presentó actividad para la reacción de auto-metátesis de OM. Al igual que cuando se emplea el complejo disuelto, no se observó conversión de 3PN en la reacción de auto-metátesis con el catalizador sólido. El complejo soportado HG_2/SiO_2 no resultó activo en la metátesis cruzada de 3PN y OM. La ausencia de productos de auto-metátesis de OM en presencia de 3PN sugiere que existiría una fuerte desactivación como consecuencia de una coordinación del grupo CN que daría lugar a especies catalíticamente inactivas.

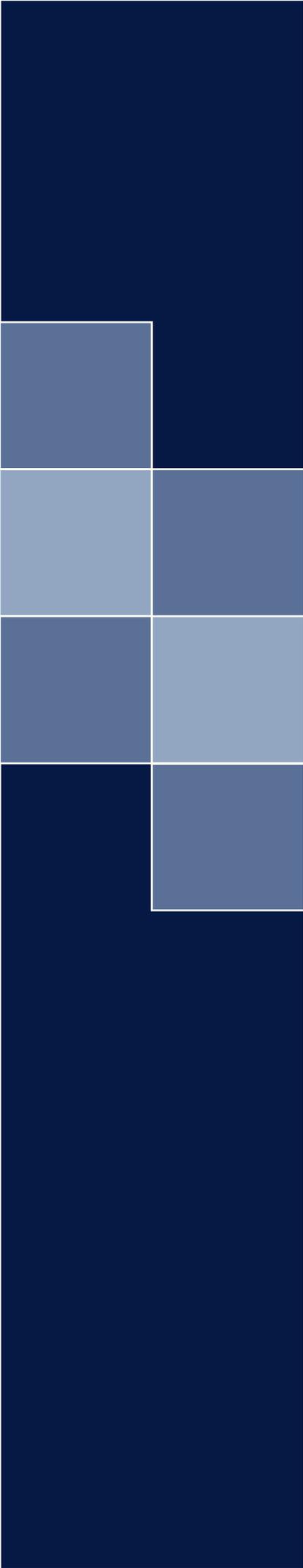
V.13. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Miao, X.; Dixneuf, P. H.; Fischmeister, C.; Bruneau, C. *Green Chemistry*, 13 (2011) 2258-2271.
- [2] Bidange, J.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dubois, J-L.; Couturier, J-L. *Monatshefte für Chemie*, 146 (2015) 1107-1113.
- [3] Abel, G.; Nguyen, K.; Viamajala, S.; Varanasi, S.; Yamamoto, K. *RSC Advances*, 4 (2014) 55622-55628.
- [4] Vancompernelle, T.; Vignon, P.; Trivelli, X.; Mortreux, A.; Gauvin, R. M. *Catalysis Communications*, 77 (2016)75-78.
- [5] Hong, S. H.; Wenzel, A. G.; Salguero, T. T.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 7961–7968.
- [6] Randl, S.; Connon, S. J.; Blechert, S. *Chemical Communications*, (2001) 1796-1797.
- [7] Hall, D. R.; Farman, D. I.; Cross, J. V.; Pope, T. W.; Ando, T.; Yamamoto, M. *Journal of Chemical Ecology*, 35 (2009) 230-242.
- [8] Cross, J. V.; Hall, D. R. 2008. *Pheromones*. U.S. Patent 2008/0279810 A1, Nov. 13, 2008.
- [9] Burdock, A. G. *Flavor Ingredients*. CRC Press. Taylor & Francis Group, Londres, 2010, pp. 1430
- [10] Pavel, O. D.; Goodrich, P.; Cristian, L.; Coman, S. M.; Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C. *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 2696-2704.
- [11] Abel, G. A.; Nguyen, K. O.; Viamajala, S.; Varanasi, S.; Yamamoto, K. *RSC Advances*, 4 (2014) 55622-55628.
- [12] Van Dam, P. B.; Mittelmeijer, M. C.; Boelhouwer, C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 22 (1972) 1221-1222.
- [13] Zelin, J.; Trasarti, A. F.; Apesteguía, C. R. *Catalysis Communications*, 42 (2013) 84.
- [14] Nelson, J. D.; Manzini, S.; Urbina-Blanco, C. A.; Nolan, S. P. *Chemical Communications*, 50 (2014) 10355.
- [15] Bosma, R. H. A.; Van Den Aardweg, G. C. N.; Mol, J. C. *Journal of Organometallic Chemistry*, 280 (1985) 115-122.
- [16] Bai, C-X.; Zhang, W-Z.; He, R.; Lu, X-B.; Zhang, Z-Q. *Tetrahedron Letters*, 46 (2005) 7225-7228
- [17] Malacea, R.; Fischmeister, C.; Dubois, J-L.; Couturier, J-L.; Dixneuf, P. H. *Green Chemistry*, 11 (2009) 152-155.
- [18] Rountree, S. M.; Taylor, S. F. R.; Hardacre, C.; Lagunas, M. C.; Davey, P. N. *Applied Catalysis A: General*, 486 (2014) 94-104.

[19] Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Bertani, R. *Coordination Chemistry Reviews*, 147 (1996) 299-338.

[20] van der Gryp, P.; Marx, S.; Vosloo, H. C. M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 355 (2012) 85-95.

[21] Arrhenius, S. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4 (19889) 226.



Capítulo VI

Metátesis Cruzada
de Oleato de Metilo
con Aldehídos
Insaturados

CAPÍTULO VI

METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO CON ALDEHÍDOS INSATURADOS.

VI.1. Introducción	VI-2
VI.2. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica	VI-5
VI.2.1. Análisis cualitativo	VI-5
VI.2.1.a. Separación cromatográfica de los productos de reacción	VI-5
VI.2.1.b. Identificación de productos de reacción	VI-6
VI.2.2. Análisis cuantitativo	VI-12
VI.2.2.a. Cálculo de factores de respuesta cromatográficos	VI-12
VI.2.2.b. Cálculo de parámetros utilizados en los ensayos de actividad catalítica. Conversión, Rendimiento y Selectividad	VI-13
VI.3. Auto-metátesis de oleato de metilo y cinamaldehído	VI-16
VI.4. Metátesis cruzada de oleato de metilo y cinamaldehído	VI-18
VI.5. Estudio del equilibrio	VI-21
VI.6. Efecto de la concentración inicial de cinamaldehído	VI-26
VI.7. Estudio cinético. Determinación de la expresión de velocidad	VI-35
VI.7.1. Determinación del orden de reacción parcial del CA	VI-37
VI.7.2. Determinación del orden de reacción parcial de OM, 9OCT y 9OD	VI-40
VI.8. Efecto de la temperatura	VI-45
VI.9. Actividad del catalizador HG_2/SiO_2 en la metátesis de aldehídos insaturados	VI-52
VI.10. Conclusiones	VI-54
VI.11. Bibliografía	VI-56

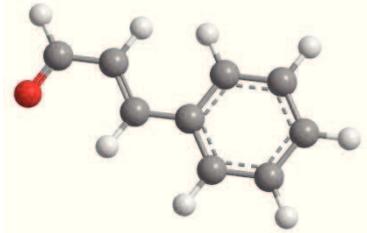
VI. 1. INTRODUCCIÓN.

Los aldehídos α,β -insaturados son de amplio uso en la industria de los fragancias y sabores, directamente o como intermediarios clave en la preparación de fragancias y sabores sintéticos. Además, en química orgánica son empleados como intermediarios de síntesis, participando en numerosos procesos como reacciones de Diels Alder [1, 2, 3, 4], adiciones de Michael [5, 6, 7, 8, 9] o condensaciones aldólicas [10, 11]. Los aldehídos α,β -insaturados son comúnmente preparados por reacciones tipo Wittig [12, 13]; sin embargo, se han reportado otros métodos como por ejemplo la oxidación catalítica de alcoholes alílicos [14, 15], la isomerización de alcoholes propargílicos catalizada por Ru [16], o la síntesis vía reactivos de Grignard [17]. La reacción de metátesis también ha sido empleada para la síntesis de aldehídos α,β -insaturados utilizando acroleína, crotonaldehído, metacroleína y 2-undecenal como reactivos [18, 19]. En el presente capítulo se exploró por primera vez el potencial de la reacción de metátesis cruzada con aldehídos insaturados como herramienta para valorizar derivados de la industria oleoquímica (FAME's). En particular se estudió la conversión de oleato de metilo (OM) en químicos finos y compuestos con valor agregado, vía metátesis cruzada con cinamaldehído (CA), un compuesto abundante en la naturaleza que se encuentra presente en la corteza del árbol de canela y otras especies del género *Cinnamomum*. En la **Tabla VI.1** se describen algunas propiedades del cinamaldehído.

La metátesis cruzada de oleato de metilo (OM) con cinamaldehído (CA) da como productos de reacción 11-oxo-9-undecenoato de metilo (O9UDO), 10-fenil-9-decenoato de metilo (F9DCO), 2-undecenal (2UAL) y 1-decenilbenceno (1DB) (**Esquema VI.1**). El 2UAL es una fragancia utilizada en la industria cosmética y perfumería [20, 21], que al igual que los 2-alquenes presenta propiedades antifúngicas y antibacteriales [22]. A partir de 2UAL se pueden obtener aldehídos de C11 comercialmente valiosos como el undecanal

y 2-metil-undecanal, empleados a escala industrial en cosmética y perfumería. Otras aplicaciones del 2UAL son la síntesis de productos farmacéuticos, fungicidas, reguladores del crecimiento vegetal, bactericidas y desinfectantes [23]. Tanto el F9DCO como el 1DB pueden ser potencialmente utilizados como precursores en la síntesis de alquilbencenos lineales (*LAB*, por su nombre en inglés, *Linear Alkyl Benzene*). Los alquilbencenos son intermediarios en la fabricación de detergentes [24]. Finalmente, el O9UDO, es un compuesto α,ω -bifuncional con aplicación en la industria de los polímeros y una molécula interesante para ser utilizada en reacciones de condensación aldólica.

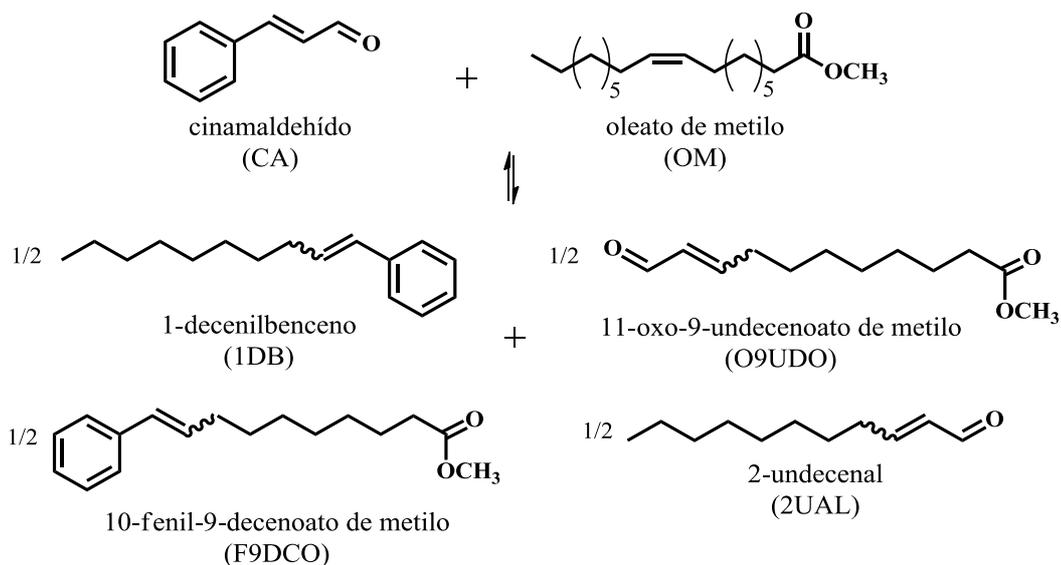
Tabla VI.1. Estructura molecular y propiedades fisicoquímicas del cinamaldehído.

Cinamaldehído (CA)	
Estructura molecular	
Sinónimos	(2E)-3-fenilprop-2-enal (2E)-3-fenilacrilaldehído
Fórmula Molecular	C ₉ H ₈ O
Número de CAS	104-55-2
Propiedades Físicas	
Aspecto	Líquido amarillo pálido y viscoso
Peso Molecular	132.16 g/ mol
Densidad	1.05 g/ cm ³ (293 K)
Punto de ebullición	521 K
Punto de fusión	265 K

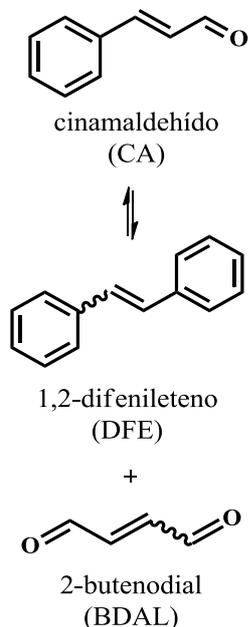
En presencia de un catalizador de metátesis, además de la reacción de MC también pueden tener lugar paralelamente las correspondientes reacciones de auto-metátesis, que en

principio disminuyen el rendimiento en los productos de interés. El **Esquema VI.1** describe esta situación en el caso particular del sistema de reacción en estudio.

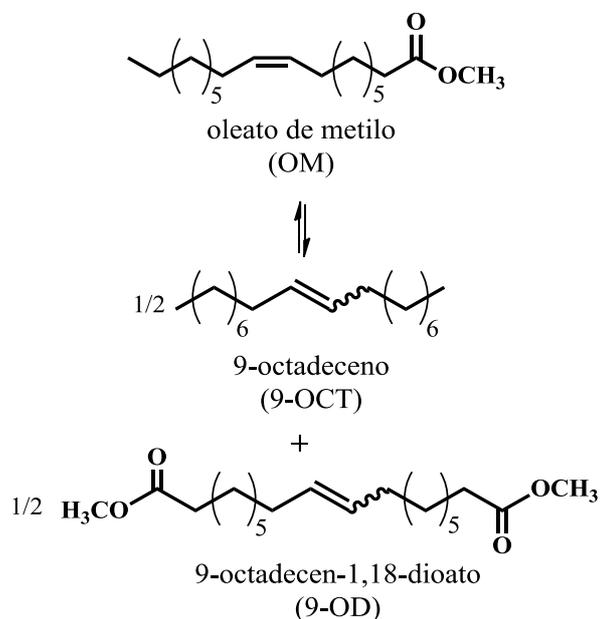
a. Metátesis Cruzada CA:OM (MC)



b. Auto-metátesis CA (AUTO-CA)



c. Auto-Metátesis OM (AUTO-OM)



Esquema VI.1. Esquema de reacción para la metátesis cruzada de CA-OM y las respectivas reacciones de auto-metátesis.

VI.2. PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA DE EVALUACIÓN CATALÍTICA.

VI.2.1. ANÁLISIS CUALITATIVO.

VI.2.1.a. SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.

El análisis de las muestras se realizó por cromatografía gaseosa, empleando el cromatógrafo de gases *Agilent 6850* con detección por FID y los accesorios y condiciones generales descritos en el *capítulo III*. En la *Tabla VI.2* se describe el método cromatográfico optimizado para la separación de los productos de la mezcla de reacción.

Tabla VI.2. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras de reacción de MC de OM-CA.

<i>Inyector</i>	<i>Detector (FID)</i>	<i>Horno</i>
Modo: Split	Temperatura: 583 K	Columna capilar HP-1
Temperatura: 573 K	Flujo de H₂: 60 mL/ min	Longitud nominal: 50 m
Relación Split: 40	Flujo de Aire: 450 mL/ min	Diámetro nominal: 0.32 mm
Flujo purga: 60 mL/ min	Modo: Flujo constante de gas auxiliar (N ₂).	Grosor nominal de película: 1.50 μm
Tiempo de Purga: 0.75 min	Gas auxiliar: N ₂	Modo: rampa de temperatura
	Flujo de gas auxiliar: 50 mL/ min	Temperatura inicial: 373 K
		Tiempo inicial: 0 min
		Velocidad: 10 K/ min
		Temperatura Final: 573 K
		Tiempo Final: 15 min.
		Gas portador: N ₂
		Flujo de gas portador: 1.61 mL/ min

En la *Figura VI.1* se muestra un cromatograma típico para una mezcla de reacción proveniente de un experimento preliminar de metátesis cruzada de oleato de metilo y cinamaldehído.

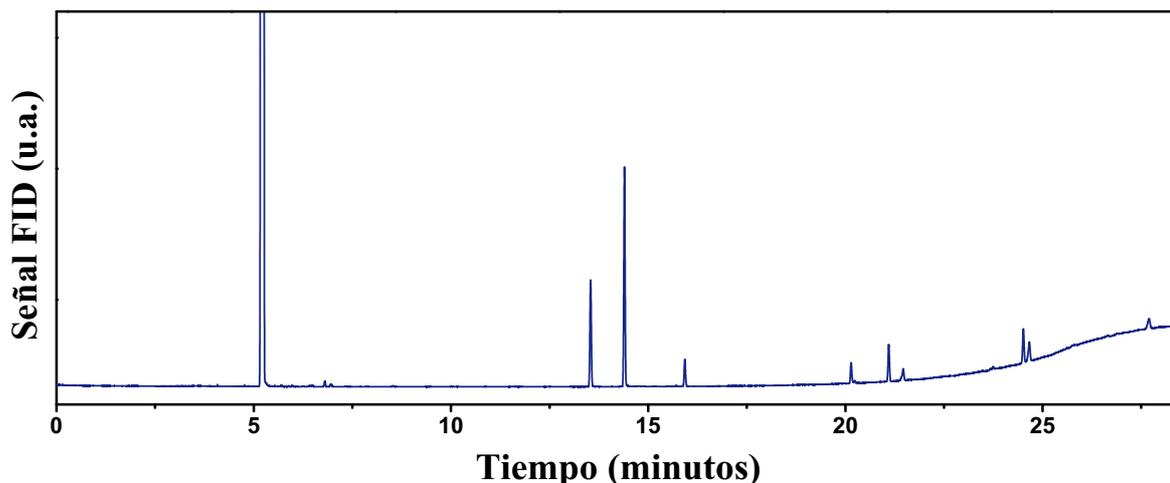


Figura VI.1. Cromatograma típico obtenido como resultado de la optimización del análisis cualitativo de las muestras de reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y cinamaldehído. Condiciones de análisis (descritas en detalle en la **Tabla VI.2**): $T_{\text{INYECTOR}} = 573 \text{ K}$, $T_{\text{FID}} = 583 \text{ K}$, $Q(\text{N}_2) = 1.61 \text{ mL/ min}$. Programa de temperatura del horno: 373 K , 10 K/ min ; 573 K (15 min).

VI.2.1.b. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN.

Las muestras se analizaron por CG acoplada a espectrometría de masas (EM) utilizando un cromatógrafo de gases (Thermo scientific® Trace 1300) acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo scientific® ISQ-QD). Las muestras se diluyeron en tolueno y se inyectaron directamente en el equipo ($1 \mu\text{L}$, modo "split"). La separación se realizó en una columna capilar *TR 5MS* (longitud total: 30 m, diámetro: 0.25 mm, espesor de film: $0.25 \mu\text{m}$), utilizando Helio como gas portador a un flujo de 1.5 mL/ min , siendo la temperatura del inyector de 573 K . La temperatura inicial del horno fue de 313 K por 5 minutos con programación de 10 K por minutos hasta 393 K , incrementando 25 K por minuto hasta 573 K , la cual se mantuvo constante por 5 minutos. El espectrómetro de masas fue operado a 70 eV con un rango de masas desde 12-500 uma, siendo la temperatura de la fuente de 473 K . La identificación de los componentes fue asignada por comparación de sus espectros de masas con los disponibles en la biblioteca del equipo (Base de datos NIST 2011) y los simulados en el programa Mass Spec Calculator Pro™.

El estudio por CG/ EM de la muestra de reacción de metátesis cruzada de OM y CA permitió identificar los reactivos (OM y CA), el estándar interno (n-dodecano), los productos de metátesis cruzada, (E/Z)-2-undecenal, (E/Z)-1-decenilbenceno, (E/Z)-10-fenil-9-decenoato de metilo y (E/Z)-11-oxo-9-undecenoato de metilo, y los productos de auto-metátesis de OM, (E/Z)-9-octadeceno y (E/Z)-9-octadecen-1,18-dioato de metilo. En la **Figura VI.2.a-i** se muestran los espectros de masas obtenidos con el correspondiente patrón de fragmentación.

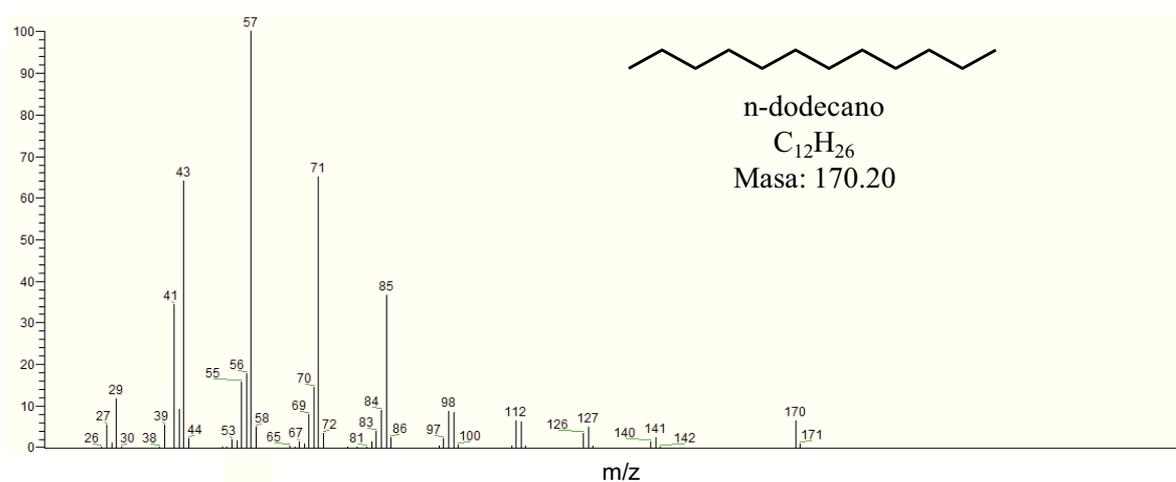


Figura VI.2.a. Espectro de masas n-dodecano. CG-EM m/z (IR): 170 (M^+ , 7); 85 (37); 84 (10); 71 (65); 70 (14); 57 (100); 56 (18); 55 (16); 43 (64); 42 (10); 41 (35); 29 (12).

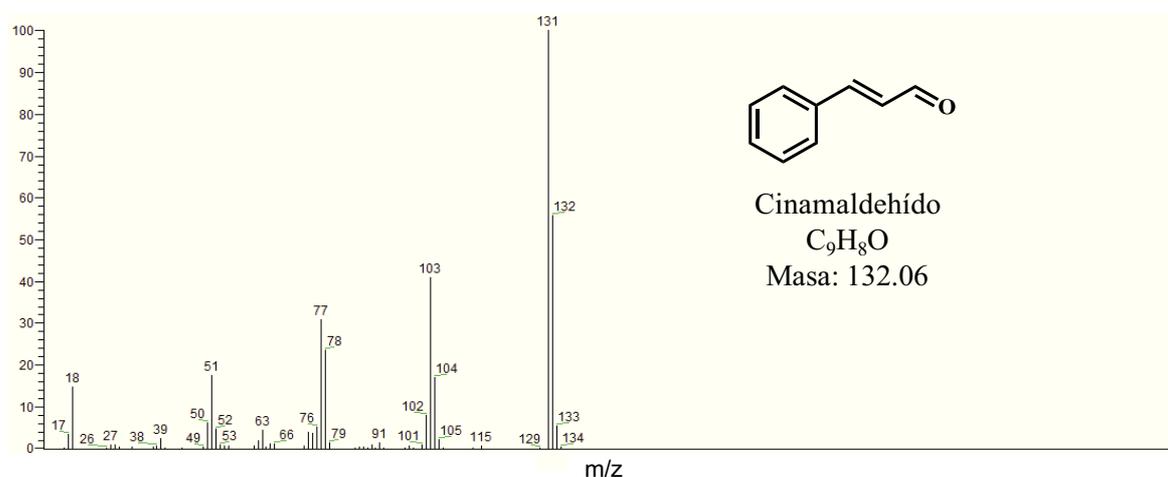


Figura VI.2.b. Espectro de masas CA. CG-EM m/z (IR): 132 (M^+ , 56); 131 (100); 104 (18); 103 (41); 78 (24); 77 (31); 51 (18).

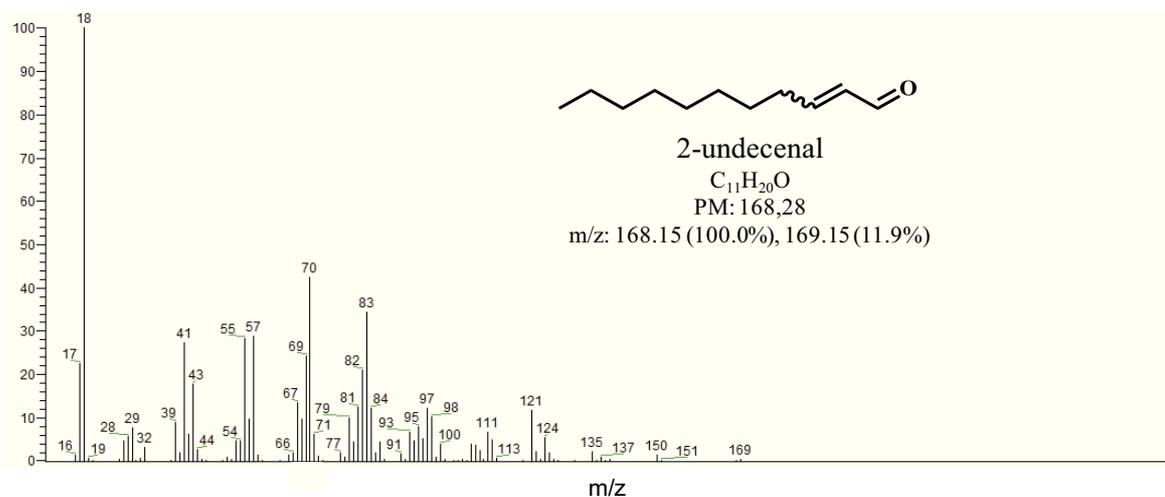


Figura VI.2.c. Espectro de masas 2UAL. CG-EM m/z (IR): 168 (M^+ , 1); 121 (10); 111 (12); 98 (16); 98 (18); 95 (11); 84 (26); 83 (58); 82 (30); 81 (18); 79 (10); 71 (13); 70 (100); 69 (47); 68 (18); 67 (23); 57 (89); 56 (29); 55 (81); 54 (18); 53 (10); 43 (82); 42 (22); 41 (94); 39 (31); 39 (73); 27 (39).

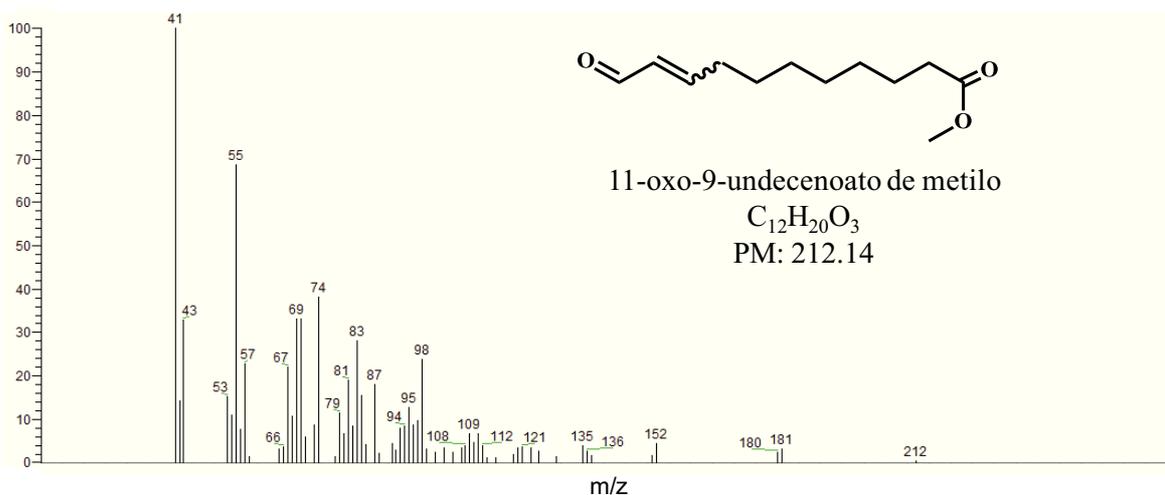


Figura VI.2.d. Espectro de masas O9UDO. CG-EM m/z (IR): 212 (M^+ , 1); 98 (24); 97 (10); 95 (12); 87 (18); 84 (15); 83 (28); 81 (19); 79 (12); 74 (38); 70 (33); 69 (33); 68 (11); 67 (22); 57 (23); 55 (69); 54 (11); 53 (15); 43 (33); 42 (14); 41 (100).

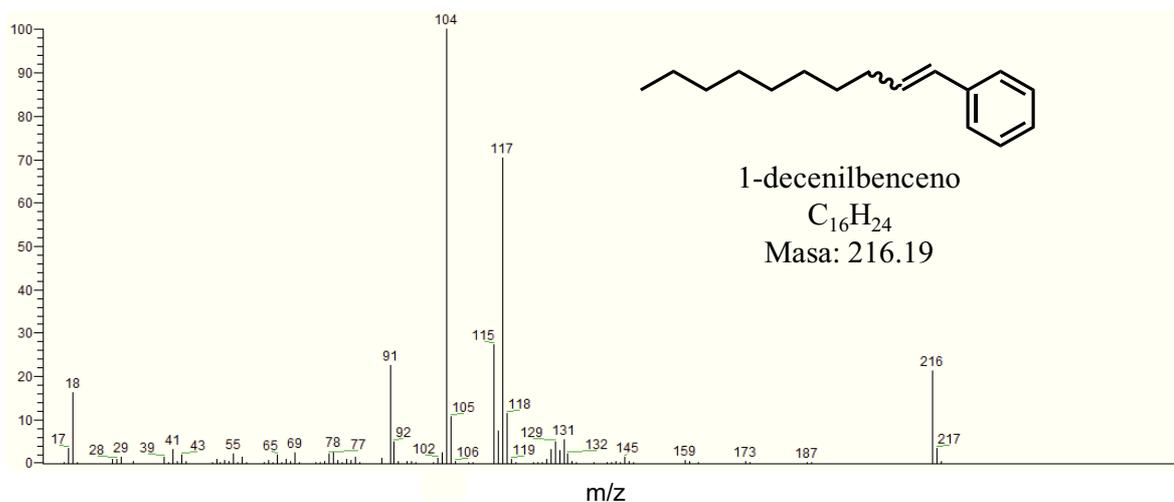


Figura VI.2.e. Espectro de masas 1DB. CG-EM m/z (IR): 216 (M+, 20); 118 (12); 117 (71); 115 (28); 105 (11); 104 (100); 91 (22).

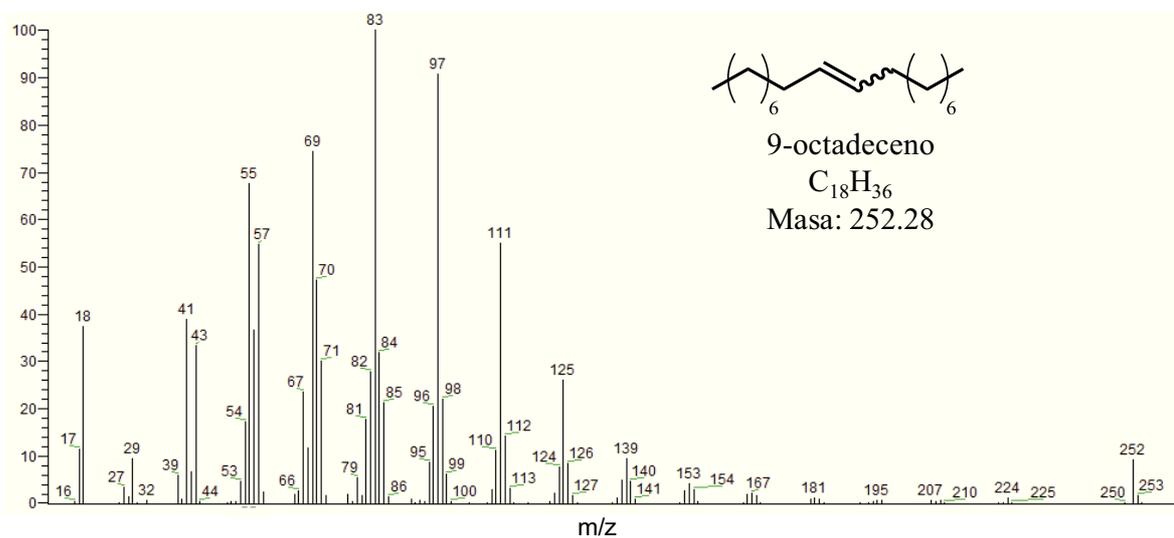


Figura VI.2.f. Espectro de masas 9OCT. CG-EM m/z (IR): 252 (M+, 10); 139 (10); 125 (27); 112 (14); 111 (55); 110 (12); 95 (22); 97 (91); 96 (21); 85 (21); 84 (32); 83 (100); 82 (28); 71 (30); 70 (48); 69 (74); 68 (12); 67 (23); 57 (54); 56 (36); 55 (68); 54 (17); 43 (33); 41 (39); 29 (10).

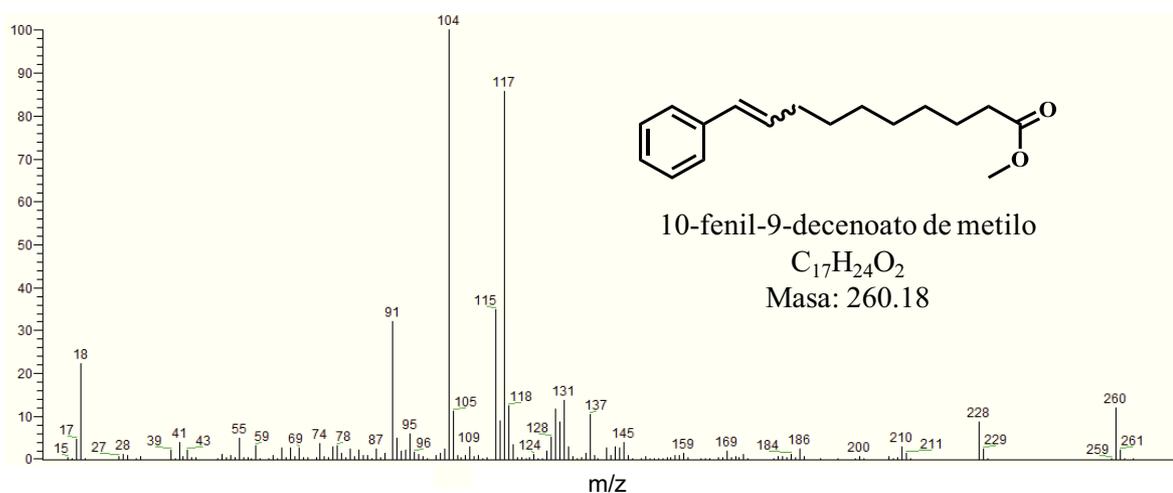


Figura VI.2.g. Espectro de masas F9DCO. CG-EM m/z (IR): 260 (M^+ , 12); 137 (10); 131 (14); 129 (12); 118 (13); 117 (85); 115 (35); 105 (12); 104 (100); 91 (32).

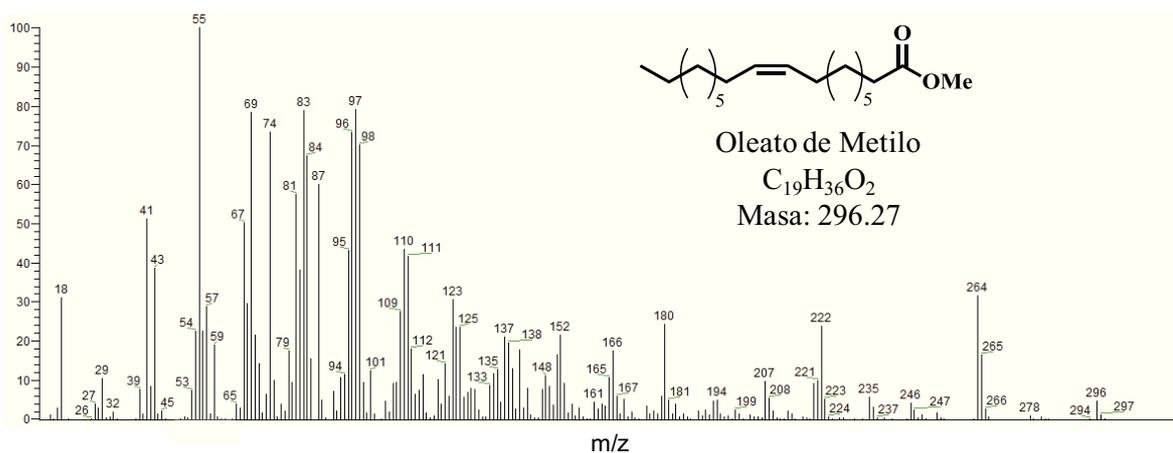


Figura VI.2.h. Espectro de masas OM. CG-EM m/z (IR): 296 (M^+ , 5); 265 (16); 264 (32); 222 (24); 221 (10); 207 (10); 180 (24); 166 (18); 165 (11); 152 (22); 151 (16); 148 (12); 140 (18); 139 (13); 138 (20); 137 (21); 135 (13); 134 (12); 125 (23); 124 (23); 123 (31); 121 (14); 119 (10); 115 (12); 112 (18); 111 (42); 110 (44); 109 (28); 108 (10); 87 (60); 85 (16); 84 (68); 83 (69); 82 (38); 81 (58); 80 (10); 79 (18); 75 (10); 74 (74); 71 (14); 69 (79); 68 (30); 67 (50); 59 (20); 57 (29); 56 (23); 55 (100); 54 (23); 43 (38); 41 (51); 29 (10).

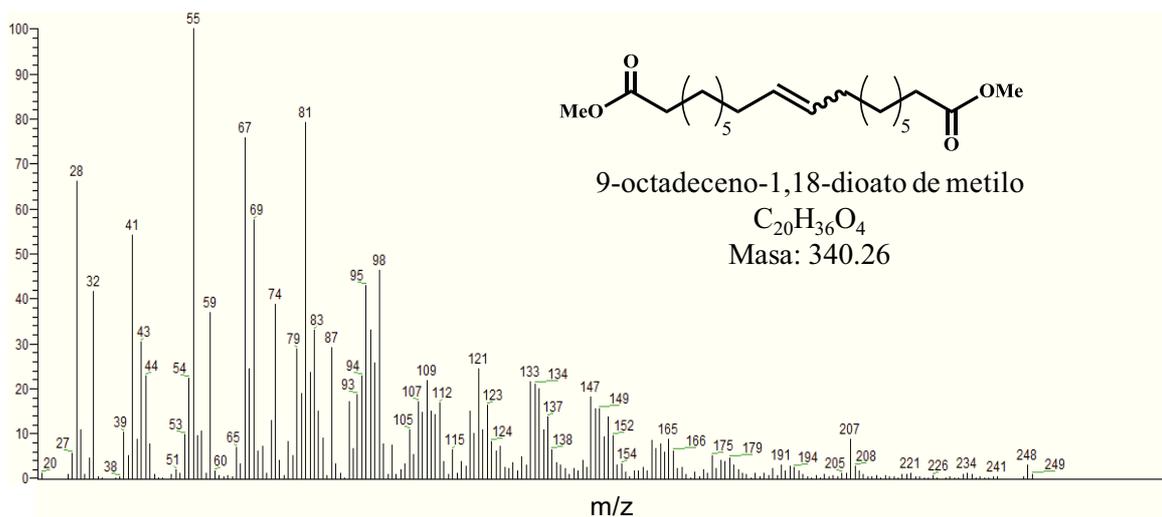


Figura VI.2.i. Espectro de masas 9OD. CG-EM m/z (IR): 207 (17); 151 (14); 149 (16); 148 (16); 147 (18); 137 (14); 136 (10); 135 (20); 134 (21); 133 (21); 123 (17); 122 (10); 121 (24); 120 (10); 119 (14); 112 (17); 111 (14); 110 (14); 109 (22); 108 (14); 107 (17); 105 (11); 98 (47); 97 (26); 96 (25); 95 (43); 94 (23); 93 (19); 91 (17); 82 (14); 83 (33); 82 (24); 81 (79); 80 (19); 79 (29); 74 (39); 73 (13); 69 (57); 68 (24); 67 (76); 59 (37); 57 (10); 55 (100); 54 (22); 44 (23); 43 (32); 41 (54); 39 (10); 32 (41); 29 (10); 28 (66).

En la **Figura VI.3** se muestra el cromatograma de la muestra de metátesis cruzada de CA y OM, superponiendo la identificación de cada compuesto por CG/ EM.

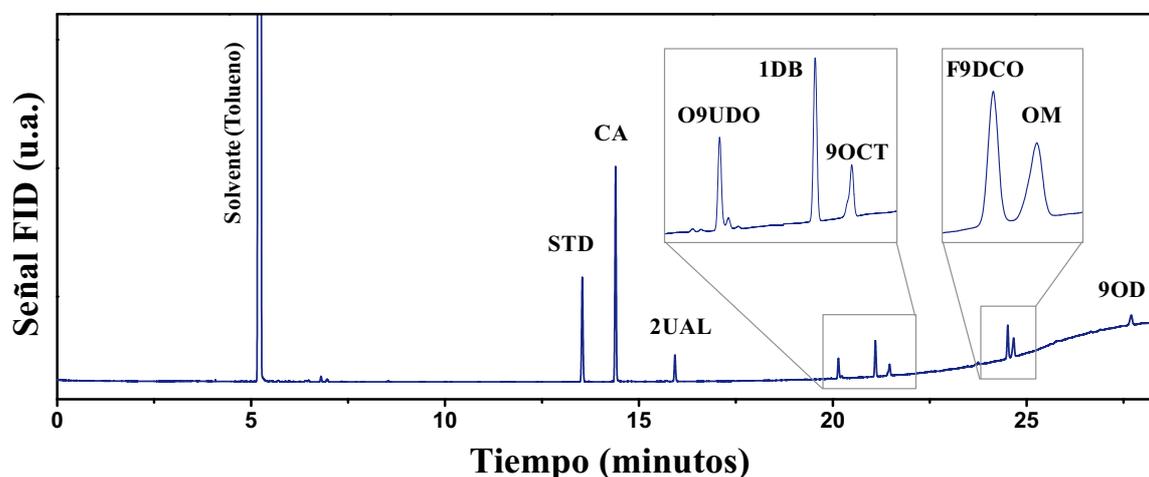


Figura VI.3. Identificación de los componentes de la muestra. Cromatograma de muestras de reacción de MC de OM-CA. Condiciones de análisis: $T_{INYECTOR} = 573 \text{ K}$, $T_{FID} = 583 \text{ K}$, $Q(N_2) = 1.61 \text{ mL/min}$. Programa de temperatura del horno: 373 K , 10 K/min ; 573 K (15 min).

En la **Tabla VI.3**, se muestran los tiempos de retención de los componentes de la muestra, empleando el método cromatográfico descrito en la *sección VI.2.1.a*.

Tabla VI.3. Tiempos de retención cromatográficos de los componentes de una mezcla de reacción de MC de OM-CA empleando las condiciones de análisis descritas en la *Tabla VI.2.*

<i>Compuesto</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Punto de Ebullición (K)</i>
n-dodecano (STD)	13.55	170.33	489
Cinamaldehído (CA)	14.39	132.16	523
2-undecenal (2UAL)	15.92	168.28	545
11-oxo-9-undecenoato de metilo (O9UDO)	20.14	212.29	-
1-decenilbenceno (1DB)	21.10	216.36	580
9-octadeceno (9OCT)	21.46	252.48	595
10-fenil-9-decenoato de metilo (F9DCO)	24.51	260.37	628
Oleato de metilo (OM)	24.66	296.49	624
9-octadecen-1,18-dioato (9OD)	27.69	340.26	691

VI.2.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO.

V.2.2.a. CÁLCULO DE FACTORES DE RESPUESTA CROMATOGRÁFICOS.

La cuantificación de reactivos y productos presentes en la mezcla de reacción se llevó a cabo a partir de las áreas de los picos, obtenidos por cromatografía gaseosa, aplicando el método de 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 mostrado en la *Figura VI.3*).

El factor de respuesta cromatográfico relativo al estándar interno (f) para OM y CA fue obtenido promediando los resultados de un conjunto de diez inyecciones de solución patrón del compuesto en cuestión y la sustancia elegida como estándar interno (n-dodecano). El factor de respuesta relativo se calculó como:

$$f_i = \frac{n_i \cdot A_{std}}{A_i \cdot n_{std}} \quad \text{Ecuación VI.1}$$

donde:

f_i : factor de respuesta relativo a i (OM y CA).

n_i : moles del i en la solución patrón.

n_{std} : moles del estándar interno en la solución patrón.

A_{std} : área del pico del estándar interno en el cromatograma de la solución patrón.

A_i : área del pico de i en el cromatograma de la solución patrón.

Dado a que no se disponía de patrones comerciales de los productos de reacción, los factores de respuesta cromatográficos (f) de las especies formadas por metátesis cruzada se estimaron teniendo en cuenta el balance de carbono y la estequiometría de la reacción. En el caso de los productos de auto-metátesis de OM, 9OCT y 9OD, los factores de respuesta se estimaron por el mismo método en un experimento de auto-metátesis de OM en fase homogénea utilizando tolueno como solvente y el complejo HG_2 como catalizador ($C_{OM}^0 = 0.0145 M$, $T = 323 K$, $1.12 mg HG_2$). Las condiciones de reacción se mantuvieron hasta alcanzar la conversión de equilibrio de OM (50 %) [25], teniendo en cuenta que el OM se transforma en cantidades estequiométricas de 9OCT y 9OD [25, 26]. Con los factores de respuesta de 9OCT y 9OD relativos al n-dodecano ya determinados se realizó una reacción de MC de CA-OM ($T = 323 K$, relación molar de reactivos $R_{CA/OM} = 1$) hasta verificar el equilibrio, considerando que la estequiometría de la reacción (ver *Esquema VI.1*) implica la formación de cantidades equimoleculares de cada producto. A partir del balance molar, entre moles de OM y CA consumidos, moles de 9OCT y 9OD formados, y las áreas relativas al n-dodecano obtenidas para cada producto de MC, fue posible estimar los factores de respuesta de cada uno de los cuatro productos de MC. En la *Tabla VI.4* se muestran los valores finales de los factores de respuesta relativos estimados para cada componente de la mezcla de reacción.

Tabla VI.4. Factores de respuesta relativos a n-dodecano de reactivos y productos de MC OM-CA y A-OM.

Reactivo/ Producto	Factor de respuesta (f)
OM	1.28
CA	0.62
9OD*	1.20
9OCT*	1.38
2UAL*	0.83
O9UDO*	1.13
1DB*	0.80
F9DCO*	1.11

*Estimados por balance de carbono.

V.2.2.b. CÁLCULO DE PARÁMETROS UTILIZADOS EN LOS ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA. CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD.

La conversión de OM y CA para un determinado tiempo t se definió como:

$$X_{OM}(t) = \frac{n_{OM}^0 - n_{OM}(t)}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación IV.2}$$

$$X_{CA}(t) = \frac{n_{CA}^0 - n_{CA}(t)}{n_{CA}^0} \quad \text{Ecuación VI.3}$$

donde:

n_{OM}^0 : moles iniciales de OM.

$n_{OM}(t)$: moles de OM en el tiempo t .

n_{CA}^0 : moles iniciales de CA.

$n_{CA}(t)$: moles de CA en el tiempo t .

El rendimiento se calculó en base a los átomos de carbono de OM. Así, el rendimiento a un producto i en un determinado tiempo t , se determinó como:

$$\eta_i(t) = \frac{\alpha_i}{\alpha_{OM}} \cdot \frac{n_i(t)}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VI.4}$$

donde:

$n_i(t)$: moles de i en el tiempo t .

α_i : número de átomos de carbono de i provenientes de la molécula de OM.

α_{OM} : número de átomos de carbono de la molécula de OM ($\alpha_{OM} = 19$).

n_{OM}^0 : moles iniciales de OM.

La selectividad hacia las reacciones de metátesis cruzada (MC) y auto-metátesis de OM se determinaron de la siguiente manera:

$$S_{MC}(t) = \frac{\sum_i \eta_{MC}}{X_{OM}} \quad \text{Ecuación VI.5}$$

$$S_{A-OM}(t) = \frac{\sum_i \eta_{A-OM}}{X_{OM}} \quad \text{Ecuación VI.6}$$

donde:

$\sum_i \eta_{MC}$: sumatoria de los rendimientos de los productos de metátesis cruzada a tiempo t .

$\sum_i \eta_{A-OM}$: sumatoria de los rendimientos de los productos de auto-metátesis de OM a tiempo t .

X_{OM} : conversión de OM a tiempo t .

Los balances de carbono de OM (BC_{OM}), CA (BC_{CA}) y total (BC_T) se determinaron según las siguientes ecuaciones:

$$BC_{OM} = \frac{\alpha_{OM} \cdot n_{OM} + \sum_i \alpha_i \cdot n_i}{\alpha_{OM} \cdot n_{OM}^0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación VI.7}$$

$$BC_{CA} = \frac{\gamma_{CA} \cdot n_{CA} + \sum_i \gamma_i \cdot n_i}{\gamma_{CA} \cdot n_{CA}^0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación VI.8}$$

$$BC_T = \frac{\alpha_{OM} \cdot n_{OM} + \gamma_{CA} \cdot n_{CA} + \sum_i \omega_i \cdot n_i}{\alpha_{OM} \cdot n_{OM}^0 + \beta_{CA} \cdot n_{CA}^0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación VI.9}$$

donde:

n_i : número de moles del producto i .

α_{OM} : número de átomos de carbono en la molécula de OM ($\alpha_{OM} = 19$).

α_i : número de átomos de carbono provenientes de OM en la molécula del producto i .

γ_{CA} : número de átomos de carbono en la molécula de CA ($\gamma_{CA} = 9$).

γ_i : número de átomos de carbono provenientes del CA en la molécula del producto i .

ω_i : número de átomos de carbono en la molécula del producto i .

VI.3. AUTO-METÁTESIS DE OLEATO DE METILO Y CINAMALDEHÍDO.

Como se mencionó en la *sección VI.1*, la reacción de MC entre dos olefinas compite con las reacciones de auto-metátesis de cada reactivo, por lo tanto previo al estudio de la reacción de MC fue necesario evaluar la actividad del complejo HG_2 en la auto-metátesis de OM y CA por separado. Los ensayos se llevaron a cabo a $T = 323$ K utilizando tolueno como solvente, $w_{HG_2} = 1.12$ mg y $C_{olefina}^0 = 0.0145$ M. En la *Figura VI.4* se muestra, la conversión en función del tiempo en las reacciones de auto-metátesis de OM y CA, respectivamente.

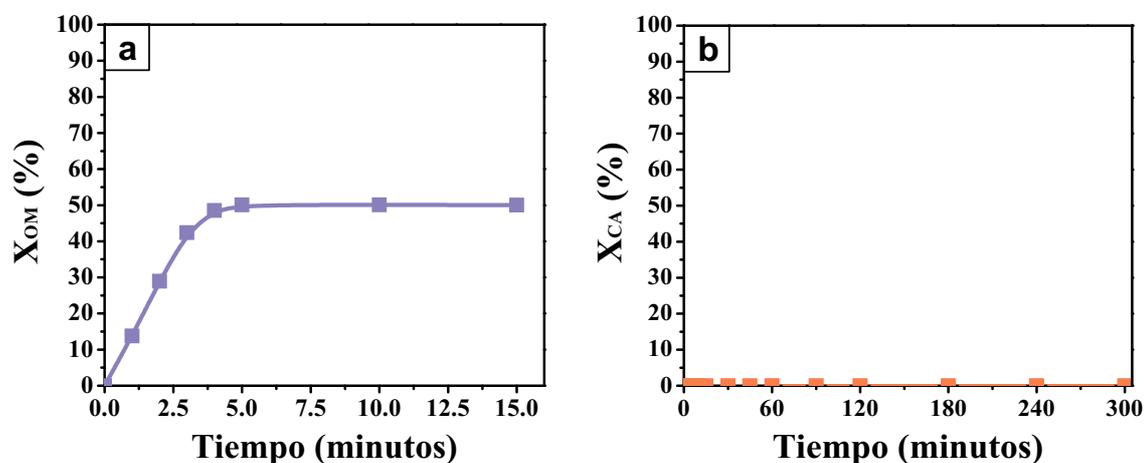


Figura VI.4. Reacciones de auto-metátesis en fase homogénea. Conversión vs. tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $T = 323$ K. a) Auto-metátesis de OM, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $R_{OM/HG_2} = 84$; b) Auto-metátesis de CA, $C_{CA}^0 = 0.0145$ M, $R_{OM/HG_2} = 84$.

En el *capítulo V* se observó que el complejo HG_2 resulta muy activo en la reacción de auto-metátesis de OM, alcanzando rápidamente la conversión de equilibrio, $X_{OM}^{Eq} = 50\%$ (*Figura VI.4.a*) [25, 26]. Sin embargo, bajo las mismas condiciones de reacción el complejo HG_2 no presentó actividad en la reacción de auto-metátesis de CA

(Figura VI.4.b). En la bibliografía, la falta de actividad de los complejos de Ru en reacciones de metátesis con aldehídos α,β -insaturados, como el CA, es asociada a una escasa reactividad del doble enlace olefínico del aldehído con el catalizador, debido a su condición de olefina α,β -insaturada deficiente en electrones [18], sumado al impedimento estérico del enlace C=C del CA por estar conjugado a un grupo fenilo y aldehído. Sin embargo, ningún trabajo hace referencia a la capacidad que presentan los aldehídos para coordinarse a metales de transición a través de un enlace σ terminal η^1 o $\pi \eta^2$ (Figura VI.5) [27], que podría dar lugar a la formación de especies del complejo HG_2 que resulten inactivas en reacciones de metátesis, motivo por el cual se estudió la interacción del grupo CHO con el complejo HG_2 utilizando espectroscopia UV-Vis. Así, para evaluar la posible coordinación de un aldehído con el complejo HG_2 , se preparó una solución de HG_2 en $CHCl_3$ a la cual se le adicionó un aldehído saturado (butanal, $CH_3CH_2CH_2CHO$). El agregado de un gran exceso de butanal ($R_{BUTANAL/HG_2} = 10000$) generó un cambio de color de la solución de HG_2 , pasando del color verde característico a rojo.

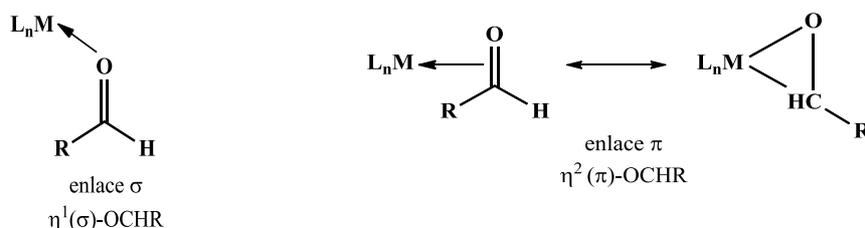


Figura VI.5. Modelos de coordinación de aldehídos con centros metálicos de complejos organometálicos. [L = ligando; M = metal]

En la Figura VI.6 se comparan los espectros UV-vis del complejo HG_2 en $CHCl_3$ antes y luego del agregado del aldehído (para adquirir el espectro se utilizó como blanco una solución de butanal en $CHCl_3$). En la Figura VI.6 se observa la aparición de una banda a $\lambda = 472$ nm y un notable corrimiento de la banda de absorción a $\lambda = 375$ nm correspondiente a las transiciones de los orbitales d-d de los átomos de Ru (II), luego del agregado de butanal. El cambio de color de la solución y el corrimiento del máximo a

$\lambda = 327$ nm, podrían atribuirse a un cambio en la esfera de coordinación del Ru debido a la coordinación del grupo CHO. Cabe destacar que este cambio sólo se observó a elevadas relaciones molares aldehído/ HG_2 ($R_{BUTANAL/HG_2} = 10000$), por lo que en principio, podría suponerse que la falta de actividad del complejo HG_2 en la auto-metátesis de CA no estaría dada como consecuencia de un rápido envenenamiento del complejo debido a la coordinación del grupo CHO. La respuesta a este interrogante será obtenida parcialmente de los experimentos de metátesis cruzada entre OM y CA.

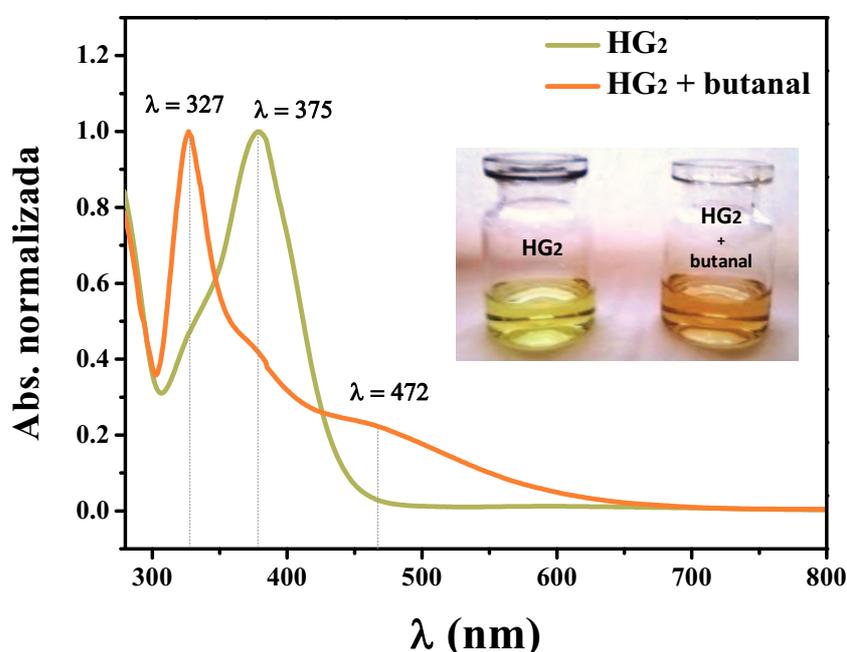


Figura VI.6. Espectros UV-vis del complejo HG_2 y HG_2 + butanal ($R_{BUTANAL/HG_2} = 10000$).

VI.4. METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO CON CINAMALDEHÍDO.

La reacción de metátesis cruzada de CA y OM se estudió preliminarmente utilizando una relación equimolar de reactivos ($R_{CA/OM} = 1$), empleando tolueno como solvente y operando a 323 K ($w_{HG_2} = 2.24$ mg y $C_{OM}^0 = C_{CA}^0 = 0.0145$ M). En la **Figura VI.7** se muestra la evolución en el tiempo de la conversión (X_{OM} y X_{CA}) y los rendimientos de todos los productos observados (η_{9OCT} , η_{9OD} , η_{2UAL} , η_{09UDO} , η_{1DB} y η_{F9DCO}). Los resultados presentados muestran que el complejo HG_2 es activo en la reacción de MC,

alcanzando una conversión de OM y CA del 80 y 50 % respectivamente. El rendimiento total en productos de MC fue del 52 %, mientras que el rendimiento total en productos de A-OM resultó de un 26 %.

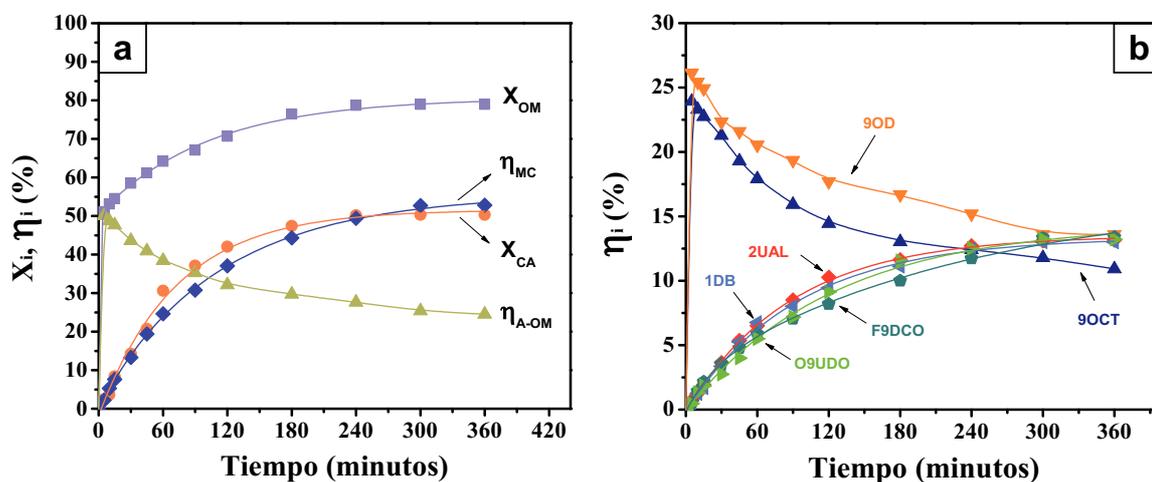
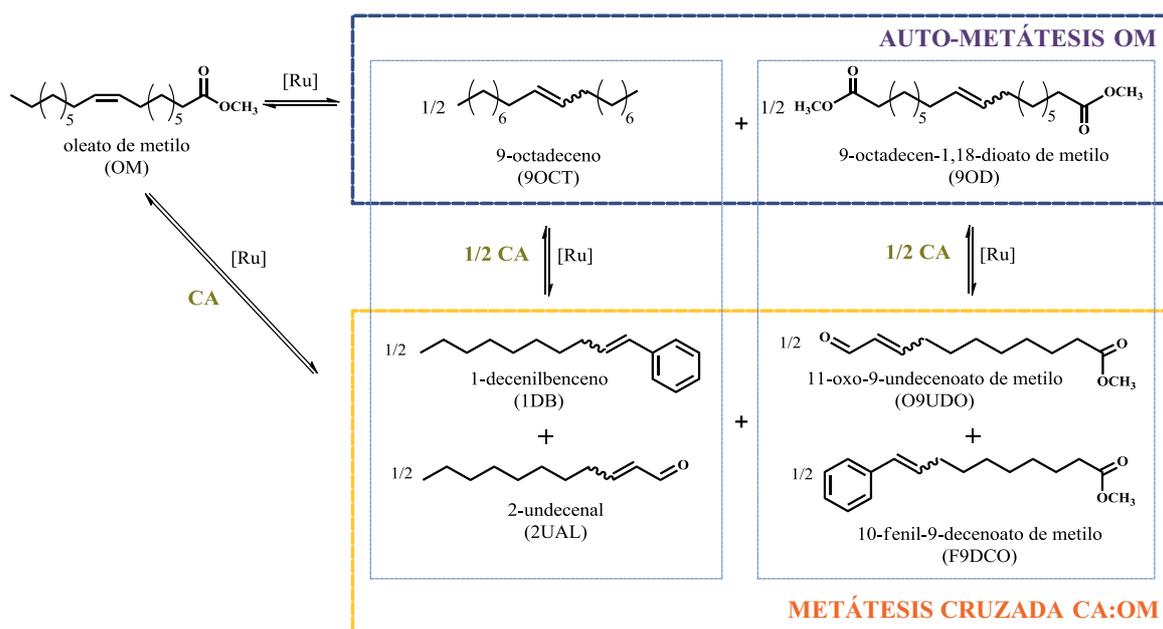


Figura VI.7. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. a) Conversión (X_{OM} , X_{CA}) y rendimiento global (η_{MC} , η_{A-OM}) vs. tiempo; b) Rendimiento (η_i) vs tiempo. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = C_{CA}^0 = 0.0145M$, $R_{CA/OM} = 1$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K.

Resulta destacable que a elevados tiempos de reacción durante la reacción de MC (180 min) se detectó la aparición de trazas de 1,2-difeniletano (DFE, identificado por CG-EM), producto de la reacción de auto-metátesis de CA. Esta observación resulta sumamente interesante porque el CA no mostró conversión alguna en la auto-metátesis frente a HG_2 (**Figura VI.4.b**). La participación del CA en la reacción de MC con OM, y la ausencia de productos de auto-metátesis de CA en presencia de HG_2 posiciona al CA dentro del grupo de olefinas del Tipo III, al igual que el 3PN (ver *capítulo V, sección V.4*), lo que implica que la falta de actividad del HG_2 en la reacción de auto-metátesis de CA, no está dada por un rápido envenenamiento del catalizador por parte del CA, sino (y esto es una especulación por el momento) por un menor carácter nucleofílico del enlace C=C del CA frente al complejo HG_2 , sumado al posible impedimento estérico que implica el grupo fenilo conjugado al doble enlace C=C.

De manera similar a lo observado en el *capítulo V* respecto de la metátesis cruzada de OM con 3PN, frente a la falta de nucleofilicidad del CA como reactivo, el OM da inicio al ciclo catalítico de metátesis. Frente al intermediario metalociclobutano resultante y las especies derivadas del ciclo de Chauvin, el CA resultaría ahora suficientemente nucleofílico para incorporarse al ciclo catalítico, permitiendo la formación de productos de MC. Si se observa la evolución de los rendimientos de los productos de auto-metátesis de OM (*Figura VI.7.b*), se aprecia que los mismos alcanzan rápidamente ($t = 5$ min) un máximo en 50 %. Por el contrario, los rendimientos de los productos de MC en ese punto apenas superan el 1 %. Es decir, al inicio de la reacción, el consumo de OM se debe casi en su totalidad a la reacción de A-OM. La mayor velocidad de A-OM respecto a la MC es consistente con el menor carácter nucleofílico del CA, que conduce a que la reacción de A-OM alcance rápidamente el equilibrio. Los productos de auto-metátesis de OM, 9OCT y 9OD, también serían capaces de sufrir MC con CA, lo que explica el consumo de dichos productos durante la reacción como se observa claramente en la *Figura VI.7*. En el *Esquema VI.2* se presenta el tren de reacción completo.



Esquema VI.2. Esquema de reacción MC CA-OM.

VI.5. ESTUDIO DEL EQUILIBRIO.

Las reacciones de metátesis cruzada resultan frecuentemente limitadas por el equilibrio. No hay a la fecha datos relativos al equilibrio para la reacción de metátesis cruzada de OM con CA, por lo que se emprendió un estudio experimental y teórico para determinar las conversiones de equilibrio de esta reacción en el rango de temperatura de trabajo. A tal fin resulta indispensable asegurar que las concentraciones alcanzadas luego de la estabilización de la mezcla de reacción respondan exclusivamente al equilibrio termodinámico de la reacción, esto es en ausencia de fenómenos de desactivación del catalizador que pudieran dejar el avance de la reacción en una instancia previa al equilibrio. Inicialmente, se realizó un ensayo a 323 K utilizando tolueno como solvente y HG_2 ($3.58 \cdot 10^{-6}$ moles) como catalizador y una relación molar de reactivos $R_{\text{CA}/\text{OM}} = 1$ ($C_{\text{OM}}^0 = C_{\text{CA}}^0 = 0.0145 \text{ M}$). A los 120 minutos de reacción, y habiéndose detenido la evolución de la concentración de reactivos y productos, se incorporó catalizador fresco a la mezcla de reacción ($1.79 \cdot 10^{-6} \text{ mol HG}_2$), retomando el monitoreo de la composición de la mezcla de reacción. En la **Figura VI.8** se representa la conversión de OM y CA en función del tiempo de reacción a 323 K.

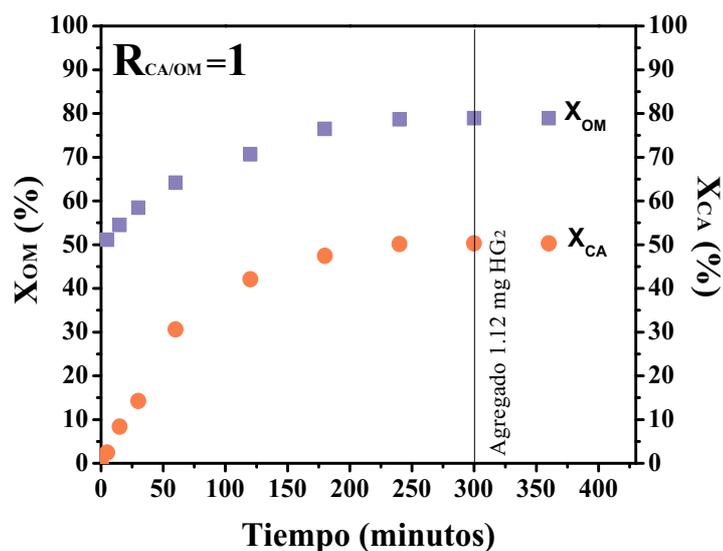
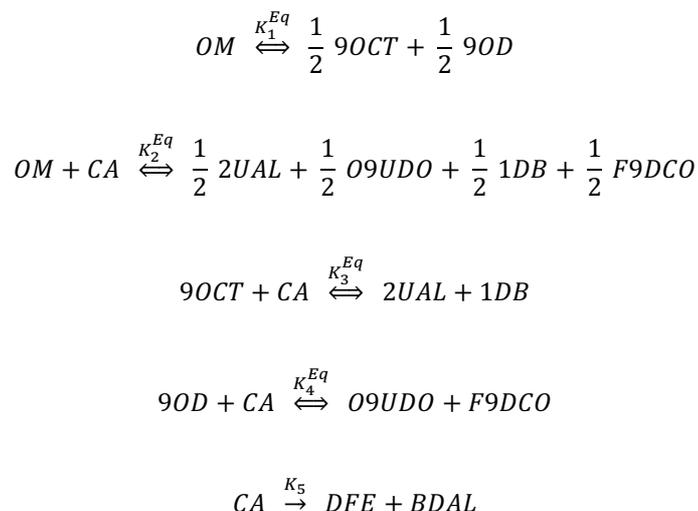


Figura VI.8. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. $R_{\text{CA}/\text{OM}} = 1$; Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{\text{HG}_2} = 2.24 \text{ mg}$, $C_{\text{OM}}^0 = C_{\text{CA}}^0 = 0.0145 \text{ M}$, $T = 323 \text{ K}$, $R_{\text{OM}/\text{HG}_2} = 42$.

En la **Figura VI.8** se observa que luego del agregado de catalizador fresco, la composición de la mezcla (y por consiguiente la conversión) se mantuvo constante, verificando el estado de equilibrio termodinámico del sistema OM-CA ($X_{OM}^{Eq} = 80\%$ y $X_{CA}^{Eq} = 50\%$).

Conociendo la conversión de equilibrio de OM para $R_{CA/OM} = 1$ a 323 K, se calcularon las conversiones de equilibrio para relaciones molares de reactivos ($R_{CA/OM}$) entre 1 y 10 a la misma temperatura. Para ello fue necesario determinar previamente la constante de equilibrio y plantear el balance de masa correspondiente de acuerdo al mecanismo de reacción propuesto. En base al mecanismo planteado en el **Esquema VI.2**, se consideraron las siguientes reacciones:



Suponiendo coeficientes de actividad unitarios para los potenciales químicos de cada especie ($\gamma_i = 1$), las constantes de equilibrio derivadas de la condición general de equilibrio fisicoquímico ($\sum_i^{j=1..R} \nu_i^j \mu_i = 0$, con i componentes y j reacciones posibles) se pueden expresar como:

$$K_1^{Eq} = \frac{[C_{9OCT}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{9OD}^{eq}]^{1/2}}{[C_{OM}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI.10}$$

$$K_2^{Eq} = \frac{[C_{2UAL}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{O9UDO}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{1DB}^{eq}]^{1/2} \cdot [C_{F9DCO}^{eq}]^{1/2}}{[C_{OM}^{eq}] \cdot [C_{CA}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI.11}$$

$$K_3^{Eq} = \frac{[C_{2UAL}^{eq}] \cdot [C_{1DB}^{eq}]}{[C_{9OCT}^{eq}] \cdot [C_{CA}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI.12}$$

$$K_4^{Eq} = \frac{[C_{O9UDO}^{eq}] \cdot [C_{F9DCO}^{eq}]}{[C_{9OD}^{eq}] \cdot [C_{CA}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI.13}$$

donde:

C_{OM}^{eq} : concentración de equilibrio de OM.

C_{CA}^{eq} : concentración de equilibrio de CA.

C_{2UAL}^{eq} : concentración de equilibrio de 2UAL.

C_{1DB}^{eq} : concentración de equilibrio de 1DB.

C_{O9UDO}^{eq} : concentración de equilibrio de O9UDO.

C_{F9DCO}^{eq} : concentración de equilibrio de F9DCO.

C_{9OCT}^{eq} : concentración de equilibrio de 9OCT.

C_{9OD}^{eq} : concentración de equilibrio de 9OD.

Expresando la constante de equilibrio en función al número de moles queda:

$$K_1^{Eq} = \frac{[n_{9OCT}^{eq}]^{1/2} \cdot [n_{9OD}^{eq}]^{1/2}}{[n_{OM}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI.14}$$

$$K_2^{Eq} = \frac{[n_{2UAL}^{eq}]^{1/2} \cdot [n_{O9UDO}^{eq}]^{1/2} \cdot [n_{1DB}^{eq}]^{1/2} \cdot [n_{F9DCO}^{eq}]^{1/2}}{[n_{OM}^{eq}] \cdot [n_{CA}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI.15}$$

$$K_3^{Eq} = \frac{[n_{2UAL}^{eq}] \cdot [n_{1DB}^{eq}]}{[n_{9OCT}^{eq}] \cdot [n_{CA}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI.16}$$

$$K_4^{Eq} = \frac{[n_{O9UDO}^{eq}] \cdot [n_{F9DCO}^{eq}]}{[n_{9OD}^{eq}] \cdot [n_{CA}^{eq}]} \quad \text{Ecuación VI.17}$$

donde:

n_{OM}^{eq} : moles en el equilibrio de OM.

n_{CA}^{eq} : moles en el equilibrio de 3PN.

n_{9OCT}^{eq} : moles en el equilibrio de 9OCT.

n_{9OD}^{eq} : moles en el equilibrio de 9OD.

n_{2UAL}^{eq} : moles en el equilibrio de 2UAL.

n_{O9UDO}^{eq} : moles en el equilibrio de O9UDO.

n_{1DB}^{eq} : moles en el equilibrio de 1DB.

n_{F9DCO}^{eq} : moles en el equilibrio de F9DCO.

Si se plantea el balance de masa es posible expresar los moles de productos y reactivos en función de los grados de avance de cada reacción (ε_j):

$$n_{OM}^{eq} = n_{OM}^0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad \text{Ecuación VI.18}$$

$$n_{CA}^{eq} = n_{CA}^0 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5 \quad \text{Ecuación VI.19}$$

$$n_{9OCT}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_1 - \varepsilon_3 \quad \text{Ecuación VI.20}$$

$$n_{9OD}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_1 - \varepsilon_4 \quad \text{Ecuación VI.21}$$

$$n_{2UAL}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad \text{Ecuación VI.22}$$

$$n_{1DB}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad \text{Ecuación VI.23}$$

$$n_{O9UDO}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \varepsilon_4 \quad \text{Ecuación VI.24}$$

$$n_{F9DCO}^{eq} = \frac{1}{2} \varepsilon_2 + \varepsilon_4 \quad \text{Ecuación VI.25}$$

donde:

n_{OM}^0 : moles iniciales de OM.

n_{CA}^0 : moles iniciales de CA.

ε_1 : grado de avance de la auto-metátesis de OM.

ε_2 : grado de avance de la metátesis cruzada de OM y CA.

ε_3 : grado de avance de la metátesis cruzada de 9OCT y CA.

ε_4 : grado de avance de la metátesis cruzada de 9OD y CA.

ε_5 : grado de avance de la auto-metátesis de CA.

ε_5 corresponde a una reacción que no alcanza el equilibrio, y se determina a partir de los moles de DFE producidos (n_{DFE}^f) según la Ecuación VI.28:

$$n_{DFE}^f = \frac{1}{2} \varepsilon_5 \quad \text{Ecuación VI.26}$$

Definiendo la relación molar de reactivo como:

$$R_{CA/OM} = n_{CA}^0 / n_{OM}^0 \quad \text{Ecuación VI.27}$$

$$n_{CA}^0 = R_{CA/OM} \cdot n_{OM}^0 \quad \text{Ecuación VI.28}$$

y reagrupando las ecuaciones se llega al siguiente sistema de ecuaciones:

$$K_1^{Eq} = \frac{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_3\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_4\right)^{1/2}}{n_{OM}^0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2} \quad \text{Ecuación VI.29}$$

$$K_2^{Eq} = \frac{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_3\right) \cdot \left(\frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_4\right)}{\left(n_{OM}^0 - \varepsilon_1 - \varepsilon_2\right) \cdot \left(R_{CA/OM} \cdot n_{OM}^0 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5\right)} \quad \text{Ecuación VI.30}$$

$$K_3^{Eq} = \frac{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_3\right)^2}{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_3\right) \cdot \left(R_{CA/OM} \cdot n_{OM}^0 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5\right)} \quad \text{Ecuación VI.31}$$

$$K_4^{Eq} = \frac{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_2 + \varepsilon_4\right)^2}{\left(\frac{1}{2}\varepsilon_1 - \varepsilon_4\right) \cdot \left(R_{CA/OM} \cdot n_{OM}^0 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \varepsilon_4 - \varepsilon_5\right)} \quad \text{Ecuación VI.32}$$

Las conversiones de OM y CA en equilibrio se definen como:

$$X_{OM}^{eq} = \frac{n_{OM}^0 - n_{OM}^{eq}}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación V.33}$$

$$X_{CA}^{eq} = \frac{n_{CA}^0 - n_{CA}^{eq}}{n_{CA}^0} \quad \text{Ecuación V.34}$$

Si se expresa la conversión de equilibrio en función a los grados de avances queda:

$$X_{OM}^{eq} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación V.35}$$

$$X_{CA}^{eq} = \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5}{n_{CA}^0} \quad \text{Ecuación V.36}$$

Con los valores de concentraciones de equilibrio obtenidos para la reacción de MC de CA y OM utilizando una relación molar igual a 1 ($R_{CA/OM} = 1$) se procedió a estimar las constantes de equilibrio para cada reacción (K_1^{Eq} , K_2^{Eq} , K_3^{Eq} y K_4^{Eq}) (**Tabla VI.5**).

Tabla VI.5. Constantes de equilibrio estimadas a partir de datos experimentales obtenidos para la reacción de MC a 323 K utilizando una relación molar de reactivos $R_{CA/OM} = 1$.

Reacción	Constantes de equilibrio experimentales
$OM \xrightleftharpoons{K_1^{Eq}} \frac{1}{2} 9OCT + \frac{1}{2} 9OD$	$K_1^{Eq} = 0.53$
$OM + CA \xrightleftharpoons{K_2^{Eq}} \frac{1}{2} 2UAL + \frac{1}{2} 09UDO + \frac{1}{2} 1DB + \frac{1}{2} F9DCO$	$K_2^{Eq} = 0.95$
$9OCT + CA \xrightleftharpoons{K_3^{Eq}} 2UAL + 1DB$	$K_3^{Eq} = 2.90$
$9OD + CA \xrightleftharpoons{K_4^{Eq}} 09UDO + F9DCO$	$K_4^{Eq} = 1.20$

VI.6. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN INICIAL DE CINAMALDEHÍDO.

Conociendo las constantes de equilibrio y los moles iniciales de OM y CA se pueden estimar las conversiones de equilibrio de OM y CA para cualquier relación molar

($R_{CA/OM}$). Para esto se resolvió el sistema de ecuaciones no lineales mediante el algoritmo *Gradiente reducido generalizado (GRG)* que utiliza el complemento "Solver" del programa Microsoft Excel. En la **Tabla VI.6** se informan los valores de conversión de equilibrio obtenidos a partir del modelo planteado.

Tabla VI.6. Conversiones de equilibrio teóricas estimadas para diferentes $R_{CA/OM}$ a partir del modelo planteado a 323 K.

$R_{CA/OM}$	X_{OM}^{eq} teórica (%)	X_{CA}^{eq} teórica (%)
1	80	57
2	86	37
3	91	27
4	94	22
5	95	18
6	96	15
7	96	13
8	96	12
9	97	10
10	97	9

Con las estimaciones teóricas de los valores de X_{OM}^{Eq} y X_{CA}^{Eq} para cada relación molar $R_{CA/OM}$, fue posible verificar las conversiones de equilibrio alcanzados en las pruebas de actividad catalítica realizadas. Los ensayos se llevaron a cabo a 323 K, diferentes $R_{CA/OM}$ y agregando catalizador fresco ($1.79 \cdot 10^{-6}$ moles HG_2) a la mezcla de reacción para confirmar el equilibrio químico. En la **Figura VI.9.a-d** se observa la conversión de OM y CA en función del tiempo en la metátesis cruzada de OM y CA para $R_{CA/OM} = 2, 3, 4$ y 5. En **Tabla VI.7** se comparan los valores de conversión teóricos con los obtenidos experimentalmente.

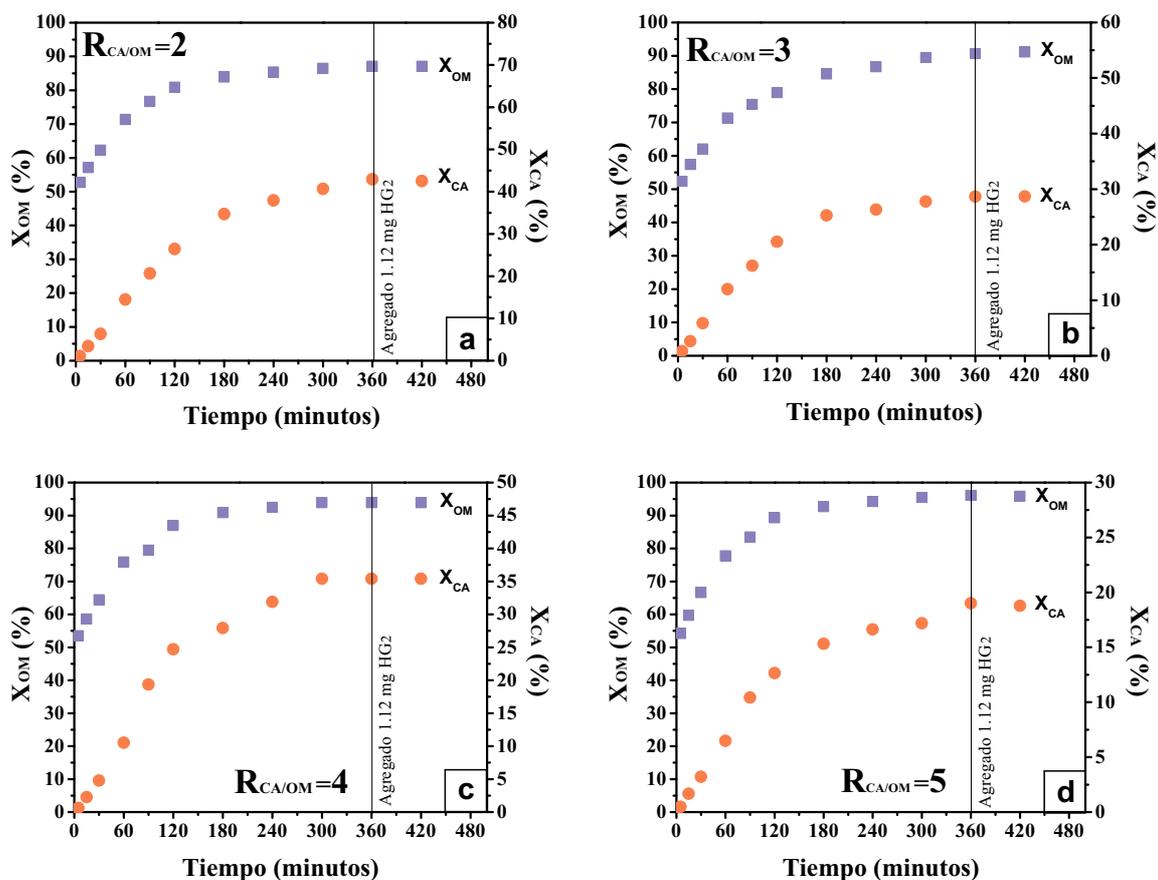


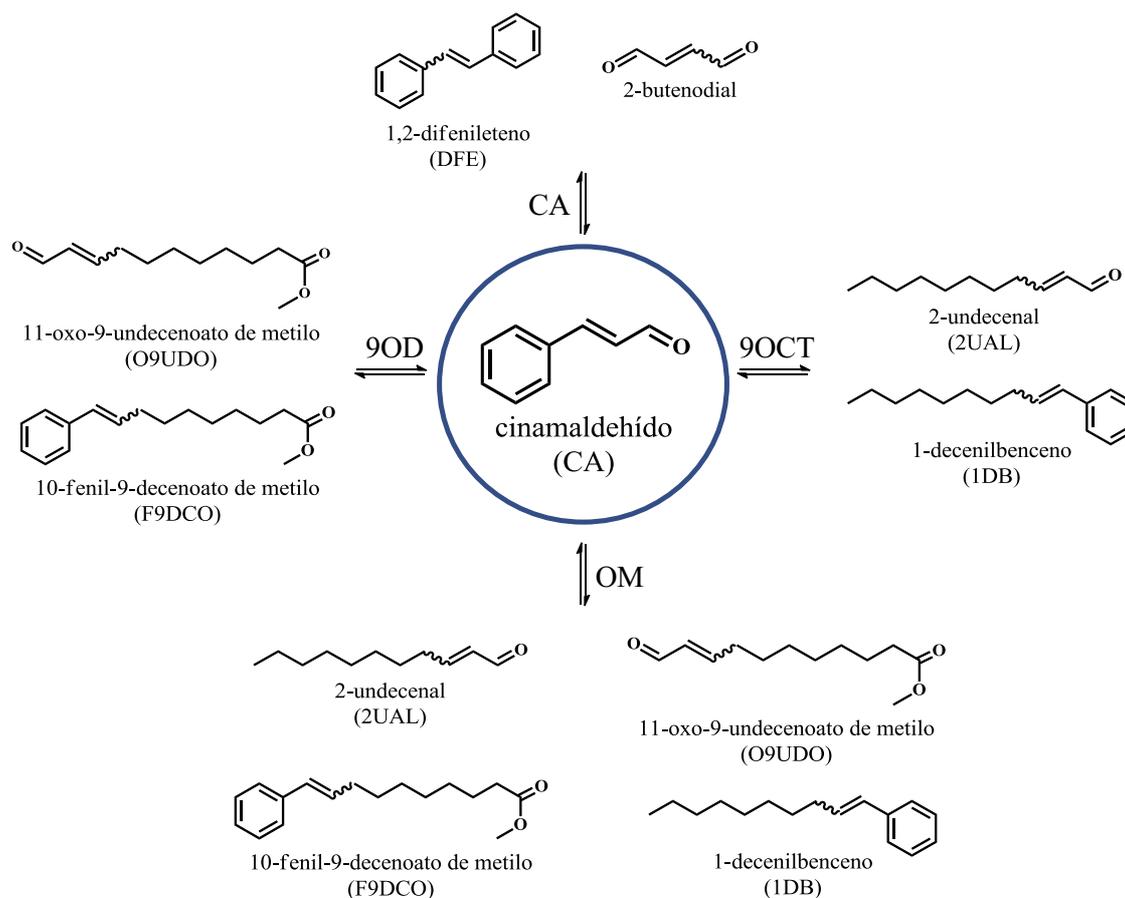
Figura VI.9. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG2} = 42$. a) $R_{CA/OM} = 2$; b) $R_{CA/OM} = 3$; c) $R_{CA/OM} = 4$; d) $R_{CA/OM} = 5$.

Tabla VI.7. Comparación de conversiones de equilibrio teóricas y experimentales en la metátesis cruzada de OM-CA.

$R_{CA/OM}$	X_{OM}^{eq} teórica (%)	X_{CA}^{eq} teórica (%)	X_{OM}^{eq} exp. (%)	X_{CA}^{eq} exp. (%)
1	80	57	80	50
2	87	37	87	43
3	91	27	91	29
4	94	22	94	26
5	95	18	96	19

Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG2} = 42$

Se estudió la influencia de la relación molar inicial de reactivos sobre el rendimiento y la selectividad hacia productos de metátesis cruzada, teniendo en vista que la metátesis cruzada entre oleato de metilo y cinamaldehído compite con la reacción de auto-metátesis de OM (*Esquema VI.2*). Tal cual se describiera en el *capítulo V*, si se desea que uno de los reactivos de metátesis cruzada alcance elevadas conversiones, se debe desplazar el equilibrio con un exceso del otro reactivo. Los valores de conversión de equilibrio indican que en exceso de CA la conversión de OM aumenta desplazando el equilibrio hacia los productos de MC. Así, con el objetivo de obtener mayores rendimientos de 2UAL, 1DB, O9UDO y F9DCO, se realizaron ensayos de actividad catalítica con exceso de CA. La diferencia de velocidad inicial de la reacción auto-metátesis de OM y la metátesis cruzada con CA observada en la *Figura VI.7* dificulta la obtención de datos cinéticos confiables y reproducibles para la conversión de OM. Por ello y con el fin de entender mejor la cinética y el mecanismo de la reacción, se estableció el protocolo de agregar el CA al medio de reacción una vez alcanzado el equilibrio de la reacción de auto-metátesis de OM ($X_{A-OM}^{Eq} = 50\%$), de manera que la reacción de metátesis cruzada se llevará a cabo entre el CA, el OM y los respectivos productos de auto-metátesis de OM, 9OCT y 9OD (*Esquema VI.3*). Como se observa en el *Esquema VI.3*, el agregado de CA a la mezcla de equilibrio de auto-metátesis de OM no afecta el equilibrio ni selectividad de la reacción de metátesis cruzada, dado a que la reacción de 9OCT y 9OD con CA conduce a la formación de 2UAL, 1DB, O9UDO y F9DCO. La ventaja de este protocolo consiste en que facilita la obtención de datos cinéticos, ya que los resultados en MC no se ven ligeramente alterados por la reacción paralela de auto-metátesis de OM.



Esquema VI.3. Reacciones de metátesis cruzada que tienen lugar agregado CA a la mezcla de equilibrio de la auto-metátesis de OM.

Los experimentos se llevaron a cabo en tolueno (10 mL) a 323 K cargando 2.24 mg de Hg_2 . Manteniendo constante la concentración inicial de OM ($C_{OM}^0 = 0.0145$ M), se varió la concentración inicial de cinamaldehído ($C_{CA}^0 = 0.0145 - 0.0725$ M), de manera de tener relaciones molares $R_{CA/OM} = 1, 2, 3, 4$ y 5 . Para interrumpir el avance de la reacción en las muestras extraídas para monitorear el avance de la reacción, se agregó exceso de metanol (que desactiva el catalizador) y se almacenaron las muestras en un baño de hielo hasta el momento de ser analizadas por cromatografía gaseosa. En la **Figura VI.10.a-e** se representó la conversión (X_{OM} y X_{CA}) y rendimientos globales (η_{A-OM} y η_{MC}) en función del tiempo para cada $R_{CA/OM}$ estudiada.

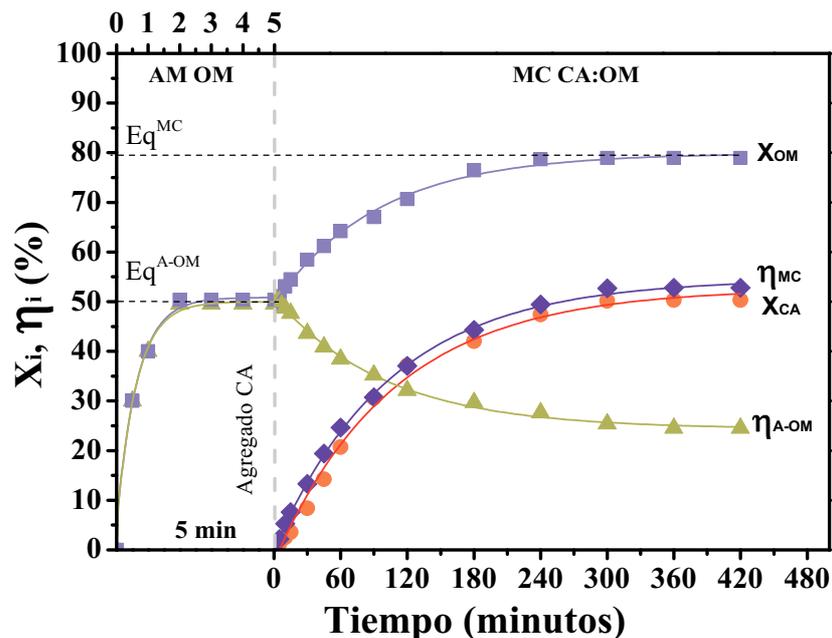


Figura VI.10.a. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = C_{CA}^0 = 0.0145$ M, $R_{CA/OM} = 1$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K.

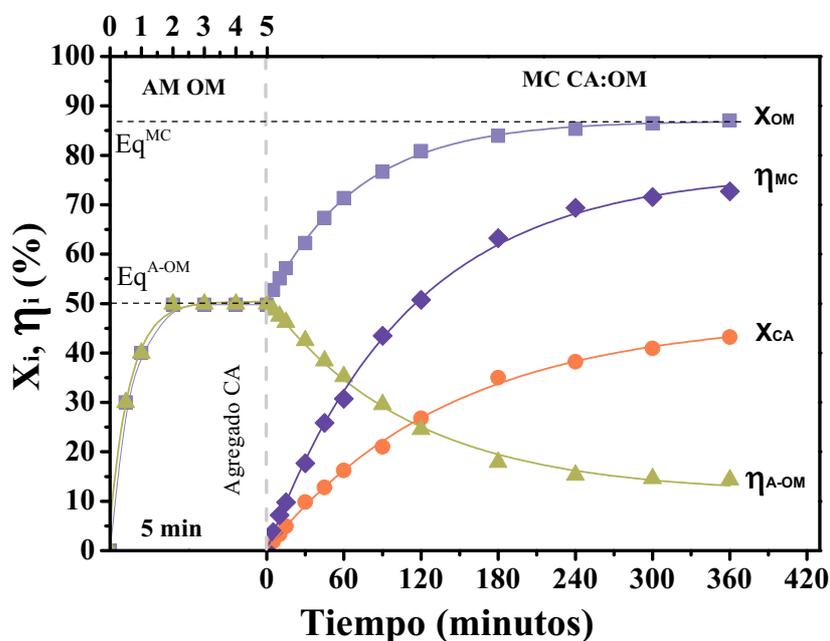


Figura VI.10.b. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.0290$ M, $R_{CA/OM} = 2$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K.

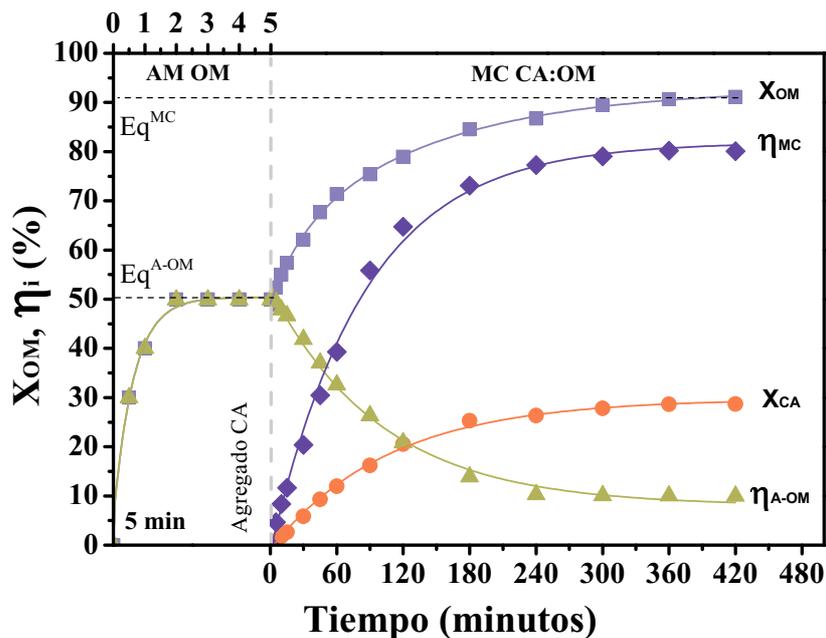


Figura VI.10.c. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, T = 323 K.

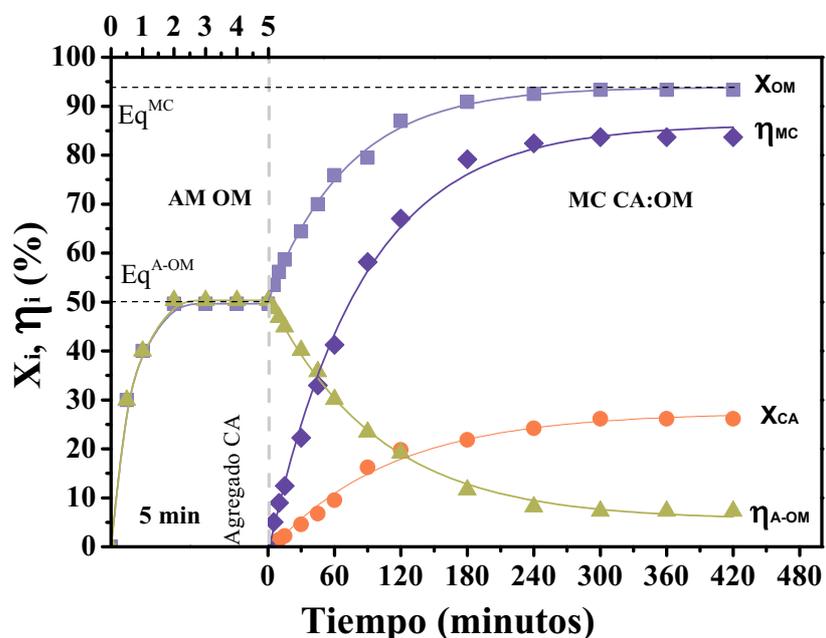


Figura VI.10.d. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.059$ M, $R_{CA/OM} = 4$, $R_{OM/HG_2} = 42$, T = 323 K.

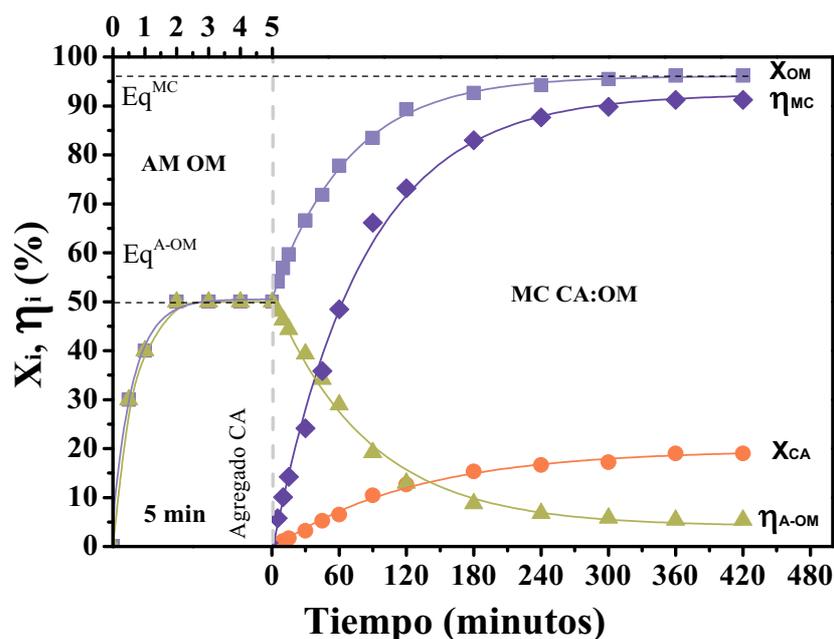


Figura VI.10.e. Determinación del equilibrio. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.0725$ M, $R_{CA/OM} = 5$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K.

En la **Tabla VI.8** se detallan para el final de la reacción, los rendimientos en 2UAL, 1DB, O9UDO y F9DCO (η_{2UAL} , η_{1DB} , η_{O9UDO} , η_{F9DCO}), los rendimientos y selectividades globales a auto-metátesis de OM y metátesis cruzada (η_{A-OM} , η_{MC} , S_{A-OM} , S_{MC}) y los balances de carbono (BC_{OM} , BC_{CA} y BC_T).

Los resultados presentados en la **Tabla VI.8** y la **Figura VI.11** indican que al incrementar la relación molar $R_{CA/OM}$ de 1 a 5 la conversión de OM crece del 80 al 96 %. Si se comparan los valores obtenidos con las conversiones de equilibrio determinadas experimentalmente en la **sección VI.4**, se observa que para todas las relaciones se alcanzó la conversión de equilibrio X_{OM}^{Eq} (**Figura VI.11**).

Tabla VI.8. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y CA. Influencia de la relación molar inicial de reactivos $R_{CA/OM}$. Valores de conversión final (X_i^f) y de equilibrio (X_i^{eq}), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).

$R_{CA/OM}$	C_{CA}^0 (mol/L)	Conversión final (X_i^f , %) y de equilibrio (X_i^{eq} , %)				Rendimientos finales (η , %)								Selectividades finales (S , %)		Balances de Carbono (BC_i , %)		
		X_{OM}	X_{OM}^{eq}	X_{CA}	X_{CA}^{eq}	η_{9OCT}	η_{9OD}	η_{2UAL}	η_{1DB}	η_{O9UDO}	η_{F9DCO}	η_{A-OM}	η_{MC}	S_{A-OM}	S_{MC}	BC_{OM}	BC_{CA}	BC_T
		1	0.0145	80	80	50	50	11	15	13	13	13	13	26	52	33	67	99
2	0.0290	87	87	43	43	6	9	17	17	19	19	15	72	17	83	100	100	100
3	0.0435	91	91	29	29	3	7	21	18	20	21	10	80	11	89	99	100	99
4	0.0580	94	94	26	26	2	5	22	20	22	22	7	86	8	92	99	100	99
5	0.0725	96	96	19	19	1	4	22	21	24	24	5	91	5	95	100	100	100

Solvente: Tolueno (10 mL); T = 323 K; $w_{HG_2} = 2.24$ mg; $C_{OM}^0 = 0.0145$ M; $R_{OM/HG_2} = 42$.

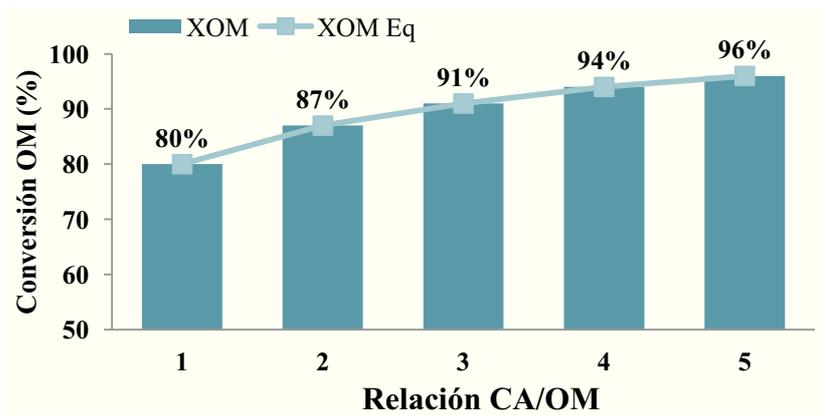


Figura VI.11. Conversión OM en función de la relación molar de reactivos $R_{CA/OM}$. Solvente: Tolueno, $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $T = 323$ K, $R_{OM/HG_2} = 42$.

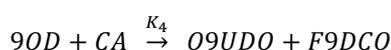
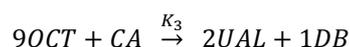
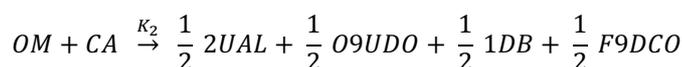
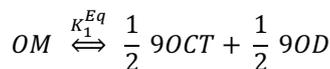
Como puede verse en la **Tabla VI.8**, el aumento de la $R_{CA/OM}$ de 1 a 5 condujo a un incremento del rendimiento en productos de MC (η_{MC}^f), de un 52 a un 91 % respectivamente. Dado a que el incremento de η_{MC}^f va acompañado de una disminución de los productos de A-OM (η_{A-OM}^f), la selectividad a MC (S_{MC}^f) aumentó del 67 al 95 % con el incremento de $R_{CA/OM}$.

VI.7. ESTUDIO CINÉTICO. DETERMINACIÓN DE LA EXPRESIÓN DE VELOCIDAD DE REACCIÓN.

A fin de determinar detalladamente la cinética, a partir de los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas con monitoreo de la mezcla de reacción, se evaluaron los órdenes de reacción con respecto a las distintas especies involucradas en la reacción, las constantes de velocidad (k) y la dependencia de esta última con la temperatura.

Como se justificó en la *sección VI.6*, los resultados cinéticos se obtuvieron agregando CA al medio de reacción una vez alcanzado el equilibrio de la reacción de auto-metátesis de OM. De esta manera cuando se adiciona CA al medio este podrá reaccionar

con OM, CA y con los respectivos productos de auto-metátesis de OM, 9OCT y 9OD, como se detalló en el *Esquema VI.3*. El esquema de reacción queda entonces cubierto por las siguientes ecuaciones:



Para simplificar los cálculos de los órdenes y las constantes cinéticas de reacción, se asumieron como válidas las siguientes suposiciones:

- ✓ La reacción de auto-metátesis de OM está en equilibrio.
- ✓ Dado a que sólo se detectan trazas de productos de auto-metátesis de CA a elevados tiempos de reacción se consideró despreciable la presencia de esta reacción en la determinación de las velocidades iniciales.

Según el mecanismo propuesto podemos plantear las siguientes expresiones de velocidades de reacción:

$$r_{OM}^0 = k_2 \cdot (C_{CA}^0)^{\alpha_1} \cdot (C_{OM}^0)^{\beta} \quad \text{Ecuación VI.37}$$

$$r_{9OCT}^0 = k_3 \cdot (C_{CA}^0)^{\alpha_2} \cdot (C_{9OCT}^0)^{\gamma} \quad \text{Ecuación VI.38}$$

$$r_{9OD}^0 = k_4 \cdot (C_{CA}^0)^{\alpha_3} \cdot (C_{9OD}^0)^{\rho} \quad \text{Ecuación VI.39}$$

VI.7.1. DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN PARCIAL DEL CA.

Se realizaron experimentos variando la concentración inicial de CA ($C_{CA}^0 = 0.0145 - 0.0725$ M), agregándolo a la mezcla de reacción de equilibrio de auto-metátesis de OM obtenida a partir de una concentración inicial de OM 0.0145 M, que dio lugar a concentraciones de equilibrio iniciales $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M; $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M. Las velocidades iniciales de conversión de CA, OM, 9OCT y 9OD (r_{CA}^0 , r_{OM}^0 , r_{9OCT}^0 y r_{9OD}^0) se determinaron por extrapolación al origen de la pendiente de la curva C_i/C_i^0 vs. el parámetro $W \cdot t \cdot n^{0-1}$, siendo W la masa en gramos de HG_2 , t el tiempo de reacción y n^0 los moles iniciales del reactivo en particular. De igual manera, la velocidad de formación de productos de MC (r_{P-MC}^0) se obtuvo a partir la curva C_{P-MC}/C_{CA}^0 vs $W \cdot t \cdot mol_{CA}^{-1}$ donde $C_{P-MC} = C_{2UAL} + C_{1DB} + C_{O9UDO} + C_{F9DCO}$. En la **Tabla VI.9** se informan los valores de velocidad obtenidos y el TOF inicial (*turnover frequency*, $mol_{P-MC}/mol_{HG_2} \cdot h$).

Tabla VI.9. Velocidades y TOF iniciales calculados para diferentes relaciones $R_{CA/OM}$

$R_{CA/OM}$	r_{OM}^0	r_{9OCT}^0	r_{9OD}^0	r_{CA}^0	r_{P-MC}^0	TOF_{P-MC}^0
	$mmol_i \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$					$mol_{P-MC}/mol_{HG_2} \cdot h$
1	12.5	4.4	3.2	17.6	33.3	21
2	17.1	6.3	4.4	25.4	52.8	33
3	20.6	8.2	5.1	29.9	59.3	37
4	23.6	10.5	6.7	36.9	77.2	48
5	22.9	9.9	6.6	35.2	75.1	47

Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $T = 323$ K $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $R_{OM/HG_2} = 42$

En la **Tabla VI.9** se observa que la velocidad de conversión de CA aumenta con el incremento de $R_{CA/OM}$, de $17.6 \text{ } mmol_{CA} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{CA/OM} = 1$) a 36.9

$mmol_{CA} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{CA/OM} = 4$). El mismo efecto se observa para r_{OM}^0 , que aumenta de $12.5 mmol_{OM} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{CA/OM} = 1$) a $23.6 mmol_{OM} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$ ($R_{CA/OM} = 4$). Además, r_{P-MC}^0 es prácticamente el doble de r_{CA}^0 para cada relación $R_{CA/OM}$. Esto concuerda con el mecanismo planteado para la MC en el cual cada mol de CA convertido produce exclusivamente 2 moles de producto de MC. Por otro lado, los valores en la **Tabla VI.9** también muestran un aumento de r_{P-MC}^0 y TOF_{P-MC}^0 con $R_{CA/OM}$, sin embargo por encima de $R_{CA/OM} = 4$, los valores de velocidades iniciales y TOF prácticamente no varían con la concentración de CA, indicando que la velocidad de formación de P-MC es de orden positivo respecto al reactivo CA para $C_{CA}^0 \leq 0.0580 M$ y orden cero para $C_{CA}^0 > 0.0580 M$.

Teniendo en cuenta las Ecuaciones VI.37-39, aplicando logaritmo natural en ambos miembros, las ecuaciones de velocidad se pueden escribir como:

$$\ln r_{OM}^0 = \ln k_2 + \alpha_1 \ln C_{CA}^0 + \beta \ln C_{OM}^0 \quad \text{Ecuación VI.40}$$

$$\ln r_{9OCT}^0 = \ln k_3 + \alpha_2 \ln C_{CA}^0 + \gamma \ln C_{9OCT}^0 \quad \text{Ecuación VI.41}$$

$$\ln r_{9OD}^0 = \ln k_4 + \alpha_3 \ln C_{CA}^0 + \rho \ln C_{9OD}^0 \quad \text{Ecuación VI.42}$$

Dado a que la concentración inicial de OM, 9OCT y 9OD se mantienen constantes para cada experimento, la representación de $\ln r_i^0$ vs $\ln C_{CA}^0$ permitió conocer el orden de reacción respecto al CA. En la **Figura VI.12** se observa que las gráficas de $\ln r_i^0$ vs $\ln C_{CA}^0$ corresponden a una recta, cuya pendiente es el orden de reacción para CA ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$).

De los parámetros de la regresión lineal se obtuvo el valor de α_1, α_2 y α_3 . Así el orden de reacción parcial respecto al CA resultó 0.5 para $C_{CA}^0 \leq 0.0580 M$ ($R_{CA/OM} = 1 - 4$) y cero para $C_{CA}^0 > 0.0580 M$ ($R_{CA/OM} > 4$).

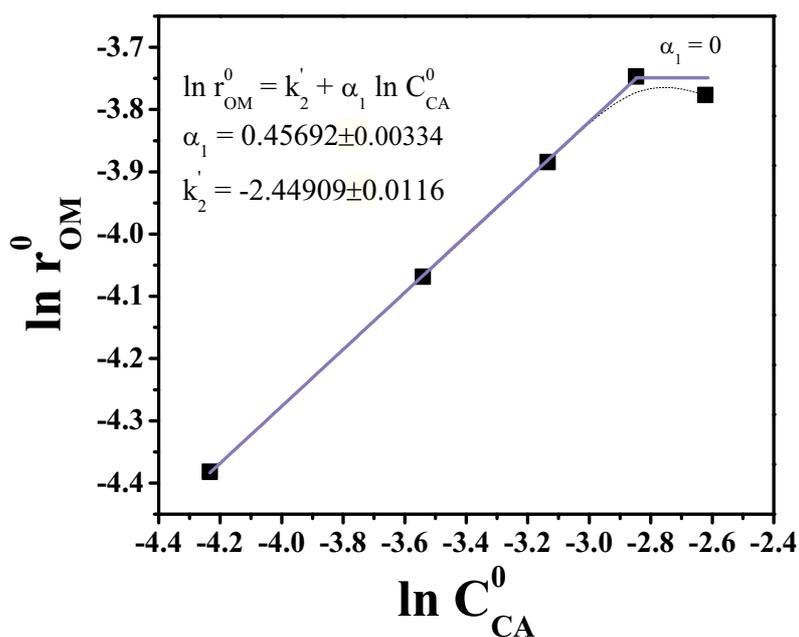


Figura VI.12.a. Determinación del orden de reacción parcial del CA (α_1) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{CA}^0 = 0.0145 - 0.0725 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K.

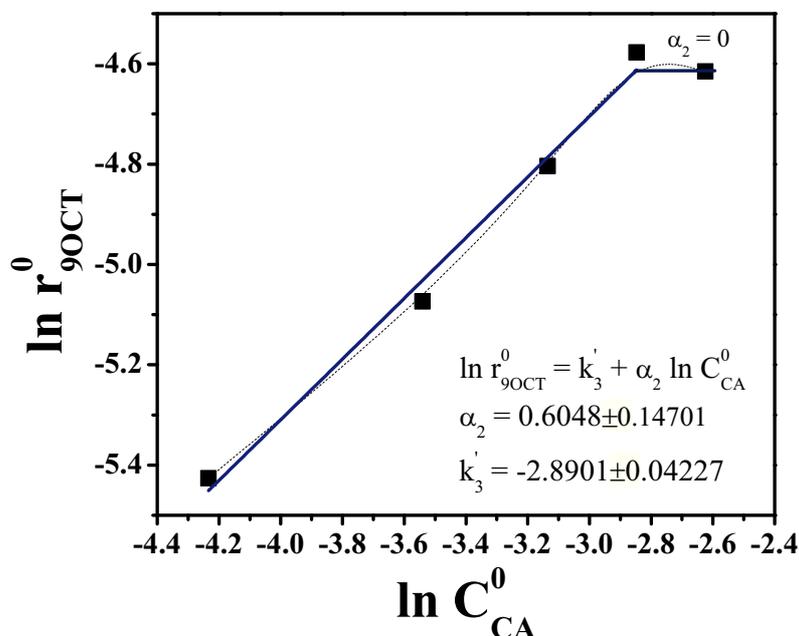


Figura VI.12.b. Determinación del orden de reacción parcial del CA (α_2) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{CA}^0 = 0.0145 - 0.0725 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K.

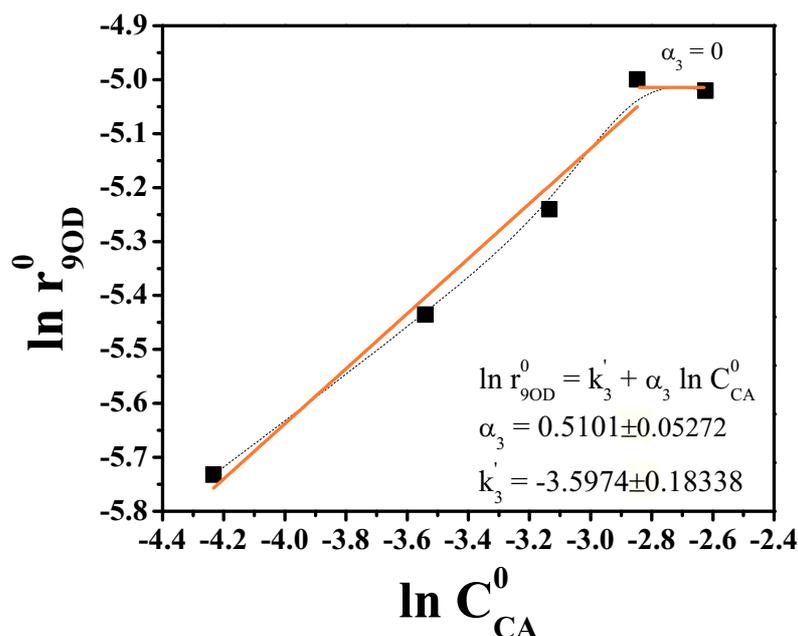


Figura VI.12.c. Determinación del orden de reacción parcial del CA (α_3) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{CA}^0 = 0.0145 - 0.0725$ M. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $R_{OM/HG2} = 42$, $T = 323$ K.

VI.7.2. DETERMINACIÓN DEL ORDEN DE REACCIÓN PARCIAL DE OM, 9OCT Y 9OD.

Con la finalidad de determinar los órdenes de reacción parciales de OM (β), 9OCT (γ) y 9OD (ρ), así como el valor de las constantes cinéticas, se repitió el protocolo descrito en la sección anterior, manteniendo constante en este caso la concentración inicial de CA ($C_{CA}^0 = 0.0435$ M) mientras se varió la concentración de partida de OM ($C_{OM}^0 = 0.0145$ M; 0.029 M; 0.0435 M; 0.058 M) con lo que se modificó la composición de la mezcla de equilibrio de la auto-metátesis de OM. En la **Tabla VI.10** se listan los rendimientos finales de 2UAL, 1DB, O9UDO y F9DCO (η_{2UD} , η_{1DB} , η_{O9UDO} y η_{F9DCO}), los rendimientos y selectividades globales finales (η_{A-OM} , η_{MC} , S_{A-OM} y S_{MC}) y los balances de carbono (BC_{OM} , BC_{CA} y BC_T).

Tabla VI.10. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada de OM y CA. Influencia de C_{OM}^0 . Valores de conversión final (X_i^f) y de equilibrio (X_i^{eq}), rendimientos (η_i), Selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).

C_{OM}^0 (mol/L)	Conversión final (X_i^f , %) y de equilibrio (X_i^{eq} , %)				Rendimientos finales (η , %)								Selectividades finales (S , %)		Balances de Carbono (BC_i , %)		
	X_{OM}	X_{OM}^{eq}	X_{CA}	X_{CA}^{eq}	η_{9OCT}	η_{9OD}	η_{2UAL}	η_{1DB}	η_{09UDO}	η_{F9DCO}	η_{A-OM}	η_{MC}	S_{A-OM}	S_{MC}	BC_{OM}	BC_{CA}	BC_T
0.0145	91	91	29	29	3	7	21	18	20	21	10	80	11	89	99	100	99
0.0290	82	82	39	39	8	13	15	15	15	16	21	61	26	74	97	100	98
0.0435	80	80	52	52	13	19	11	12	12	13	32	48	40	60	100	100	100

Solvente: Tolueno (10 mL); T = 323 K; $w_{HG2} = 2.24$ mg; $C_{CA}^0 = 0.0435$ M.

Las velocidades iniciales de conversión de CA, OM, 9OCT y 9OD (r_{CA}^0 , r_{OM}^0 , r_{9OCT}^0 y r_{9OD}^0) se determinaron de igual manera que en la sección anterior. En la **Tabla VI.11** se informan los valores de velocidades y TOF iniciales obtenidos.

Tabla VI.11. Influencia de la concentración inicial de OM. Valores de velocidades y TOF iniciales en la metátesis cruzada de OM y CA.

C_{OM}^0 (M)	r_{OM}^0	r_{9OCT}^0	r_{9OD}^0	r_{CA}^0	r_{P-MC}^0	TOF_{P-MC}^0
	$mmol_i \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$					$mol_{P-MC} / mol_{HG_2} \cdot h$
0.0145	20.6	8.2	5.1	29.9	59.3	37
0.0290	27.8	9.1	5.8	35.2	71.8	45
0.0435	33.5	9.9	6.4	45.2	90.2	57

Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, T = 323 K.

En la **Tabla VI.11** se observa que la velocidad de conversión de CA aumenta con el incremento de C_{OM}^0 . El mismo efecto se observa para r_{OM}^0 , r_{9OCT}^0 , r_{9OD}^0 y r_{P-MC}^0 , indicando que la velocidad de formación de P-MC es de orden positivo respecto al reactivo OM en el rango de C_{OM}^0 estudiado. Consistentemente con el mecanismo planteado, r_{P-MC}^0 resultó prácticamente el doble de r_{CA}^0 para cada C_{OM}^0 .

Teniendo en cuenta las *Ecuaciones VI.40-42* y que la concentración de CA se mantiene constante, la representación de $\ln r_i^0$ frente a $\ln C_{OM}^0$, $\ln C_{9OCT}^0$, $\ln C_{9OD}^0$ da una recta, cuya pendiente es el orden de reacción para OM (β), 9OCT (γ) y 9OD (ρ) (**Figura VI.13**).

De la **Figura VI.13.a-c** se obtuvieron los órdenes de reacción para OM ($\beta = 0.4$), 9OCT ($\gamma = 0.2$) y 9OD ($\rho = 0.2$).

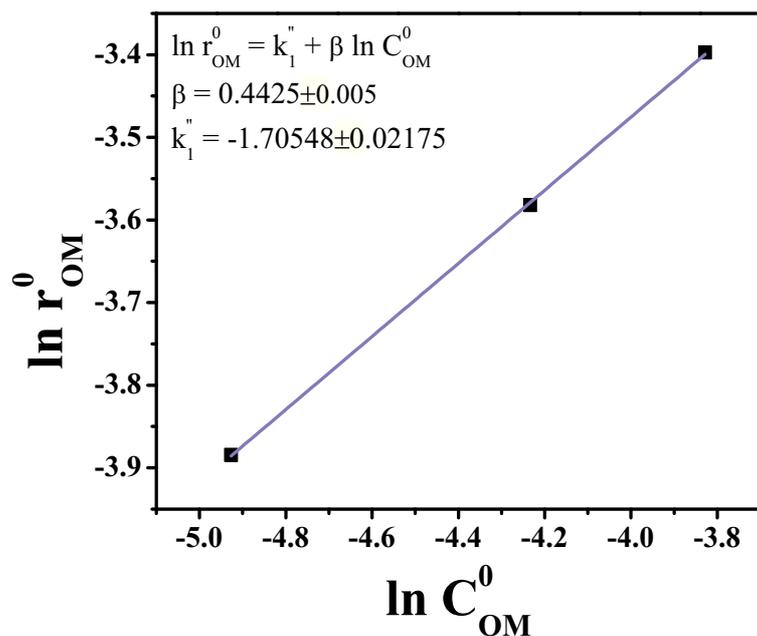


Figura VI.13.a. Determinación del orden de reacción parcial de OM (β) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{OM}^0 = 0.0145 - 0.0435 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $T = 323$ K.

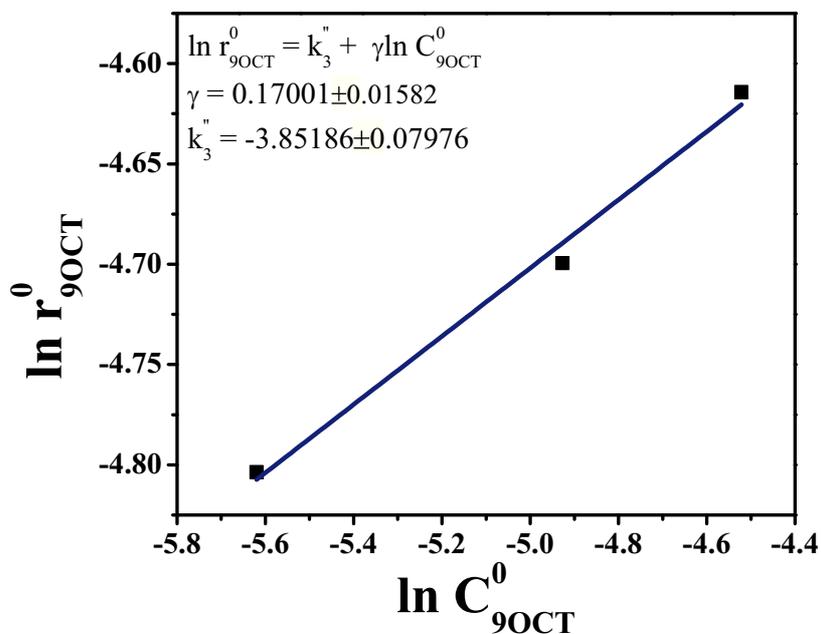


Figura VI.11.b. Determinación del orden de reacción parcial de 9OCT (γ) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{OM}^0 = 0.0145 - 0.0435 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $T = 323$ K.

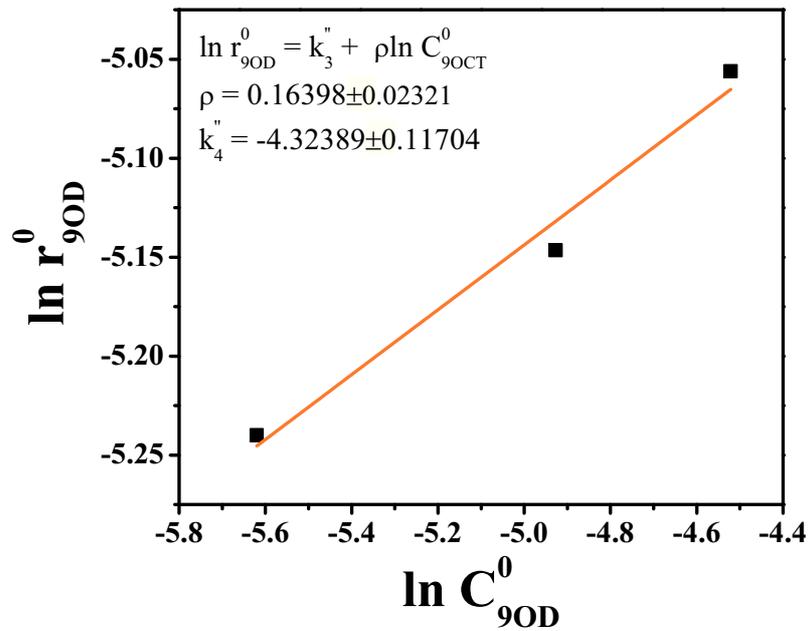


Figura VI.13.c. Determinación del orden de reacción parcial de 9OD (ρ) en la MC de OM y CA, en el rango de $C_{OM}^0 = 0,0145 - 0,0435 M$. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435 M$, $T = 323$ K.

A partir de los valores de k_2' , k_3' y k_4' se determinó el valor de las distintas constantes de velocidad, resultando $k_2 = 1.32$, $k_3 = 0.14$ y $k_4 = 0.07$. Conociendo los valores de los órdenes de reacción y las constantes de velocidad es posible obtener la ecuación de velocidad global para la reacción de MC de OM y CA, en el rango de concentraciones estudiado:

$$r_{CA}^0 = r_{OM}^0 + r_{9OCT}^0 + r_{9OD}^0 \quad \text{Ecuación VI.43}$$

$$r_{OM}^0 = 1.32 \cdot (C_{CA}^0)^{0.5} \cdot (C_{OM}^0)^{0.4} \quad C_{CA}^0 \leq 0.058M \quad C_{OM}^0 \leq 0.0435M \quad \text{Ecuación VI.44}$$

$$r_{OM}^0 = 1.32 \cdot (C_{OM}^0)^{0.4} \quad C_{CA}^0 > 0.058M \quad C_{OM}^0 \leq 0.0435M$$

$$r_{9OCT}^0 = 0.14 \cdot (C_{CA}^0)^{0.5} \cdot (C_{9OCT}^0)^{0.2} \quad C_{CA}^0 \leq 0.058M \quad C_{9OCT}^0 \leq 0.011M \quad \text{Ecuación VI.45}$$

$$r_{9OCT}^0 = 0.14 \cdot (C_{9OCT}^0)^{0.2} \quad C_{CA}^0 > 0.058M \quad C_{9OCT}^0 \leq 0.011M$$

$$r_{9OD}^0 = 0.07 \cdot (C_{CA}^0)^{0.5} \cdot (C_{9OD}^0)^{0.2} \quad C_{CA}^0 \leq 0.058M \quad C_{9OCT}^0 \leq 0.011M \quad \text{Ecuación VI.46}$$

$$r_{9OD}^0 = 0.07 \cdot (C_{9OD}^0)^{0.2} \quad C_{CA}^0 > 0.058M \quad C_{9OCT}^0 \leq 0.011M$$

VI.8. EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Con el fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre la actividad y selectividades catalíticas se programaron una serie de experimentos manteniendo constante las concentraciones iniciales de CA, OM y catalizador (HG_2). La temperatura se varió en el rango 303 - 363 K, estudiándose su efecto sobre las velocidades iniciales de conversión y formación de productos de MC, lo que permitió conocer además la energía de activación aparente. En la *Figura VI.14.a-d* se muestra la evolución de la conversión y rendimientos en función del tiempo.

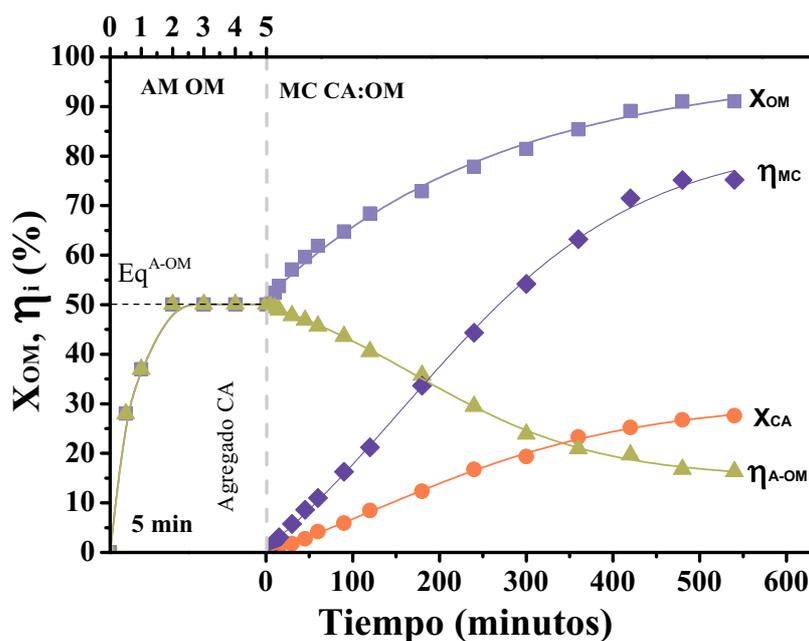


Figura VI.14.a. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{\text{HG}_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{90CT}^{Eq} = C_{90D}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 303$ K.

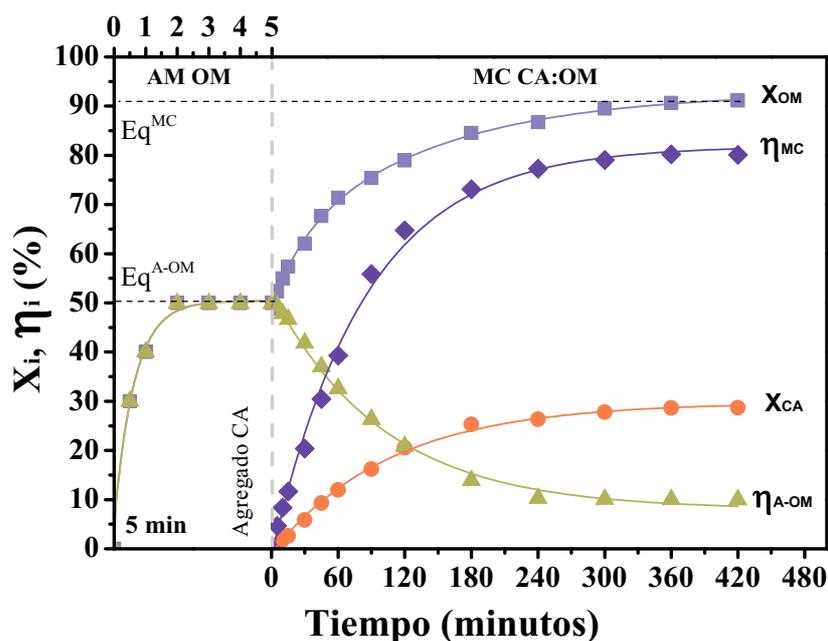


Figura VI.14.b. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 323$ K.

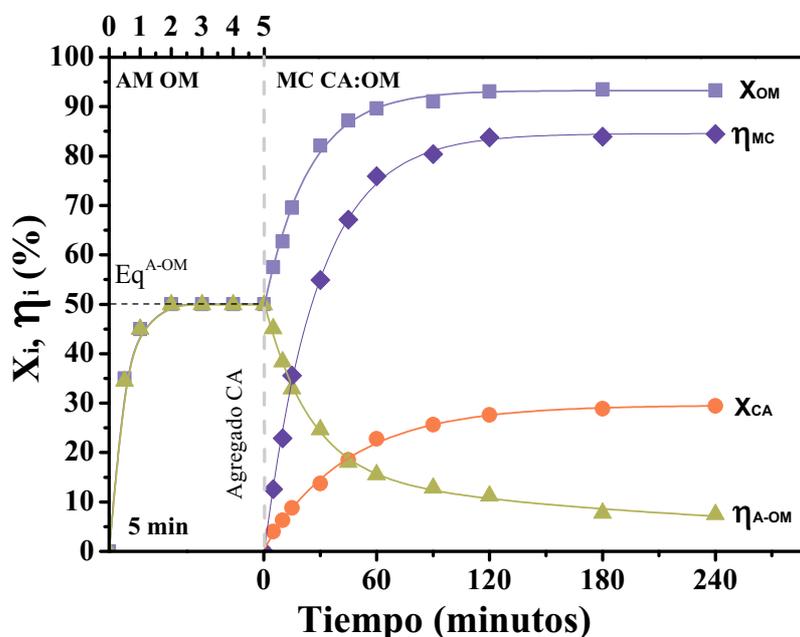


Figura VI.14.c. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada CA-OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 343$ K.

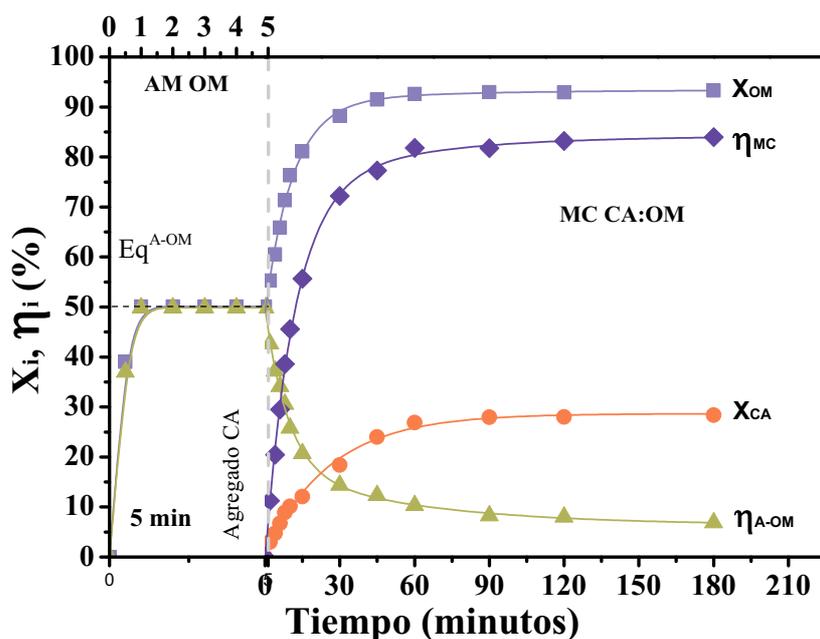


Figura VI.14.d. Efecto de la temperatura. Metátesis cruzada CA:OM en fase homogénea. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $R_{CA/OM} = 3$, $R_{OM/HG_2} = 42$, $T = 363$ K.

En la **Tabla VI.12** se informan los valores de rendimientos de 2UAL, 1DB, O9UDO y F9DCO al final de la reacción (η_{2UAL} , η_{1DB} , η_{O9UDO} y η_{F9DCO}), de los rendimientos y selectividades globales finales de auto-metátesis de OM y metátesis cruzada (η_{A-OM} , η_{MC} , S_{A-OM} y S_{MC}) y finalmente los valores de los balances de carbono (BC_{OM} , BC_{CA} y BC_T).

Los valores presentados en la **Tabla VI.12** muestran que la conversión de equilibrio (X_{OM}^{Eq}) varía poco con la temperatura, en concordancia con el pequeño ΔH de reacción determinado a partir de la ecuación de Vant Hoff (1.5 Kcal/ mol). El rendimiento en productos de MC aumento de 75 % ($T = 303$ K) a 84 % ($T = 363$ K), lo que resultó en un incremento de la selectividad hacia productos de MC, de 82 a 92 %.

Tabla VI.12. Resultados de actividad catalítica. Metátesis cruzada OM y CA. Efecto de la temperatura. Valores de conversión final (X_i^f), rendimientos (η_i), selectividades (S_i) y balances de carbono (BC_i).

T (K)	Conversión		Rendimientos finales (η , %)								Selectividades		Balances de Carbono		
	final (X_i^f , %)										finales (S, %)		(BC_i , %)		
	X_{OM}	X_{CA}	η_{9OCT}	η_{9OD}	η_{2UAL}	η_{1DB}	η_{09UDO}	η_{F9DCO}	η_{A-OM}	η_{MC}	S_{A-OM}	S_{MC}	BC_{OM}	BC_{CA}	BC_T
303	90	28	5	11	17	18	19	21	16	75	18	82	100	100	100
323	91	29	3	7	21	18	20	21	10	80	11	89	100	100	100
343	92	29	2	6	21	18	22	22	8	83	9	91	99	100	99
363	93	28	2	5	20	20	22	22	7	84	8	92	97	100	98

Solvente: Tolueno (10 mL); $w_{HG_2} = 2,24$ mg; $C_{CA}^0 = 0.0435$ M; $C_{OM}^0 = 0.0145$ M; $R_{OM/HG_2} = 42$

Con los datos de concentración en función del tiempo, se calcularon las velocidades iniciales de conversión de CA, OM, 9OCT y 9OD (r_{OM}^0 , r_{CA}^0 , r_{9OCT}^0 y r_{9OD}^0), y de formación de productos de MC (r_{P-MC}^0) así como el TOF inicial de formación de productos de MC (*Tabla VI.13*).

Tabla VI.13. Influencia de la temperatura en las velocidades y TOF iniciales.

T (K)	r_{OM}^0	r_{9OCT}^0	r_{9OD}^0	r_{CA}^0	r_{P-MC}^0	TOF_{P-MC}^0
	$mmol_i \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$					$mol_{P-MC}/mol_{HG_2} \cdot h$
303	8.0	2.0	1.6	9.5	17.4	11
323	20.6	8.2	5.1	29.9	59.3	37
343	39.7	24.4	14.9	70.3	141	88
363	88.9	45.0	35.2	155.1	360	226

Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435M$, $C_{OM}^0 = 0.0145M$, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3} M$, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3} M$, $R_{OM/HG_2} = 42$.

Se observa el consabido aumento de las velocidades iniciales de reacción con la temperatura, según la expresión de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{Ecuación VI.47}$$

donde:

k : constante de velocidad de la reacción.

A : factor pre-exponencial o de de frecuencia de colisión.

E_a : Energía de activación (cal/mol)

R : constante de los gases $1.987 cal/K \cdot mol$

T : temperatura (K)

Considerando la expresión de velocidad de la MC y reagrupando las *Ecuaciones VI.36 y VI.40* obtenemos:

$$r_{OM}^0 = A_2 \cdot e^{-E_{a2}/RT} \cdot (C_{CA}^0)^{\alpha_1} \cdot (C_{OM}^0)^\beta \quad \text{Ecuación VI.48}$$

$$r_{9OCT}^0 = A_3 \cdot e^{-E_{a3}/RT} \cdot (C_{CA}^0)^{\alpha_2} \cdot (C_{9OCT}^0)^\gamma \quad \text{Ecuación VI.49}$$

$$r_{9OD}^0 = A_4 \cdot e^{-E_{a4}/RT} \cdot (C_{CA}^0)^{\alpha_3} \cdot (C_{9OD}^0)^{\rho} \quad \text{Ecuación VI.50}$$

Tomando logaritmos naturales en ambos miembros de la ecuación, queda:

$$\ln r_{OM}^0 = \ln A_2 - \frac{E_{a2}}{RT} + \alpha_1 \ln C_{CA}^0 + \beta \ln C_{OM}^0 \quad \text{Ecuación VI.51}$$

$$\ln r_{9OCT}^0 = \ln A_3 - \frac{E_{a3}}{RT} + \alpha_2 \ln C_{CA}^0 + \gamma \ln C_{9OCT}^0 \quad \text{Ecuación VI.52}$$

$$\ln r_{OM}^0 = \ln A_4 - \frac{E_{a4}}{RT} + \alpha_3 \ln C_{CA}^0 + \rho \ln C_{9OD}^0 \quad \text{Ecuación VI.53}$$

Si se representa gráficamente $\ln r_i^0$ frente a $1/T$, obtenemos una línea recta cuya pendiente permite determinar el valor de la energía de activación (**Figura VI.15**).

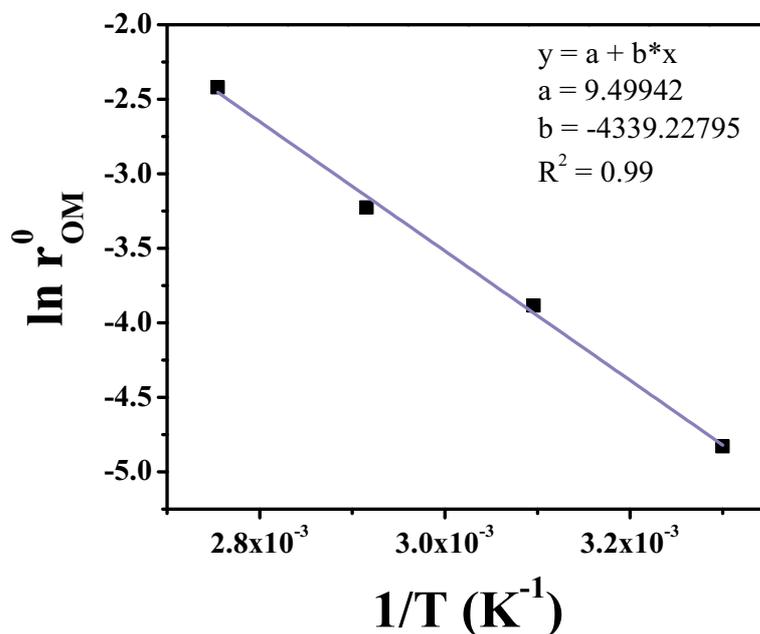


Figura VI.15.a. Determinación de la energía de activación E_a de la metátesis cruzada de OM y CA. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M.

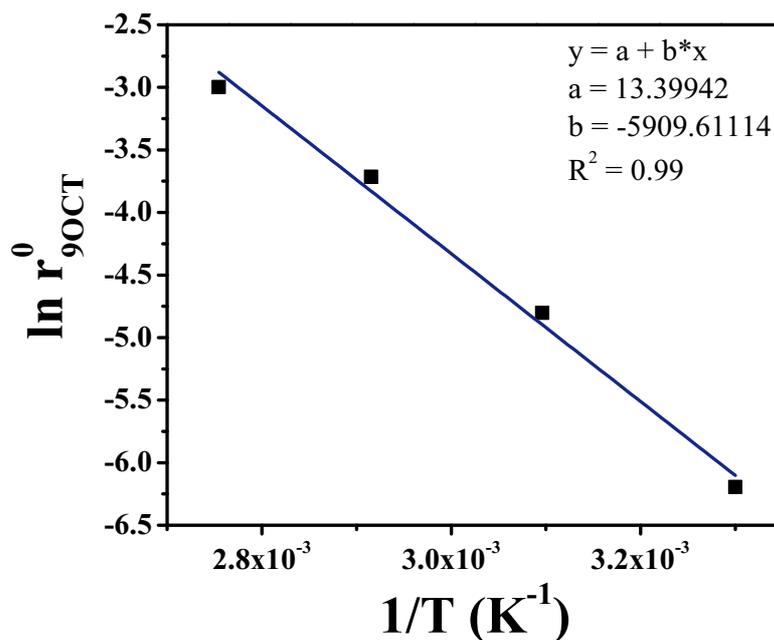


Figura VI.15.b. Determinación de la energía de activación E_a de la metátesis cruzada de 9OCT y CA. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M.

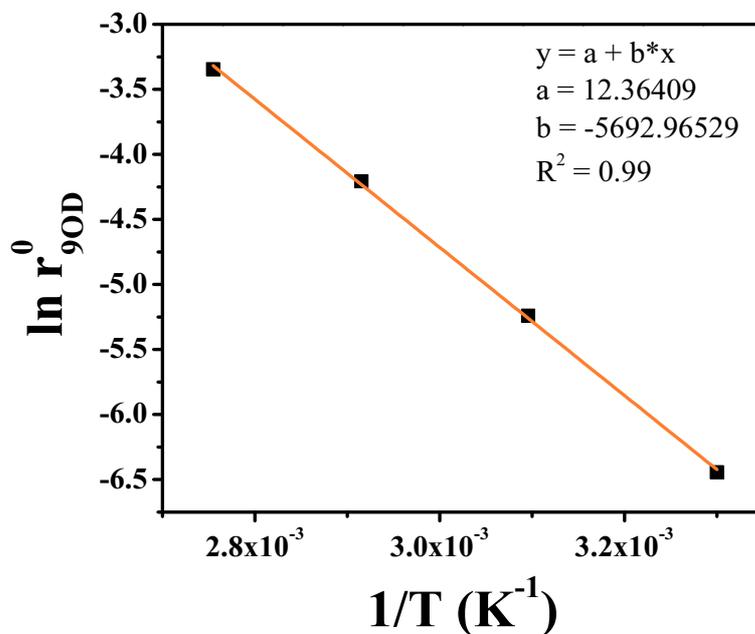


Figura VI.15.c. Determinación de la energía de activación E_a de la metátesis cruzada de 9OCT y CA. Solvente: Tolueno (10 mL), $w_{HG_2} = 2.24$ mg, $C_{CA}^0 = 0.0435$ M, $C_{OM}^0 = 0.0145$ M, $C_{OM}^{Eq} = 7.25 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{9OCT}^{Eq} = C_{9OD}^{Eq} = 3.625 \cdot 10^{-3}$ M.

El ajuste por regresión lineal de los datos experimentales permitió estimar valores de energía de activación:

$$E_{a_2} = 8622 \text{ cal/mol}$$

$$E_{a_3} = 11742 \text{ cal/mol}$$

$$E_{a_4} = 11312 \text{ cal/mol}$$

Los valores de E_a obtenidos muestran que las reacciones de MC de OM, 9OCT y 9OD con CA presentan una E_a similar, de aproximadamente 10 Kcal/ mol, producto de una dependencia similar de las velocidades de reacción con la temperatura.

VI.9. ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR HG_2/SiO_2 EN LA METÁTESIS DE ALDEHÍDOS INSATURADOS.

En el capítulo V se observó que el catalizador sólido HG_2/SiO_2 presentó actividad para la reacción de auto-metátesis de OM, alcanzando el equilibrio de la reacción (50 %), con una velocidad comparable a la obtenida con el complejo disuelto ($r_{OM}^0 = 1010 \text{ mmol}_{OM} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$). Sin embargo, no se observó actividad en la reacción de auto-metátesis de 3PN ni en la metátesis cruzada de OM con 3PN, debido a una posible desactivación del complejo soportado como consecuencia de la coordinación del grupo CN al centro metálico del catalizador. A continuación se procedió a estudiar la actividad del complejo HG_2 inmovilizado en SiO_2 en la reacción de metátesis cruzada de OM con cinamaldehído, dado que hasta la fecha no se han reportado resultados de MC con aldehídos insaturados empleando complejos de rutenio inmovilizados. Para ello se estudió en primer lugar la actividad del catalizador soportado en la reacción de auto-metátesis de CA. La experiencia se realizó en las mismas condiciones que las utilizadas con el complejo disuelto (sección VI.3). En la **Figura V.16** se muestra la curva de conversión de CA en la reacción de auto-metátesis empleando el complejo inmovilizado.

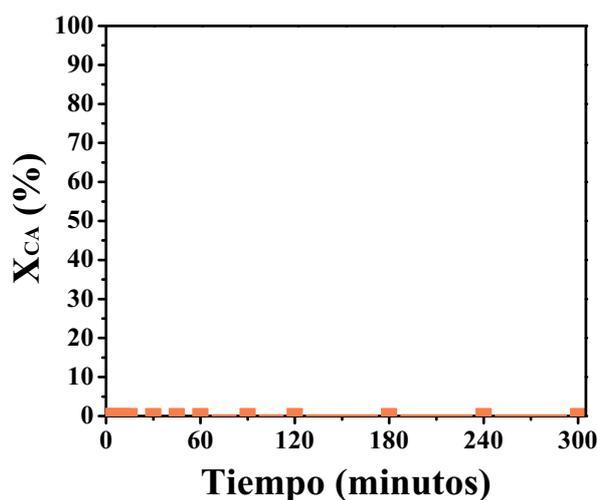


Figura VI.16. Auto-metátesis CA en fase heterogénea. Conversión vs. tiempo. Solvente: Ciclohexano (10 mL), $w_{HG_2} = 1.12$ mg, $T = 323$ K, $C_{CA}^0 = 0.0145$ M, R_{CA/HG_2} : 84.

Al igual que cuando se utilizó el complejo disuelto, no se observó actividad en la auto-metátesis de CA. Adicionalmente, se observó una coloración verde del solvente durante el transcurso de la reacción que podría deberse a una lixiviación del complejo HG_2 , que al pasar de la superficie de la sílice a la fase líquida genera un cambio de color del solvente de reacción, observándose así un color verde característico del HG_2 en solución. Por dicho motivo fue necesario realizar un estudio para evaluar la posibilidad de lixiviación del complejo a la fase líquida. Para esto se procedió a poner en contacto el catalizador sólido (HG_2/SiO_2) con CA en ciclohexano a 323 K durante 2 horas. Transcurrido este tiempo, se tomó una alícuota del sobrenadante la cual se filtró rápidamente y se trasvasó a un segundo reactor calefaccionado a 323 K, al cual se le agregó OM y n-dodecano como estándar interno. La presencia de trazas del complejo HG_2 en solución bastarían para dar lugar a una conversión detectable de OM y a la aparición de productos de auto-metátesis de OM y MC de CA-OM. Luego de 2 horas de "reacción" de la muestra con OM, se procedió a tomar una muestra y analizarla por cromatografía gaseosa (**Figura VI.17**). De esta manera se detectaron tanto productos de A-OM como de MC de CA-OM, indicando que existe lixiviación de HG_2 en ciclohexano cuando se trabaja

con el catalizador HG_2/SiO_2 y se agrega CA al medio. Desafortunadamente, este hecho dificultó el empleo del catalizador inmovilizado en reacciones de metátesis de CA.

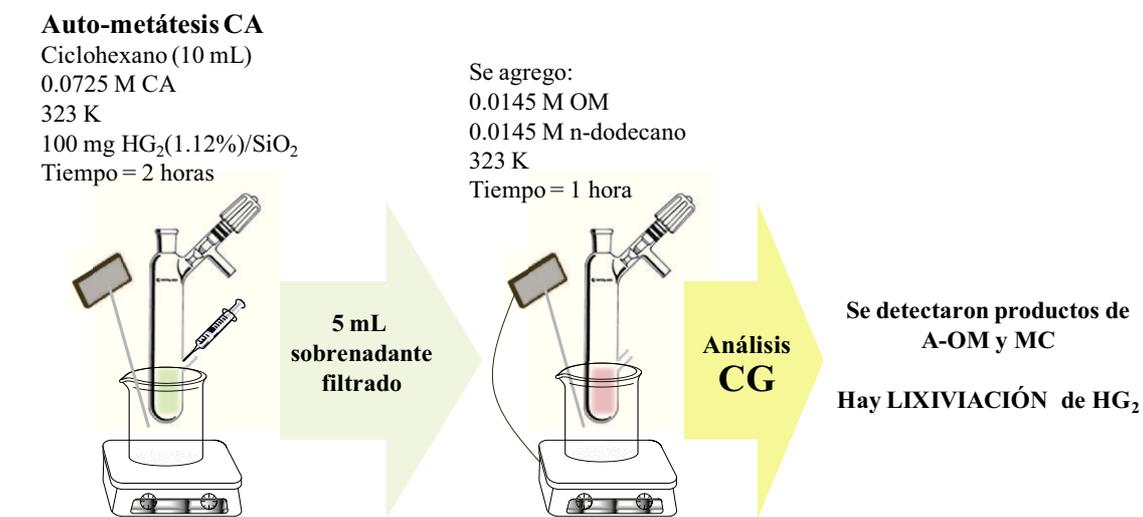


Figura VI.17. Ensayo de lixiviación del complejo HG_2 soportado en SiO_2 en presencia de cinamaldehído.

VI.10. CONCLUSIONES.

El complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG_2) promueve de manera eficiente la reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo (OM) y cinamaldehído (CA). La alta selectividad que exhibe este complejo hacia los productos de metátesis cruzada se debe en gran parte a que la auto-metátesis de CA (reacción competitiva indeseable) no ocurre sobre el mismo, lo cual refleja la escasa reactividad del doble enlace olefínico del CA con el catalizador.

La formación selectiva de productos de metátesis cruzada (2-undecenal, 1-decenilbenceno, 10-fenil-9-decenoato de metilo y 11-oxo-9-undecenoato de metilo) empleando el complejo HG_2 , depende de la relación molar de reactivo $R_{\text{CA}/\text{OM}}$. La conversión de equilibrio, al igual que los rendimientos y la selectividad hacia los productos de metátesis cruzada, aumenta con el incremento de la concentración inicial de CA (C_{CA}^0),

y en consecuencia con el aumento de $R_{CA/OM}$. De esta manera, a 323 K el rendimiento y selectividad hacia productos de metátesis cruzada fue 52 % y 67 %, respectivamente, para $R_{CA/OM} = 1$ y se incrementó a 91 % y 95 % a una $R_{CA/OM} = 5$.

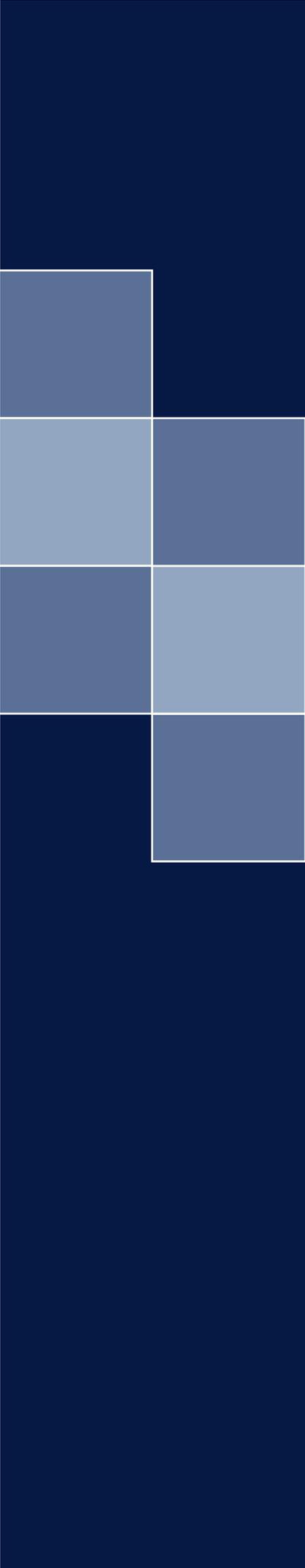
La conversión de equilibrio se modifica sólo ligeramente con la temperatura. Sin embargo, la variación en los valores de rendimiento y selectividad a productos de MC obtenidos al final de los ensayos de actividad catalítica es significativo. A $T = 303$ K el rendimiento y selectividad de MC fue 75 % y 67 % respectivamente, valores que se incrementaron a 84 % y 92 % para $T = 363$ K. La velocidad de conversión de CA (r_{CA}^0) a 323 K aumenta con el incremento de $R_{CA/OM}$, de $17.6 \text{ mmol}_{CA} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{HG}^{-1}$ ($R_{CA/OM} = 1$) a $36.9 \text{ mmol}_{CA} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{HG}^{-1}$ ($R_{CA/OM} = 4$). Además, la velocidad de formación de productos de metátesis cruzada (r_{P-MC}^0) es prácticamente el doble de r_{CA}^0 para cada relación $R_{CA/OM}$. Esto concuerda con el mecanismo planteado para la MC en el cual cada mol de CA convertido produce exclusivamente 2 moles de producto de MC. Por encima de $R_{CA/OM} = 4$, los valores de velocidades iniciales y TOF prácticamente no varían con la concentración de CA, indicando que la velocidad de formación de P-MC es de orden positivo respecto al reactivo CA para $C_{CA}^0 \leq 0.0580 \text{ M}$ y orden cero para $C_{CA}^0 > 0.0580 \text{ M}$. Específicamente, las reacciones de MC de CA con OM, 9OCT y 9OD son de orden 0.5 respecto del CA para $C_{CA}^0 \leq 0.0580 \text{ M}$. Los valores de E_a obtenidos muestran que las reacciones de MC de OM, 9OCT y 9OD con CA presentan una E_a similar, de aproximadamente 10 Kcal/ mol, producto de una dependencia similar de las velocidades de reacción con la temperatura.

El complejo HG_2 inmovilizado sobre sílice (HG_2/SiO_2) es lixiviado a la fase líquida cuando la reacción de MC de CA con OM se lleva a cabo utilizando ciclohexano como solvente. De esta manera, en estas condiciones no puede emplearse exitosamente el catalizador HG_2/SiO_2 para promover la reacción mediante catálisis heterogénea.

VI.11. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Kagan, H. B.; Riant, O. *Chemical Reviews*, 92 (1992) 1007-1019.
- [2] Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. *Angewandte Chemie International Edition*, 41 (2002) 1668-1698.
- [3] Hayashi, Y.; Samanta, S.; Gotoh, H.; Ishikawa, H. *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 6634-6637.
- [4] Taarning, E.; Madsen, R. *Chemistry -A European Journal*, 14 (2008) 5638-5644.
- [5] Gimbert, C.; Lumbierres, M.; Marchi, C.; Moreno-Mañas, M.; Sebastián, R. M.; Vallribera, A. *Tetrahedron*, 61 (2005) 8598-8605.
- [6] Bell, M.; Frisch, K.; Jørgensen, K. A. *The Journal of Organic Chemistry*, 71 (2006) 5407-5410.
- [7] Luo, X.; Zhou, Z.; Li, X.; Liang, X.; Ye, J. *RSC Advances*, 1 (2011) 698-705.
- [8] Nising, C. F.; Brase, S. *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 988-999.
- [9] Xin, X.; Zhang, Q.; Liang, Y.; Zhang, R.; Dong, D. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 12 (2014) 2427-2435.
- [10] Wang, Z. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Vol. 1: Aldol Reaction and Aldol Condensation*, John Wiley & Sons, Hoboken, 2009.
- [11] Lee, S. I.; Jang, J. H.; Hwang, G. S.; Ryu, D. H. *The Journal of Organic Chemistry*, 78 (2012) 770-775.
- [12] Nuzillard, J. M.; Boumendjel, A.; Massiot, G. *Tetrahedron Letters*, 30 (1989) 3779-3780.
- [13] Kajjout, M.; Smietana, M.; Leroy, J.; Rolando, C. *Tetrahedron Letters*, 54 (2013) 1658-1660.
- [14] Abad, A.; Almela, C.; Corma, A.; Garcia, H. *Chemical Communications*, (2006) 3178-3180.
- [15] Liu, J.; Ma, S. *Organic Letters*, 15 (2013) 5150-5153.
- [16] Cadierno, V.; García-Garrido, S. E.; Gimeno, J. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348 (2006) 101-110.
- [17] Ren, H.; Krasovskiy, A.; Knochel, P. *Organic Letters*, 6 (2004) 4215-4217.
- [18] Rountree, S.M.; Taylor, S.F.R.; Hardacre, C.; Lagunas, M.C.; Davey, P.N. *Applied Catalysis A: General*, 486 (2014) 94.
- [19] Miao, X.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P.H. *ChemSusChem*, 2 (2009) 542.

- [20] The Good Scents Company Information listing (2016). URL: <http://www.thegoodscentscompany.com/cosdata/perfuming.html>
- [21] <http://ec.europa.eu/growth/tools-databases/cosing/index.cfm?fuseaction=search.details&id=41265>
- [22] Kubo, I.; Fujita, K.; Kubo, A.; Nihei, K.; Lunde, C.S. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (2003) 3951-3957.
- [23] Kohlpaintner, C.; Schulte, M.; Falbe, J.; Lappe, P.; Weber, J.; Frey, G.D. *Aldehydes, Aliphatic* en: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2013.
- [24] Kosswig, K. "Surfactants" en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [25] Van Dam, P.B.; Mittelmeijer, M.C.; Boelhouwer, C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 22 (1972) 1221-1222.
- [26] Zelin, J.; Trasarti, A.F.; Apesteguía, C.R. *Catalysis Communications*, 42 (2013) 84.
- [27] Huang, Y. H.; Gladysz, J. A. *Journal of Chemical Education*, 65 (1988) 298-303.



Capítulo VII

Etenólisis de Oleato de Metilo

CAPÍTULO VII

ETENÓLISIS DE OLEATO DE METILO.

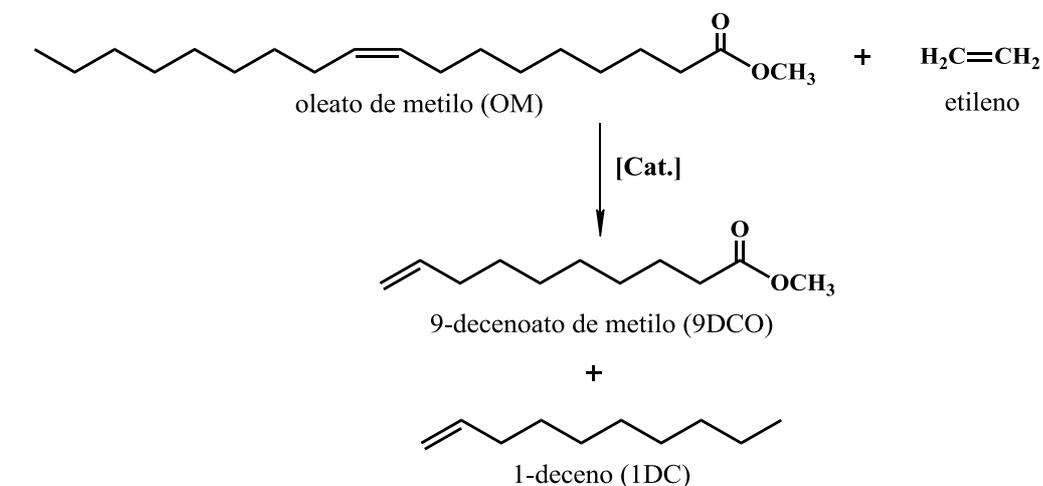
VII.1. Introducción	VII-3
VII.2. Puesta en marcha del sistema de evaluación catalítica	VII-7
VII.2.1. Análisis cualitativo	VII-7
VII.2.1.a. Separación cromatográfica de los productos de reacción	VII-7
VII.2.1.b. Identificación de productos de reacción	VII-8
VII.2.2. Análisis cuantitativo	VII-12
VII.2.2.a. Cálculo de los factores de respuesta cromatográficos	VII-12
VII.2.2.b. Cálculo de parámetros utilizados en los ensayos de actividad catalítica. Conversión, Rendimiento y Selectividad	VII-15
VII.2.2.c. Cálculo de la concentración de etileno disuelto.....	VII-16
VII.2.2.d. Determinación de la conversión de equilibrio de OM.....	VII-19
VII.3. Influencia de la inmovilización del complejo Hg_2 sobre la actividad catalítica	VII-20
VII.4. Ensayo de lixiviación del complejo Hg_2 soportado en SiO_2	VII-22
VII.5. Análisis de limitaciones difusionales en la interfase líquido/ sólido	VII-25
VII.6. Influencia de la carga de complejo Hg_2	VII-32
VII.7. Influencia de la presión parcial de etileno	VII-34
VII.8. Estudio del mecanismo de reacción de etenólisis de OM	VII-43

VII.9. Influencia de la temperatura en la etenólisis de OM.....	VII-44
VII.10. Estudio de la desactivación del complejo HG_2 y HG_2/SiO_2 en la etenólisis de OM	VII-48
VII.10.1. Influencia del orden de agregado de reactivos	VII-48
VII.10.2. Desactivación del complejo HG_2 en presencia de etileno	VII-53
VII.11. Conclusiones.....	VII-58
VII.12. Bibliografía.....	VII-61

VII.1. INTRODUCCIÓN.

La reacción de metátesis cruzada de olefinas no terminales con etileno es un método atractivo para la producción de químicos valiosos de amplio uso en la industria química. Bradshaw y colaboradores [1] fueron los primeros en reconocer el potencial de esta reacción y la denominaron *etenólisis*. Desde entonces, se han desarrollado varios procesos que emplean la etenólisis para producir olefinas terminales. Algunos ejemplos son la producción de propeno a partir de etileno y buteno [2] y el proceso Shell FEAST, que emplea la etenólisis de cicloocteno y ciclooctadieno para sintetizar alquenos α,ω -insaturados [3]. Una reacción aún más interesante es la etenólisis de alquenos funcionalizados. Esta reacción permite la síntesis de olefinas funcionalizadas ω -insaturadas, las cuales sirven como intermediarios en la síntesis de químicos finos. Particularmente promisorio resulta la etenólisis de ésteres de ácidos grasos (oleato, erucato, estearato de metilo, etc.) que abre nuevas rutas para la síntesis de productos cuya obtención por otra vía resulta dificultosa.

La etenólisis de oleato de metilo (OM) conduce a la formación de 9-decenoato de metilo (9DCO) y 1-deceno (1DC) (*Esquema VII.1*) [4]. El 9-decenoato de metilo es un intermediario clave en la síntesis de ácido 9-oxo-trans-decenoico [5], feromona sexual de abejas (*Apis mellifera*) [6, 7], el cual además puede ser transformado en 9-oxo-decenoato de metilo, un importante intermediario en la síntesis de prostaglandinas [5], mediadores celulares con diversas aplicaciones farmacológicas. La hidrogenólisis del 9-oxo-decenoato de metilo da 9-decenol, fragancia utilizada en la industria de los perfumes. Además, el 9DCO, puede ser utilizado en la síntesis de lubricantes, plastificantes y muchos polímeros y co-polímeros [5]. El 1-deceno es una α -olefina que se utiliza como co-monómero en ciertos co-polímeros y como intermediario en la síntesis de epóxidos, aminas, oxo-alcoholes, lubricantes sintéticos y ácidos grasos sintéticos, entre otros [8, 9].

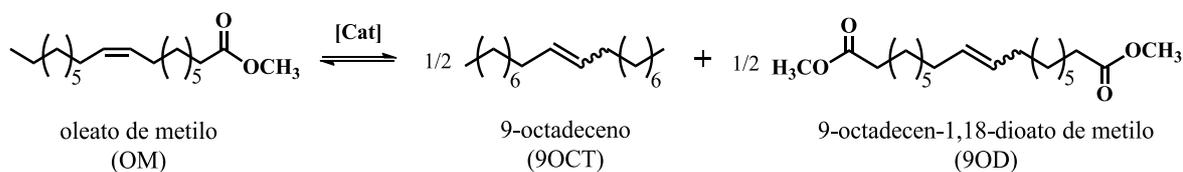


Esquema VII.1. Etenólisis de oleato de metilo (OM).

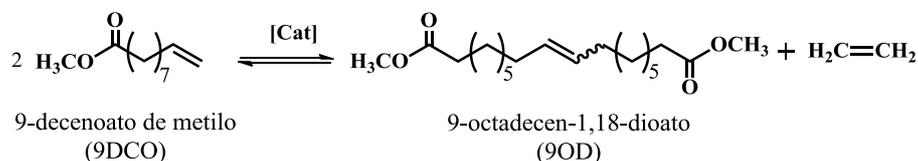
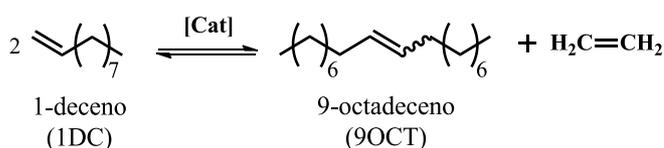
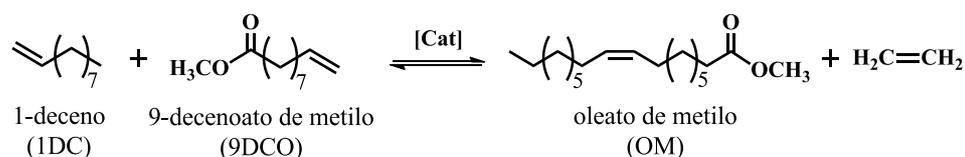
La etenólisis de ésteres insaturados de cadena carbonada larga entre el doble enlace C=C y el grupo éster puede ser utilizada como herramienta de síntesis para la obtención de ésteres de ácidos grasos de cadena media (C₁₀-C₁₄) empleados en la síntesis de detergentes [10].

Como se mencionó anteriormente, en las reacciones de metátesis cruzada pueden tener lugar reacciones laterales que conducen a una disminución de la selectividad [11]. En el caso de la etenólisis de OM, las reacciones laterales incluyen la auto-metátesis de OM y las reacciones de metátesis secundarias. La auto-metátesis de OM (**Esquema VII.2.a**) involucra la reacción de dos moléculas de OM para dar olefinas internas, 9-octadeceno (9OCT) y 9-octadecen-1,18-dioato de metilo (9OD). Las reacciones de metátesis secundarias involucran la reacción de metátesis cruzada de las olefinas terminales de interés (9DCO y 1DC) para generar una olefina interna, liberando etileno (**Esquema VII.2.b**).

a) Auto-metátesis OM

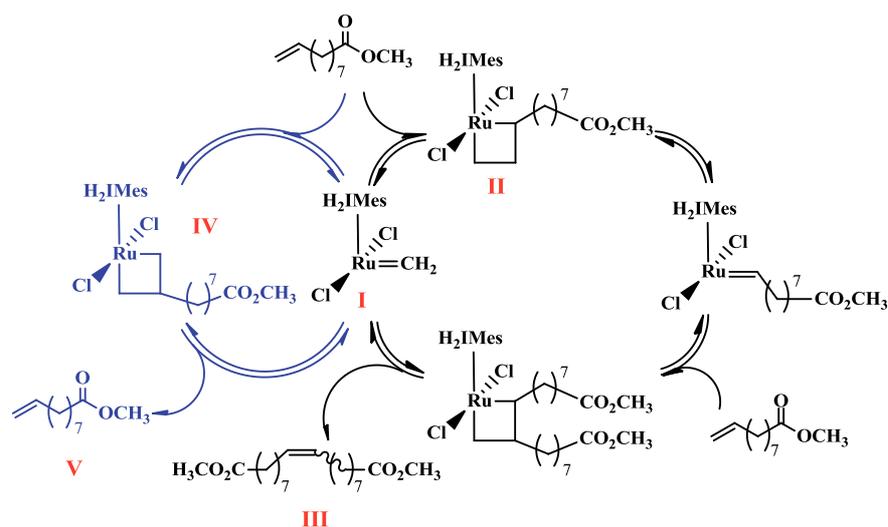


b) Reacciones de metátesis secundarias.



Esquema VII.2. Reacciones laterales que disminuyen la selectividad hacia productos de etenólisis.

La presencia de reacciones de metátesis secundaria depende de las especies formadas durante el ciclo catalítico. Al reaccionar el catalizador con el etileno se forma una especie metilideno (**I**) (*Esquema VII.3*). Partiendo de este intermediario **I**, el catalizador puede seguir dos caminos: si se forma un metalociclo α -sustituido (**II**), se forma el producto no deseado (**III**). Por el contrario, la formación de un β -metalociclo (**IV**) a partir de **I** no produce ningún cambio en la concentración de producto deseado (**V**) (*Esquema VII.3*).



Esquema VII.3. Reacciones secundarias en la etenólisis de OM.

Diversos trabajos han informado sobre el uso de complejos organometálicos de rutenio en la etenólisis de oleato de metilo en fase homogénea [12, 13, 14]. Sin embargo, este proceso tiene desventajas tales como la necesidad de separar el catalizador de los productos de reacción y la imposibilidad de reutilizar el catalizador, además de ocasionar problemas ambientales asociados al depósito de residuos. Muy pocos trabajos han investigado la etenólisis de oleato de metilo sobre catalizadores sólidos. Sibeijn y Mol [5] estudiaron la etenólisis de OM empleando catalizadores de renio, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2\text{.Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Sin embargo, este tipo de catalizadores resultan difíciles de manipular ya que son inestables en presencia de aire y humedad. Shinde y colaboradores [15] lograron inmovilizar el complejo de Grubbs de segunda generación sobre SBA-15, el cual resultó activo en la etenólisis de cardanol, lípido fenólico obtenido por descarboxilación del ácido anacárdico, presente en el aceite de las nueces [16]. Aydos y colaboradores, reportaron la síntesis de sistemas catalíticos para la etenólisis de OM, basados en complejos de rutenio inmovilizados en líquidos iónicos [17]. En el presente capítulo se estudió, por primera vez, la etenólisis de oleato de metilo (OM) utilizando el complejo de Hoveyda-Grubbs, de segunda generación (HG_2), soportado en sílice (SiO_2), el

cual fue sintetizado sin necesidad de aplicar ligaduras químicas o modificar la superficie del sólido inorgánico [18, 19].

VII.2. PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA DE EVALUACIÓN CATALÍTICA.

VII.2.1. ANÁLISIS CUALITATIVO.

VII.2.1.a. SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN.

El análisis de las muestras se realizó por cromatografía gaseosa, utilizando un cromatógrafo de gases (CG) *Agilent 6850* equipado con una columna capilar (*HP-1*, longitud total: 50 m, diámetro: 0.32 mm, espesor de film: 1.50 μm) y provisto de un detector de ionización de llama (FID). A continuación se detalla el método cromatográfico optimizado para la separación de los analitos (reactivos y productos) de una muestra de reacción (*Tabla VII.1*).

Tabla VII.1. Condiciones cromatográficas utilizadas para el análisis de las muestras de reacción de etenólisis de OM.

<i>Inyector</i>	<i>Detector (FID)</i>	<i>Horno</i>
Modo: Split	Temperatura: 583 K	Columna capilar HP-1
Temperatura: 573 K	Flujo de H₂: 60 mL/ min	Longitud nominal: 50 m
Relación Split: 40	Flujo de Aire: 450 mL/ min	Diámetro nominal: 0.32 mm
Flujo purga: 60 mL/ min	Modo: Flujo constante de gas auxiliar (N ₂).	Espesor nominal de película: 1.50 μm
Tiempo de Purga: 0.75 min	Gas auxiliar: N ₂	Modo: rampa de temperatura
	Flujo de gas auxiliar: 50 mL/ min	Temperatura inicial: 373 K
		Tiempo inicial: 0 min
		Velocidad: 15 K/ min
		Temperatura Final: 573K
		Tiempo Final: 5 min
		Gas portador: N ₂
		Flujo de gas portador: 1.61 mL/ min

En la *Figura VII.1* se muestra un cromatograma típico para una mezcla de reacción de etenólisis de OM.

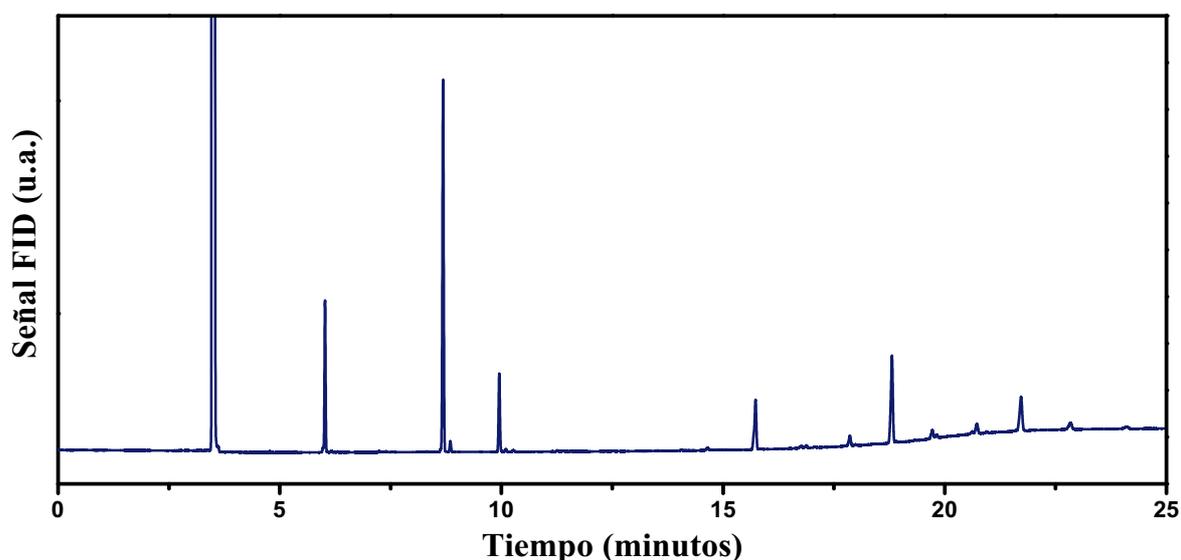


Figura VII.1. Cromatograma típico obtenido como resultado de la optimización del análisis cualitativo de las muestras de reacción de etenólisis de oleato de metilo. Condiciones de análisis: $T_{\text{INYECTOR}} = 573 \text{ K}$, $T_{\text{FID}} = 583 \text{ K}$, $Q(\text{N}_2) = 1.61 \text{ mL/ min}$. Programa de temperatura del horno: 373 K , 15 K/ min ; 573 K (5 min).

VII.2.1.b. IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN.

Las muestras se analizaron por cromatografía gaseosa (CG) acoplada a espectrometría de masas (EM) utilizando un cromatógrafo de gases (Thermo scientific® Trace 1300) acoplado a un espectrómetro de masas (Thermo scientific® ISQ-QD). Las muestras se diluyeron en el solvente de reacción (ciclohexano) y se inyectaron directamente en el equipo ($1 \mu\text{L}$, modo "split"). La separación se realizó en una columna capilar TR 5MS (longitud total: 30 m, diámetro: 0.25 mm, espesor de film: $0.25 \mu\text{m}$), utilizando Helio como gas portador a un flujo de 1.5 mL/ min , siendo la temperatura del inyector de 573 K . La temperatura inicial del horno fue de 313 K por 5 minutos con programación de 10 K por minuto hasta 393 K , incrementando 25 K por minuto hasta 573 K , seguido por una etapa isotérmica de 5 minutos. La línea de transferencia entre el CG y el EM se mantuvo en todo momento a 573 K . El espectrómetro de masas fue operado a 70 eV con un rango de masas desde $12 - 500 \text{ uma}$, siendo la temperatura de la cámara de ionización 473 K . La identificación de los componentes fue asignada por comparación de sus espectros de masas con los ofrecidos por la biblioteca del equipo (Base de datos NIST

2011) y complementado con el programa Mass Spec Calculator Pro™ en los casos de asignación dudosa.

El estudio por CG/ EM de la muestra de reacción de etenólisis de OM permitió identificar 6 componentes, entre los que se encuentran: el reactivo OM, el estándar interno (n-dodecano), los productos de etenólisis de OM, 1-deceno y 9-decenoato de metilo y los productos de auto-metátesis de OM, 9-octadeceno y 9-octadecen-1,18-dioato de metilo. En las **Figuras VII.2.** se muestran los espectros de masas obtenidos con su respectiva fórmula química, ión molecular y abundancia relativa.

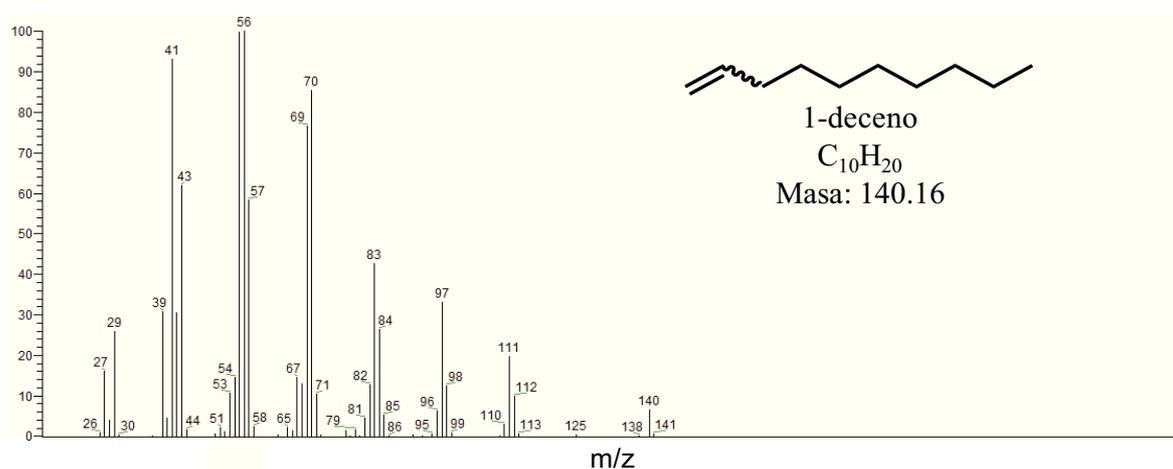


Figura VII.2.a. Espectro de masas 1DC. CG-EM m/z (IR): 140 (M^+ , 7); 112 (10); 111 (20); 98 (12), 97 (33); 84 (27); 83 (43); 82 (13); 71 (10); 70; (86); 69 (78); 68 (13); 67 (14); 57 (58); 56 (100); 55 (100); 54 (15); 53 (11); 43 (62); 42 (30); 41 (93); 39 (31); 29 (26); 27 (16).

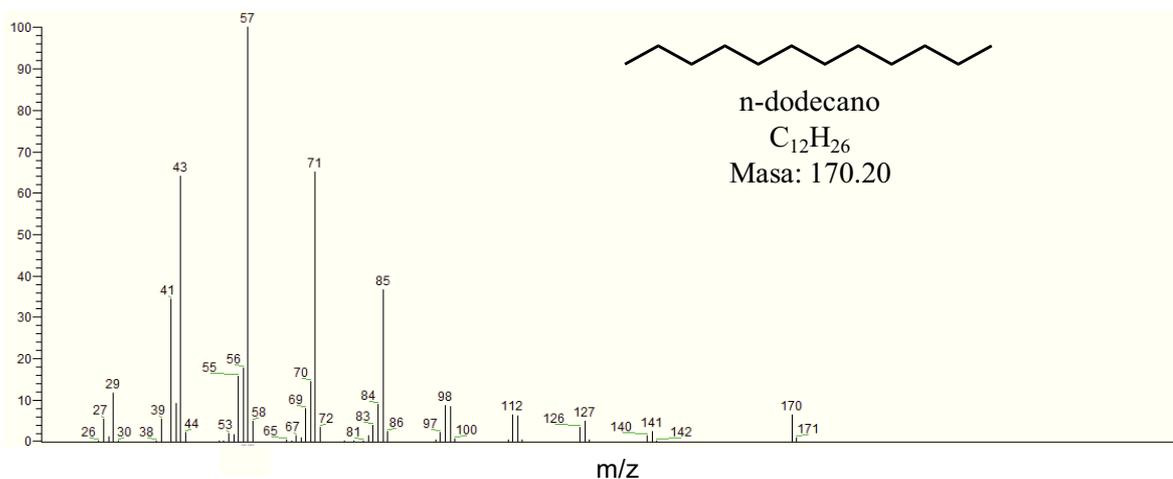


Figura VII.2.b. Espectro de masas n-dodecano. CG-EM m/z (IR): 170 (M^+ , 43); 99 (10); 98 (10); 85 (45); 84 (10); 71 (71); 57 (100); 56 (16); 55 (15); 43 (60); 41 (29); 29 (10).

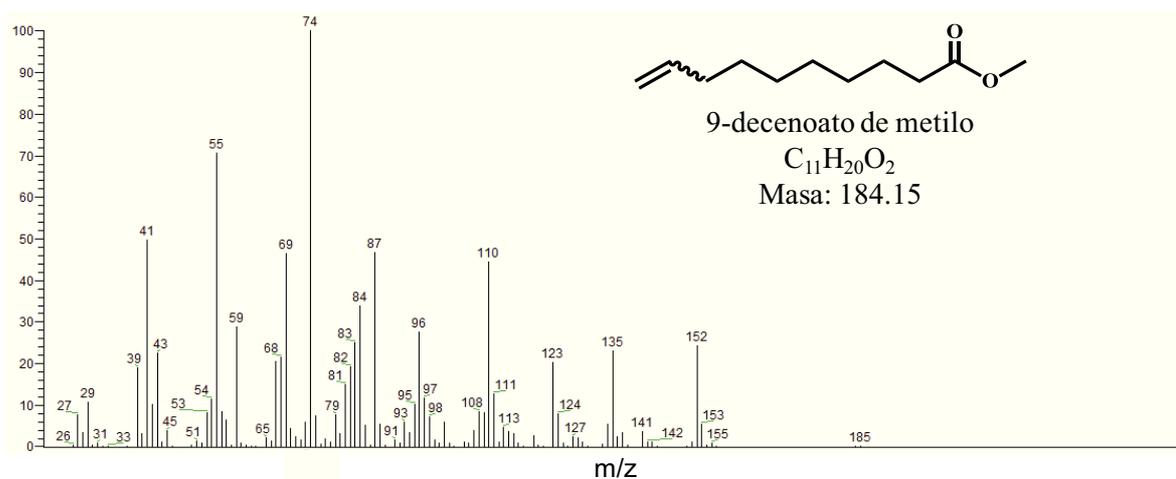


Figura VII.2.c. Espectro de masas 9DCO. CG-EM m/z (IR): 152 (24); 135 (23); 123 (20); 111 (13); 110 (44); 97 (12); 96 (28); 95 (10); 87 (47); 84 (34); 83 (25); 82 (15); 74 (100); 69 (46); 68 (21); 67 (20); 59 (28); 55 (70); 54 (12); 43 (23); 42 (10); 41 (50); 39 (19); 29 (11).

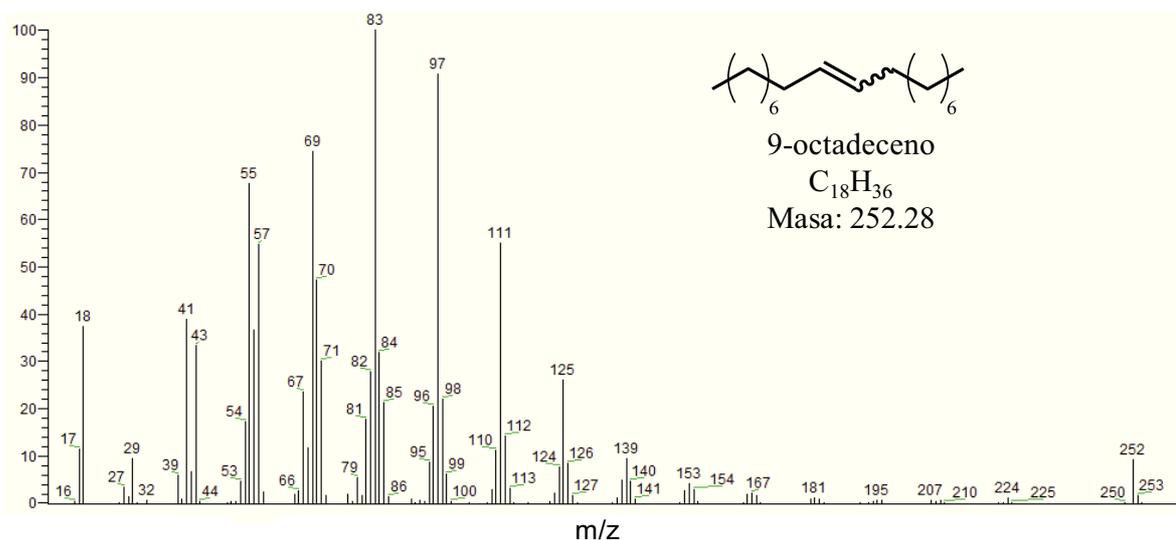


Figura VII.2.d. Espectro de masas 9OCT. CG-EM m/z (IR): 252 (M⁺, 10); 139 (10); 125 (27); 112 (14); 111 (55); 110 (12); 95 (22); 97 (91); 96 (21); 85 (21); 84 (32); 83 (100); 82 (28); 71 (30); 70 (48); 69 (74); 68 (12); 67 (23); 57 (54); 56 (36); 55 (68); 54 (17); 43 (33); 41 (39); 29 (10).

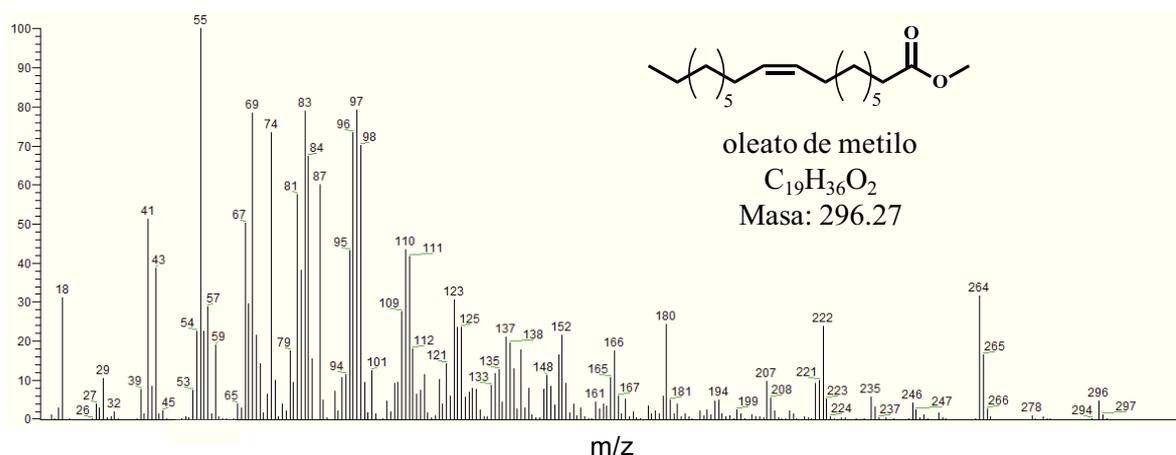


Figura VII.2.e. Espectro de masas OM. CG-EM m/z (IR): 296 (M+, 5); 265 (16); 264 (32); 222 (24); 221 (10); 207 (10); 180 (24); 166 (18); 165 (11); 152 (22); 151 (16); 148 (12); 140 (18); 139 (13); 138 (20); 137 (21); 135 (13); 134 (12); 125 (23); 124 (23); 123 (31); 121 (14); 119 (10); 115 (12); 112 (18); 111 (42); 110 (44); 109 (28); 108 (10); 87 (60); 85 (16); 84 (68); 83 (69); 82 (38); 81 (58); 80 (10); 79 (18); 75 (10); 74 (74); 71 (14); 69 (79); 68 (30); 67 (50); 59 (20); 57 (29); 56 (23); 55 (100); 54 (23); 43 (38); 41 (51); 29 (10).

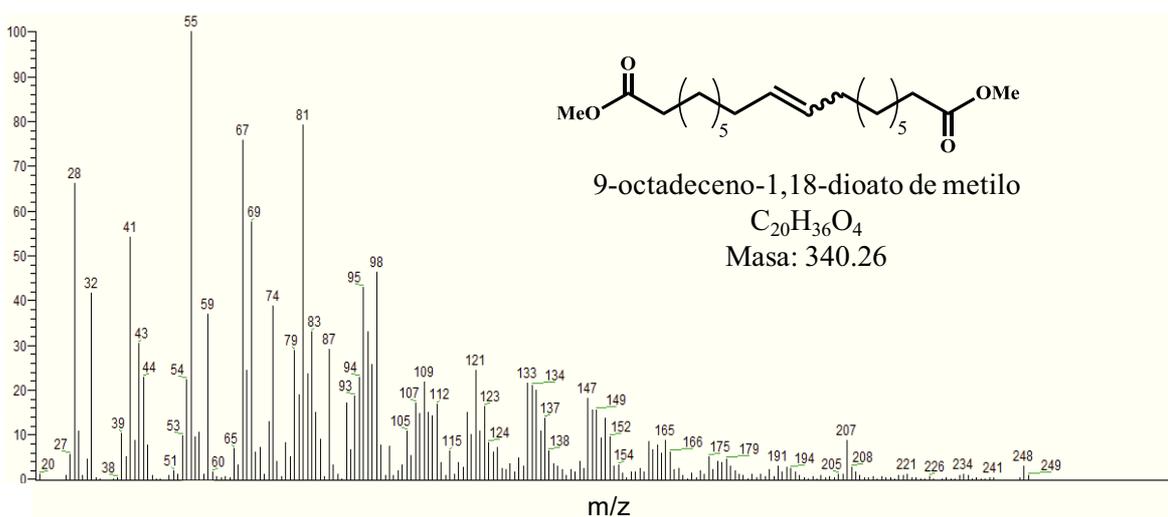


Figura VII.2.f. Espectro de masas 9OD. CG-EM m/z (IR): 207 (17); 151 (14); 149 (16); 148 (16); 147 (18); 137 (14); 136 (10); 135 (20); 134 (21); 133 (21); 123 (17); 122 (10); 121 (24); 120 (10); 119 (14); 112 (17); 111 (14); 110 (14); 109 (22); 108 (14); 107 (17); 105 (11); 98 (47); 97 (26); 96 (25); 95 (43); 94 (23); 93 (19); 91 (17); 82 (14); 83 (33); 82 (24); 81 (79); 80 (19); 79 (29); 74 (39); 73 (13); 69 (57); 68 (24); 67 (76); 59 (37); 57 (10); 55 (100); 54 (22); 44 (23); 43 (32); 41 (54); 39 (10); 32 (41); 29 (10); 28 (66).

Sobre la base de la identificación realizada por EM, en la **Figura VII.3** se asignan las identidades de cada pico sobre el cromatograma gaseoso de la muestra de etenólisis.

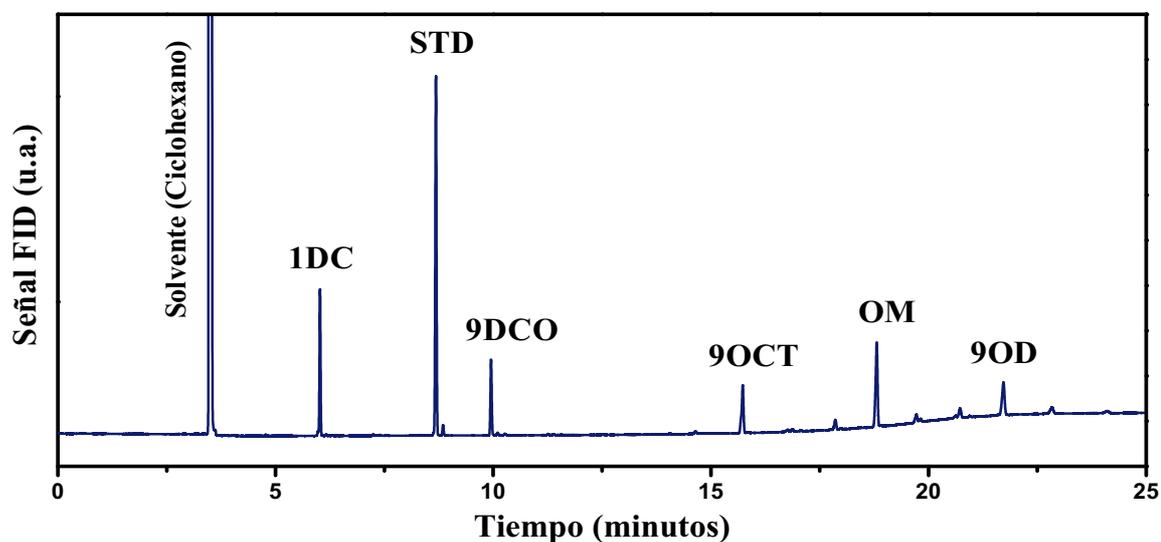


Figura VII.3. Identificación de los componentes de la muestra. Cromatograma de muestras de reacción de etenólisis de OM. Condiciones de análisis: $T_{\text{INYECTOR}} = 573 \text{ K}$, $T_{\text{FID}} = 583 \text{ K}$, $Q(\text{N}_2) = 1.61 \text{ mL/min}$. Programa de temperatura del horno: 373 K , 15 K/min ; 573 K (5 min).

En la **Tabla VII.2** se muestran los tiempos de retención de los componentes de la muestra, empleando el método cromatográfico descrito en la **sección VII.2.1.a**.

Tabla VII.2. Tiempos de retención de los componentes de la muestra de reacción de etenólisis de OM empleando las condiciones cromatográficas descritas en la **Tabla VII.1**.

<i>Compuesto</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>	<i>PM (g/mol)</i>	<i>Punto de Ebullición (K)</i>
1-deceno (1DC)	6.02	140.27	443
n-dodecano (STD)	8.68	170.33	489
9-decenoato de metilo (9DCO)	9.95	184.28	501
9-octadeceno (9OCT)	15.73	252.48	595
oleato de metilo (OM)	18.81	296.49	624
9-octadecen-1,18-dioato de metilo (9OD)	21.72	340.5	691

VII.2.2. ANÁLISIS CUANTITATIVO.

VII.2.2.a. CÁLCULO DE FACTORES DE RESPUESTA CROMATOGRÁFICOS.

La cuantificación de reactivos y productos presentes en la mezcla de reacción se llevó a cabo a partir de las áreas de los picos, obtenidos por cromatografía gaseosa, aplicando el método de estándar interno. Se escogió como estándar interno n-dodecano, un compuesto parafínico que puede ser resuelto cromatográficamente de los componentes de la mezcla de reacción (como puede apreciarse en la optimización del análisis mostrado en la **Figura VII.3**) y por ser poco volátil e inerte en las condiciones de reacción utilizadas. En el método del estándar interno, los factores de respuesta 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 cromatográfico relativo al estándar interno (f) para OM fue calculado mediante la preparación de una solución de concentración perfectamente conocida del compuesto en cuestión y estándar interno (n-dodecano). Con la finalidad de obtener un valor representativo, se realizaron 10 inyecciones cromatográficas en las mismas condiciones y en base a los resultados obtenidos se calculó un valor promedio de f_{OM} .

$$f_{OM} = \frac{n_{OM} \cdot A_{std}}{A_{OM} \cdot n_{std}} \quad \text{Ecuación VII.1}$$

donde:

f_{OM} : factor de respuesta relativo OM.

n_{OM} : moles de OM en la solución patrón.

n_{std} : moles de estándar interno en la solución patrón.

A_{std} : área del pico de estándar interno en el cromatograma de la solución patrón.

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

En general, para moléculas pertenecientes a una misma familia química y con el mismo tipo y cantidad de grupos funcionales, el factor de respuesta en un detector de ionización de llama (FID) puede considerarse proporcional al número de enlaces C-H presentes en la molécula. Esto permite, conociendo el factor de respuesta de un compuesto de la familia química en cuestión, estimar el factor de respuesta de otro compuesto de esa familia. Dada a la falta de disponibilidad de patrones comerciales de los productos de reacción, los factores de respuesta cromatográficos (f_i) para los mismos se estimaron a partir de la estequiometría de la reacción y teniendo en cuenta el balance de enlaces carbono-hidrógeno.

Para los productos de auto-metátesis de OM, 9-octadeceno (9OCT) y el 9-octadecen-1,18-dioato de metilo (9OD), los factores de respuesta fueron estimados a partir del balance de carbono para una reacción de auto-metátesis de OM ($C_{OM}^0 = 0.0145 M$) en fase homogénea a $T = 323 K$ utilizando tolueno como solvente y el complejo HG_2 como catalizador (1.12 mg HG_2). La reacción se llevó a cabo hasta alcanzar la conversión de equilibrio de OM, cuyo valor reportado en bibliografía es 50% [19, 20]. Además, se asumió que el OM se transforma en cantidades estequiométricas de 9OCT y 9OD [20]. Con estas suposiciones y realizando 10 inyecciones de la mezcla de equilibrio se pudo determinar el factor de respuesta para los productos de auto-metátesis de OM (9OCT y 9OD).

Para el caso de los productos de etenólisis de OM se procedió de una manera similar, realizando una reacción a 313 K y 0.125 bar de etileno hasta alcanzar el equilibrio. También se asumió que la reacción de etenólisis conduce a la formación de cantidades equimoleculares de 1DC y 9DCO. Cuando se realiza la etenólisis de OM, también tiene lugar la reacción de auto-metátesis de OM, habiendo determinado los factores de respuesta para los productos de esta reacción como se mencionó en el párrafo anterior.

En la **Tabla VII.3** se muestran los valores finales de los factores de respuesta relativos determinados para cada componente de la mezcla de reacción.

Tabla VII.3. Factores de respuesta relativos a n-dodecano de reactivos y productos de etenólisis de OM y A-OM.

Reactivo/ Producto	Factor de respuesta (f)
OM	1.28
9OD*	1.20
9OCT*	1.38
1DC*	0.87
9DCO*	0.80

*Estimados por balance de carbono.

VII.2.2.b. CÁLCULO DE PARÁMETROS UTILIZADOS EN LOS ENSAYOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA. CONVERSIÓN, RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD.

La conversión de OM para un determinado tiempo t se calculó como:

$$X_{OM}(t) = \frac{n_{OM}^0 - n_{OM}(t)}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VII.2}$$

donde:

$X_{OM}(t)$: conversión de OM.

n_{OM}^0 : moles iniciales de OM.

$n_{OM}(t)$: moles de OM en el tiempo t .

El rendimiento se calculó en base a los átomos de carbono de OM. Así, el rendimiento a un producto i en un determinado tiempo t , se determinó como:

$$\eta_i(t) = \frac{\alpha_i}{\alpha_{OM}} \cdot \frac{n_i(t)}{n_{OM}^0} \quad \text{Ecuación VII.3}$$

donde:

$n_i(t)$: moles de i en el tiempo t .

α_i : número de átomos de carbono en i provenientes de la molécula de OM.

α_{OM} : número de átomos de carbono en la molécula de OM ($\alpha_{OM} = 19$).

n_{OM}^0 : moles iniciales de OM.

La selectividad hacia reacciones de etenólisis y auto-metátesis de OM se calculó de la siguiente manera:

$$S_E = \frac{\sum_i \eta_E}{X_{OM}^f} \quad \text{Ecuación VII.4}$$

$$S_{A-OM} = \frac{\sum_i \eta_{A-MO}}{X_{OM}^f} \quad \text{Ecuación VII.5}$$

donde:

S_E : selectividad etenólisis OM.

S_{A-OM} : selectividad auto-metátesis OM.

$\sum_i \eta_E$: sumatoria de los rendimientos finales de los productos de etenólisis.

$\sum_i \eta_{A-OM}$: sumatoria de los rendimientos finales de los productos de auto-metátesis de OM.

X_{OM}^f : conversión final de OM.

El balance de carbono de OM (BC_{OM}) se determinó según la Ecuación VII.6.

$$BC_{OM} = \frac{\alpha_{OM} * n_{OM} + \sum_i \alpha_i * n_i}{\alpha_{OM} * n_{OM}^0} \cdot 100 \quad \text{Ecuación VII.6}$$

donde:

α_{OM} : número de átomos de carbono en la molécula de OM (19).

α_i : número de átomos de carbono provenientes de OM en la molécula del producto i .

VII.2.2.c. CÁLCULO DE CONCENTRACIÓN DE ETILENO DISUELTO.

La solubilidad de gases en líquidos es expresada cuantitativamente por la Ley de Henry (**Ecuación VII.7**), válida para soluciones diluidas y que vincula la presión parcial de una especie presente en fase gas en equilibrio con una fase líquida con la fracción molar de

dicha especie en fase líquida a través de una constante de proporcionalidad que depende de la temperatura.

$$P_i = H_{(i, T)} \cdot x_i \quad \text{Ecuación VII.7}$$

donde:

P_i : presión parcial de la especie i .

$H_{(i, T)}$: constante de Henry de la especie i a la temperatura de equilibrio.

x_i : fracción molar de la especie i en la fase líquida.

La concentración de un soluto en el líquido depende de la presión parcial del soluto en el gas en equilibrio con la solución, de la temperatura y, en mucha menor medida de la presión total sobre la solución.

El proceso de disolución de un gas en un líquido, termodinámicamente está compuesto por dos procesos consecutivos [21]:

- a) Formación de una cavidad en el líquido de tamaño adecuado para hospedar a una molécula del soluto gaseoso (entalpía de formación de la cavidad $\Delta H_c > 0$).
Proceso endotérmico.
- b) Introducción de la molécula de soluto gaseoso en la cavidad formada (entalpía de interacción soluto-solvente $\Delta H_{atr} < 0$). Proceso exotérmico.

La entalpía de disolución del gas viene dada entonces por la suma de ambas contribuciones:

$$\Delta H_L = \Delta H_c + \Delta H_{atr} \quad \text{Ecuación VII.8}$$

Para determinar la concentración de etileno disuelto en ciclohexano es necesario conocer la constante de Henry a las temperaturas de trabajo. Para el cálculo de la constante de Henry se utilizó la siguiente expresión obtenida de literatura [22]:

$$H_{C_2H_4} = H_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_L}{fRT}\right) \quad \text{Ecuación VII.9}$$

donde:

$H_{C_2H_4}$: constante de Henry de etileno en ciclohexano (mol/ L.bar).

H_0 : constante, 0.00123 mol/ L.bar.

$-\Delta H_L$: Entalpía de solución, 2789.5 cal/ mol.

R : constante de los gases (0.083144721 L.bar/ mol.K).

fR : factor de conversión, 1.988 cal.L.bar.mol⁻².K⁻¹ (determinado de la compilación de gráficas de H vs. T⁻¹) [22].

En la **Tabla VII.4** se informan los valores de la constante de Henry (H) calculado para diferentes temperaturas.

Tabla VII.4. Constante de Henry de disolución de etileno en ciclohexano a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	H (mol . L ⁻¹ . bar ⁻¹)
313	0.1088
323	0.0947
333	0.0831
348	0.0693
353	0.0655

Conociendo la constante de Henry se determinó la concentración de etileno disuelto en ciclohexano a una determinada presión parcial y temperatura según la *Ecuación VII.10*.

$$C_{C_2H_4} = H_{C_2H_4} \cdot P_{C_2H_4}^0 \quad \text{Ecuación VII.10}$$

donde:

$C_{C_2H_4}$: concentración de etileno disuelto (mol /L).

$H_{C_2H_4}$: constante de Henry (mol/ L.bar).

$P_{C_2H_4}^0$: presión parcial de etileno (bar).

En la **Tabla VII.5** se listan los valores calculados de concentración de etileno disuelto en ciclohexano a diferentes presiones parciales de etileno y a temperaturas en un rango de 313 - 353 K.

Tabla VII.5. Concentración de etileno disuelto en ciclohexano a diferentes temperaturas y presiones parciales.

<i>Temperatura (K)</i>	<i>Presión Total [C₂H₄(5%)/N₂] (bar)</i>	<i>Presión parcial C₂H₄ (bar)</i>	<i>Concentración C₂H₄ (mol/L)</i>
313	2.5	0.125	0.0136
	4	0.200	0.0218
	5	0.250	0.0272
	6	0.300	0.0326
	7.5	0.375	0.0408
	10	0.500	0.0544
333	5	0.250	0.0208
	7.5	0.375	0.0312
348	5	0.250	0.0173
353	7.5	0.375	0.0246

VII.2.2.d. DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN DE EQUILIBRIO.

Debido a que los complejos de Ru son sensibles a la desactivación por descomposición de complejos metilideno [23], resulta indispensable saber si la conversión alcanzada en una prueba de actividad catalítica corresponde o no al equilibrio termodinámico para un conjunto de variables dado. Como procedimiento estándar para conocer la conversión de equilibrio, se realizó un ensayo utilizando ciclohexano como solvente a $T = 313 \text{ K}$, $P_{C_2H_4} = 0.125 \text{ bar}$, $C_{OM}^0 = 0.011 \text{ M}$ y 13 mg de HG₂ como catalizador. A los 180 minutos de reacción, y habiéndose detenido la evolución de la concentración de reactivos y productos, se procedió a agregar catalizador fresco ($4.8 \cdot 10^{-6}$ moles) a la mezcla de reacción, controlando si las concentraciones alcanzadas sufrían alguna modificación. En la **Figura VII.4** se representa la conversión de OM (X_{OM}) en función del tiempo de reacción. Se observa que luego del agregado de catalizador fresco la composición se mantuvo constante, confirmando el valor del avance máximo de la

reacción por equilibrio termodinámico ($X_{OM}^{Eq} = 76\%$). Este procedimiento se realizó en todas las pruebas de actividad catalítica en las cuales se varió la presión parcial de etileno y la temperatura.

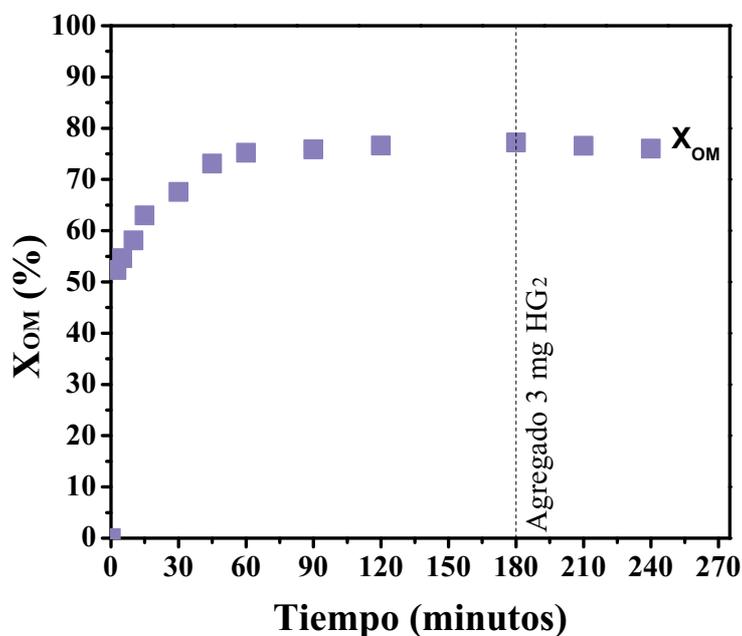


Figura VII.4. Determinación del equilibrio. Etenólisis de OM en fase homogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), masa inicial $HG_2 = 13$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar.

VII.3. INFLUENCIA DE LA INMOVILIZACIÓN DEL COMPLEJO HG_2 SOBRE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Se comparó la actividad de HG_2 en disolución con la actividad de HG_2 soportado en sílice (HG_2/SiO_2) en la reacción de etenólisis de OM a $T = 313$ K, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar y utilizando la misma cantidad de complejo de HG_2 (que implica una relación reactivo/ catalizador $R_{OM/HG_2} = 21$).

En la **Figura VII.5** se muestra la conversión de OM (X_{OM}) y los rendimientos de cada producto (η_i), en función del tiempo, mientras que en la **Tabla VII.6** se listan las conversiones finales (X_{OM}^f) y los rendimientos y selectividades finales de productos de

auto-metátesis de OM (η_{A-OM} , S_{A-OM}) y etenólisis (η_E , S_E); así como también, las velocidades iniciales de formación de productos de etenólisis (r_{P-E}^0), calculadas a partir de la pendiente al origen de la curva C_{P-E}/C_{OM}^0 vs $W.t.mol_{OM}^{-1}$ donde W es la masa de HG_2 y

$$C_{P-E} = C_{9OD} + C_{1DC}.$$

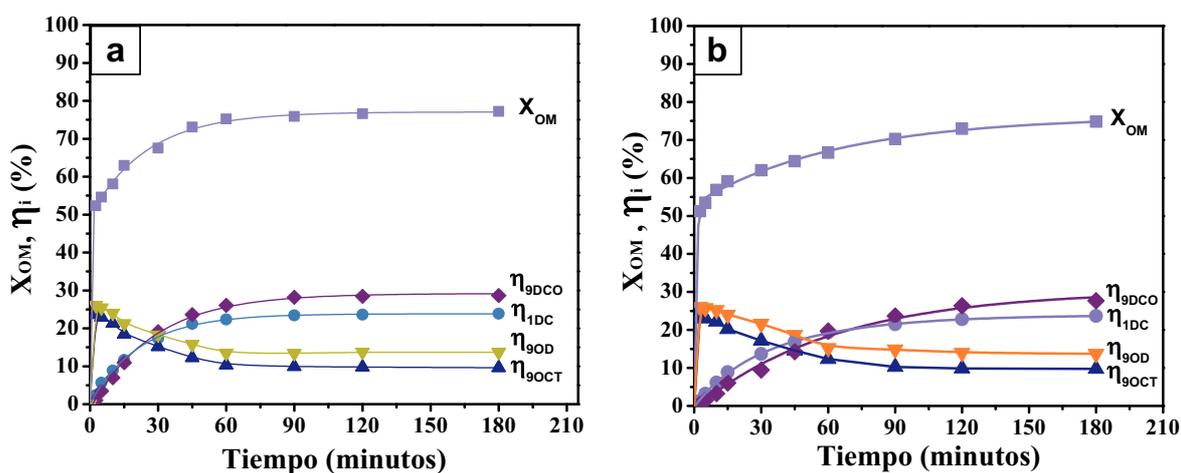


Figura VII.5. Etenólisis OM. Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar. a) Homogénea ($w_{HG_2} = 13$ mg); b) Heterogénea ($w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg).

Tabla VII.6. Influencia de la inmovilización del complejo HG_2 en la etenólisis de OM.

Catalizador	X_{OM} (%)	X_{OM}^{Eq} (%)	η_{A-OM} (%)	η_E (%)	S_{A-OM} (%)	S_E (%)	r_E^0 $mmol_{P-E} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$	TOF_E^0 $mol_{P-E}/mol_{HG_2} \cdot h$
HG_2	77	76	24	53	31	69	61.2	38
$HG_2(10\%)/SiO_2$	76	76	24	52	32	68	38.1	24

Solvente: Ciclohexano (40 mL); $w_{HG_2} = 13$ mg; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg; $T = 313$ K; $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar; $C_{OM}^0 = 0.011$ M.

El complejo disuelto, HG_2 , alcanzó la conversión de equilibrio de OM ($X_{OM}^{Eq} = 76$ %) en apenas 80 minutos, alcanzando rendimientos de equilibrio de etenólisis (η_E^{Eq}) y auto-metátesis de OM (η_{A-OM}^{Eq}) del 53 % y 24 % respectivamente. Con el complejo soportado $HG_2(10\%)/SiO_2$ la conversión de equilibrio de OM se alcanzó a los 180 minutos de reacción, mostrando que la inmovilización del complejo conduce a una disminución de la velocidad de reacción, y en consecuencia de la actividad del complejo.

Cuantitativamente, se determinó que la velocidad inicial de formación de productos de etenólisis (r_{P-E}^0 , $mmol_{P-E} / h \cdot g_{HG_2}$) fue de 38.1 con $HG_2(10\%)/SiO_2$ y 61.2 con HG_2 disuelto. Estos resultados confirman la pérdida de actividad del catalizador en la etenólisis de OM como consecuencia de la inmovilización del complejo, lo que resulta 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 HG_2 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 soportado en SiO_2 en la auto-metátesis de 1-deceno y encontraron que la actividad catalítica, medida como TOF (número de recambio, abreviado TOF por sus siglas en inglés *turnover frequency*) a los 10 minutos, disminuye aproximadamente en un orden de magnitud respecto al complejo actuando en fase homogénea [24]. La misma pérdida de actividad fue observada por Vehlow al inmovilizar los catalizadores de Hoveyda Grubbs de primera y segunda generación en SiO_2 , empleados en la metátesis de cierre de anillo (RCM) de N,N-dialil-p-toluenosulfonamida [25]. En estudios realizados en nuestro grupo de trabajo, se observó un efecto similar cuando se utilizó el complejo inmovilizado para promover la reacción de auto-metátesis de OM [19].

VII.4. ENSAYO DE LIXIVIACIÓN DEL COMPLEJO HG_2 SOPORTADO.

El empleo de catalizadores soportados implica la certeza de ausencia de lixiviación de la fase activa en el medio de reacción, lo que entre otros inconvenientes eliminaría la ventaja del empleo de un catalizador sólido. Más aún en el caso de complejos tan activos como el que se emplea en esta tesis, que podrían mantener su actividad al pasar a la fase líquida. Por tal motivo, se buscó poder descartar la presencia de algún grado de lixiviación del complejo de la superficie de la sílice durante la preparación del mismo y en las posteriores pruebas de actividad catalítica. Para tal fin se realizaron 3 ensayos diferentes:

a) Actividad del solvente utilizado al preparar el catalizador sólido.

En una primera instancia se preparó el catalizador $\text{HG}_2(10\%)/\text{SiO}_2$ mediante impregnación de la sílice con una solución de HG_2 en ciclohexano ($8,29 \cdot 10^{-4} \text{ M HG}_2$) a temperatura ambiente durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo, se filtró el catalizador y el ciclohexano recuperado durante el filtrado se trasvasó a un reactor de vidrio provisto con un agitador magnético y calefaccionado a 313 K (**Figura VII.6**). Se agregaron $1,45 \cdot 10^{-4}$ moles de OM y estándar interno. La presencia de trazas del complejo HG_2 en solución bastarían para dar lugar a una conversión detectable de OM y a la aparición de productos de auto-metátesis de OM. Luego de 2 horas de "reacción" se procedió a tomar una muestra y analizarla por cromatografía gaseosa. No se detectó conversión de OM y por ende no se observaron productos de auto-metátesis de OM, es decir, no hubo reacción. Esto indica en principio que todo el complejo que estaba disuelto en ciclohexano se encuentra soportado en la superficie de la sílice.

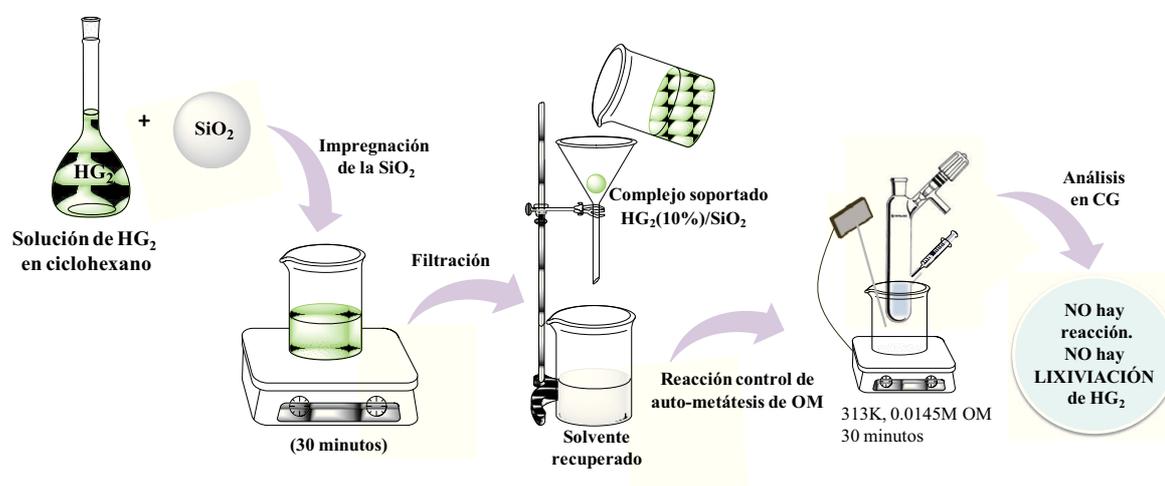


Figura VII.6. Estudio de la lixiviación del complejo HG_2 durante la preparación del complejo soportado.

b) Actividad de la fase líquida del medio de reacción.

El segundo ensayo consistió en una prueba catalítica convencional de etenólisis de OM a $T = 313 \text{ K}$, $C_{OM}^0 = 0,011 \text{ M}$, $P_{C_2H_4} = 0,125 \text{ bar}$ y 130 mg de $\text{HG}_2(10\%)/\text{SiO}_2$. A

los 10 minutos de reacción se extrajo una alícuota de 5 mL de solvente del medio de reacción, que se filtró rápidamente y se trasladó a un segundo reactor calefaccionado a 313 K (**Figura VII.7**). Se verificó la constancia de la composición de la mezcla de reacción (tomada a los 10 minutos) luego de 2 horas.

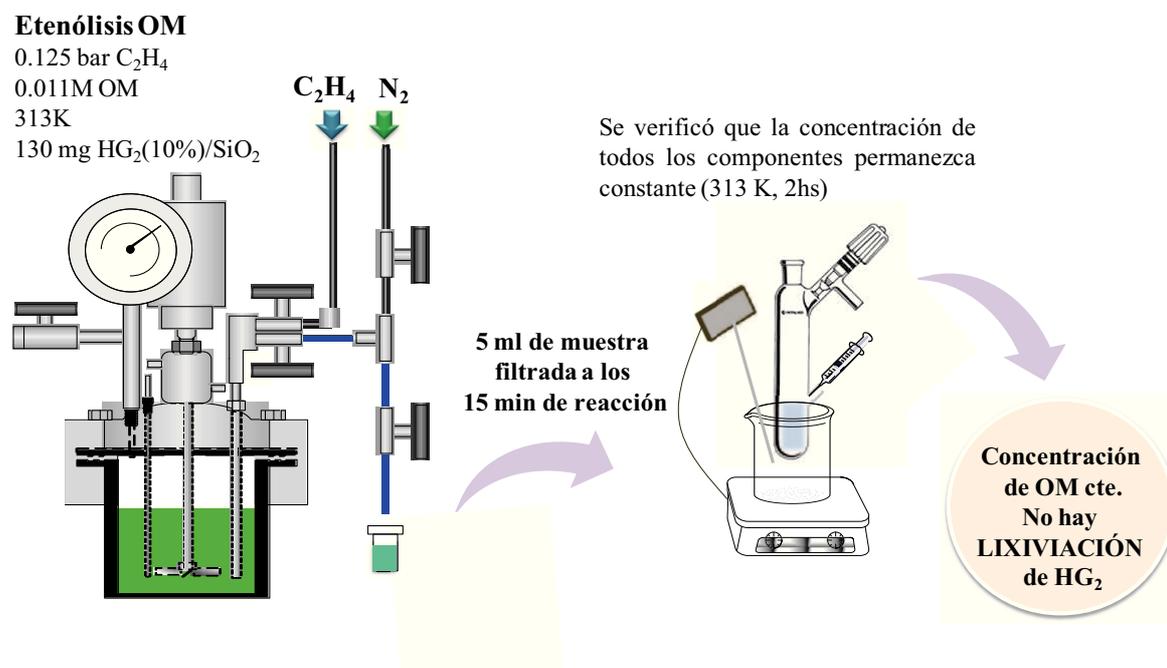


Figura VII.7. Estudio de la lixiviación del complejo HG₂ durante la reacción de etenólisis de OM.

c) Análisis de presencia de Ru en la fase líquida en el medio de reacción.

Por último, finalizada la reacción de etenólisis se filtró el medio de reacción de manera de separar el solvente del catalizador sólido. El sobrenadante recuperado fue analizado por Espectrometría de Emisión por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). Esta técnica permite detectar 0.2 ppm de rutenio en la solución, equivalente a un 0.5 % de lixiviación en 130 mg de HG₂(10%)/SiO₂ utilizando 40 mL de ciclohexano en la reacción. Los resultados de ICP, indicaron que el contenido de Ru en el solvente post reacción fue menor a 0.2 ppm, lo que implica en términos prácticos la ausencia de Ru disuelto.

Estos resultados concuerdan con los observados para catalizadores de menor carga utilizados en reacciones de metátesis [19, 26] y muestran que no se produce lixiviación del complejo Hg_2 soportado en sílice al emplear ciclohexano como solvente en la reacción de etenólisis de OM.

VII.5. ANÁLISIS DE LAS LIMITACIONES DIFUSIONALES EN LA INTERFASE LÍQUIDO/ SÓLIDO.

La resistencia a la transferencia de masa en la interfase líquido-sólido y dentro de los poros del sólido puede limitar la cinética de la reacción química. Los parámetros que representan la relación velocidad de reacción química/ velocidad de transferencia de materia afuera (N_{Da} , número de Damkhöler) y adentro (h , módulo de Thiele) de la partícula de catalizador disminuyen con el tamaño de la partícula. De esta manera, la reacción procederá en neto control cinético si se utilizan tamaños de partículas suficientemente pequeños. 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 *capítulo IV (sección IV.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 μm . 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 la cinética química puede estar influenciada por la velocidad de transferencia de materia.

Para determinar la importancia de los procesos de transferencia de materia en la velocidad de reacción, se aplicaron los criterios de Weisz-Prater [27] (Ecuación VII.11) y de Ramachandran y Chaudhari [28] (Ecuación VII.12). Estos criterios establecen que no existen limitaciones difusionales en los poros del catalizador si se cumplen las siguientes condiciones:

$$\Phi_{W-P} = \frac{(r_A)_{OBS} \cdot L^2}{D_A^e \cdot C_A^S} \ll 1 \quad \text{Ecuación VII.11}$$

$$\Phi_{EXP} = \frac{d_P}{6} \cdot \left(\frac{\rho_P \cdot (r_A)_{OBS}}{m_C \cdot D_A^e \cdot C_A^*} \right)^{0.5} < 0.2 \quad \text{Ecuación VII.12}$$

donde:

Φ_{W-P} : índice de Weisz-Prater.

Φ_{EXP} : índice de Ramachandran y Chaudhari.

$(r_A)_{OBS}$: velocidad inicial de etenólisis de OM observada.

d_P : diámetro de partícula.

L : $d_P/6$

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

C_A^* : concentración del reactivo A en la fase líquida.

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

ρ_P : densidad de la partícula sólida.

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

$$D_A^e = \frac{D_A \cdot \varepsilon_P}{\tau} \quad \text{Ecuación VII.13}$$

donde:

D_A : difusividad del OM en la mezcla de reacción.

ε_P : porosidad del sólido catalítico.

τ : 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.* [29], válida para calcular la difusividad a concentraciones menores a 10 % molar, en cualquier solvente excepto agua:

$$D_{OM/M} = \left(4.4 \cdot 10^{-11} \frac{cm^2 \cdot Pa}{K}\right) \cdot \frac{T}{\mu_{solv.}} \cdot \left(\frac{V_{solv.}^e}{V_{OM}^e}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\lambda_{solv.}^v}{\lambda_{OM}^v}\right)^{1/2} \quad \text{Ecuación VII.14}$$

donde:

$V_{solv.}^e$: volumen molar del solvente (ciclohexano) en su punto de ebullición normal ($m^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$).

V_{OM}^e : volumen molar del reactivo (OM) en su punto de ebullición normal ($m^3 \cdot K \cdot mol^{-1}$).

$\lambda_{solv.}^v$: entalpía de vaporización para el solvente puro (ciclohexano) ($KJ \cdot K \cdot mol^{-1}$).

λ_{OM}^v : entalpía de vaporización para el reactivo puro (OM) ($KJ \cdot K \cdot mol^{-1}$).

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

El volumen molar del líquido puro en su punto de ebullición V_i^e se puede determinar utilizando el método de Tyn y Caus (*Ecuación VII.15*) [30].

$$V_i^e = (V^c)^{1.048} \quad \text{Ecuación VII.15}$$

donde:

V^c : es el volumen crítico calculado por contribución por grupos empleando las funciones de Joback (*Ecuación VII.16*).

$$V^c = 17.5 + \sum_k N_k (vck) \quad \text{Ecuación VII.16}$$

donde:

$N_k(vck)$: contribución de varios átomos o grupos de átomos [30].

Utilizando el método de Fish y Lielmezs se puede estimar la entalpía de vaporización del OM, como se muestra en la ecuación:

$$\Delta\lambda_v = \Delta\lambda_{vb} \cdot \frac{T_r}{T_{br}} \cdot \frac{X+X^q}{1+X^p} \quad \text{Ecuación VII.17}$$

$$X = \frac{T_{br}}{T_r} \cdot \frac{1-T_r}{1-T_{br}} \quad \text{Ecuación VII.18}$$

donde:

T_r : temperatura reducida del OM (K).

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

q : 0.35298

p : 0.13856

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

La temperatura crítica del OM se puede calcular empleando las funciones de Joback por contribución por grupo [30], como se muestra a continuación:

$$T_c = T_b [0.584 + 0.965 \cdot (\sum_k N_k(tck)) - (\sum_k N_k(tck))^2]^{-1} \quad \text{Ecuación VII.19}$$

donde:

T_b : temperatura de ebullición del OM (K).

$N_k(tck)$: contribución de varios átomos o grupos de átomos [30].

La entalpía de vaporización en el punto de ebullición se puede determinar empleando el método de Riedel (Ecuación VII.20) [31]:

$$\Delta\lambda_{vb} = 1.093 RT_c \cdot \left[T_{br} \cdot \frac{\ln P_c - 1.013}{0.93 - T_{br}} \right] \quad \text{Ecuación VII.20}$$

donde:

R : constante de los gases.

P_c : presión crítica del OM, calculada como:

$$P_c = [0.113 + 0.0032 \cdot N_{\text{átomos}} - \sum_k N_k(tck)]^{-2} \quad \text{Ecuación VII.21}$$

donde:

$N_{\text{átomos}}$: número de átomos totales de la molécula (OM).

La viscosidad del solvente a la temperatura de reacción se puede calcular por el método de Orrick y Erbar [31]. El método estima la viscosidad del líquido (η_l) a baja temperatura y asume una relación lineal entre el logaritmo de la viscosidad y la inversa de la temperatura:

$$\ln \frac{\eta_l}{\rho_l \cdot M} = A + \frac{B}{T} \quad \text{Ecuación VII.22}$$

donde:

ρ_l : densidad del líquido puro a 293 K (g/cm^3).

M : peso molecular del ciclohexano (solvente).

A y B : constantes calculadas por contribución por grupo [30].

Se adoptó una porosidad del catalizador HG_2/SiO_2 de 0.6 (ϵ_p) [31], mientras que la tortuosidad adoptada fue de 1.25 (τ). La densidad del sólido es de aproximadamente $0.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ y el diámetro de partícula, provisto por el fabricante, es de $75 \mu\text{m}$.

En la **Tabla VII.7** 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 VII.7. Parámetros empleados para el cálculo de la difusividad de OM en la mezcla de reacción ($D_{\text{OM}/M}$).

Compuesto	λ^v ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	V^e ($\text{m}^3 \cdot \text{Kmol}^{-1}$)	$\mu_{\text{solv.}}(313\text{K})$ ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	M ($\text{Kg} \cdot \text{Kmol}^{-1}$)
<i>Oleato de Metilo</i>	120.48	0.441	-	298
<i>Ciclohexano</i>	30.30	0.114	9.6E-4	84.07

Con los datos de la tabla anterior y las *Ecuaciones VII.13* y *VII.14* se obtienen los valores de difusividades mostrados en la **Tabla VII.8**.

Tabla VII.8. Valores de las difusividades calculadas.

<i>Solvente</i>	$D_{OM/M} (cm^2 \cdot s^{-1})$	$D_{OM}^e (cm^2 \cdot s^{-1})$
<i>Ciclohexano</i>	6.02E-6	2.89E-6

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

$$L = \frac{d_p}{6} = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

$$r_{A \text{ OBS}} = r_{OM}^0 = \frac{1}{2} r_{P-E}^0 = 5.292 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$$

$$D_A^e = D_{OM}^e = 2.84 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$C_A^s = C_A^* = C_A^0 = C_{OM}^0 = 0.011 \text{ M}$$

Los valores obtenidos para los índices en los criterios de Weisz-Prater y Ramachandran y Chaudhari fueron $\Phi_{W-P} = 8.6 \cdot 10^{-5}$ y $\Phi_{EXP} = 0.1$. Estos valores implican el cumplimiento de los criterios; verificándose la ausencia de control de la velocidad de reacción global por difusión intrapartícula del OM.

En consecuencia, podríamos suponer que en las condiciones experimentales utilizadas, la etenólisis de OM empleando el complejo $\text{HG}_2(10\%)/\text{SiO}_2$ está en control químico; es decir, la velocidad de reacción química superficial no está limitada por los procesos de transferencia de materia.

Con el objetivo de estudiar experimentalmente las limitaciones a la transferencia de materia en la interfase líquido-sólido, se analizó la influencia de la masa de catalizador realizando experiencias variando la masa de $\text{HG}_2(10\%)/\text{SiO}_2$ (130 y 200 mg), manteniendo constante el resto de las variables operativas. Los ensayos de actividad catalítica se realizaron a $T = 313 \text{ K}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.125 \text{ bar}$, $C_{OM}^0 = 0.011 \text{ M}$ y ciclohexano como solvente. En la **Figura VII.8** se muestra el rendimiento de productos de etenólisis de OM en función del

parámetro ($W \cdot t \cdot \text{mol}_{\text{OM}}^{-1}$) siendo W la masa en gramos de $\text{HG}_2(10\%)/\text{SiO}_2$. En la **Tabla VII.9** se detallan los resultados obtenidos. Los ensayos catalíticos a diferentes valores de W no mostraron diferencias significativas en la velocidad inicial de reacción, lo que resulta consistente con los resultados de la aplicación de los tests de Weisz-Prater y Ramachandran y Chaudhari que indicaron que el sistema se encuentra en régimen químico.

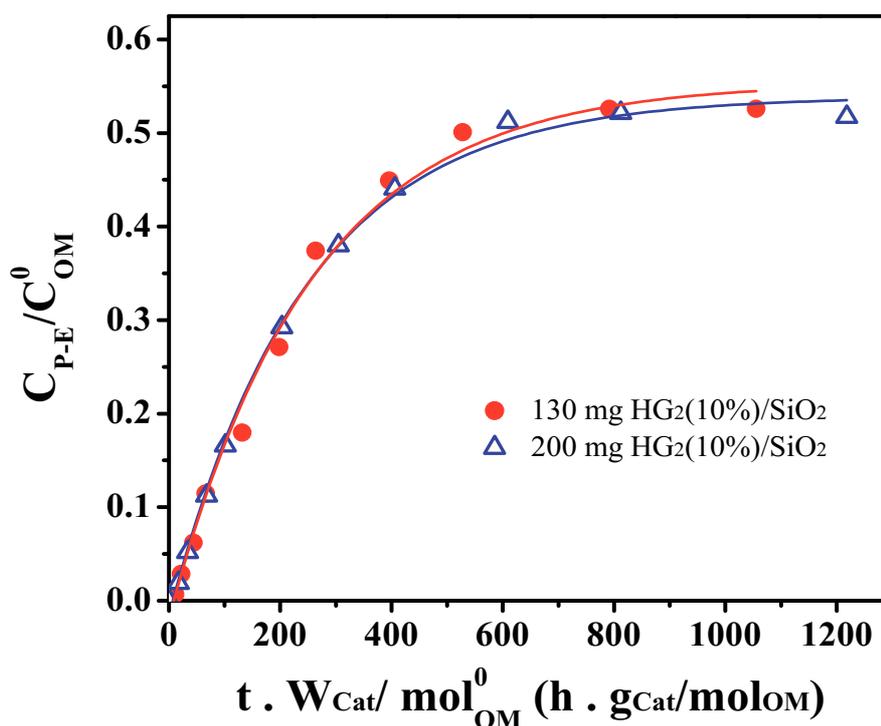


Figura VII.8. Influencia de la masa de catalizador. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{\text{OM}}^0 = 0,011 \text{ M}$, $T = 313 \text{ K}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.125 \text{ bar}$.

Tabla VII.9. Influencia de la masa de catalizador $\text{HG}_2(10\%)/\text{SiO}_2$ en la etenólisis de OM. Velocidad inicial de formación de productos de etenólisis de OM ($r_{\text{P-E}}^0$) y conversión final de OM (X_{OM}^f).

Masa $\text{HG}_2(10\%)/\text{SiO}_2$ (mg)	$r_{\text{P-E}}^0$ ($\text{mmol}_{\text{P-E}} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{CAT}}^{-1}$)	X_{OM}^f (%)
130	1.41	76
200	1.49	76

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{\text{OM}}^0 = 0.011 \text{ M}$, $T = 313 \text{ K}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.125 \text{ bar}$.

VII.6. INFLUENCIA DE LA CARGA DE COMPLEJO HG₂.

Con el fin de estudiar la influencia de la carga en peso del complejo HG₂ (w_{HG_2} %, porcentaje en peso) sobre la actividad catalítica, se utilizaron catalizadores soportados con $w_{HG_2} = 6$ y 10. Las pruebas se realizaron a $T = 313$ K, empleando ciclohexano como solvente y manteniendo constantes la concentración inicial de reactivo ($C_{OM}^0 = 0.011$ M), la presión parcial de etileno ($P_{C_2H_4} = 0.125$ bar) y la masa de catalizador ($w_{HG_2/SiO_2} = 130$ mg). En la **Figura VII.9** se muestra la conversión de OM (X_{OM}) y los rendimientos de productos auto-metátesis de OM y etenólisis (η_i), en función del tiempo. Las conversiones finales (X_{OM}^f) y rendimientos finales (η_i^f) en cada caso se detallan en la **Tabla VII.10**. Los resultados muestran que sólo alcanzó los valores de equilibrio el complejo HG₂(10%)/SiO₂. El catalizador de menor carga, HG₂(6%)/SiO₂, no superó el 58 % de conversión. Este resultado sugiere que los catalizadores HG₂/SiO₂ se desactivan en la etenólisis de OM cuando se trabaja a $R_{C_2H_4/HG_2} > 44$.

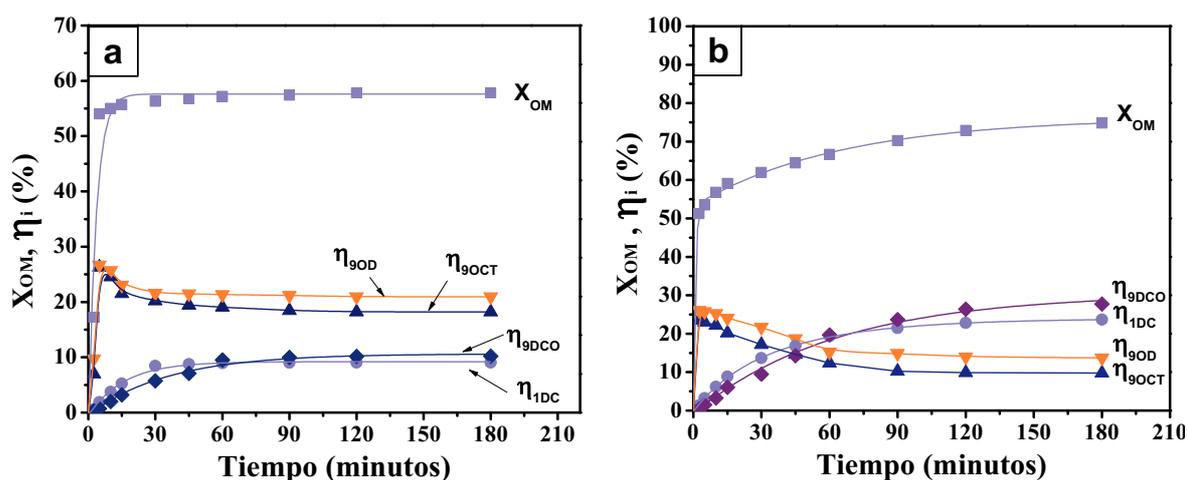


Figura VII.9. Efecto de la carga de HG₂. Etenólisis OM en fase heterogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar. a) HG₂(6%)/SiO₂; b) HG₂(10%)/SiO₂.

Tabla VII.10. Influencia de la carga de complejo HG₂ en la etenólisis de OM.

Catalizador	Conversión final (X_i^f , %) y de equilibrio (X_i^{eq} , %)		Rendimientos finales (η , %)						Selectividades finales (S , %)		Balance de Carbono (BC_{OM} , %)
	X_{OM}	X_{OM}^{eq}	η_{90CT}	η_{90D}	η_{1DC}	η_{9DCO}	η_{A-OM}	η_E	S_{A-OM}	S_E	BC_{OM}
HG ₂ /SiO ₂ (10%)	76	76	10	14	24	28	24	52	32	68	100
HG ₂ /SiO ₂ (6%)	58	76	18	21	9	10	39	19	67	33	100

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, T = 313 K, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar.

Se determinaron las velocidad de formación de productos de etenólisis (r_{P-E}^0), a partir la curva C_{P-E}/C_{OM}^0 vs $W.t.mol_{OM}^{-1}$ donde $C_{P-E} = C_{1DC} + C_{9DCO}$. En la **Tabla VII.11** se observa que las velocidades iniciales no cambian con la variación de la carga de HG_2 , a pesar de que con el complejo $HG_2(6\%)/SiO_2$ no se alcanza la conversión de equilibrio.

Tabla VII.11. Influencia de la carga (w %) de HG_2 en la velocidad y TOF inicial de formación de productos de etenólisis.

<i>Catalizador</i>	r_{P-E}^0 $mmol_{P-E} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$	TOF_E^0 $mol_{P-E}/mol_{HG_2} \cdot h$
HG₂/SiO₂ (10%)	38.1	24
HG₂/SiO₂ (6%)	37.7	24

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar.

VII.7. INFLUENCIA DE LA PRESIÓN PARCIAL DE ETILENO.

Cómo se observó en el *capítulo V* y *VI*, en las reacciones de metátesis cruzada, trabajar con un exceso de una de las olefinas, conduce a un desplazamiento del equilibrio, y en consecuencia, a un incremento de los rendimientos y selectividades de los productos de interés, siempre y cuando no ocurran fenómenos de desactivación que dejen el avance de la reacción antes de alcanzar el equilibrio termodinámico. En la **Tabla VII.10** se observa que la etenólisis de OM a $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar, $T = 313$ K y $C_{OM}^0 = 0.011$ M, conduce a un rendimiento y selectividad hacia productos de etenólisis del 52 % y 68 % respectivamente. Bajo estas condiciones, la relación molar de reactivos $R_{C_2H_4/OM}$ fue 1.2, es decir que la concentración de etileno disuelto era prácticamente igual a la concentración de OM.

Con el objetivo de incrementar los rendimientos obtenidos con una $R_{C_2H_4/OM} = 1.2$, se realizaron ensayos catalíticos elevando la presión parcial de etileno, lo

cual aumentó el valor de $R_{C_2H_4/OM}$. Estas experiencias fueron llevadas a cabo utilizando tanto el complejo disuelto como catalizador sólido.

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas de actividad catalítica llevadas a cabo a diferentes presiones parciales de etileno ($P_{C_2H_4}$), tanto para las reacciones en fase homogénea y heterogénea, a $T = 313$ K y una $R_{OM/HG_2} = 21$. El rango de presión de etileno estudiado fue de 0.125 - 0.5 bar. La concentración de etileno disuelto en fase líquida se estimó utilizando la constante de Henry a 313 K (ver **Tabla VII.5**). En las **Figuras VII.10** y **VII.11** se representó la conversión (X_{OM}) y los rendimientos de cada producto detectado (η_{9OCT} , η_{9OD} , η_{1DC} y η_{9DCO}) en función del tiempo para cada presión parcial de etileno, empleando el complejo disuelto y soportado respectivamente.

En la **Tabla VII.12** se informan los rendimientos de 9OCT, 9OD, 1DC y 9DCO al final de la reacción (η_{9OCT} , η_{9OD} , η_{1DC} y η_{9DCO}), los rendimientos y selectividades globales finales hacia la auto-metátesis de OM y etenólisis (η_{A-OM} , η_E , S_{A-OM} y S_E) y finalmente los valores del balance de carbono (BC_{OM}).

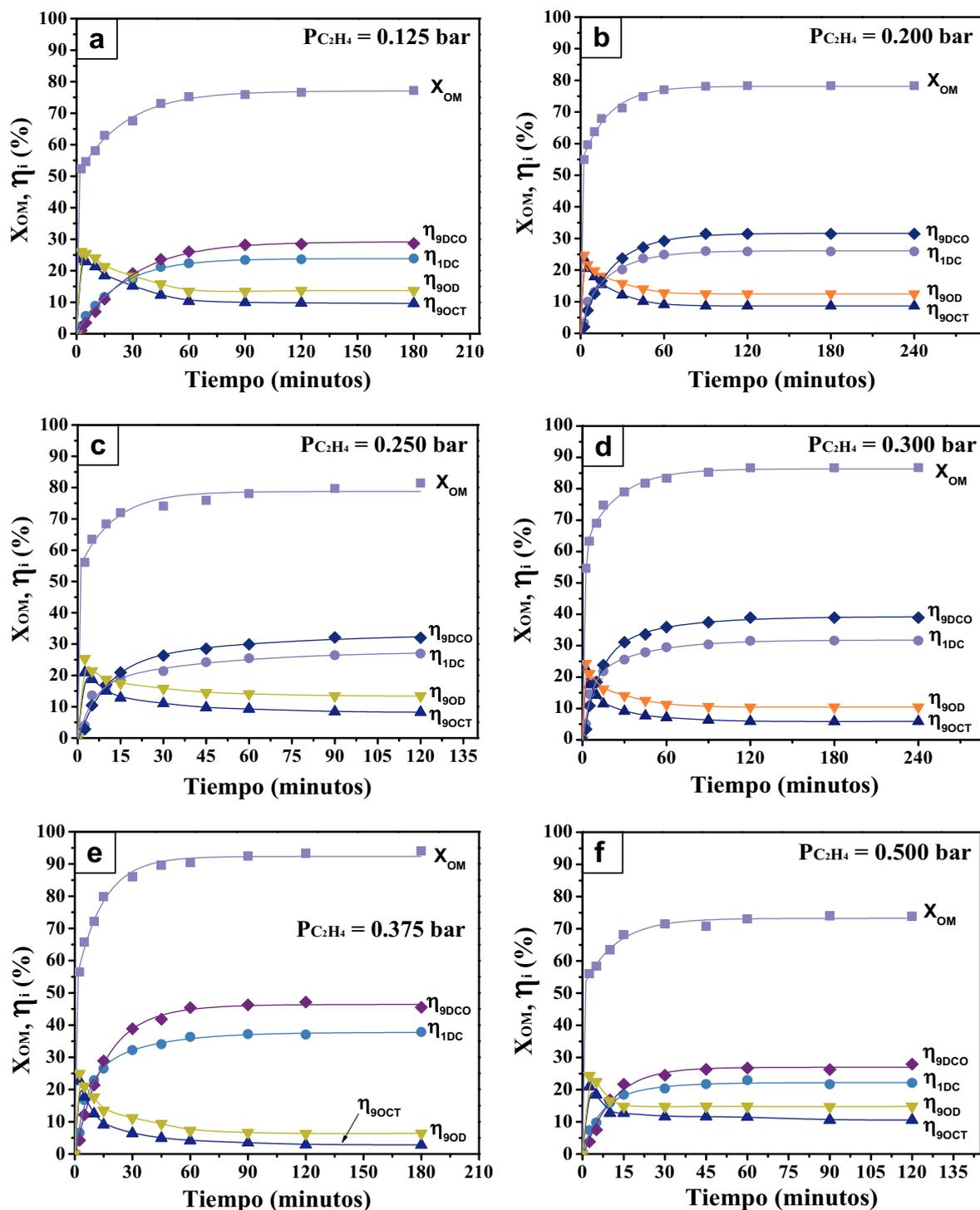


Figura VII.10. Influencia de la presión parcial de etileno. Etenólisis OM en fase homogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2} = 13$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K. a) $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar; b) $P_{C_2H_4} = 0.200$ bar ; c) $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar; d) $P_{C_2H_4} = 0.300$ bar; e) $P_{C_2H_4} = 0.375$ bar; f) $P_{C_2H_4} = 0.500$ bar.

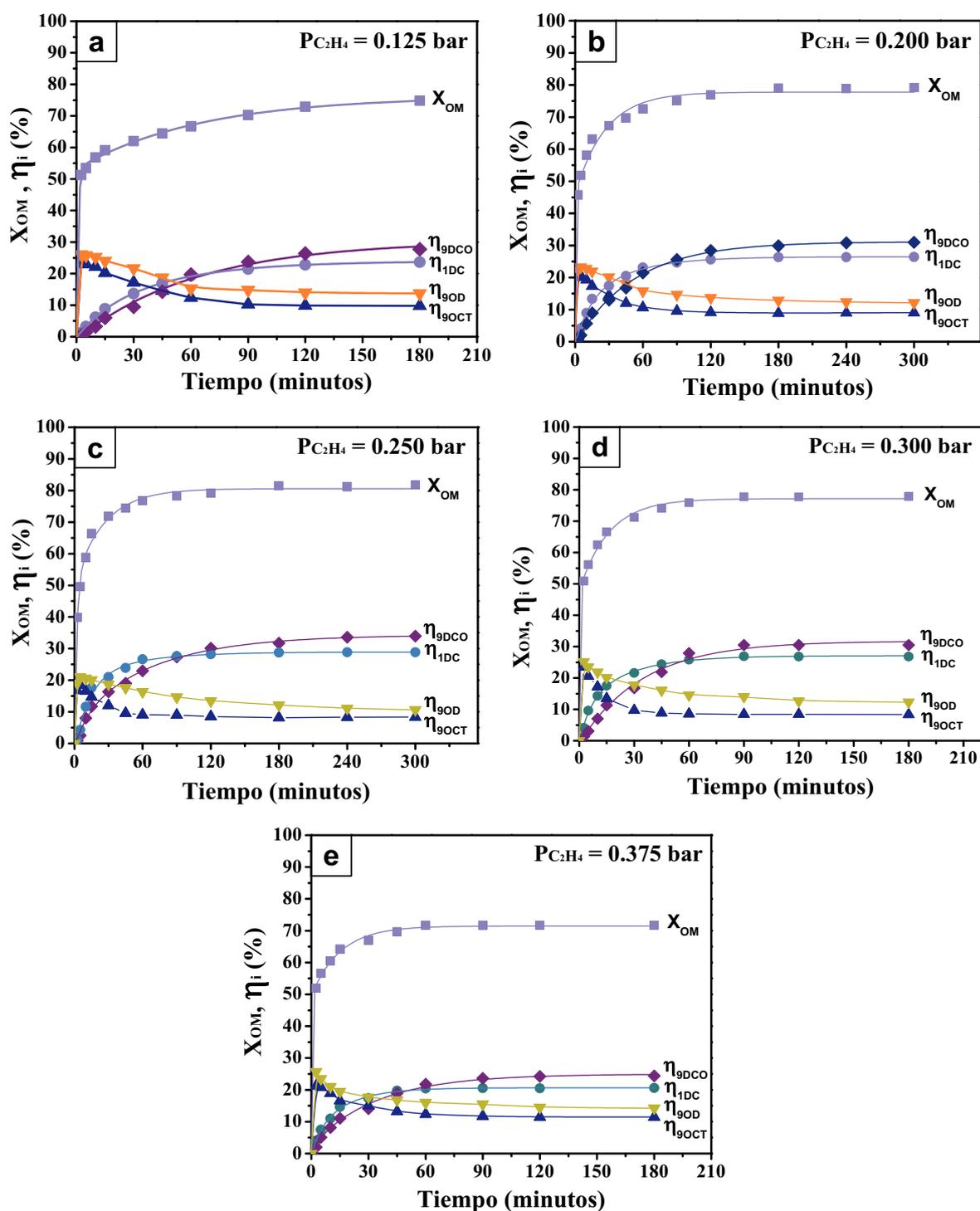


Figura VII.11. Influencia de la presión parcial de etileno. Etenólisis OM en fase heterogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K. a) $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar; b) $P_{C_2H_4} = 0.200$ bar ; c) $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar; d) $P_{C_2H_4} = 0.300$ bar; e) $P_{C_2H_4} = 0.375$ bar.

Tabla VII.12. Influencia de la presión parcial de etileno en la etenólisis de OM.

$P_{C_2H_4}$ (bar)	Cat.	Conversión final (X_i^f , %) y de equilibrio (X_i^{eq} , %)		Rendimientos finales (η , %)						Selectividades finales (S, %)		Balace de Carbono (BC, %)
		X_{OM}	X_{OM}^{eq}	η_{90CT}	η_{90D}	η_{1DC}	η_{9DCO}	η_{A-OM}	η_E	S_{A-OM}	S_E	BC_{OM}
0.125	HG ₂	77	76	10	14	24	29	24	53	31	69	100
	HG ₂ /SiO ₂	76	76	10	14	24	28	24	52	32	68	100
0.200	HG ₂	78	78	9	12	26	31	21	57	27	73	100
	HG ₂ /SiO ₂	78	78	9	12	26	31	21	57	27	73	100
0.250	HG ₂	83	82	8	12	29	34	20	63	24	76	100
	HG ₂ /SiO ₂	82	82	8	11	29	34	19	63	23	77	100
0.300	HG ₂	87	87	6	10	32	39	16	71	18	82	100
	HG ₂ /SiO ₂	78	87	9	12	27	30	21	57	27	73	100
0.375	HG ₂	93	93	3	6	38	46	9	84	10	90	100
	HG ₂ /SiO ₂	71	93	12	14	21	24	26	45	37	63	100
0.500	HG ₂	75	99	11	15	22	27	26	49	35	65	100

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011 M$, $T = 313 K$, $w_{HG_2} = 13 mg$, $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130 mg$.

Los resultados presentados en la **Tabla VII.12** y las **Figuras VII.10 y VII.11** permiten comparar la actividad catalítica a diferentes presiones parciales de etileno. Al incrementar presión de etileno (que implica un aumento de la relación molar de reactivos, $R_{C_2H_4/OM}$), la conversión de OM debería crecer de acuerdo con el desplazamiento del equilibrio previsto por la termodinámica. Empleando el complejo HG_2 disuelto con una relación molar $R_{OM/HG_2} = 21$, la conversión de OM varió del 76 % al 93 % para un incremento de la presión de etileno desde $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar ($R_{C_2H_4/OM} = 1.2$) a 0.375 bar ($R_{C_2H_4/OM} = 3.7$). Esta variación coincide con lo previsto por el equilibrio termodinámico cuyos valores fueron determinados experimentalmente. A su vez, por encima de esta presión la conversión comienza a disminuir, cayendo al 75 % para una $P_{C_2H_4} = 0.5$ bar ($R_{C_2H_4/OM} = 5$). Tal como se compara en la **Figura VII.12**, a $P_{C_2H_4} = 0.5$ bar la X_{OM} alcanzada es significativamente menor al valor de equilibrio ($X_{OM}^{eq} = 99$ %), indicando la presencia de fenómenos de desactivación que impiden el avance de la reacción de etenólisis. Es decir, para el complejo disuelto, por encima de una $R_{C_2H_4/HG_2} = 78$ la desactivación del complejo HG_2 comienza a ser importante, afectando la capacidad del catalizador para alcanzar la conversión de equilibrio. Consistentemente, la desactivación afecta los rendimientos globales de etenólisis, que cayeron de $\eta_{P-E} = 84$ % a 49 % cuando la $P_{C_2H_4}$ aumentó desde 0.375 bar ($R_{C_2H_4/OM} = 3.7$) a 0.5 bar ($R_{C_2H_4/OM} = 5$) (**Tabla VII.12**). De la misma manera, la selectividad global hacia la reacción de etenólisis (S_E) aumentó con el incremento de $P_{C_2H_4}$, alcanzándose un máximo de selectividad del 90 % en ausencia de desactivación y a $P_{C_2H_4} = 0.375$ bar, que cayó al 65 % cuando se operó a $P_{C_2H_4} = 0.5$ bar.

Empleando el complejo soportado sobre sílice, particularmente $HG_2(10\%)/SiO_2$, por encima de $P_{C_2H_4} = 0.25$ bar ($R_{C_2H_4/OM} = 2.5$) la conversión de OM es inferior a la prevista por el equilibrio termodinámico (**Figura VII.12**). Esto marca una diferencia entre

la susceptibilidad a la desactivación (a iguales condiciones de operación), entre el complejo disuelto y soportado, dado que cuando se emplea el complejo disuelto el fenómeno se detecta, como se señaló más arriba, sólo a partir de $P_{C_2H_4} = 0.5 \text{ bar}$ (**Figura VII.12**). El máximo rendimiento y selectividad a productos de etenólisis sobre $HG_2(10\%)/SiO_2$ se alcanzó a $P_{C_2H_4} = 0.25 \text{ bar}$ ($R_{C_2H_4/OM} = 2.5$) con valores de 63 % y 77 % respectivamente (**Tabla VII.12**).

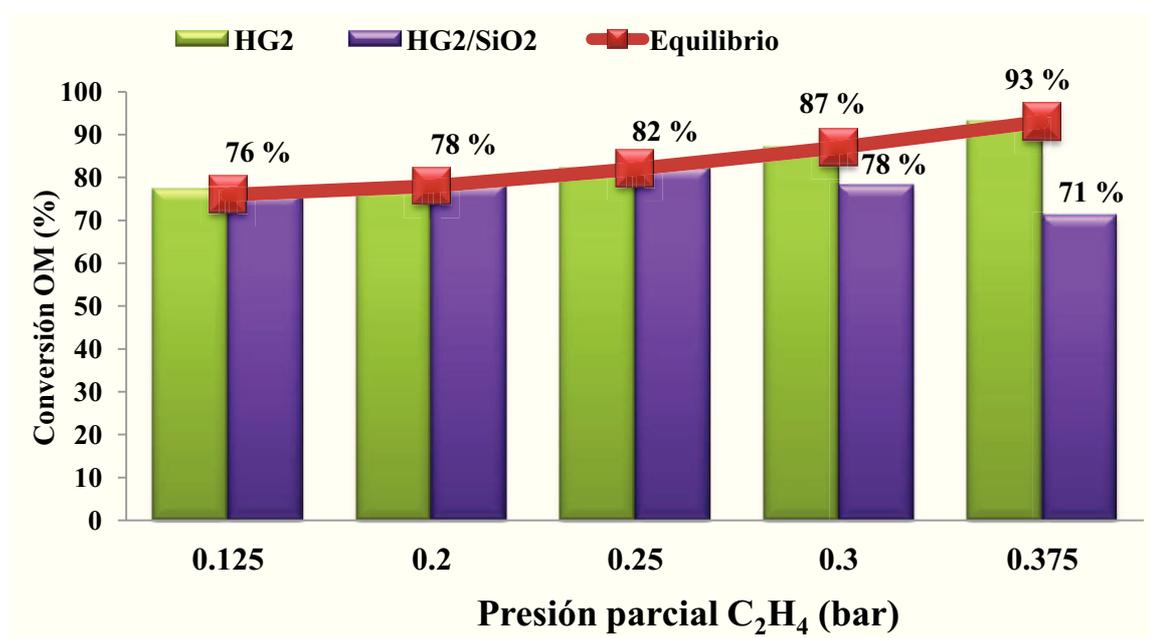


Figura VII.12. Conversión OM en función de la presión parcial de etileno. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011M$, $T = 313K$, $w_{HG_2} = 13 \text{ mg}$, $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130 \text{ mg}$.

Con el objetivo de establecer el efecto de la presión parcial de etileno en la cinética de la reacción, se determinaron las velocidad de formación de productos de etenólisis (r_{P-E}^0), a partir la curva C_{P-E}/C_{OM}^0 vs $W.t. mol_{OM}^{-1}$. En la **Tabla VII.13** se informan los valores de velocidad obtenidos.

Tabla VII.13. Influencia de la presión parcial de etileno en la etenólisis de OM. Valores de velocidad y TOF iniciales de formación de productos de etenólisis (r_{P-E}^0).

$P_{C_2H_4}$ bar	Catalizador	r_E^0 $mmol_{P-E} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$	TOF_E^0 $mol_{P-E}/mol_{HG_2} \cdot h$
0.125	HG ₂	61.2	38
	HG ₂ (10%)/SiO ₂	38.1	24
0.200	HG ₂	112	70
	HG ₂ (10%)/SiO ₂	61.5	39
0.250	HG ₂	140	88
	HG ₂ (10%)/SiO ₂	82.2	52
0.300	HG ₂	150	94
	HG ₂ (10%)/SiO ₂	86.1	54
0.375	HG ₂	173	108
	HG ₂ (10%)/SiO ₂	84.5	53
0.500	HG ₂	142	89
	HG ₂ (10%)/SiO ₂	-	-

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2} = 13$ mg, $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, T = 313K.

Considerando para r_{P-E}^0 una ecuación de ley de potencias, se tiene:

$$r_{P-E}^0 = k_{MC} * (C_{OM}^0)^\alpha * (P_{C_2H_4})^\beta \quad \text{Ecuación VII.23}$$

donde:

r_{P-E}^0 : velocidad inicial de formación de productos de etenólisis.

C_{OM}^0 : concentración inicial de OM.

α : orden de reacción parcial respecto al OM.

β : orden de reacción parcial respecto al C₂H₄.

k_E : constante cinética.

aplicando logaritmo natural en ambos miembros:

$$\ln r_{P-E}^0 = \ln k_{MC} + \alpha \ln C_{OM}^0 + \beta \ln P_{C_2H_4} \quad \text{Ecuación VII.24}$$

dado a que la concentración de OM se mantiene constante, $\ln r_{P-E}^0$ sigue una relación lineal con $\ln P_{C_2H_4}$, cuya pendiente es β , el orden de reacción del etileno, cuyo valor se obtuvo por regresión lineal como se muestra en las **Figuras VII.13 y VII.14**, y resultando $\beta = 1.1$ para $P_{C_2H_4} < 0.250$ bar y orden cero para $P_{C_2H_4} > 0.250$ bar.

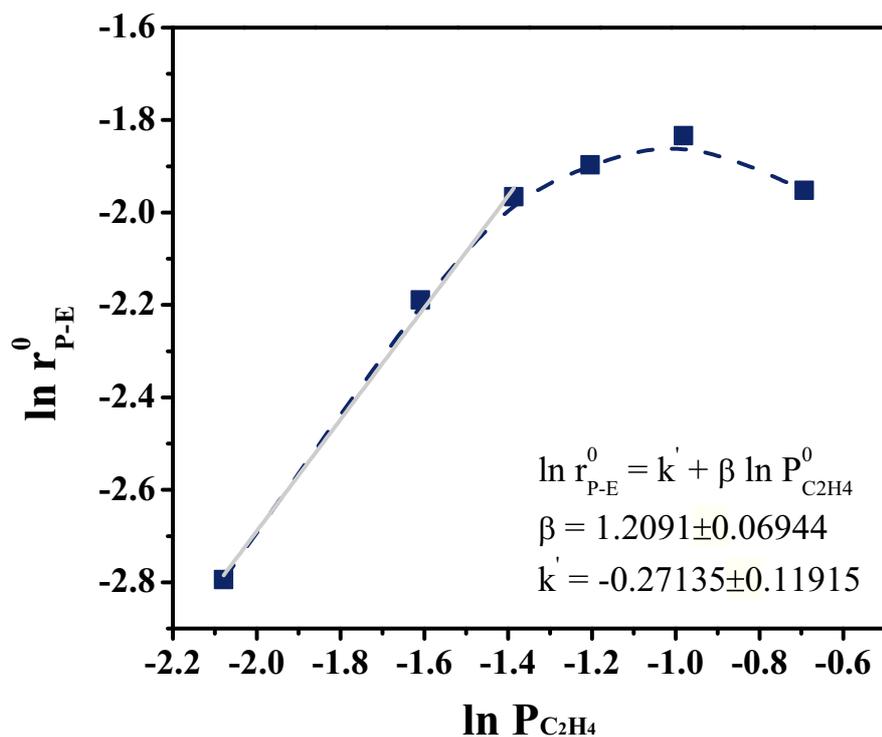


Figura VII.13. Determinación del orden de reacción parcial del C_2H_4 (β) en la etenólisis de OM, en el rango de $P_{C_2H_4} = 0,125 - 0,500$ bar. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2} = 13$ mg, $C_{OM}^0 = 0,011$ M, $T = 313$ K.

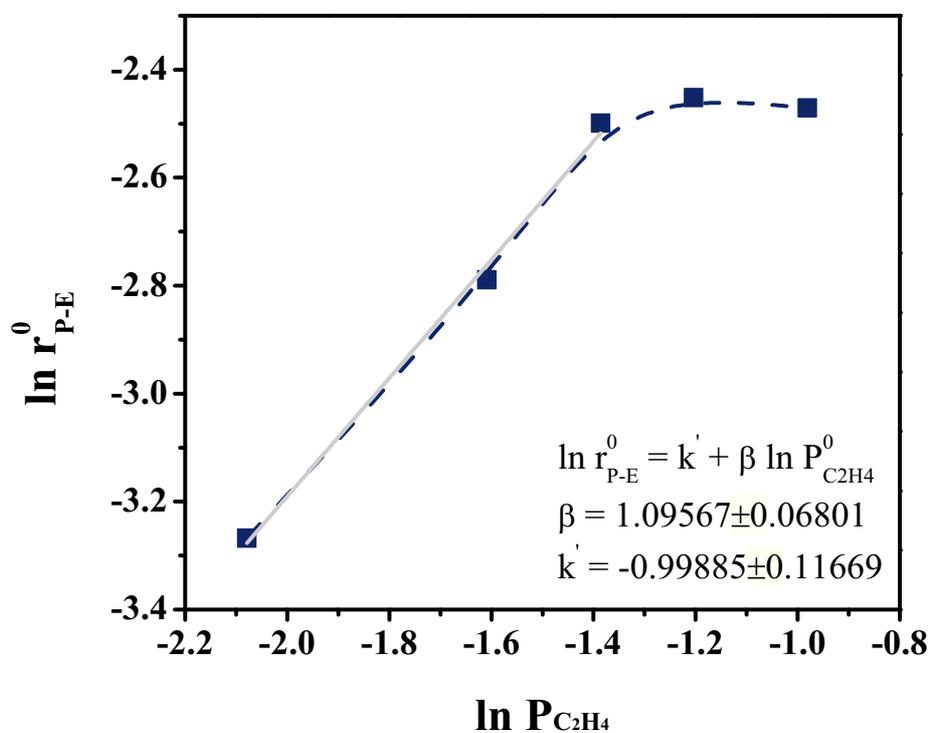


Figura VII.14. Determinación del orden de reacción parcial del C_2H_4 (β) en la etenólisis de OM, en el rango de $P_{C_2H_4} = 0,125 - 0,375$ bar. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0,011$ M, $T = 313$ K.

VII.8. ESTUDIO DEL MECANISMO DE REACCIÓN DE ETENÓLISIS DE OM.

Con la finalidad de obtener una mayor información acerca de la cinética y el mecanismo de reacción se realizaron ensayos catalíticos adicionales a 0.250 bar de C_2H_4 . El experimento consistió en alimentar el reactor inicialmente con OM y una masa de catalizador de manera del alcanzar el equilibrio en la reacción de auto-metátesis de OM. Posteriormente, se presurizó el reactor para generar una determinada presión parcial de etileno y se siguió la evolución de la concentración de OM y de los productos de etenólisis y auto-metátesis de OM. Esto permitió calcular las velocidades de consumo de OM, 9OCT y 9OD, así como las velocidades de formación de los productos de etenólisis, 1DC y 9DCO. Los ensayos se realizaron tanto con el catalizador sólido como con el complejo disuelto, a $T = 313\text{ K}$, $P_{C_2H_4} = 0,250\text{ bar}$, $C_{OM}^0 = 0.011\text{ M}$ y $R_{C_2H_4/HG_2} = 52$. En la **Figura VII.15** se muestra la evolución de la conversión y los rendimientos en función del tiempo.

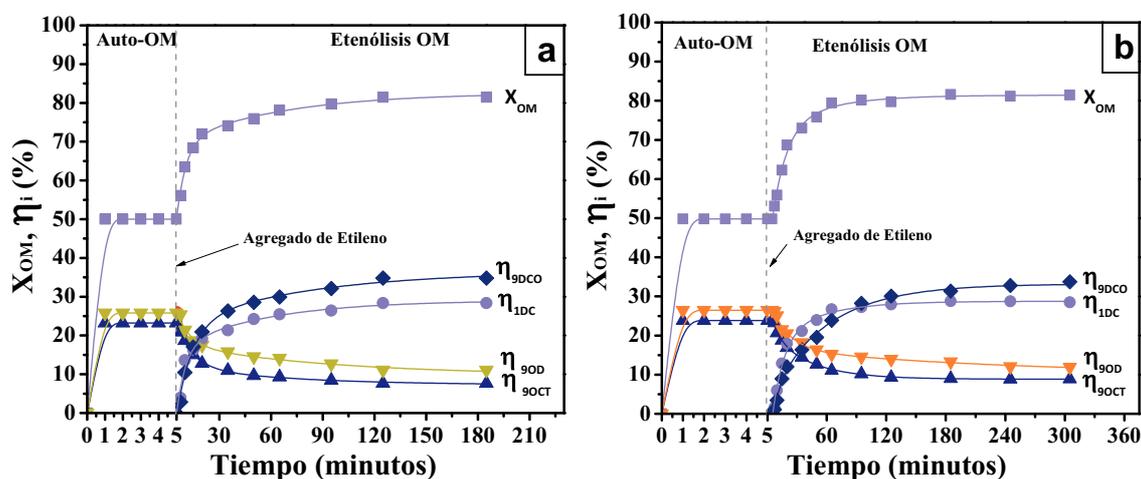


Figura VII.15. Reacción de etenólisis de la mezcla de equilibrio de la auto-metátesis de OM. Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011\text{ M}$, $T = 313\text{ K}$, $P_{C_2H_4} = 0.250\text{ bar}$. a) $w_{HG_2} = 13\text{ mg}$; b) $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130\text{ mg}$.

A partir de las curvas C_i/C_i^0 vs $W.t.mol_i^{-1}$ se determinaron las velocidad de consumo de OM, 9OCT y 9OD en la etenólisis de OM. Así mismo, de las cuervas C_i/C_{OM}^0

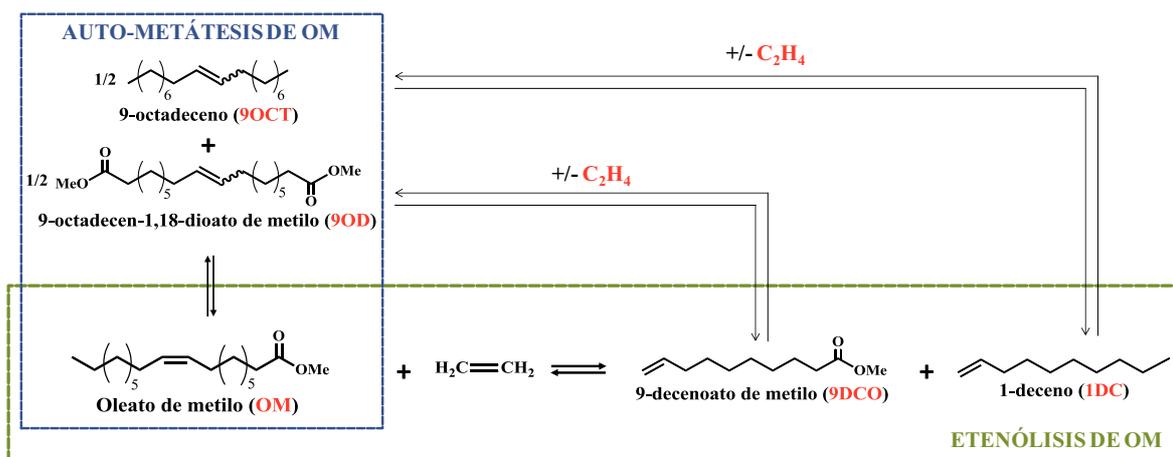
vs $W. t. mol_{OM}^{-1}$ se pudo calcular la velocidad de formación de 1DC y 9DCO. En la **Tabla VII.14** se muestran los valores de velocidades calculados.

Tabla VII.14. Velocidades iniciales en la etenólisis de la mezcla de equilibrio de la A-OM.

Catalizador	r_{OM}^0	r_{9OCT}^0	r_{9OD}^0	r_{1DC}^0	r_{9DCO}^0	r_E^0	TOF_E^0
	$mmol_i \cdot h^{-1} \cdot g_{HG}^{-1}$						$mol_{P-E} / mol_{HG_2} \cdot h$
HG ₂	38.5	19.2	14.5	89.0	66.7	139	87
HG ₂ (10%)/SiO ₂	26.5	8.0	6.3	54.8	33.2	87.9	55

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar, $w_{HG_2} = 13$ mg; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg.

Los valores de velocidades de la **Tabla VII.14** muestran que la etenólisis de 9OCT para dar 1DC es más rápida que la etenólisis de 9OD para dar 9DCO. Esto explica en cierta manera que la velocidad de formación de 1DC sea mayor a la velocidad de formación de 9DCO. Por otro lado, se observa que la velocidad de formación de productos de etenólisis es aproximadamente dos veces la suma de r_{OM}^0 , r_{9OCT}^0 y r_{9OD}^0 , como se puede ver en el **Esquema VII.4**. Estos resultados sugieren que la etenólisis de OM con HG₂ y HG₂/SiO₂ involucra inicialmente una rápida conversión de OM vía auto-metátesis, seguido de la etenólisis de los componentes de la mezcla de equilibrio, OM, 9OCT y 9OD.



Esquema VII.4. Esquema global de reacción de etenólisis de OM.

VII.9. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ETENÓLISIS DE OM.

El efecto de la temperatura en la reacción de etenólisis de OM se estudió en un rango de temperaturas de 313 - 353 K a $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar de presión parcial de etileno. En la **Figura VII.16** se representaron la conversión (X_{OM}) y los rendimientos (η_{9OCT} , η_{9OD} , η_{1DC} y η_{9DCO}) en función del tiempo para cada temperatura. Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla VII.15**.

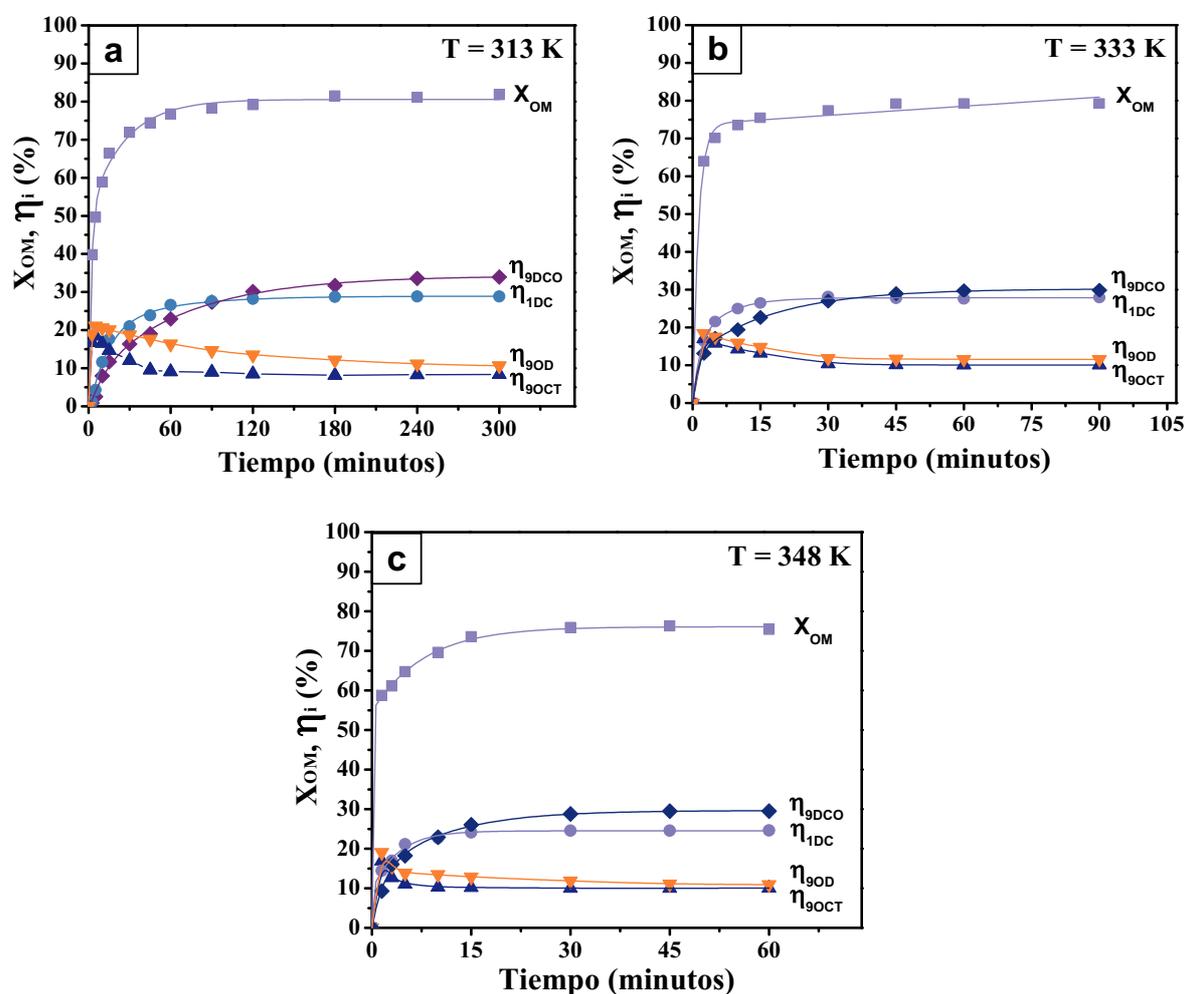


Figura VII.16. Efecto de la temperatura. Etenólisis OM en fase heterogénea. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar; a) $T = 313$ K; b) $T = 333$ K; c) $T = 348$ K.

Tabla VII.15. Influencia de la temperatura en la reacción de etenólisis de OM.

<i>T</i> (K)	<i>Conversión final (X_i^f, %) y de equilibrio (X_i^{eq}, %)</i>		<i>Rendimientos finales (η, %)</i>						<i>Selectividades finales (S, %)</i>		<i>Balance de Carbono (BC, %)</i>
	X_{OM}	X_{OM}^{eq}	η_{90CT}	η_{90D}	η_{1DC}	η_{9DCO}	η_{A-OM}	η_E	S_{A-OM}	S_E	BC_{OM}
313	82	82	8	11	29	34	19	63	23	77	100
333	79	79	10	12	27	30	22	57	28	72	100
348	75	75	10	11	25	29	21	54	28	72	100

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011 M$, $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130 \text{ mg.}$, $P_{C_2H_4} = 0.250 \text{ bar}$

La conversión de equilibrio de OM cayó de 82 % a 313 K a 75% a 348 K, lo que se debe al descenso de la concentración de etileno disuelto con la temperatura. Los valores de rendimiento y selectividad a productos de etenólisis obtenidos al final de los ensayos de actividad catalítica cayeron de 63 % (η_E) y 77 % (S_E) a 313 K a 54 % (η_E) y 72 % (S_E) a 348 K. A partir de los datos de los experimentos mostrados en las **Figura VII.16**, y por los procedimientos ya descriptos, se determinaron las velocidades iniciales de formación de productos de etenólisis, que también se listan en la **Tabla VII.16**. Como cabía esperar, la velocidad inicial de etenólisis aumenta con la temperatura. A partir de la linealización habitual $\ln r_{P-E}^0$ vs. $1/T$ (**Figura VII.17**) y considerando una función tipo Arrhenius para la variación de la constante de velocidad de reacción con la temperatura, fue posible determinar una energía de activación aparente (E_a) de 10861.78 cal/ mol para la reacción de etenólisis de OM

Tabla VII.16. Influencia de la temperatura en la velocidad y TOF inicial de formación de productos de etenólisis.

T (K)	P(C₂H₄) (bar)	r_{P-E}⁰ $mmol_{P-E} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$	TOF_E⁰ $mol_{P-E}/mol_{HG_2} \cdot h$
313	0.250	82.2	52
333	0.250	249	156
348	0.250	472	296

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M.

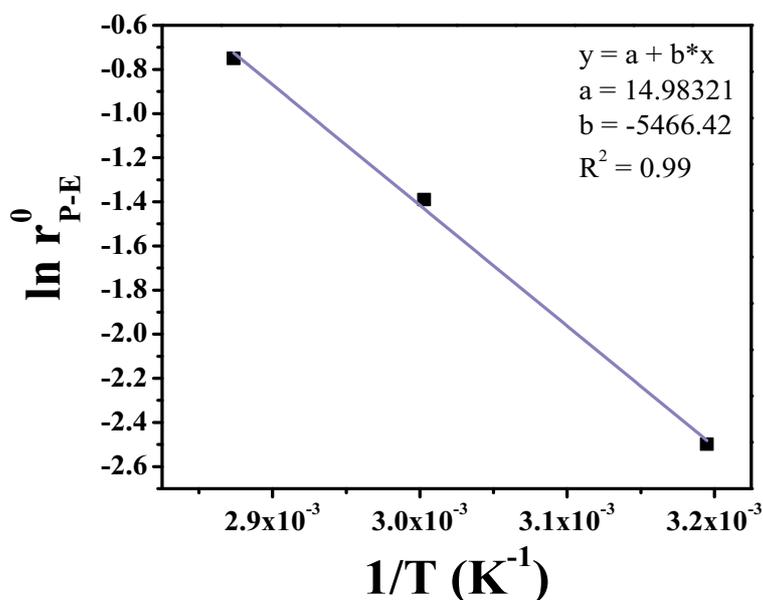


Figura VII.17. Cálculo de la energía de activación (E_a) para la etenólisis de OM. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar.

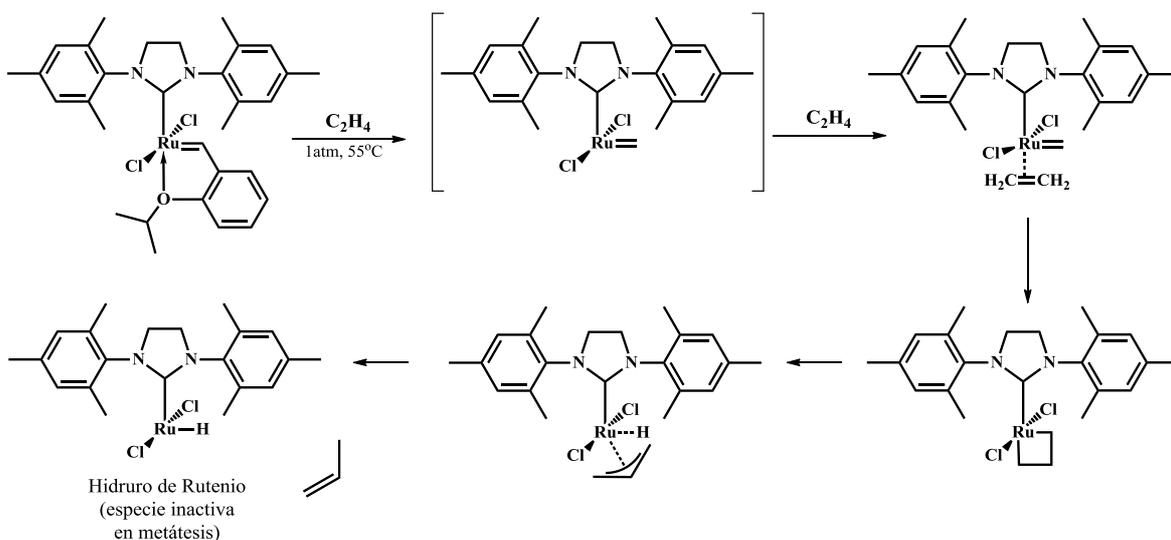
$$-\frac{E_a}{R} = -5466.42 K$$

$$E_a = 10861.78 \text{ cal/mol}$$

VII.10. ESTUDIO DE LA DESACTIVACIÓN DEL COMPLEJO HG_2 Y HG_2/SiO_2 EN LA ETENÓLISIS DE OM.

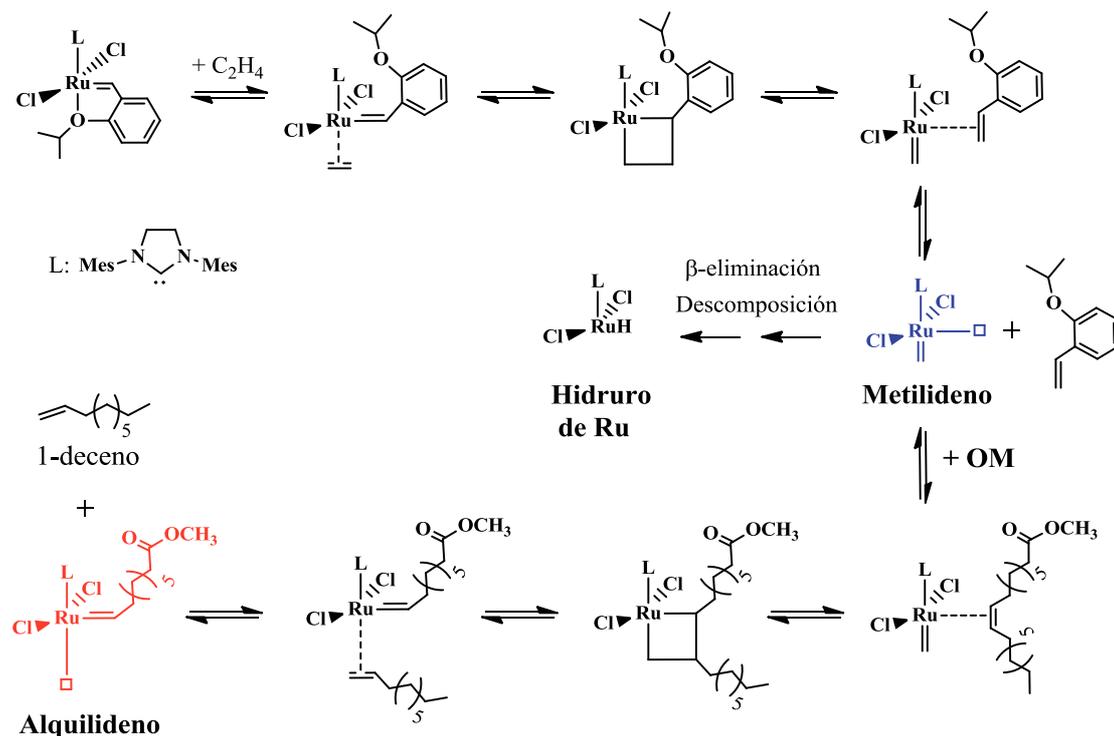
VII.10.1. INFLUENCIA DEL ORDEN DE AGREGADO DE REACTIVOS.

Para alcanzar elevadas conversiones y selectividades, las reacciones de etenólisis requieren la estabilidad de las especies metilideno intermediarias en el ciclo de Chauvin [11, 23]. Sin embargo, es conocida la posibilidad de descomposición de carbenos del tipo metilideno obtenidos desde olefinas terminales por reacciones de eliminación β que conducen a la formación de especies inactivas en la catálisis de reacciones de metátesis [14]. Hong y *col.* [23] han propuesto que en presencia de etileno, el complejo de Hoveyda Grubbs de segunda generación sigue una ruta de desactivación vía la formación de hidruros de rutenio que interrumpen el ciclo catalítico de Chauvin (**Esquema VII.5**).



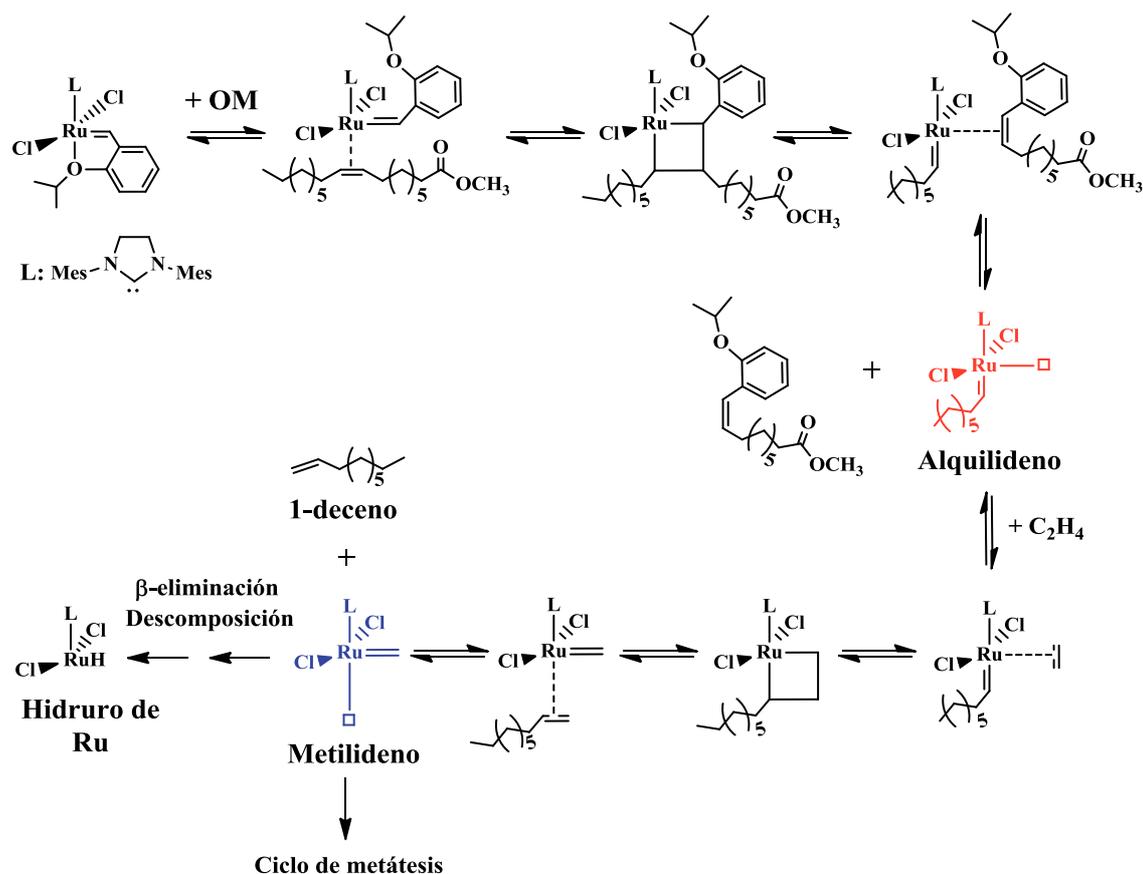
Esquema VII.5. Ruta de desactivación del complejo HG_2 [23]

Cualquiera sea la ruta concreta de desactivación del complejo HG_2 a partir de especies metilideno formadas a partir de etileno, la duración de la exposición del catalizador a una dada concentración de etileno debería conducir a un determinado grado de desactivación. Una manera de apreciar este efecto es comparando los resultados obtenidos según el orden de agregado de los reactivos en las pruebas de evaluación catalíticas para la etenólisis de OM. Si se hace esto, se genera una diferencia en la posibilidad de formación de un intermediario aparentemente clave en el fenómeno de desactivación: el carbeno metilideno ($Ru=CH_2$). Cuando el etileno reacciona con el catalizador, da lugar a la formación de especies metilideno como las mostradas en el **Esquema VII.6**. Estas especies podrán seguir 2 caminos: β -eliminación, es decir formación de especies inactivas como hidruros de rutenio, o bien continuar en el ciclo catalítico de metátesis una vez agregado el OM, dando lugar al producto deseado y una especie alquilideno.



Esquema VII.6. Esquema de reacción de HG_2 con etileno seguida del agregado de OM.

El HG_2 es muy activo en la auto-metátesis de OM, cuya conversión de equilibrio es del 50% [19]. En este caso, el ciclo catalítico implica cruzar una olefina interna con el complejo metálico activo para generar una especie alquilideno (*Esquema VII.7*). La reacción del alquilideno con etileno da lugar a la formación de un metalociclo, que siguiendo con el ciclo de Chauvin da la olefina terminal deseada y una especie metilideno de rutenio. Este complejo de metilideno puede reaccionar con el sustrato (OM) o generar especies inactivas vía reacciones de β -eliminación. No obstante, en el agregado de OM en primer término, la formación de metilidenos está menos favorecida por las reacciones en competencia.



Esquema VII.7. Esquema de reacción de HG_2 con OM seguida del agregado de C_2H_4 .

Con el fin de evaluar si el sistema responde a esa diferencia de camino de reacción según el orden de agregado de reactivos, se llevaron a cabo dos tipos de experimento. En un primer ensayo se puso el complejo HG_2 en contacto con etileno, cargando el catalizador en el reactor, se llevó a la temperatura de reacción (313 K) y se presurizó el reactor con una presión parcial de etileno de 0.25 bar. Transcurrido 5 minutos, se inyectó el OM ($C_{\text{OM}}^0 = 0.011 \text{ M}$) junto con el estándar interno y se comenzó la reacción de etenólisis. En un segundo experimento se evaluó el agregado de reactivo OM ($C_{\text{OM}}^0 = 0.011 \text{ M}$) en ausencia de etileno. Para esto, se cargó el reactor con el catalizador y se llevó a la temperatura de reacción ($T = 313 \text{ K}$). Se agregó el OM ($C_{\text{OM}}^0 = 0.011 \text{ M}$) con estándar interno y se llevó a cabo la reacción de auto-metátesis de OM. Una vez alcanzado el equilibrio ($X_{\text{OM}}^{\text{Eq}} = 50 \%$) (5 minutos) se admitió la entrada de gas al reactor, el cual se

presurizó con una $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar para dar comienzo a la reacción de etenólisis de los componentes de la mezcla de equilibrio de auto-metátesis de OM (OM, 9OCT y 9OD).

En la **Tabla VII.17** se informan los valores de conversión (X_{OM}) y rendimientos finales (η_{9OCT} , η_{9OD} , η_{1DC} y η_{9DCO}), así como los rendimientos y selectividades globales finales de auto-metátesis y etenólisis de OM (η_{A-OM} , η_E , S_{A-OM} y S_E).

Los resultados mostrados en la **Tabla VII.17** indican que el orden de agregado de los reactivos, en las condiciones estudiadas, no afectó la conversión y rendimientos finales. Sin embargo, las velocidades iniciales calculadas difieren. Al poner en contacto el complejo con etileno 5 minutos y luego agregar el OM se obtuvo una velocidad de $76 \text{ mmol}_{P-E} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{HG_2}^{-1}$, ligeramente menor a la obtenida cuando se agregó OM en primer lugar ($87.6 \text{ mmol}_{P-E} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{HG_2}^{-1}$), indicando que el agregado de etileno en primer lugar conduce a una pérdida de actividad del catalizador, confirmando que el agregado de etileno en primer término favorece la formación de especies que pueden conducir a especies inactivas antes de reaccionar con el OM para dar los productos de interés. Cuando se agrega OM en primer término, las especies metilideno aparecen una vez que se generaron los productos de interés y con menos probabilidades de acumularse en el medio de reacción. El efecto de envenenamiento por parte del etileno será estudiado en detalle más adelante.

Tabla VII.17. Etenólisis de OM. Influencia del orden de agregado de reactivos.

Catalizador	X_{OM} (%)	X_{OM}^{Eq} (%)	η_{1DC} (%)	η_{9DCO} (%)	η_{9OCT} (%)	η_{9OD} (%)	η_{A-OM} (%)	η_E (%)	S_{A-OM} (%)	S_E (%)
HG ₂ ^a	82	82	28	35	8	11	19	63	23	77
HG ₂ ^b	83	82	29	36	8	10	18	65	22	78
HG ₂ (10%)/SiO ₂ ^a	82	82	28	34	9	11	20	62	24	76
HG ₂ (10%)/SiO ₂ ^b	82	82	29	34	8	11	19	63	23	77

Solvente: Ciclohexano (40 mL); $w_{HG_2} = 13$ mg; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg; T = 313 K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar. ^aTiempo de contacto con OM: 5 minutos (luego agregado de etileno). ^bTiempo de contacto con C₂H₄: 5 minutos (luego agregado de OM).

VII.10.2. DESACTIVACIÓN DEL COMPLEJO HG_2 EN PRESENCIA DE ETILENO.

Finalmente, se estudió en más detalle el efecto del etileno sobre el complejo HG_2 disuelto y soportado (HG_2/SiO_2) en la reacción de etenólisis de OM. Para tal fin, se incubó el complejo (HG_2 y HG_2/SiO_2) con etileno a diferentes tiempos, agregando posteriormente OM ($C_{OM}^0 = 0.011 M$) para inicial la reacción de etenólisis. En la **Figura VII.18** se muestran los resultados de actividad catalítica obtenidos luego de incubar el complejo disuelto con 0.25 bar de etileno durante 0, 60 y 120 minutos, previo al agregado del OM. Para el caso del complejo soportado los tiempos de contacto previo al agregado de OM fueron 0, 15 y 30 minutos. En la **Tabla VII.18** se informan los valores de conversión (X) y rendimiento (η) obtenidos.

Tabla VII.18. Influencia del tiempo de contacto entre el complejo HG₂ y el etileno.

Catalizador	Tiempo de contacto con C ₂ H ₄ (minutos)	Conversión final (X_i^f , %) y de equilibrio (X_i^{eq} , %)		Rendimientos finales (η , %)						Selectividades finales (S , %)		Balace de Carbono (BC_i , %)
		X_{OM}	X_{OM}^{eq}	η_{90CT}	η_{90D}	η_{1DC}	η_{9DCO}	η_{A-OM}	η_E	S_{A-OM}	S_E	BC_{OM}
HG ₂	0	83	82	8	12	29	34	19	63	24	76	100
	60	80	82	9	12	27	32	21	59	26	74	100
	120	47	82	13	15	9	10	28	19	60	40	100
HG ₂ (10%)/SiO ₂	0	82	82	8	11	29	34	19	63	23	77	100
	15	70	82	11	16	21	22	27	43	39	61	100
	30	52	82	13	15	12	12	28	24	54	46	100

Solvente: Ciclohexano (40 mL); $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $w_{HG_2} = 13$ mg, $W_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar, $T = 313$ K.

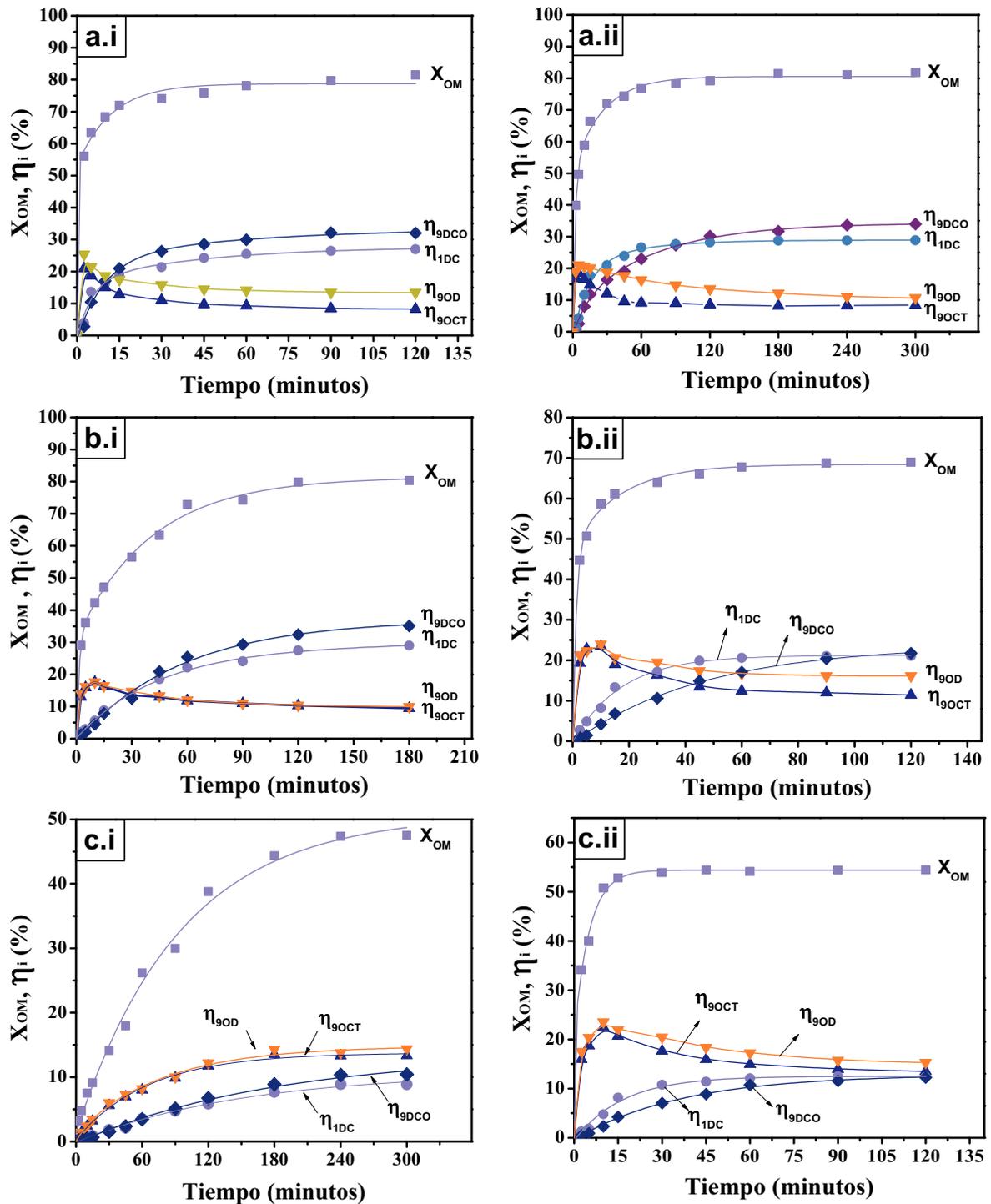


Figura VII.18. Estudio de la desactivación del complejo HG_2 y HG_2/SiO_2 en presencia de etileno. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar. a.i) Tiempo de contacto $HG_2-C_2H_4 = 0$ minutos; $w_{HG_2} = 13$ mg. b.i) Tiempo de contacto $HG_2-C_2H_4 = 60$ minutos; $w_{HG_2} = 13$ mg. c.i) Tiempo de contacto $HG_2-C_2H_4 = 120$ minutos; $w_{HG_2} = 13$ mg. a.ii) Tiempo de contacto $HG_2(10\%)/SiO_2-C_2H_4 = 0$ minutos; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg. b.ii) Tiempo de contacto $HG_2(10\%)/SiO_2-C_2H_4 = 15$ minutos; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg. c.ii) Tiempo de contacto $HG_2(10\%)/SiO_2-C_2H_4 = 30$ minutos; $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg.

En las **Figuras VII.19 y VII.20** se compara la evolución en el tiempo de la conversión de OM y de los rendimientos de productos de etenólisis en función del tiempo de contacto del catalizador con etileno. A medida que se incrementa el tiempo de contacto entre el etileno y el complejo HG_2 , se observa una clara disminución de la conversión y los rendimientos, indicando que la reacción del etileno con HG_2 conduce a una pérdida de actividad del complejo para promover reacciones de metátesis. Como se mostró en el **Esquema VII.5**, cuando se pone en contacto HG_2 con etileno se forman especies metilideno. Al aumentar el tiempo de contacto del complejo con etileno se favorece la formación de especies inactivas, vía reacciones de β -eliminación. La pérdida de actividad del complejo se ve reflejado en la disminución de las velocidades iniciales de formación de productos de etenólisis con el aumento del tiempo de contacto del complejo con el etileno (**Tabla VII.19**).

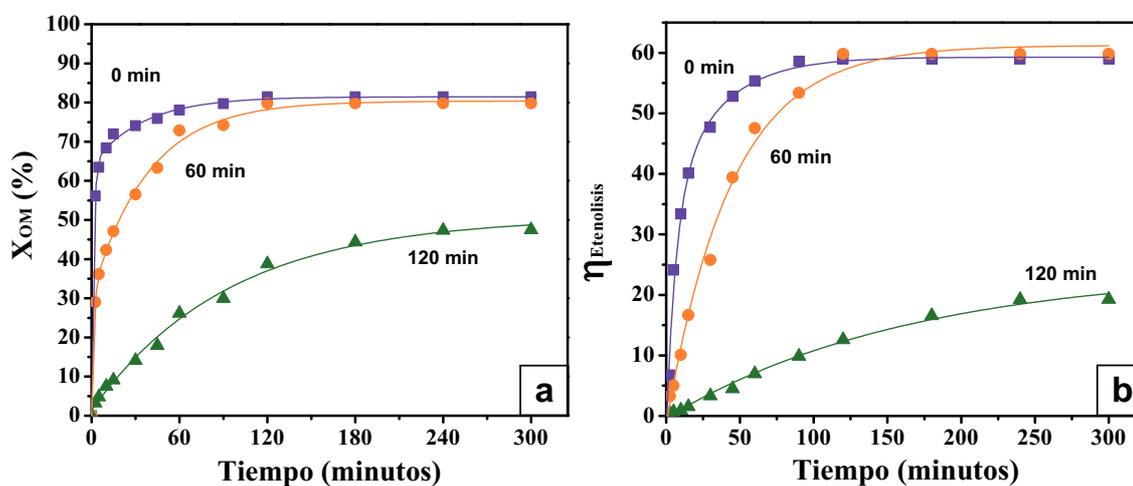


Figura VII.19. Influencia del tiempo de contacto HG_2 - C_2H_4 previo a la etenólisis de OM. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2} = 13$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar. a) Conversión OM vs. tiempo. b) Rendimiento P-E vs tiempo.

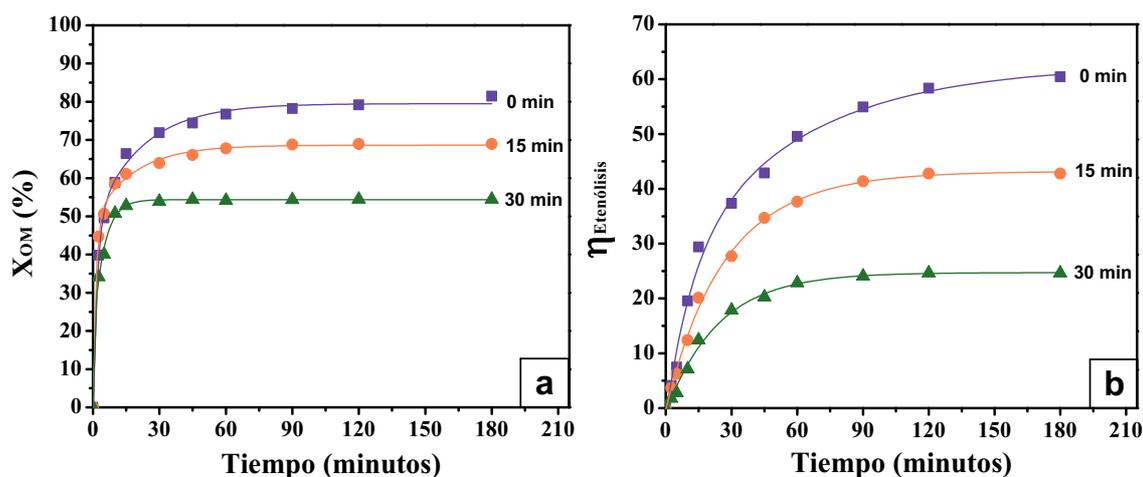


Figura VII.20. Influencia del tiempo de contacto $HG_2(10\%)/SiO_2-C_2H_4$ previo a la etenólisis de OM. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg, $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar. a) Conversión OM vs. tiempo. b) Rendimiento P-E vs tiempo.

Tabla VII.19. Influencia del tiempo de contacto HG_2 -etileno. Valores de velocidad y TOF inicial.

<i>Catalizador</i>	<i>Tiempo de contacto C_2H_4</i> (minutos)	r_{P-E}^0 $mmol_{P-E} \cdot h^{-1} \cdot g_{HG_2}^{-1}$	TOF_E^0 $mol_{P-E}/mol_{HG_2} \cdot h$
HG₂	0	140	88
	60	33.8	21
	120	4.21	3
HG₂(10%)/SiO₂	0	82.2	52
	15	47.3	30
	30	27.0	17

Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{OM}^0 = 0.011$ M, $T = 313$ K, $P_{C_2H_4} = 0.250$ bar, $w_{HG_2} = 13$ mg, $w_{HG_2(10\%)/SiO_2} = 130$ mg.

Graficando la velocidad inicial de formación de productos de etenólisis (r_{P-E}^0) en función del tiempo de contacto se obtiene una curva que da una idea de la cinética de desactivación del complejo HG_2 en presencia de etileno. En la **Figura VII.21** se observa que el complejo soportado es más susceptible a la desactivación en presencia de etileno.

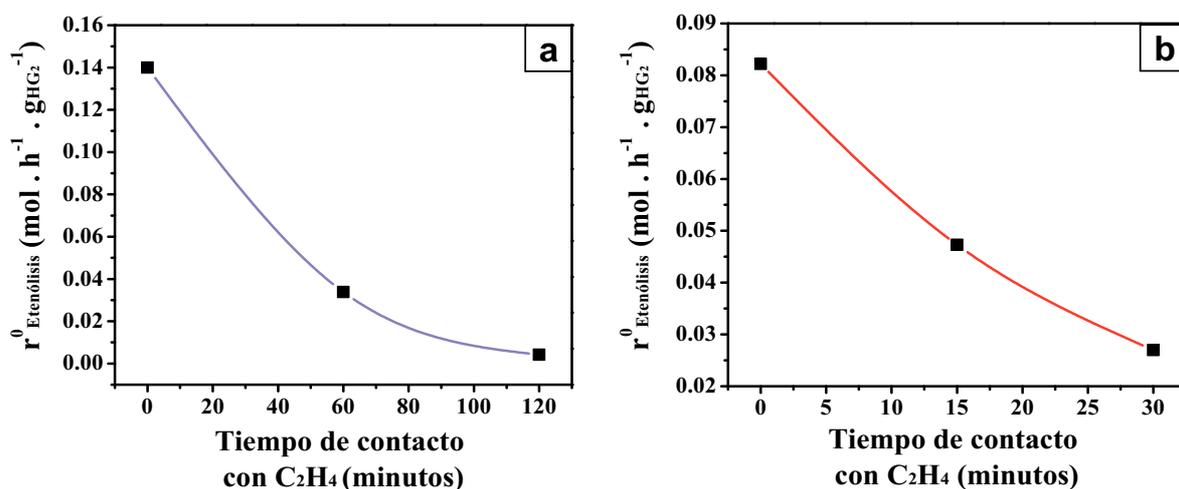


Figura VII.21. Influencia del tiempo de contacto $\text{HG}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ previo al agregado de OM sobre la velocidad inicial de formación de productos de etenólisis. Solvente: Ciclohexano (40 mL), $C_{\text{OM}}^0 = 0.011 \text{ M}$, $T = 313 \text{ K}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.250 \text{ bar}$. a) $w_{\text{HG}_2} = 13 \text{ mg}$, b) $w_{\text{HG}_2(10\%)/\text{SiO}_2} = 130 \text{ mg}$.

VII.11. CONCLUSIONES

El complejo de Hoveyda Grubbs de segunda generación disuelto (HG_2) y soportado en sílice (HG_2/SiO_2) promueve eficientemente la metátesis cruzada de OM con etileno, que da lugar a la formación de 1-deceno y 9-decenoato de metilo como productos.

Los resultados mostraron una pérdida de actividad del catalizador HG_2 en la etenólisis de OM como consecuencia de la inmovilización del mismo sobre la superficie de la sílice.

La selectividad de formación de productos de etenólisis (η_E) depende fuertemente de la relación molar reactivos $R_{\text{C}_2\text{H}_4/\text{OM}}$, es decir de la presión parcial de etileno. El incremento de $R_{\text{C}_2\text{H}_4/\text{OM}}$ conduce a un desplazamiento del equilibrio hacia mayores conversiones de OM y suprime reacciones competitivas como la auto-metátesis de OM. Sin embargo, la desactivación del catalizador también se incrementa con $R_{\text{C}_2\text{H}_4/\text{OM}}$. Empleando el complejo HG_2 disuelto con una relación molar $R_{\text{OM}/\text{HG}_2} = 21$, la conversión de OM varió del 76 % al 93 % para un incremento de la presión de etileno desde $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.125 \text{ bar}$ ($R_{\text{C}_2\text{H}_4/\text{OM}} = 1.2$) a 0.375 bar ($R_{\text{C}_2\text{H}_4/\text{OM}} = 3.7$). A su vez, por encima

de esta $P_{C_2H_4}$ la conversión comienza a disminuir, cayendo al 75 % para una $R_{C_2H_4/OM} = 5$, indicando la presencia de fenómenos de desactivación que impiden el avance de la reacción de etenólisis. Es decir, para el complejo disuelto, por encima de una $R_{C_2H_4/HG_2} = 78$ la desactivación del complejo HG_2 comienza a ser importante, afectando la capacidad del catalizador para alcanzar la conversión de equilibrio. Consistentemente, la desactivación afecta los rendimientos globales de etenólisis, que cayeron de $\eta_{P-E} = 84$ % a 49 % cuando se incrementó la $P_{C_2H_4}$ de 0.375 bar ($R_{C_2H_4/OM} = 1.2$) a 0.5 bar ($R_{C_2H_4/OM} = 3.7$). De igual manera, la selectividad global hacia la reacción de etenólisis (S_E) aumentó con el incremento de $P_{C_2H_4}$, alcanzándose un máximo de selectividad del 90 % en ausencia de desactivación a $P_{C_2H_4} = 0.375$ bar, que cayó al 65 % cuando se operó a $P_{C_2H_4} = 0.5$ bar. Empleando el complejo soportado sobre sílice, $HG_2(10\%)/SiO_2$, por encima de $P_{C_2H_4} = 0.25$ bar la conversión de OM es inferior a la prevista por el equilibrio termodinámico, mostrando una diferencia en la susceptibilidad a la desactivación (a iguales condiciones de operación), entre el complejo disuelto y soportado, dado que cuando se emplea el complejo disuelto el fenómeno se detecta sólo a partir de $P_{C_2H_4} = 0.5$ bar. El máximo rendimiento y selectividad hacia productos de etenólisis sobre $HG_2(10\%)/SiO_2$ se alcanzó a $P_{C_2H_4} = 0,25$ bar con valores de 63 % y 77 % respectivamente.

La conversión de equilibrio de OM cae con el incremento de la temperatura, debido al descenso de la concentración de etileno disuelto con la temperatura. Los valores de rendimiento y selectividad a productos de etenólisis obtenidos al final de los ensayos de actividad catalítica también disminuyeron con la temperatura.

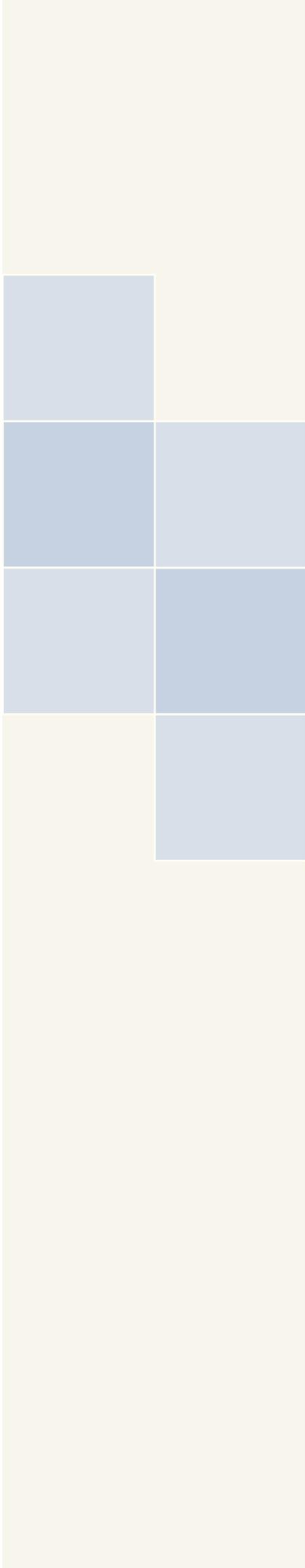
Cuando se pone en contacto HG_2 con etileno se forman especies metilideno. Al aumentar el tiempo de contacto del complejo con etileno se favorece la formación de especies inactivas, vía reacciones de β -eliminación en el carbeno metilideno. La pérdida de actividad del complejo se ve reflejado en la disminución de las velocidades iniciales de

formación de productos de etenólisis con el aumento del tiempo de contacto del complejo con el etileno. El complejo soportado es más susceptible a la desactivación en presencia de etileno que el HG₂ disuelto.

VII.12. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Bradshaw, C.P.C.; Howman, E.J.; Turner, L. *Journal of Catalysis*, 7 (1967) 269.
- [2] Amigues, P.; Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Lai, C.C.; Liu, Y.H.; Pan, J.M. *Hydrocarbon Process*, Oct. (1990) 79.
- [3] Chaumont, P.; John, C.S. *Journal of Molecular Catalysis*, 46 (1988) 317.
- [4] Bosma, R.H.A.; van den Aardweg, F.; Mol, J.C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1981) 1132.
- [5] Sibeijn, M.; Mol, J.C. *Journal of Molecular Catalysis*, 76 (1992) 345-358.
- [6] Milite, C.; Viviano, M.; Santoriello, M.; AricÒ, F.; Sbardella, G.; Catellano, S. *RSC, Advances*, 2 (2012) 5229-5233.
- [7] Ishmuratov, G.; Yakovleva, M.; Tambovtsev, K.; Legostaeva, Y.; Kravchenko, L.; Ishmuratova, N.; Tolstikov, G. *Chemistry of Natural Compounds*, 44 (2008) 74–76.
- [8] Burdett, K.A.; Harris, L.D.; Margl, P.; Maughon, B.R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P.C.; Wasserman, E.P. *Organometallics*, 23 (2004) 2027.
- [9] Mol, J.C.; Buffon, R. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9 (1998) 1.
- [10] Mol, J.C. *Journal of Molecular Catalysis*, 65 (1991) 279.
- [11] Anderson, D.R.; Ung, T.; Mkrtumyan, G.; Bertrand, G.; Grubbs, R.H.; Schrodi, Y. *Organometallics*, 27 (2008) 563–566.
- [12] Forman, G.S.; Bellabarba, R.M.; Tooze, R.P.; Slawin, A.M.Z.; Karch, R.; Winde, R. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006) 5513-5516.
- [13] Schordi, Y.; Ung, T.; Vargas, A.; Mkrtumyan, G.; Lee, C.W.; Champagne, T.M.; Pederson, R.L.; Hong, S.H. *Clean*, 36(8) (2008) 669.
- [14] Thomas, R.M.; Keitz, B.K.; Champagne, T.M.; Grubbs, R.H. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 7490.
- [15] Shinde, T.; Varga, V.; Polasek, M.; Horacek, M.; Zilkova, N.; Balcar, H. *Applied Catalysis A: General.*, 478 (2014) 138-145.
- [16] Julis, J.; Bartlett, S.; Baader, S.; Beresford, N.; Routledge, E. J.; Cazin, C. S. J.; Cole-Hamilton, D. J. *Green Chemistry*, 16 (2014) 2846-2856.
- [17] Aydos, G.L.P.; Leal, B.C.; Perez-Lopez, O.W.; Dupont, J. *Catalysis Communications*, 53 (2014) 57-61.
- [18] Van Berlo, B.; Houthoofd, K.; Sels, B.F.; Jacobs, P.A. *Advances Synthesis & Catalysis*, 350 (2008) 1949-1953.

- [19] Zelin, J.; Trasarti, A.F.; Apesteguía, C.R. *Catalysis Communication*, 42 (2013) 84.
- [20] Van Dam, P.B.; Mittelmeijer, M.C.; Boelhouwer, C. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 22 (1972) 1221-1222.
- [21] Crovetto, R.; Prini, R.F. Solubilidad de gases nobles en agua. *Comisión Nacional de Energía Atómica*. República Argentina, Buenos Aires (1980).
- [22] Hayduk, W. *IUPAC Solubility Data Series*, Vol. 57, Ethene, Oxford University Press, England, (1994) 140.
- [23] Hong, S. H.; Wenzel, A. G.; Salguero, T. T.; Day, M. W.; Grubbs, R. H. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007) 7961–7968.
- [24] Shinde, T.; Zilková, N.; Hanková, V.; Balcar, H. *Catalysis Today*, 179 (2012) 123-129.
- [25] Vehlow, K.; Maechling, S.; Kohler, K.; Blechert, S. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691 (2006) 5267–5277.
- [26] Zelin, J.; Nieres, P.D.; Trasarti, A.F.; Apesteguía, C.R. *Applied Catalysis A: General*, 502 (2015) 410-417.
- [27] Weisz, P.B.; Prater, C.D. *Advances in Catalysis*, 6 (1954) 143-196.
- [28] Ramachandran, P. A. & Chaudhari, R. V. *Three phase catalytic reactors*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1983).
- [29] King, C.J.; Hsueh, L.; Mao, K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 10 (1965) 348-350.
- [30] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, Fifth Edition, New York, (2001).
- [31] Mukherjeet, S.; Vannice, M.A. *Journal of Catalysis*, 243 (2006) 108-130.



Capítulo VIII

Conclusiones Generales y Prospectiva

CAPÍTULO VIII

CONCLUSIONES GENERALES Y PROSPECTIVA

VIII.1. Conclusiones generales	VIII-2
VIII.1.1. Preparación y caracterización del complejo HG ₂ inmovilizado en sílice (HG ₂ /SiO ₂).....	VIII-2
VIII.1.2. Metátesis cruzada de oleato de metilo con nitrilos insaturados.....	VIII-3
VIII.1.3. Metátesis cruzada de oleato de metilo con aldehídos insaturados.....	VIII-4
VIII.1.4. Etenólisis de oleato de metilo	VIII-4
VIII.2. Prospectiva.....	VIII-6

VIII.1. CONCLUSIONES GENERALES.

En la presente tesis Doctoral se investigó sintetizar productos químicos valiosos a partir de derivados de la industria oleoquímica, utilizando reacciones de metátesis de olefinas. En particular, se estudió la síntesis de productos de alto valor agregado a partir de la metátesis cruzada de FAME's con olefinas lineales y funcionalizadas, tales como nitrilos y aldehídos insaturados, empleando el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG₂) como catalizador. Un aspecto novedoso de esta tesis, es el empleo de catálisis heterogénea para promover las mencionadas reacciones de metátesis, utilizando por primera vez el complejo HG₂ inmovilizado sobre sílice como catalizador. El empleo de un catalizador sólido para estas reacciones de metátesis supone una vía novedosa y amigable para la valorización de FAME's.

Los resultados más importantes obtenidos en la presente investigación y las conclusiones alcanzadas, se resumen a continuación:

VIII.1.1. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPLEJO HG₂ INMOVILIZADO EN SÍLICE (HG₂/SiO₂).

Se desarrolló una técnica eficiente para inmovilizar el complejo Hoveyda-Grubbs de segunda generación sobre sílice, mediante la impregnación húmeda del soporte con una solución del complejo en ciclohexano. El complejo HG₂ se impregnó rápida y cuantitativamente sobre el soporte, lográndose altas dispersiones del mismo hasta alcanzar el valor de monocapa (11.6 %). La caracterización del catalizador HG₂/SiO₂ por técnicas UV-vis, FT-IR, DRIFT y ¹H RMN confirmó que el complejo HG₂ conserva la estructura luego del proceso de inmovilización y puede recuperarse intacto por lixiviación de la superficie del sólido empleando solventes polares, lo cual sugirió que la inmovilización del complejo al soporte ocurre a través de interacciones no covalentes.

El complejo HG_2 en el catalizador HG_2/SiO_2 es estable térmicamente hasta aproximadamente 423 K. Además, se comprobó que el catalizador HG_2/SiO_2 no se degrada si es almacenado en vacío a 253 K.

VIII.1.2. METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO CON NITRILOS INSATURADOS.

Se estudió la actividad del complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación soluble y el correspondiente complejo inmovilizado en sílice en la reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo con 3-pentenitrilo.

El complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación (HG_2) promueve de manera eficiente la reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo y 3-pentenitrilo. Así, la reacción de MC de OM-3PN resultó una vía novedosa y eficiente para la síntesis de compuestos mono y bifuncionales con valor agregado como 2-undeceno, 9-undecenoato de metilo, 3-dodecenitrilo y 11-ciano-9-undecenoato de metilo.

La formación selectiva de productos de metátesis cruzada depende en gran medida de la relación molar de reactivo $R_{3PN/OM}$. La conversión de equilibrio, al igual que los rendimientos y la selectividad hacia los productos de metátesis cruzada aumenta con el incremento de la concentración inicial de 3PN (C_{3PN}^0), y en consecuencia con el aumento de $R_{3PN/OM}$. Sin embargo, el uso de elevadas concentraciones de 3PN ($R_{3PN/OM} > 5$) produce una disminución de la actividad del catalizador y conduce a su desactivación. El máximo rendimiento en productos de MC se alcanzó a $T = 323$ K con $R_{3PN/OM} = 5$ ($\eta_{MC} = 75\%$).

No se observó actividad del catalizador HG_2/SiO_2 en presencia de 3PN. Una vez inmovilizado, el complejo HG_2 se vuelve susceptible a sufrir fenómenos de desactivación en presencia del grupo ciano.

VIII.1.3. METÁTESIS CRUZADA DE OLEATO DE METILO CON ALDEHÍDOS INSATURADOS.

En la presente tesis se exploró por primera vez el potencial de la reacción de metátesis cruzada con aldehídos insaturados como herramienta para valorizar derivados de la industria oleoquímica (FAME's). Se encontró que en fase homogénea el complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación es activo en la reacción de metátesis cruzada de oleato de metilo (OM) con cinamaldehído (CA). La formación selectiva de productos de metátesis cruzada depende de la relación molar de reactivo, $R_{CA/OM}$. La conversión de equilibrio, al igual que los rendimientos y la selectividad hacia los productos de metátesis cruzada aumenta con el incremento de la concentración inicial de CA (C_{CA}^0), y en consecuencia, con el aumento de $R_{CA/OM}$.

El máximo rendimiento y selectividad hacia productos de MC fue 91 % y 95 % a una $R_{3PN/OM} = 5$ y 323 K.

No se pudo utilizar exitosamente el catalizador HG_2/SiO_2 para promover la reacción de metátesis cruzada de OM con CA vía catálisis heterogénea, debido a la lixiviación de HG_2 a la fase líquida (ciclohexano) en presencia de CA.

VIII.1.4. ETENÓLISIS DE OLEATO DE METILO.

Se demostró que el catalizador HG_2/SiO_2 promueve la metátesis cruzada de OM con etileno. Así, en esta tesis se logró, por primera vez, obtener un complejo de rutenio inmovilizado que resultó activo en la reacción de etenólisis de FAME's.

La selectividad de formación de productos de etenólisis (η_E) dependió fuertemente de la relación molar reactivos $R_{C_2H_4/OM}$, es decir de la presión parcial de etileno. El incremento de $R_{C_2H_4/OM}$ conduce a un desplazamiento del equilibrio hacia mayores

conversiones de OM y suprime reacciones competitivas como la auto-metátesis de OM. Sin embargo, la desactivación del catalizador también se incrementa con $R_{C_2H_4/OM}$. Empleando el complejo HG_2 disuelto con una relación molar $R_{OM/HG_2} = 21$, la conversión de OM varió del 76 % al 93 % para un incremento de la presión de etileno desde $P_{C_2H_4} = 0.125$ bar ($R_{C_2H_4/OM} = 1.2$) a 0.375 bar ($R_{C_2H_4/OM} = 3.7$). A su vez, por encima de esta $P_{C_2H_4}$ la conversión comienza a disminuir, cayendo al 75 % para una $R_{C_2H_4/OM} = 5$, indicando la presencia de fenómenos de desactivación que impiden el avance de la reacción de etenólisis. Es decir, para el complejo disuelto, por encima de una $R_{C_2H_4/HG_2} = 78$ la desactivación del complejo HG_2 comienza a ser importante, afectando la capacidad del catalizador para alcanzar la conversión de equilibrio. Consistentemente, la desactivación afecta los rendimientos globales de etenólisis, que cayeron de $\eta_{P-E} = 84$ % a 49 % cuando se incrementó la $P_{C_2H_4}$ de 0.375 bar ($R_{C_2H_4/OM} = 1.2$) a 0.5 bar ($R_{C_2H_4/OM} = 3.7$). De igual manera, la selectividad global hacia la reacción de etenólisis (S_E) aumentó con el incremento de $P_{C_2H_4}$, alcanzándose un máximo de selectividad del 90 % en ausencia de desactivación a $P_{C_2H_4} = 0.375$ bar, que cayó al 65 % cuando se operó a $P_{C_2H_4} = 0.5$ bar. Empleando el complejo soportado sobre sílice, $HG_2(10\%)/SiO_2$, por encima de $P_{C_2H_4} = 0.25$ bar la conversión de OM es inferior a la prevista por el equilibrio termodinámico, mostrando una diferencia en la susceptibilidad a la desactivación (a iguales condiciones de operación), entre el complejo disuelto y soportado, dado que cuando se emplea el complejo disuelto el fenómeno se detecta sólo a partir de $P_{C_2H_4} = 0.5$ bar. El máximo rendimiento y selectividad hacia productos de etenólisis sobre $HG_2(10\%)/SiO_2$ se alcanzó a $P_{C_2H_4} = 0,25$ bar con valores de 63 % y 77 % respectivamente.

La conversión de equilibrio de OM cae con el incremento de la temperatura, debido al descenso de la concentración de etileno disuelto con la temperatura. Los valores de

rendimiento y selectividad a productos de etenólisis obtenidos al final de los ensayos de actividad catalítica también disminuyeron con la temperatura.

Al aumentar el tiempo de contacto del complejo con etileno se favorece la formación de especies inactivas, vía reacciones de β -eliminación en el carbeno metilideno. La pérdida de actividad del complejo se ve reflejado en la disminución de las velocidades iniciales de formación de productos de etenólisis con el aumento del tiempo de contacto del complejo con el etileno. El complejo soportado es más susceptible a la desactivación en presencia de etileno que el HG_2 disuelto.

VIII.2. PROSPECTIVA.

El presente trabajo de investigación contribuyó a despejar algunas incógnitas sobre la reactividad del complejo de Hoveyda-Grubbs de segunda generación en reacciones de metátesis cruzada de FAME's con un amplio espectro de olefinas, pero, de manera simultánea, generó nuevas preguntas y abrió nuevas líneas de trabajo. A continuación, se presentan algunas líneas de investigación que resultan potencialmente atractivas para desarrollar en el futuro, atendiendo a los resultados obtenidos en esta tesis.

1. Extender las aplicaciones de la reacción de metátesis en el campo de la oleoquímica estudiando reacciones de MC de FAME's con olefinas cuidadosamente seleccionadas que permitan acceder a compuestos con gran valor agregado y numerosas aplicaciones en la industria.
2. En relación a la actividad del complejo HG_2 en reacciones de metátesis que involucran olefinas terminales y aldehídos y nitrilos insaturados, se propone profundizar en los posibles mecanismos de desactivación del complejo HG_2 empleando modelado molecular junto con diferentes técnicas espectroscópicas.

3. No en todos los casos el catalizador Hg_2/SiO_2 es eficiente para promover la metátesis cruzada de FAME's con olefinas funcionalizadas. Por ejemplo, el complejo Hg_2 se solubiliza al utilizar como reactivos aldehídos insaturados. Además, se observan fenómenos importantes de desactivación en la mayoría de las reacciones estudiadas con este catalizador. Resulta importante, en consecuencia, el empleo de otros catalizadores sólidos que puedan resultar activos, selectivos y estables en este tipo de reacciones. En este sentido, se han realizado experiencias catalíticas iniciales prometedoras utilizando catalizadores basados en metiltrioxorenio (CH_3ReO_3 - MTO) soportado en sólidos ácidos. Se plantea, entonces, explorar en más detalles la performance catalítica de este sólido en la metátesis de derivados de la industria oleoquímica con olefinas funcionalizadas.