

Síntesis, caracterización e hidroformilación catalítica de 1-hexeno con nuevos sistemas híbridos: $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2]$ y $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ sobre SiO_2 funcionalizada

Cesar Augusto Araque^{1*}, Joel Eduardo Vielma-Puente², Bernardo Fontal³,
Ricardo Rafael Contreras³, Fernando Bellandi³, Eduardo José Cardozo³.

¹⁾ Facultad de Ciencias Agrarias, Universidad Agraria del Ecuador. Guayaquil 090150, Ecuador.

²⁾ Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales, Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Km. 30.5 vía Perimetral, Campus Gustavo Galindo. Guayaquil 090112, Ecuador.

³⁾ Laboratorio de Organometálicos. Departamento de Química. Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela.

(*) caraque@uagraria.edu.ec

Recibido: 06/08/2019

Revisado: 15/12/2019

Aceptado: 30/12/2019

<https://doi.org/10.53766/AVANQUIM/2019.14.03.01>

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis de dos nuevos sistemas híbridos de cobalto a partir de los complejos $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2]$ y $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, soportados sobre SiO_2 funcionalizado con [3-2(aminoetilamino)] trimetoxisilano y pasivado con trietoximetilsilano, utilizando el método de post-síntesis. Los sistemas híbridos se caracterizaron mediante IR-FT, EDX-MEB, adsorción de N_2 , ICP-AES, EM y TGA. Se estudió su actividad catalítica en la hidroformilación de 1-hexeno demostrando ser activos en condiciones moderadas de reacción.

Palabras claves: cobalto; sistemas híbridos; soporte; funcionalización; hidroformilación

Abstract

In this paper we present the synthesis of two new hybrid systems from $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2]$ and $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, supported on SiO_2 functionalized with 3-2(aminoethylamino)trimethoxysilane and passivated with triethoxymethylsilane, using the post-synthesis method. The hybrid systems were characterized using FT-IR, EDX-SEM, N_2 adsorption, ICP-AES, MS and TGA. The catalytic hydroformylation of 1-hexene was studied with the new hybrid systems proving these to be active under moderate reaction conditions.

Keywords: Cobalt; Hybrid systems; Support; Functionalization; Hydroformylation

Introducción

Con la finalidad de combinar las ventajas de los sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos, se han desarrollado procedimientos para llevar a cabo la heterogenización de los complejos de metales de transición sobre soportes sólidos, obteniendo lo que podría denominarse catalizadores híbridos o catalizadores moleculares heterogéneos¹. Los catalizadores homogéneos convencionales de cobalto han sido soportados utilizando distintos métodos de síntesis sobre sólidos inorgánicos como: Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 , demostrando una alta actividad en la reacción de Fischer-Tropsch, la cual convierte el gas de síntesis en hidrocarburos lineales². Los complejos de coordinación de rodio, renio y molibdeno soportados sobre MCM-48 han demostrado tener una muy buena actividad catalítica en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno³⁻⁵. Sin embargo, la fácil preparación de complejos de cobalto, el bajo costo y la facilidad con la cual se puede modificar su esfera de coordinación, lo hacen un excelente candidato de estudio para esta línea de investigación. Catalizadores híbridos de cobalto ($[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$) soportados sobre SiO_2 ya fueron sintetizados y caracterizados con ante-

rioridad, demostrando tener una buena actividad catalítica en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno⁶. En el presente artículo se utilizó como soporte el SiO_2 funcionalizado, el cual fue modificado con el complejo $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2]$ ⁷ y $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ⁸, los cuales ya han sido previamente reportados como activos en hidroformilación de olefinas en medio homogéneo.

Parte experimental

Reactivos

Todos los reactivos y solventes fueron obtenidos de las casas comerciales Aldrich, Merck, Riedel de Haën y usados sin purificación previa; los gases fueron obtenidos de la casa comercial AGA de Venezuela. Los reactivos fueron usados directamente y los solventes fueron purificados mediante los métodos descritos en la literatura⁹.

Equipos

Los espectros de infrarrojo (IR-FT) se realizaron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier Perkin Elmer modelo 1725, en la región de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} en pastillas

de KBr al 5% en peso. El análisis termogravimétrico del soporte y los sistemas híbridos fue realizado en un equipo TA Instruments modelo SDT Q600 con una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta los 1000 °C y un flujo de N₂ de 100 mL/min. Los espectros de masas fueron realizados en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas HP modelo 5988A con ionización por impacto electrónico. La concentración de cobalto en los sistemas híbridos fue medida mediante el análisis por espectrometría de emisión atómica, el cual fue realizado usando un equipo de fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) Varian Liberty AX. Los estudios por energía dispersiva de rayos-X y microscopía electrónica de barrido analítica (EDX/MEB) se realizaron en un equipo marca FEI modelo Quanta 200. Las áreas superficiales se obtuvieron utilizando un sortómetro marca Quantachrome, modelo Quantasorb Jr. QSJR-2 provisto de un mezclador de gases con controladores y medidores de flujos máscicos modelo LMFC-7, por adsorción de nitrógeno utilizando el método del punto único con muestras previamente tratadas por 3 h a 80 °C y flujo de N₂ de 80 mL/min. Los productos de las pruebas catalíticas fueron analizados por cromatografía de gases utilizando un equipo Perkin Elmer Autosystem 900, utilizando una columna capilar Quadrex serie 007 de 50 m de longitud y 0,25 mm de diámetro interno, con una fase estacionaria de metilsilicona de 0,25 µm de espesor.

Funcionalización del soporte

Se usó gel de sílice 200 (200 g/m²), la cual fue sometida a un proceso de secado a 100 °C por 4 h y se funcionalizó por el método de post-síntesis¹⁰. El Anclaje del ligando [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano y pasivación con trietoximetilsilano de la superficie de SiO₂ fue realizado por el método descrito en la literatura⁶. El sólido obtenido de color amarillo pálido fue centrifugado y lavado cinco veces con THF, secado al vacío y etiquetado como NH₂-SiO₂-P.

Anclaje de compuestos de coordinación

Los complejos de carbonilos metálicos, Co₂(CO)₆(PBu₃)₂ y CoCl₂(PPh₃)₂, fueron sintetizados por métodos descritos en la

literatura⁷⁻⁸ y anclados en la superficie del soporte (NH₂-SiO₂-P) utilizando el siguiente procedimiento: a una mezcla de 0,15 g del complejo de cobalto disuelto en THF (15% del complejo con respecto a la cantidad en masa de soporte) se añadió 1,0 g del NH₂-SiO₂-P disuelto en 50 mL de THF. La mezcla se mantuvo en reflujo en atmósfera inerte de argón por un espacio de 24 h con agitación constante, obteniendo como resultado final dos sólidos, los cuales fueron: color marrón claro para el caso del complejo soportado Co₂(CO)₆(PBu₃)₂ y verde claro para el caso del complejo soportado CoCl₂(PPh₃)₂. Para finalizar, los sólidos obtenidos fueron centrifugados, lavados cinco veces con THF y secados al vacío (figura 1).

Pruebas catalíticas

En las reacciones catalíticas exploratorias se utilizó un reactor tipo Parr (10 mL), agregando 5 mg del catalizador híbrido y 1-hexeno en una relación sustrato/catalizador 400:1, con base en el contenido de metal según el análisis de ICP-AES. Se presurizó el reactor con 1200 psi de CO/H₂ (relación 1:1), por 24 horas, con agitación vigorosa y continua a una temperatura de 150 °C.

Resultados y discusión

Caracterización de los catalizadores híbridos Co₂(CO)₆(PBu₃)₂ (soportado) y CoCl₂(PPh₃)₂ (soportado)

Espectroscopia infrarroja: en la tabla 1 se observan las asignaciones del espectro infrarrojo del soporte NH₂-SiO₂-P (figura 2 – espectro 1), donde se pueden apreciar 5 bandas, las cuales fueron asignadas a los grupos Si-O, NH₂ y CH presentes¹¹.

Tabla 1. Señales observadas en el espectro infrarrojo del soporte NH₂-SiO₂-P (figura 2 – espectro 1).

Banda observada (cm ⁻¹)	Banda reportada (cm ⁻¹)	Asignación
3382	3500-3200	ν(NH ₂)
2950	3000-2700	ν(CH)
1666	1500-1400	δ(NH)
1088	1080	ν(SiO)
806	800-700	δ(CH ₂)

En el caso de los complejos soportados (figura 2, espectros 2 y 3) se observó un desplazamiento de la banda correspondiente a las deformaciones simétricas de los grupos N-H presentes en el soporte, la cual se encuentra en 1666 cm⁻¹, mientras que para el caso de los complejos soportados se encuentran en 1658 cm⁻¹ para el caso del Co₂(CO)₆(PBu₃)₂ y 1656 cm⁻¹ para el CoCl₂(PPh₃)₂, lo cual es un indicio de la presencia de los complejos en la superficie del soporte. Este tipo de desplazamiento hacia menor energía (desplazamiento batocrómico) es típico y se debe a la formación del enlace metal-ligando, que por efecto electrónico produce que la fuerza del enlace N-H disminuya¹².

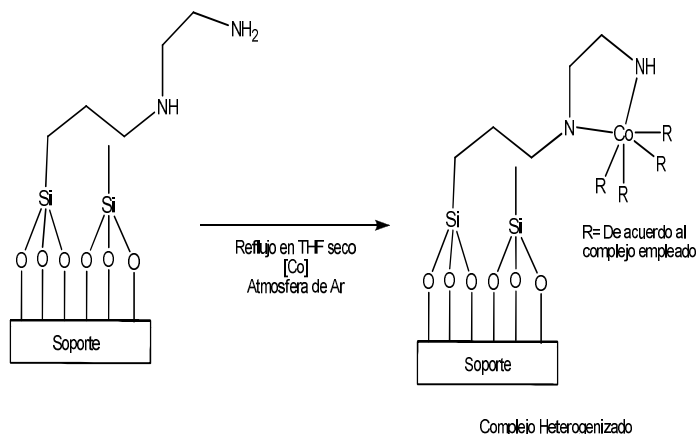


Fig. 1: Esquema de funcionalización del soporte SiO₂: Anclaje del compuesto de coordinación.

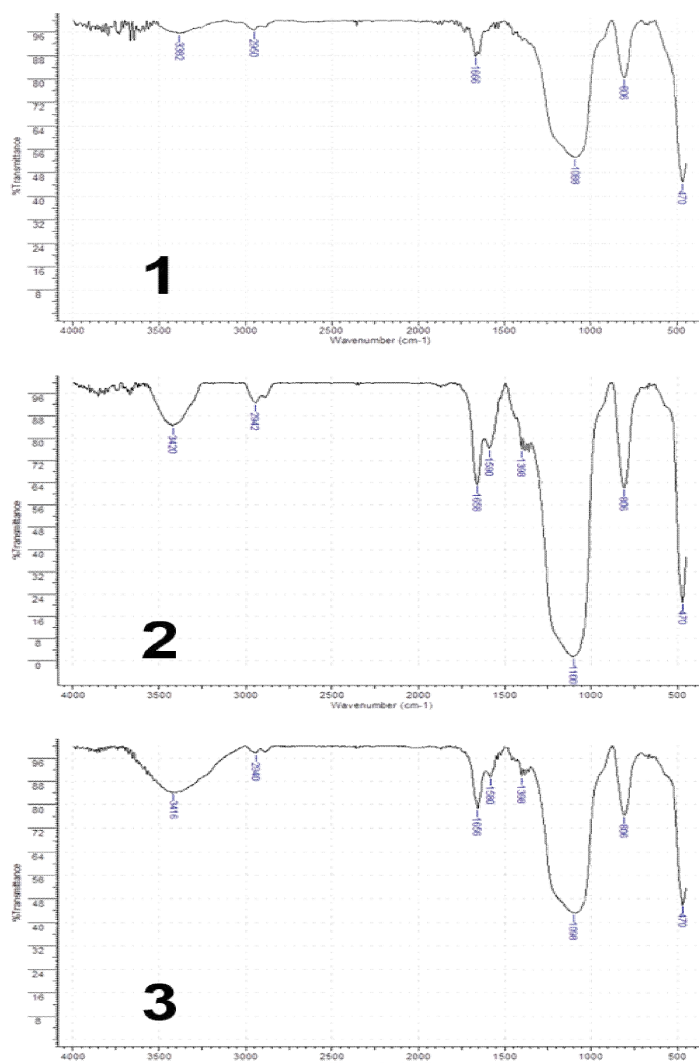


Fig. 2: Espectros Infrarrojos en pastilla de KBr de: 1) Soporte $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-P}$; 2) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (soportado); 3) $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (soportado).

Análisis químico por energía dispersiva de rayos-X (EDX)

Los resultados de los análisis se muestran en la tabla 2, donde se observan los valores para cada elemento, apreciando la presencia de cobalto en las muestras con complejo soportado y además de cloro para el caso del complejo soportado $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Tabla 2. Resultados del análisis químico elemental EDX para los catalizadores sintetizados.

Soporte y catalizadores	% Experimental					
	C	N	O	Si	Co	Cl
$\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-P}$	18,45	14,86	51,04	15,65	-	-
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$	17,24	15,40	53,69	13,35	0,30	-
$\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	22,58	14,34	56,24	6,71	0,03	0,11

En la tabla 3 se muestran los cálculos de la relación N/Co, (valor nominal = 100%) lo cual indica una baja concentración de cobalto en la superficie.

Tabla 3. Relación N/Co para los catalizadores sintetizados.

	Nominal	Experimental
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$	3,10	51,33
$\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	2,94	478

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las imágenes de MEB, a 2000x de magnificación, de los diferentes sistemas se muestran en las figuras 3-5. En todas las micrografías no se observó una morfología definida, teniendo todos los sólidos una apariencia esponjosa e irregular, lo que sugiere que las muestras tienen una buena estabilidad mecánica y no se modificaron luego de las etapas de soporte. La formación de estos aglomerados es común en sólidos que están constituidos por partículas muy pequeñas (en el orden de los nanómetros), siendo el efecto de la atracción entre estas debido a fuerzas electrostáticas que existen entre ellas¹³.

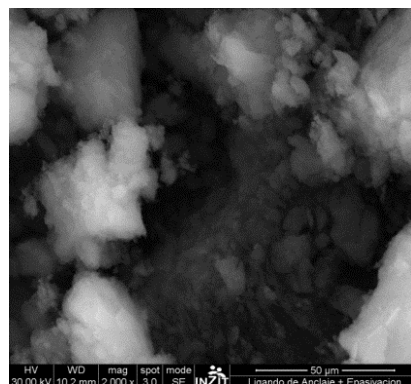


Fig. 3: Micrografía MEB del soporte $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-P}$.

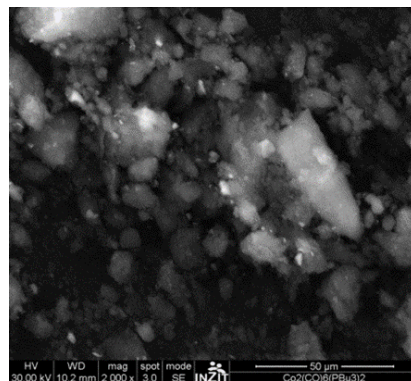


Fig. 4: Micrografía MEB del soporte con el complejo $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$

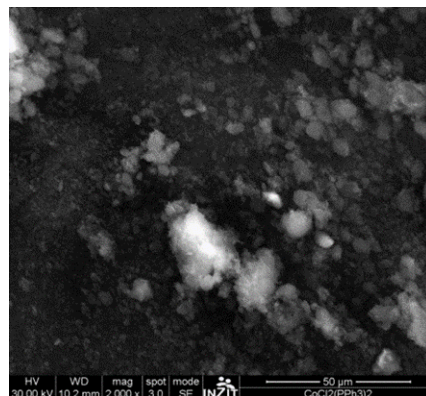


Fig. 5: Micrografía MEB del soporte con el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Al combinar la imagen de electrones secundarios con las de EDX, se obtuvo la distribución superficial de cada uno de los elementos presentes en los catalizadores mediante mapeos para cada muestra. En estos se pudo observar la presencia de cada uno de los elementos que constituyen cada catalizador, destacando que en el caso del cobalto existe una distribución no uniforme en la superficie del soporte, tal y como se puede observar en las figuras 6 y 7.

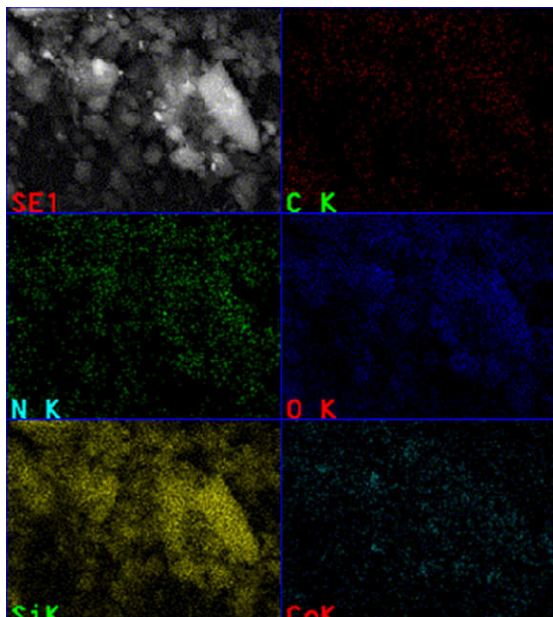


Fig. 6: Distribución de los metales presentes en el soporte para el complejo $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (soportado).

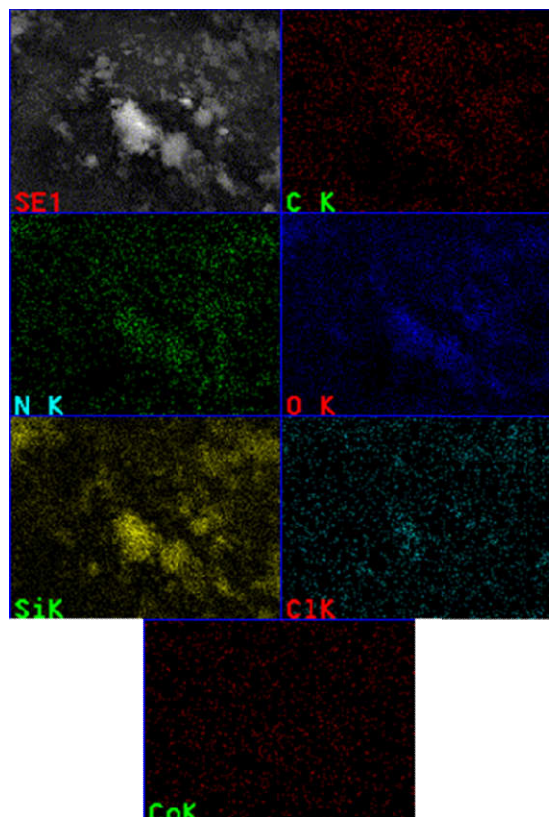


Fig. 7: Distribución de los metales presentes en el soporte para el complejo $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (soportado).

Fisisorción de nitrógeno (área superficial por punto único)

Las medidas de área superficial específica se muestran en la tabla 4. Se observa una disminución del área total del soporte al agregar los complejos de cobalto, indicando una reducción del área expuesta en los catalizadores preparados mediante esta ruta de síntesis. La disminución significativa del área superficial se atribuye a la presencia de aglomerados de partículas tal y como se puede observar en las figuras 4 y 5. Estos catalizadores no presentan porosidad en su estructura, por lo que el área superficial está relacionada directamente con la superficie externa.

Tabla 4. Medidas de área superficial específica por punto único.

Soportes y catalizadores	Área superficial específica (m^2/g)
Soporte $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-P}$	119 ± 10
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (soportado)	112 ± 8
$\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (soportado)	102 ± 10

Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

Mediante esta técnica se determinó la concentración de cobalto presente en los catalizadores híbridos, mediante la digestión ácida de las muestras con ácido nítrico concentrado. Según los resultados obtenidos (tabla 5), la concentración del cobalto presente en los sólidos es baja con respecto al 15% añadido de cada complejo en el método de síntesis, corroborando los resultados obtenidos en el análisis químico elemental obtenido por EDX (relaciones N/Co, tabla 3). Con estos resultados es posible determinar la relación sustrato/catalizador para el estudio catalítico.

Tabla 5. Resultados obtenidos mediante espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

Catalizador	Concentración (ppm)	% de Co en la muestra
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (soportado)	32,87	3,25
$\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (soportado)	9,56	0,94

Análisis termogravimétrico (TGA)

Los resultados arrojados por las técnicas espectroscópicas establecen la presencia de grupos funcionales específicos luego del proceso de funcionalización del soporte $\text{NH}_2\text{-SiO}_2\text{-P}$. En los análisis termogravimétricos del soporte y los catalizadores híbridos sintetizados se observan pérdidas asignadas como H_2O presente en el material de partida ($30\text{--}160^\circ\text{C}$) y material orgánico (160 y 1000°C) en un 20% de la masa ini-

cial, tal y como fue reportado en un trabajo anterior⁶. Las temperaturas de las pérdidas son diferentes en todos los casos, lo que sugiere que posiblemente sobre el soporte hay una nueva especie.

Espectrometría de masas

Para los análisis de los catalizadores híbridos se empleó la técnica de ionización por impacto electrónico y una temperatura de la punta del inyector de 300 °C. En los espectros obtenidos se logró apreciar un ion padre, el cual correspondía al ligando de anclaje y el complejo de cobalto anclado (figuras 8 y 9). A partir de éstos se pudieron elaborar los patrones de fragmentación cuya relación masa/carga correspondió a los picos observados¹⁴. Para el catalizador híbrido de $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (soportado) se observaron pérdidas consecutivas de 28 m/z, que corresponden a los grupos carbonilos, siendo un comportamiento consistente en espectrometría de masas de los carbonilos metálicos. Adicionalmente se observan iones moleculares que corresponden a las rupturas del enlace carbono-silicio ó carbono-nitrógeno de la cadena alquílica perteneciente al ligando de anclaje y las pérdidas correspondientes a los grupos tributilfosfinas con lo que se corrobora la presencia del complejo sobre el soporte. Para el caso del catalizador híbrido de $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (soportado), se observaron pérdidas de 262 m/z que corresponden a los grupos trifenilfosfina presentes en el complejo, así como también la ruptura del enlace carbono-silicio y la pérdida correspondiente a la cadena alquílica perteneciente al ligando de anclaje.

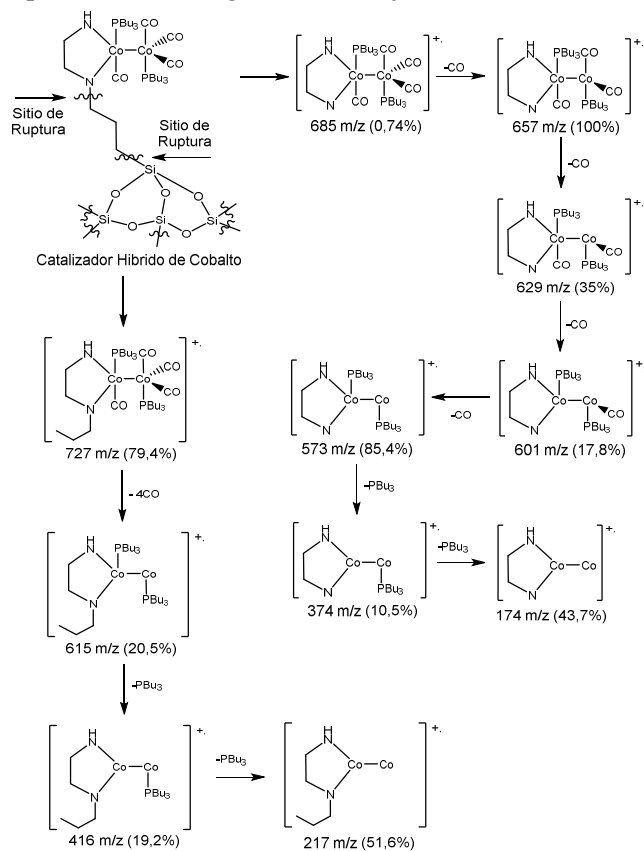


Fig. 8: Patrón de fragmentación propuesto para el catalizador híbrido de cobalto $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (soportado).

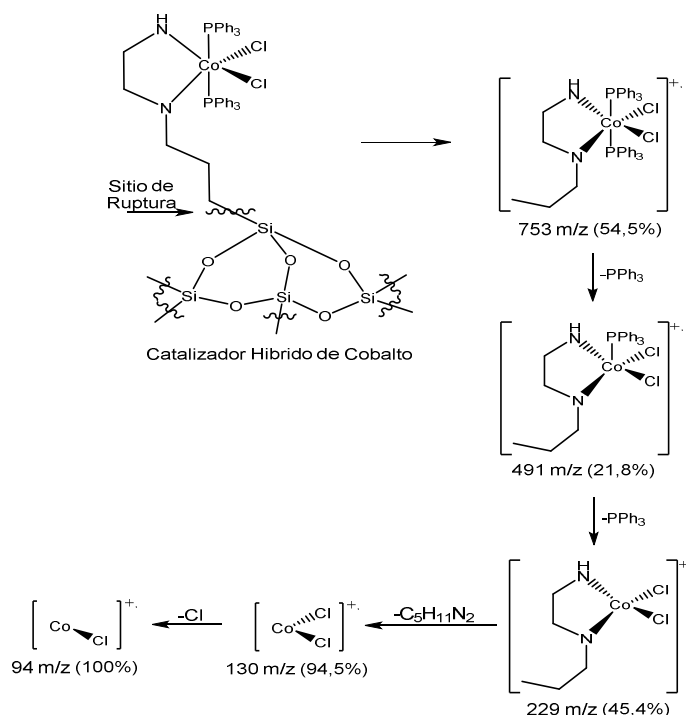


Fig. 9: Patrón de fragmentación propuesto para el catalizador híbrido de cobalto $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (soportado)

Pruebas catalíticas

Los nuevos sistemas híbridos de $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ y el $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ fueron utilizados como precursores catalíticos en pruebas de hidroformilación de 1-hexeno utilizando las condiciones indicadas en la sección experimental. Los resultados de las pruebas exploratorias se presentan en las tablas 6 y 7, en donde se confirma la actividad catalítica de los catalizadores híbridos, mostrando buenos porcentajes de rendimiento y selectividad hacia el aldehído lineal.

Tabla 6. Productos de hidroformilación del 1-hexeno, usando como catalizador el híbrido de $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ (soportado).

Producto	% obtenido
1-hexeno	2,31
cis-hexeno	--
trans-hexeno	--
hexano	6,22
2-etilpentanal	7,82
2-metilhexanal	23,09
heptanal	60,56

Tabla 7. Productos de hidroformilación del 1-hexeno, usando como catalizador el híbrido de $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (soportado).

Producto	% obtenido
1-hexeno	8,71
cis-hexeno	--
trans-hexeno	--
hexano	16,48
2-etilpentanal	5,81
2-metilhexanal	18,58
heptanal	48,56
heptanol	1,86

Al comparar estos resultados, de manera preliminar, con los complejos usados en sistemas homogéneos se aprecia un aumento considerable en los valores de TOF para los valores obtenidos en los sistemas híbridos luego de la optimización de parámetros (tabla 8) además de mantener su actividad catalítica durante tres reusos¹⁵.

Tabla 8. Actividad catalítica de los catalizadores híbridos.

Catalizador	TOF
Co ₂ (CO) ₆ (PBU ₃) ₂ (homogéneo)	16,2
Co ₂ (CO) ₆ (PBU ₃) ₂ (soportado)	410,2
CoCl ₂ (PPh ₃) ₂ (homogéneo)	0,98
CoCl ₂ (PPh ₃) ₂ (soportado)	240,6

Conclusiones

Se realizó la funcionalización del gel de sílice mediante el empleo del ligando [3-(2-aminoetilamino)propil] trimetoxisilano y su posterior pasivación con trietoximetilsilano, además de anclar los complejos de cobalto Co₂(CO)₆(PBU₃)₂ y CoCl₂(PPh₃)₂. Los complejos sin soportar y los nuevos sistemas híbridos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja, microscopia electrónica de barrido (MEB), análisis por energía dispersiva de rayos-X (EDX), fisisorción de nitrógeno (área superficial por punto único), espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), análisis termogravimétrico (TGA) y espectrometría de masas. Las evidencias espectroscópicas demostraron que se produjo el anclaje de los complejos en el soporte. Los dos nuevos sistemas híbridos de cobalto mostraron actividad catalítica en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con buenos valores TOF frente a los correspondientes sistemas homogéneos.

Agradecimientos

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) Proyecto N° 200900458, y al Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico, Tecnológico y de las Artes (CDCHTA) Proyecto: C-1791-12-08-ED.

Referencias

1. A Choplin, F Quignard. From supported homogeneous catalysts to heterogeneous molecular catalysts. **Coordination Chemistry Reviews**, **178-180**, 1679-1702 (1998).
2. R Lahti, D Bergna, H Romar, T Hu1, A Comazzi, C Pirola, C Bianchi, U Lassi. Characterization of Cobalt Catalysts on Biomass-Derived Carbon Supports. **Top Catal.**, **60**, 1415-1428 (2017).
3. J Vielma, R Contreras, B Fontal, M Reyes, F Bellandi, Y Fonseca, C Araque, M Parra, J Díaz. Complejos metálicos soportados sobre MCM-48 funcionalizado en reacciones catalíticas (Parte I). Hidrogenación de 1-hexeno con el complejo Re₂(CO)₈(μ-dffm). **Revista Ciencia e Ingeniería**, **35(2)**, 103-112 (2014).
4. J Vielma, B Fontal, R Contreras, F Bellandi, M Reyes, Y Fonseca, M Parra, C Araque. RhCl(CO)(TFFMS)₂ y RhCl(TFF)₃ inmovilizados sobre MCM-48 funcionalizado y su estudio catalítico

co en reacciones de hidroformilación de 1-hexeno. **Avances en Química**, **9(2)**, 55-62 (2014).

5. J Vielma, R Contreras, B Fontal, M Reyes, F Bellandi, Y Fonseca, C Araque, M Parra, E Cardozo. Complejos metálicos soportados sobre MCM-48 funcionalizado en reacciones catalíticas (Parte II). Hidroformilación de 1-hexeno con el complejo Mo(CO)₂(NC₅H₁₀)₄. **Revista Ciencia e Ingeniería**, **36(1)**, 31-40 (2015).
6. C Araque, B Fontal, R Contreras, F Bellandi, M Parra, J Vielma, E Cardozo. Síntesis, caracterización e hidroformilación catalítica de 1-hexeno con nuevos sistemas híbridos: [Co₂(CO)₈] y [Co₂(CO)₆(PPh₃)₂] sobre SiO₂ funcionalizada. **Revista Ciencia e Ingeniería**, **34(1)**, 37-45 (2013).
7. A Gutiérrez. Síntesis, caracterización y pruebas catalíticas de complejos de cobalto sustituidos con tributilfosfina y trifenilfosfina. Trabajo especial de grado de Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida (2012).
8. D Parmar, H Bajaj, R Jasra, B Morosb, V Likholobov. Hydroformylation of 1-hexene catalyzed by water soluble CoCl₂(TPPTS)₂ in biphasic medium. **J. Molecular Catalysis A: Chemical**, **211**, 83-87 (2004).
9. W Armarego, B Chai. Purification of laboratory chemical. Butterworth-Heinemann, Kidlington-UK (2013).
10. T Soundiressane, S Selvakumar, S Ménage, O Hamelin, M Fontecave, AP Singh. Ru and Fe based N,N'-bis-pyridylmethyl-N-methyl-(1S-2S)-1,2-cyclohexanediamine complexes immobilized on mesoporous MCM-41: Synthesis, characterization and catalytic application. **J. Molecular Catalysis A: Chemical**, **270**, 132-143 (2007).
11. M Silverstein, G Bassler. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Wiley and Sons, United States (1993).
12. R Crabtree. The organometallic chemistry of the transition metal. Wiley and Sons, United States (2005).
13. R Sharma, S Gulati, A Pandey. Porous silica supported Co²⁺-tetrachlorophthalocyanine (CoPcClAPTES@SiO₂): a novel and recyclable organic-inorganic hybrid catalyst for eco-friendly oxidation of secondary alcohols. **J. Porous Mater**, **20**, 937-949 (2013).
14. R Contreras. Espectrometría de Masas Aplicada en Química Orgánica y Organometálica, I Curso de Espectroscopia Molecular. Universidad de Los Andes, Departamento de Química, ULA- ASEQUIM, Mérida, 2000.
15. C Araque. Hidroformilación Catalítica con Nuevos Sistemas Híbridos de Cobalto. Trabajo especial de grado de Doctorado en Química Aplicada. Universidad de Los Andes, Mérida (2013).