



Uso de complejos de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ soportados sobre SiO_2 por anclaje con ligandos silano/amino-nitrogenados como catalizadores de la reacción HDS

Juan-C. Díaz¹, Joel Vielma², Freddy Imbert³, Edder García³, Bernardo Fontal², Marisela Reyes², Fernando Bellandi², Yuraima Fonseca², Ricardo R. Contreras²

¹Universidad de Los Andes, Núcleo Universitario Rafael Rangel, Departamento de Biología y Química, Trujillo – Venezuela

²Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Organometálicos, Mérida – Venezuela

³Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Cinética y Catálisis, Mérida – Venezuela

(*) juand@ula.ve

Recibido: 18/11/2014

Revisado: 29/06/2015

Aceptado: 22/08/2015

Resumen

Los complejos $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ (dppm = bis(difenilfosfino)metano) fueron soportados sobre SiO_2 (Aerosil-200) y anclados mediante el método post-síntesis con el ligando de anclaje N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina (TPEN), y el ligando de pasivación trietoxi metil silano (TEMS). El material obtenido fue caracterizado por análisis químico (ICP), análisis elemental (EA), espectroscopia infrarroja (IRFT), análisis termogravimétrico (TGA), adsorción y desorción de nitrógeno, difracción de rayos X (XRD), análisis químico por microscopía electrónica de barrido con energía dispersiva de rayos-X (MEB/EDX) y microscopía de transmisión (TEM). Los complejos soportados sobre Aerosil-200 mostraron actividad catalítica en la hidrodesulfuración de tiofeno y dibenzotiofeno (DBT), predominando el camino de la hidrogenación previa de los sustratos bajo las condiciones suaves de presión y temperatura establecidas.

Palabras claves: anclaje; complejo dímero Re_2 ; ligandos aminos-silanos-nitrogenados

Abstract

Use of complexes of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ and $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ supported on SiO_2 by anchoring with nitrogenous amino-silane ligands as catalysts in the HDS reaction. The complex $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ and $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ (dppm = bis(diphenylphosphine)methane) were supported on SiO_2 (Aerosil-200) and anchored by post-synthesis method using N-[3-(trimethoxysilyl)propyl] ethylene-diamine (TPEN) and passivating methyl triethoxysilane (TEMS) ligands. The material obtained was characterized by chemical analysis (ICP), elemental analysis (EA), infrared spectroscopy (IRFT), thermogravimetric analysis (TGA), adsorption and desorption of nitrogen, X-ray diffraction (XRD), chemical analysis by electron microscopy scanning energy dispersive X-ray (SEM/EDX) and transmission electron microscopy (TEM). Complexes supported on Aerosil-200 showed catalytic activity in the hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene (DBT) predominating the path of the previous hydrogenation of the substrates under the established mild conditions of pressure and temperature.

Keywords: Anchoring; Re_2 dimer complex; nitrogen-amino-silanes ligands

Introducción

Muchos productos químicos son obtenidos actualmente con el uso de catalizadores heterogéneos en procesos industriales, como consecuencia de muchas de las ventajas que presentan estos catalizadores, en las que se destaca la facilidad de retirar del medio de reacción a los productos, la durabilidad de estos, sumado a la alta actividad consecuen-

cializador. La relación entre la estructura, el ambiente de organización y las propiedades catalíticas de las especies activas en la superficie, ha permitido establecer nuevas estrategias para el diseño racional de los catalizadores heterogéneos¹. Sin embargo, las superficies de los catalizadores heterogéneos son muy complejas y diversas, lo que no permite establecer estructuras uniformes de las especies catalíticamente activas, resultando con frecuencia en pérdidas o bajas selectividades. Unir un complejo metálico a la

superficie de un soporte a través de moléculas orgánicas es una vía que “promete” producir estructuras moleculares regulares de los sitios activos (metal) sobre la superficie de un soporte que pueden ser ordenadas gradualmente de una manera controlable^{1,2}. La separación y el reciclado de catalizadores moleculares de las reacciones es un reto científico con implicaciones ambientales y económicas³. A este respecto, se han desarrollado muchas técnicas destinadas a la inmovilización de los sistemas catalíticos con el uso de diferentes soportes sólidos^{4,5} y el desarrollo de condiciones multifásicas⁶. Los complejos metálicos pueden ser inmovilizados sobre diversos soportes a través del uso de ligandos espaciadores apropiados. En general, en la literatura se muestran dos estrategias generales para la inmovilización: a) la formación de un par anión/catión y b) la formación de un enlace covalente. La modificación de la superficie de la sílica se puede llevar a cabo utilizando varios métodos⁷. Según Wighthy y col.⁸, los grupos orgánicos se pueden “injertar” fácilmente sobre una superficie que contiene silanol con, por ejemplo, un trialcóxido o tricloro-organosilano. Los grupos orgánicos “injertados” están covalentemente unidos y son estables. Las propiedades de la superficie, tales como la hidrofobicidad y la hidrofiliidad se pueden controlar cambiando los grupos orgánicos. En la figura 1 se muestra un ejemplo de la modificación de una superficie, vía enlace covalente, donde es posible formar especies peroxitungstano⁹. Dentro de los ligandos que revisten mucha importancia, quizás por su fácil acceso, se muestran los ligandos nitrogenados susceptibles a modificar las superficies de materiales tales como zeolitas^{2,10}, los cuales son aplicables a escala industrial con el fin de inmovilizar catalizadores homogéneos de metales de transición, de manera que es posible obtener una alta dispersión de los sitios de coordinación en el soporte asociado y así coordinar el/los centro(s) metálico(s) del catalizador homogéneo. La estabilidad de este tipo de estructuras sobre el soporte es un parámetro importante para la industria. Los ligandos amino-silano nitrogenados forman, por un lado, complejos térmica y cinéticamente más estables con metales de transición que los ligandos monodentados, puesto que son susceptibles, por efecto quelato, a coordinar al complejo en diversos puntos de la esfera de coordinación del o de los metales que los conforman. Por otro lado, estos ligandos amino-silano nitrogenados suelen coordinarse firmemente con la superficie del soporte^{11,12,13}. Es por ello que la heterogenización apunta a ser una estrategia prometedora para combinar las mejores propiedades de los catalizadores homogéneos y heterogéneos a través de la inmovilización de complejos metálicos activos en los soportes, que pueden separarse por filtración o precipitación¹⁴. Los materiales inorgánicos; óxidos amorfos tales como sílice, alúmina, zirconia y ZnO; minerales de arcilla; arcillas con pilares; zeolitas tales como zeolita Y; estructuras mesoporosas regulares tales como MCM-41 y MCM-48; etc.; se utilizan generalmente como soportes². Los complejos

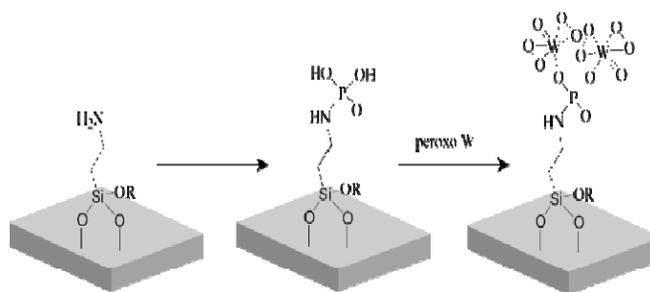


Fig. 1: Modificación de la superficie a través de un enlace covalente para soportar especies de peroxitungstano.

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ (dppm = bis(difenilfosfino)metano) fueron sintetizados por Brown y col.¹⁵ a través de una reacción inducida fotoquímicamente. Los complejos de renio muestran actividad en diversas reacciones de interés comercial tal como la hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación y la reacción de metátesis, entre otras¹⁶. En vista de la actividad de este compuesto, recientemente ha sido realizado el anclaje del $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ sobre MCM-48¹⁷, con el fin de evaluar la actividad catalítica de estos materiales en reacciones de hidrogenación de alquenos, ofreciendo una alta actividad y con una alta tasa de reúso. Por otro lado, Angelicci y col.¹⁸ observaron que el complejo de renio reacciona con benzotiofeno (BT) (en hexano) en una reacción fotoquímica, coordinando el BT a los dos centros metálicos a través de dos átomos carbono y uno de azufre, mediante la ruptura de un enlace C-S del ligante. Lo que sugiere que el dímero puede ser activo en un proceso de HDS de BT en una reacción catalítica.

La presente investigación tuvo por objeto establecer las condiciones experimentales para anclar los complejos $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ sobre una superficie de SiO_2 a través del método de post-síntesis. La superficie de SiO_2 fue previamente funcionalizada usando los ligandos amino-silano nitrogenados, bajo ciertas condiciones experimentales, con el fin de establecer una alta distribución de los complejos sobre el sólido. Además, se evaluó el efecto sobre la actividad catalítica de las diferencias estructurales de ambos compuestos soportados sobre la superficie, las cuales surgen como consecuencia de la fortaleza del puente de fosfina, dppm, sobre el complejo dímero, considerando el efecto quelato reportado en la literatura^{19,20}. Por otro lado, con base en la actividad catalítica reportada de este tipo de materiales, se realizó un estudio exploratorio de la actividad de los materiales híbridos en la reacción de HDS de tiofeno (TF) y dibenzotiofeno (DBT).

Parte experimental

General

Todas las reacciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno/argón, sin previa filtración y/o secado, usando la técnica Schlenk^{21,22}. Todos los solventes empleados para síntesis fueron grado reactivo, destilados justo antes de su uso

y secados por los procedimientos mostrados en la literatura²³. Los reactivos químicos fueron productos comerciales usados directamente sin previa purificación.

La composición metálica de los catalizadores fue determinada por ICP-OES en un equipo Varian 715-ES. Las muestras solidas en polvo (aproximadamente 20-30 mg) fueron disgregadas en una mezcla de HNO₃/HF/HCl de proporciones volumétricas 1/1/3. En todos los casos, la recta de calibrado se adecuó a la concentración aproximada prevista de analito y se determina utilizando disoluciones estándar (Aldrich). El análisis elemental fue realizado usando un analizador elemental Fisons EA1108 empleando sulfanilamida como referencia. Los espectros infrarrojos se realizaron con un equipo Perkin Elmer 1725-X FTIR, usando CH₂Cl₂ y KBr seco. Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se registraron a -196 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Las muestras (aprox. 200 mg en un tamaño de *pellet* de 0,25-0,80 mm) se trataron al vacío durante 12 horas antes de las medidas de adsorción. La temperatura empleada en este pre-tratamiento fue, generalmente, de 200 °C. Las micrografías electrónicas de transmisión se obtuvieron en un microscopio Philips CM10 operado a 100 kV. Las muestras se prepararon por suspensión del sólido en etanol y tratamiento en ultrasonido durante cinco minutos. Posteriormente, la suspensión se dejó decantar durante otro minuto y se extrajo una gota de la parte superior de la misma que se deposita sobre una rejilla de cobre (300 mesh) recubierta por una película de carbono agujereada (*holey carbon film*). La morfología y composición elemental de los distintos catalizadores preparados fue determinada mediante un microscopio para MEB-EDX Hitachi S2500 dotado de un espectrómetro de rayos-X por dispersión de energía KeveX, Delta-3. Este microscopio tiene acoplada una interface NORAN para la captura de las micrografías. Las muestras fueron dispersadas en soluciones de etanol utilizando ultra-sonido y, después de ser secadas, se recubrieron con una delgada capa de plata (Ag) para elevar su conductividad. En la determinación de la composición elemental los catalizadores fueron colocados en el porta muestra sin tratamiento previo. Los difractogramas de rayos-X de las muestras en polvo fueron adquiridos, de forma general, a temperatura ambiente, en un difractor Phillips X'Pert empleando radiación monocromática correspondiente a la línea K α -Cu. El difractograma se obtuvo usualmente en el rango de ángulos $2\theta = 20-80^\circ$, empleando un incremento de $0,04^\circ$ por paso durante el barrido. Los análisis termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido se realizaron en un equipo TA Instruments modelo SDT. Los termogramas fueron corridos desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y un flujo de aire de 100 mL/min.

Materiales

El Re₂(CO)₁₀ (Strem Chemicals), dppm (Aldrich), 1-hexeno (Aldrich), N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina (TPEN,

Aldrich), trietoxi-metil-silano (TEMS, Aldrich), dibenzotiofeno (DBT, Aldrich > 98 %), tiofeno (Aldrich 99 %), tolueno (Sigma > 99%), n-decano (Sigma > 99%), sílica (Aerosil-200), fueron usados directamente sin previa purificación.

Pruebas catalíticas

Los sustratos y patrones fueron de grado analítico (Aldrich) y tomados directamente del envase, su pureza fue previamente analizada por cromatografía de gases. Los solventes utilizados fueron grado de síntesis y se purificaron de acuerdo a métodos estándar, recién destilados y desgasificados. Los gases H₂, aire sintético y N₂ fueron todos de grado UAP y se usaron directamente del cilindro sin previa purificación.

Reacciones tipo batch: la actividad de los materiales catalizadores se midió para tiofeno y DBT (por separado) en la reacción de HDS. Las pruebas se realizaron en un microreactor Parr Instrument de 25 mL, serie 4596. Antes de la reacción, los catalizadores fueron sulfurados durante 2h a 370 °C bajo una presión de 2,0 bar (10 % de H₂S/H₂). Se usó 0,200 g del complejo soportado (0,0127 mmol Re), con una relación 500:1 con el sustrato, para lo cual se midió 0,5 mL de tiofeno (0,5332 g, 6,34 mmol). Todo fue disuelto en 15,0 mL de n-decano. Cuando se usó como sustrato DBT se tomaron 0,200 g del complejo soportado (0,0127 mmol Re), con una relación 500:1 con el sustrato, para lo cual se pesó 1,1700 g de DBT (6,35 mmol de DBT). Todo fue disuelto en 15,0 mL de n-decano. En una reacción típica de HDS se colocó el precursor catalítico, junto con la mezcla de reacción, en una camisa de vidrio adecuada para tal fin. La agitación se fijó en 1600 rpm/min, la temperatura de reacción en 370 °C, 4 bares de presión con H₂ y 6 h de reacción. Luego que los reactivos se colocaron en el reactor el sistema se purgó con N₂ (99,999 %) y la temperatura se elevó, en atmosfera inerte, hasta alcanzar la temperatura de reacción (370 °C) bajo agitación continua. Posteriormente se introdujo el hidrógeno hasta 4,0 bar (momento cuando inicia la reacción). La presión total se controló durante todo el curso de la reacción adicionando hidrógeno para compensar el consumo. Una vez terminada la reacción el reactor fue rápidamente enfriado en un baño de hielo. Los productos de la reacción obtenidos se analizaron cuantitativamente por cromatografía en fase gaseosa (HP 5890 de detección por ionización de flama, CG-FID) con una columna capilar de silicón (HP- 5,5 % PhM-silicón con espesor de 0,88 μ m, 30 m x 0,53 mm). El programa de temperatura fue de 2 °C/min de 100 hasta 160 °C y después a 10 °C/min hasta 260 °C. Los diferentes intermediarios y productos de reacción fueron identificados por análisis de CG acoplada a espectroscopia de masas (CG-MS).

Síntesis del complejo Re₂(CO)₈(μ -dppm)

El complejo Re₂(CO)₈(μ -dppm) fue sintetizado por dos vías: la síntesis fotoquímica reportada por Brown y col.²⁴ y la

síntesis vía descarbonilación con Me_3NO realizada por Yan y col.²⁵. El complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$, sintetizado por ambas vías con rendimientos similares, cercanos al 36 %, fue caracterizado por IRFT, observándose las bandas características de $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) a 2072 (m), 2019 (m), 1978 (s), 1956 (w), 1940 (w) y 1914 (m).

Modificación de la superficie de SiO_2

Ligando de anclaje TPEN: la modificación de la superficie de SiO_2 se realizó a través del método de anclaje post-síntesis. Se pesó 1,00 g de SiO_2 (200 m^2/g , previamente tratado al vacío a 60 °C durante 24 h), se agregó bajo atmósfera inerte en 100 mL de tolueno (seco, recién destilado) y se agitó durante 15 min., sin calentamiento. Posteriormente, se adicionó, gota a gota, el TPEN (0,1000g, 0,4497 mmol) previamente disuelto en tolueno seco. Una vez añadido el TPEN se procedió a reflujar durante 18 h, con agitación vigorosa. El sólido obtenido fue filtrado y lavado con al menos 3 porciones de 15 mL de tolueno. El sólido fue purificado a través de una extracción Soxhlet con CH_2Cl_2 (seco, recién destilado) durante 18 h y posteriormente secado al vacío. El material fue etiquetado como $\text{NH}_2\text{-P-SiO}_2$.

Ligando de pasivación de los grupos $-\text{OH}$ de la superficie del SiO_2 : se agregó bajo atmósfera inerte (Ar ó N_2) 1 g de $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$ a 100 mL de tolueno (seco, recién destilado) y se agitó durante 15 min., sin calentamiento. Posteriormente, se adicionó, gota a gota, el TEMS (0,1000 g, 0,5660 mmol) previamente diluido en tolueno. La mezcla fue refluja durante 18h. El sólido obtenido fue purificado a través de una extracción Soxhlet con CH_2Cl_2 (seco, recién destilado) durante 18 h y secado al vacío. El material fue etiquetado como $\text{NH}_2\text{-P-SiO}_2$.

Anclaje de los complejos

Anclaje del complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$: se pesó 1 g de $\text{NH}_2\text{-P-SiO}_2$, previamente secado al vacío por 6 h a 60 °C. Bajo atmósfera inerte se añaden 60 mL de tolueno (seco, recién destilado), esta mezcla fue agitada sin calentamiento durante 15 min. Se añadió el complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (0,1752 g, 0,2685 mmol). La mezcla fue refluja a 80 °C durante 6 h. Se eliminó el solvente al vacío y el material es secado totalmente en la estufa a 100 °C durante 24 h. El sólido fue purificado a través de una extracción Soxhlet con CH_2Cl_2 (seco, recién destilado) durante 18 h y secado al vacío. El material fue etiquetado como $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$.

Anclaje del complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$: se pesó 1 g de $\text{NH}_2\text{-P-SiO}_2$, previamente secado al vacío por 6 h a 60 °C. Bajo atmósfera inerte se añadieron 60 mL de tolueno (seco, recién destilado), esta mezcla fue agitada sin calentamiento durante 15 min. Se añadió el complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$ (0,2633 g, 0,2685 mmol). La mezcla se refluja a 80 °C durante 6 h. Se eliminó el solvente al vacío y el material es secado totalmente en la estufa a 100 °C durante 24 h. El sólido es purificado a través de un extracción Soxhlet con CH_2Cl_2 (seco, recién destilado) durante 18 h y secado al vacío. El material fue etiquetado como $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$. En la figura 2, se muestra un esquema de la inmovilización de los complejos anclados sobre SiO_2 funcionalizado.

Resultados y discusión

Caracterización de los complejos soportados

Análisis químico y elemental: se analizó la composición de los complejos soportados sobre la sílica $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ y $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$, observándose un rendimiento de Re de

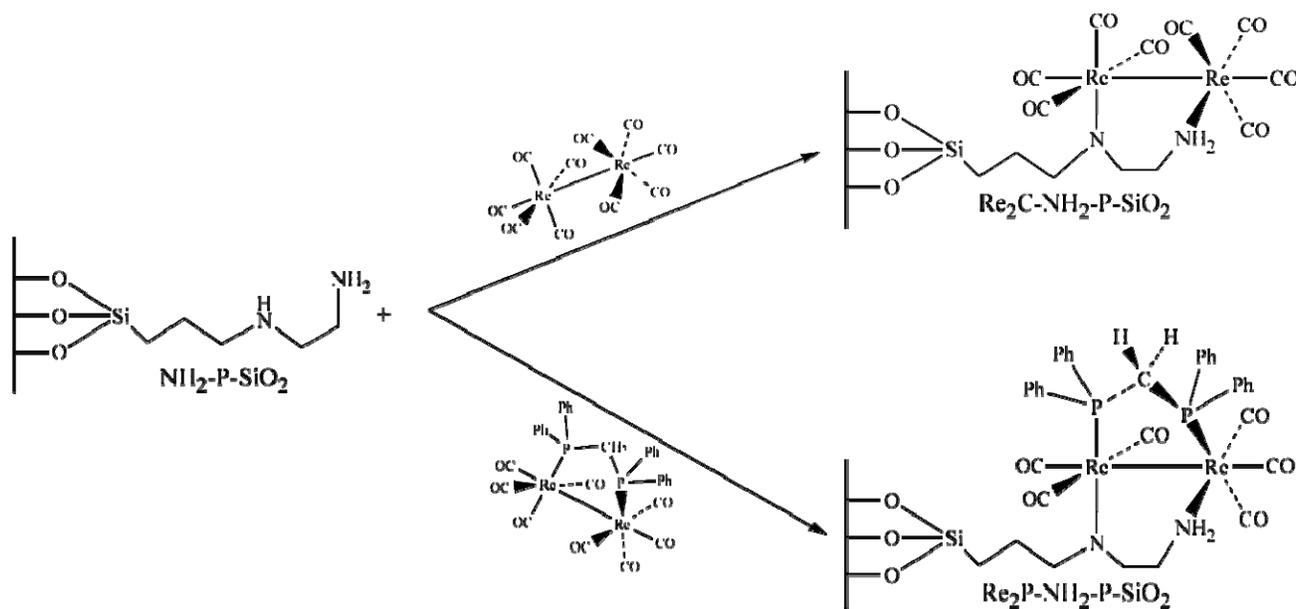


Fig. 2: Esquema de inmovilización de los complejos dímero de renio sobre sílica funcionalizada a través del método post-síntesis.

2,11 % y 2,36 %, respectivamente. En ambos casos se añadió un exceso del ligando de anclaje TPEN con el fin de obtener el mayor porcentaje del compuesto anclado, asumiendo una estequiometría 1:1 ligando de anclaje/ complejo sobre la superficie de la sílica. Es importante destacar la presencia en el análisis elemental de N (1,30%), para ambos materiales soportados.

IRFT: en la figura 3 se muestran los espectros infrarrojos de SiO₂, TPEN, NH₂-SiO₂, TEMS, NH₂-P-SiO₂, (a) Re₂(CO)₁₀, Re₂C-NH₂-P-SiO₂ y (b) Re₂(CO)₈(dppm), Re₂P-NH₂-P-SiO₂ conforme se realizó el anclaje de los complejos de renio sobre la sílica funcionalizada. Para el espectro del NH₂-SiO₂ se muestran bandas características de grupos -NH₂ a 3305 y 3370 cm⁻¹ y el pico a 1668 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento N-H. También se muestran en este espectro otras bandas a 2940 y 2840 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones asimétricas y simétricas, de los grupos -CH₂ de la cadena propilo del ligando de anclaje. Estas bandas son un indicativo de la funcionalización de la superficie de SiO₂, con el ligando TPEN. En la figura 3(a) se muestra el anclaje del complejo Re₂(CO)₁₀ con desplazamiento de la banda ν(CO) (con respecto al complejo libre en solución) a 2072 (2070), 2018 (2012), 1988 (1968) cm⁻¹ y la aparición de una nueva banda a 1908 cm⁻¹. Además la banda correspondiente a el estiramiento -NH del ligando TPEN se desplazó desde 1652-1714 hasta 1646 cm⁻¹. Estos desplazamientos de bandas son indicativos del anclaje bosquejado en la figura 2. El desplazamiento y aparición de esta nueva banda ν(CO), sugiere que hubo una mínima pérdida de simetría del complejo Re₂(CO)₁₀, por lo que es probable un anclaje con el ligando TPEN, formando un anillo de 6 miembros, favorecido por el efecto quelato. Análogo al sistema anterior, se realizó el anclaje del complejo Re₂(CO)₈(dppm) sobre

sílica órgano-funcionalizada, observándose nuevamente el desplazamiento en las bandas de ν(CO) 2072 (2070), 2019 (2074), 1978 (1976), 1940 (1936), 1914 (1908) cm⁻¹, con pequeños cambios en las intensidades relativas. Este sistema presenta un esquema de bandas muy similar al que presentó el complejo Re₂(CO)₁₀, lo que indica que la coordinación es similar a la ocurrida con dicho complejo, donde ocurre una coordinación de los grupos amino con los átomos de Re, conformando un anillo de 6 miembros y manteniéndose el anillo estabilizador de la fosfina quelatante (figura 2).

SEM/EDX y TEM: la figura 4 muestra las micrografías de los complejos Re₂C-NH₂-P-SiO₂ (A) y Re₂P-NH₂-P-SiO₂ (B), con sus respectivos análisis EDX. El análisis químico se presenta en la tabla 1. Las micrografías electrónicas de barrido demuestran la presencia de sólidos muy similares estructuralmente, ambos agregados irregulares muy amorfos. Estructuralmente no se observa algún cambio aparente para el complejo soportado. El análisis a través de microscopía TEM no evidencia algún cambio estructural (figura 5). En esencia para ambos análisis no se observan diferencias apreciables como consecuencia de la presencia de los complejos soportados.

La tabla 1, muestra el análisis químico de ambos complejos, con concentraciones metálicas similares a las observadas por ICP y análisis elemental. Tal como se esperaba en el complejo Re₂C-NH₂-P-SiO₂ no se observó la presencia de fósforo, mientras que para la muestra del complejo soportado Re₂P-NH₂-P-SiO₂, la concentración observada del fósforo es cercana a la esperada. Para los dos complejos se observó la presencia de carbono y nitrógeno, que sugiere la presencia del ligando de anclaje y pasivación, TPEN y TEMS respectivamente.

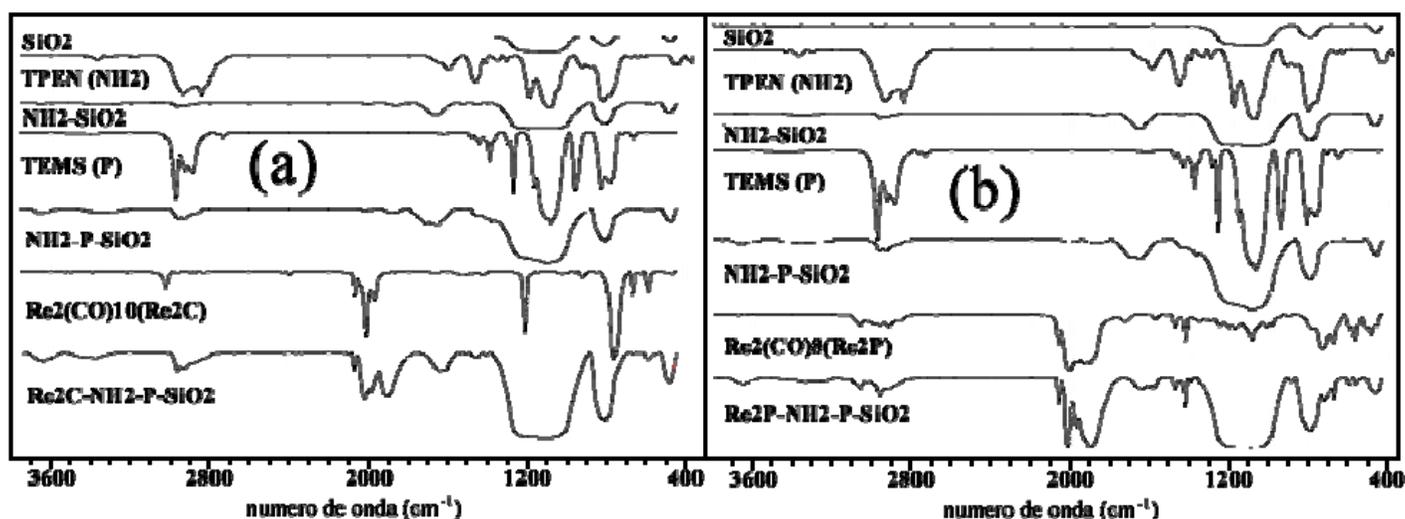


Fig. 3: Espectros Infrarrojos de SiO₂, TPEN, NH₂-SiO₂, TEMS, NH₂-P-SiO₂, (a) Re₂(CO)₁₀ y Re₂C-NH₂-P-SiO₂, (b) Re₂(CO)₁₀(dppm) y Re₂P-NH₂-P-SiO₂.

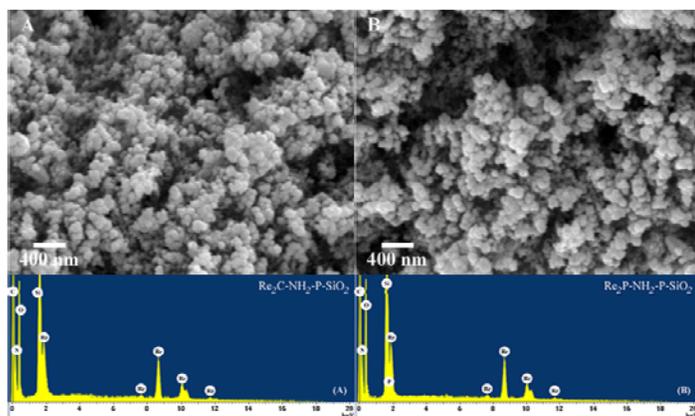


Fig. 4: Micrografías SEM/EDX del Aerosil-200 con el complejo $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ (izquierda), y $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ (derecha). Para ambos casos se muestra el análisis elemental en la parte inferior. Los resultados se bosquejan en la tabla 1.

Tabla 1: Análisis elemental de los complejos, obtenidos por SEM/EDX.

Complejo Soportado	Análisis químico y elemental, %			
	Re	P	N	C
$\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$	2.23	-	1.30	6.31
$\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$	2.45	0.23	1.34	6.36

El porcentaje de O no cambia relativamente
La concentración de Si disminuye sensiblemente.

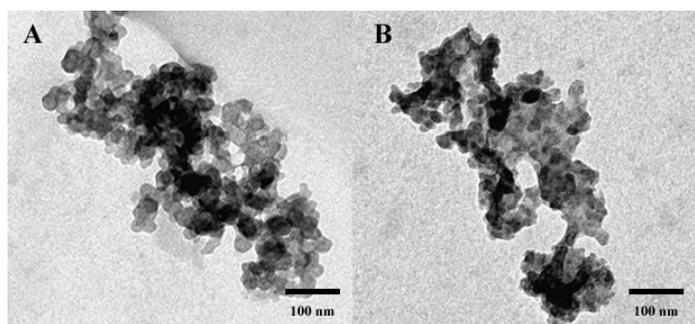


Fig. 5: Micrografías TEM del Aerosil-200 con el complejo $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ (A), y $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ (B).

Estudios de adsorción de nitrógeno: en la figura 6 se muestra el análisis textural de todos los sólidos estudiados: SiO_2 , $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$, $\text{NH}_2\text{-P-SiO}_2$, $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$, $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$.

El área superficial obtenida para todos los sólidos, se muestra en la tabla 2. El decrecimiento en el área superficial es atribuido a la funcionalización de las moléculas orgánicas y al complejo anclado sobre la superficie del SiO_2 . La incorporación y/o anclaje de grupos orgánicos o metales en la superficie de un sólido o la estructura de los materiales, usualmente resulta en un decrecimiento progresivo de su área superficial^{26,27}. Los estudios de adsorción de nitrógeno

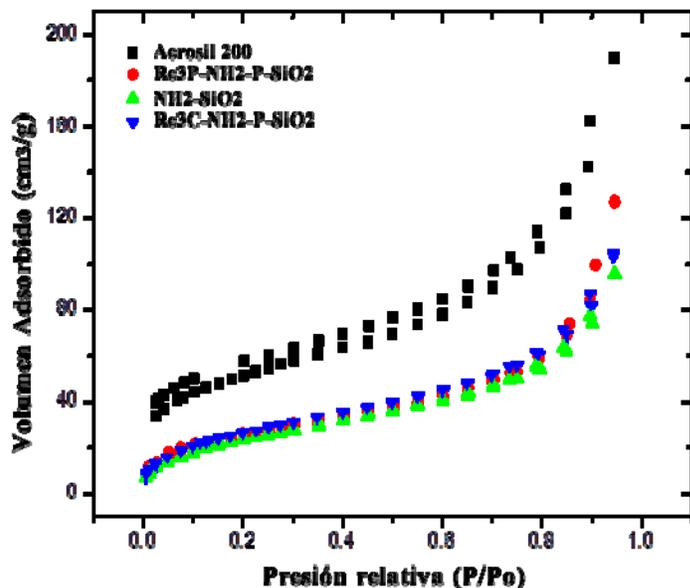


Fig. 6: Isothermas de adsorción/desorción de SiO_2 , $\text{NH}_2\text{-SiO}_2$, $\text{NH}_2\text{-P-SiO}_2$, $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$, $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$.

Tabla 2: Área superficial los materiales sintetizados por el método post-síntesis

Materiales	Area Superficial BET (m^2/g)
Sílica Aerosil 200	$185,08 \pm 0,62$
$\text{NH}_2\text{-SiO}_2$	n.d.
$\text{NH}_2\text{-P-SiO}_2$	n.d.
$\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$	$95,24 \pm 1,99$
$\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$	$92,40 \pm 1,31$

n.d. = no determinada

de los materiales exhiben una curva característica tipo II, de sólidos macroporosos o no porosos, de acuerdo a la clasificación IUPAC^{28,29}. La isoterma tipo II es consecuencia de la formación de una monocapa, seguida por multicapas que se forman a altas presiones, y es obtenida comúnmente con adsorbentes no porosos o macroporosos. Las isothermas de adsorción/desorción en la figura 6, se han solapado casi por completo y la histéresis casi ha desaparecido.

La reducción del área superficial del catalizador soportado podría ser consecuencia del bloqueo de pequeños poros por especies activas, que además demuestra la impregnación de la sílica por estas especies.

TGA: los termogramas fueron realizados desde temperatura ambiente hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y un flujo de aire de $100\text{ mL}/\text{min}$, con el fin de analizar la descomposición térmica de los materiales soportados. La figura 7 muestra las curvas solapadas de TGA de los complejos de $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ y $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ soportados sobre Aerosil 200. Ambos materiales soportados muestran un comportamiento muy similar, con

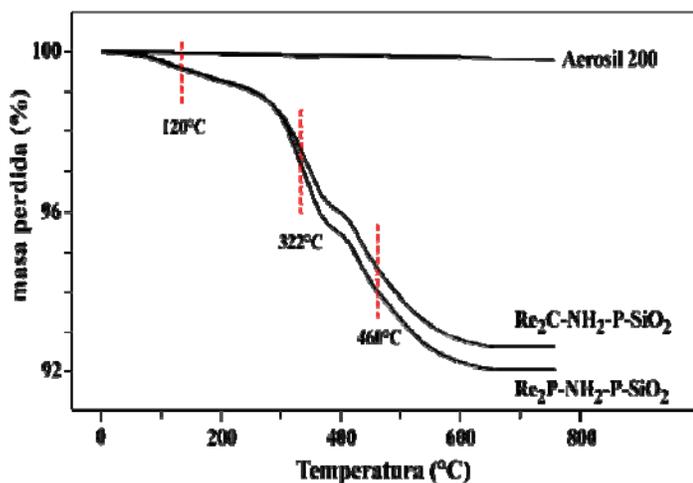


Fig. 7: Análisis termogravimétrico de los complejos soportados $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$, y $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$.

tres pérdidas de masa principalmente. Una primera pérdida cerca de los 100 °C que es asignada a la pérdida de las moléculas de agua; otra pérdida centrada en 322 °C debida probablemente a la descomposición y remoción de la fase orgánica del ligando de pasivación y el ligando de anclaje; por último, cercano a los 460 °C se observa una pérdida probablemente de la fase orgánica unida al fragmento metálico, más estable.

La diferencia de porcentaje de descomposición es consecuencia de las diferencias en masa del complejo $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ al $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$, por efecto de la presencia del ligando fosfinado.

Difracción de Rayos-X: el patrón de XRD de la sílica Aerosil 200 y los de los complejos de $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ y $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ soportados, se muestran en la figura 8. Estos patrones indican que la superficie de los complejos soportados sobre la sílica es muy amorfa, con concentraciones muy bajas para ser detectada por el método de XRD, por lo que se puede argumentar que los complejos soportados están altamente dispersos sobre la superficie del soporte dada su baja concentración, evidenciada por ICP y EA. En el difractograma se adicionaron los patrones XRD del ligando dppm (PDF 00-041-1629) y del complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ (PDF 01-085-0264), solo para efectos comparativos.

Pruebas catalíticas

Angellici y col. determinaron la actividad del complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, en la HDS de benzotiofeno¹⁸. Recientemente, con el auge de este tipo de sistemas híbridos, se ha evaluado la actividad en una diversidad de reacciones de interés comercial e industrial tal como la hidroformilación de estireno usando el catalizador de Wilkinson, soportado sobre un sistema dendrítico en SBA-15³⁰ (acrónimo en inglés del material mesoporoso Santa Barbara Amorphous type material), entre otras reacciones. Particularmente nuestro interés principal es verificar la actividad de este tipo de catalizado-

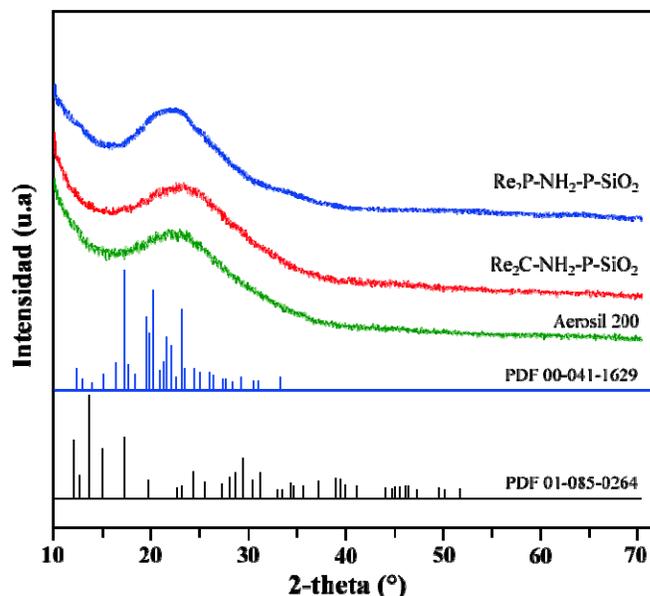


Fig. 8: Análisis XRD de los complejos soportados $\text{Re}_2\text{C-NH}_2\text{-P-SiO}_2$, y $\text{Re}_2\text{P-NH}_2\text{-P-SiO}_2$ sobre Aerosil 200.

res en la actividad, a través de pruebas exploratorias en el proceso de hidrodesulfuración de sulfuros cíclicos, tales como el tiofeno y el DBT. El estudio de HDS del DBT es relevante, puesto que resulta ser un sulfuro mucho más refractario y está presente en fracciones de petróleo pesado.

En general, la actividad para todas las pruebas catalíticas fue medida por triplicado, en condiciones menos severas, para permitir que se pueda observar la presencia de los intermedios de reacción y así especular sobre los caminos más probables de reacción. En ningún caso se optimizaron las condiciones de reacción: relación sustrato catalizador, temperatura de reacción y/o presión de H_2 . Aun cuando resulta relevante, no se realizaron las pruebas de *leaching* o reúso del catalizador.

Las condiciones consideradas para la realización de las pruebas exploratoria se establecieron según estudios reportados en la literatura³¹. En la tabla 3, se muestran los resultados de las pruebas catalíticas de HDS en tiofeno. Cuando se usó como sustrato tiofeno, las actividades de los catalizadores híbridos soportados en general fueron muy similares (cercasas al 50-55 %) aunque relativamente bajas comparadas al catalizador comercial de referencia; sin embargo, si se considera que los catalizadores de renio soportados poseen cargas metálicas tan bajas (cercasas al 3 % en peso) dichas reactividades pueden ser consideradas apreciables. Quizás lo más conveniente a destacar, conociendo las diferencias estructurales de ambos catalizadores, es la selectividad de los productos obtenidos. Usando ambos catalizadores en la HDS del tiofeno se observó la siguiente distribución de productos: n-butano, 1-buteno, trans-2-buteno y etil-acetileno; este último en muy baja proporción, en ambos casos. En general, se sugieren dos mecanismos bien fundamentados en la literatura³².

Tabla 3: Actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados soportados en tiofeno, como sustrato para la reacción de HDS

	Catalizador		
	Re ₂ C-NH ₂ -P-SiO ₂	Re ₂ P-NH ₂ -P-SiO ₂	NM3S*
Conversión (%)	54,03	50,82	98,84
Selectividad (%)			
Productos			
1-buteno	26,32	25,48	3,31
n-butano	58,49	56,88	69,84
trans-2-buteno	15,23	14,96	36,48
etil-acetileno	0,1	3,63	4,60

No se observó la presencia de butadieno y tetrahidrotiofeno

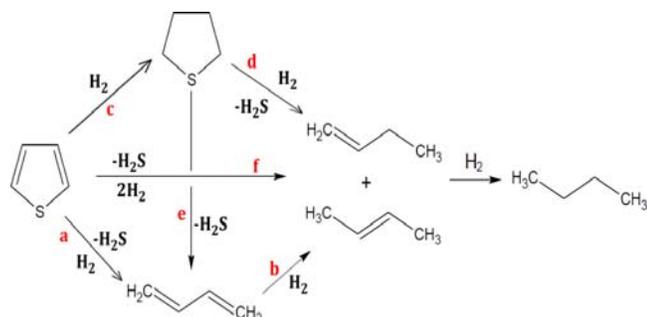
* Catalizador comercial de referencia, NiMoS.

Condiciones de reacción: Reactor tipo Batch, 370 °C, p(H₂) = 4 bar, 6 h, 0,2 g de catalizador, 15 mL de solución

El primer mecanismo sugiere la ruptura del enlace C-S, vía hidrogenación del tiofeno (a,c,d) para formar el tetrahidrotiofeno, que luego puede generar 1-buteno, para ser posteriormente hidrogenado, hasta n-butano. Por otro lado, otro mecanismo probable (a,b), comienza con la ruptura del enlace C-S, a través de la salida directa del azufre, generando butadieno y el 2-trans-buteno, que luego es hidrogenado, hasta n-butano (figura 9). Para ambos catalizadores soportados Re₂C-NH₂-P-SiO₂ y Re₂P-NH₂-P-SiO₂, se observó que el producto mayoritario, después del producto hidrogenado es el 1-buteno, con respecto al trans-2-buteno (tabla 3).

Este resultado resulta significativo considerando el mecanismo planteado en la figura 9. Es probable que el mecanismo más favorecido sea la hidrogenación del tiofeno, que permite la formación posterior de la olefina terminal. De cualquier manera, la distribución sugiere que ambos mecanismos ocurren simultáneamente, aun cuando se favorece la vía a, c, d.

La modificación del ambiente químico, con la presencia del ligando fosfinado, no modifica de ninguna manera la capacidad de hidrogenar al sulfuro cíclico, y es por ellos que se observan actividades similares, con la salvedad de que la actividad del catalizador se ve disminuida, en apenas un 5% aproximadamente, quizás como consecuencia del impedi-

**Fig. 9:** Mecanismos propuestos para la HDS del tiofeno

mento que ofrece la fosfina para la coordinación del sulfuro cíclico.

Por otro lado, cuando se usó como sustrato el DBT se observó una disminución considerable en la actividad de los catalizadores soportados con relación al catalizador comercial, bajo estas condiciones de reacción, como consecuencia del carácter altamente refractario de este nuevo sustrato. En cuanto a la selectividad, al igual que con el tiofeno, no se observaron diferencias marcadas, pero la distribución de productos nos pueden dar indicios del mecanismo seguido para la HDS del DBT (tabla 4). La relación HYD/DDS nos indica de que, efectivamente, para ambos catalizadores, el mecanismo más favorecido es la vía de hidrogenación parcial, HYD, de uno de los anillos (a, b) (figura 10)³³.

Tabla 4: Actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados soportados en DBT, como sustrato para la reacción de HDS.

	Catalizador		
	Re ₂ C-NH ₂ -P-SiO ₂	Re ₂ P-NH ₂ -P-SiO ₂	NM3S*
Conversión (%)	23,39	21,18	83,14
Selectividad (%)			
Productos			
THDBT	10,12	7,09	4,01
BP	46,64	44,97	64,56
CHB	36,45	39,91	28,63
BCH	6,92	8,21	3,10
HYD/DDS	1,15	1,23	0,53

Condiciones de reacción: reactor tipo Batch, 370 °C, p(H₂) = 4 bar, 6 h, 0,2 g de catalizador, 15 mL de solución

* Catalizador comercial de referencia, NiMoS.

HYD/DDS = (THDBT + CHB + BCH)/BP

THDBT = tetrahidrodibenzotiofeno

CHB = ciclohexilbenceno

BCH = biciclohexil

BP = bifenilo

Aún cuando el mecanismo que prevalece es la hidrogenación previa, al mismo tiempo ocurre la desulfuración directa, DDS, (b,a), tal como se muestra en el mecanismo bosquejado en la figura 9. Girgis *et al.*³⁴ reportaron que ambas rutas (a,b) pueden ocurrir dependiendo de la naturaleza del compuesto sulfurado. Cuando la densidad electrónica se encuentra predominantemente localizada en el átomo de azufre se genera su remoción directa de la molécula, mientras que si la densidad de carga se encuentra deslocalizada, como es el caso de grandes sistemas aromáticos, está más favorecida la reacción de hidrogenación previa y la posterior la ruptura del enlace C-S. A pesar de la importancia del entorno químico, y la influencia de los ligandos fosfinados sobre el átomo de Re de los complejos soportados, bajo las condiciones de reacción no se observó ningún cambio aparente.

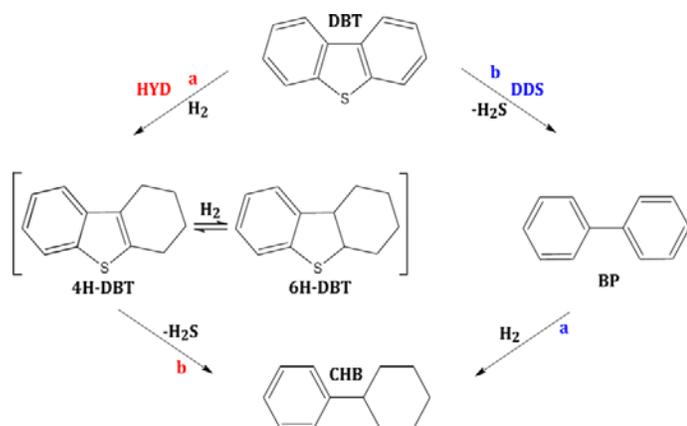


Fig. 10: Esquema de reacción para HDS del DBT.

Conclusiones

Los complejos de renio $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ y $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{dppm})$ fueron soportados sobre la sílica Aerosil 200 a través del métodos post-síntesis, usando TPEN como ligando de anclaje, con una alta dispersión sobre el sólido amorfo. El ligando TPEN permite fijar los complejos sobre la superficie, a pesar del impedimento estérico que pueda ofrecer la presencia de la fosfina bidentada sobre el complejo dímico. Las diversas técnicas empleadas permitieron caracterizar a los complejos soportados sobre la superficie de SiO_2 . Los complejos soportados tienen una moderada actividad en la reacción de HDS privilegiando, bajo las condiciones de reacción establecidas, el camino de la hidrogenación previa de los sustratos, para que ocurra la desulfuración.

Agradecimientos

Juan-C. Díaz agradece a la Dra. Cristina Martínez y al Dr. Avelino Corma, del Instituto de Tecnología Química, de la Universidad Politécnica de Valencia y al Consejo Superior de Investigación Científica en Valencia España (ITQ-UPV-CSIC) por permitirle durante su estancia de investigación continuar con este proyecto, además de brindar las facilidades para su culminación.

Referencias

1. Y Iwasawa. Tailored Metal Catalysts. D. Reidel Publishing Company, Holanda: (1986).
2. A Corma, H Garcia. Silica-Bound Homogenous Catalysts as Recoverable and Reusable Catalysts in Organic Synthesis. **Advanced Synthesis & Catalysis**, **348**, 1391-1412 (2006).
3. CW Jones. On the stability and recyclability of supported metal-ligand complex catalysts: myths, misconceptions and critical research needs. **Top. Catal.**, **53**, 942-952 (2010).
4. DT Genna, AG Wong-Foy, AJ Matzger, MS Sanford. Heterogenization of homogeneous catalysts in metal-organic frameworks via cation Exchange. **J. Am. Chem. Soc.**, **135**, 10586-10589 (2013).
5. YMA Yamada, Y Yuyama, T Sato, S Fujikawa, Y Uozumi. A Palladium-Nanoparticle and Silicon-Nanowire-Array Hybrid: A

Platform for Catalytic Heterogeneous Reaction. **Angew. Chem.**, **53**, 127-135 (2014).

6. G-J Brink, IW Arends, RA Sheldon. Green, Catalytic Oxidation of Alcohols in Water. **Science**, **287**, 1636-1639 (2000).
7. NE Leadbeater, M Marco. Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis. **Chem. Rev.**, **102**, 3217-3274 (2002).
8. AP Wight, ME Davis. Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts. **Chem. Rev.**, **102**, 3589-3614 (2002).
9. P. Salvadori, D Pini, A Petri. Insoluble Polymer-Bound (IPB) Approach to the Catalytic Asymmetric Dihydroxylation of Alkenes, **Syn. Lett.**, **1999(8)**, 1181-1190 (1999).
10. A Didier, C Francoise. Dendritic Catalysts and Dendrimers in Catalysis. **Chem. Rev.**, **101**, 2991-3023 (2001).
11. F Fache, B Dunjic, P Gamez, M Lemaire. Recent advances in homogeneous and heterogeneous asymmetric catalysis with nitrogen-containing ligands. **Top. Catal.**, **4**, 201-209 (1997).
12. G Jannes. Chiral Reactions in Heterogenous Catalysis. Plenum Press. New York, London (1995).
13. IFK Vankelecom, PA Jacobs. Chiral Catalyst Immobilization and Recycling. Wiley-VCH, Weinheim (2000).
14. HU Blaser, B Pugin, M Studer. Chiral Catalyst Immobilization and Recycling. Wiley-VCH. Weinheim (2000).
15. KW Lee, W Pennington, A Cordes, TL Brown. Bridging Phosphorous Ligand Substituted Dirhenium Octacarbonyl Compounds. Preparation and Reactions with Water and Methanol. **Organometallics**, **3**, 404-413 (1984).
16. AGA Sameh, M Aboul-Fotouh. Hydroconversion of cyclohexene using catalysts containing Pt, Pd, Ir and Re supported on H-ZSM-5 zeolite. **Applied Catalysis, A** **283**, 157-164 (2005).
17. JE Vielma, RR Contreras, B Fontal, M Reyes, F Bellandi, Y Fonseca, C Araque, M Parra, JC Díaz. Complejos metálicos soportados sobre MCM-48 funcionalizado en reacciones catalíticas (Parte I). Hidrogenación de 1-hexeno con el complejo $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-dppm})$. **Revista Ciencia e Ingeniería**. **35**, 103-112 (2014).
18. MA Reynolds, IA Guzei, RJ Angelici. $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -Promoted S-Binding, C-S Bond Cleavage, and Hydrogenation of Benzothiophenes: Organometallic Models for the Hydrodesulfurization of Thiophenes. **J. Am. Chem. Soc.**, **124**, 1689-1697 (2002).
19. RJ Puddephatt. Chemistry of bis(diphenylphosphino)methane. **Chem. Soc. Rev.**, **11**, 99-127 (1983).
20. TM Brown. Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes. Advances in Chemistry Series. ACS, New York, pag. 231. (1982)
21. DF Shriver, DM Drezdson. The Manipulation of Air-sensitive Compounds. Wiley-Interscience. New York (1986)

22. AL Wayda, MY Darensbourg. Experimental Organometallic Chemistry – A Practicum in Synthesis and Characterization. ACS Symposium Series 357, Washington DC (1987).
23. FR Gordon. The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques and References, Wiley-Interscience. New York (1972).
24. KW Lee, WT Pennington, W Cordes, TL. Brown. Bridging Phosphorus Ligand Substituted *Dirhenium* Octacarbonyl Compounds. Preparation and Reactions with Water and Methanol. **Organometallics**, **3**, 404-413 (1984).
25. W Fan, R Zhang, WK Leong, YK Yan. Reactions of the complexes $[\text{Re}_2(\text{CO})_9(\eta^1\text{-P-P})]$ ($\text{P-P}=\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n=1-6$) with Me_3NO : formation of close-bridged complexes $[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-P-P})]$ and phosphine oxide complexes $[\text{Re}_2(\text{CO})_9\{\text{P-P}(\text{O})\}]$. **Inorganica Chimica Acta**, **357**(9), 2441-2450 (2004).
26. AN Parvulescu, BC Gagea, M Alifanti, V Parvulescu, VI Parvulescu, S Nae, A Razu, G Poncelet, P Grange. Silica-Embedded tert-Butyldimethylsilyl-trifluoromethanesulfonate Catalysts as New Solid Acid. **Catalysts. J. Catal.**, **202**, 319-323 (2001).
27. NC Marziano, L Ronchin, C Tortato, A Zingales, AA Sheikh-Osman. Acidity and reactivity of trifluoromethanesulfonic acid in liquid and solid acid catalysts. **J. Mol. Catal.**, **A174**, 265-277 (2001).
28. MJ Hudson, JA Knowles. Preparation and characterisation of mesoporous, high-surface-area zirconium (IV) oxide. **J. Mater. Chem.**, **6**, 89-95 (1996).
29. M Schneider, A Baiker. High-surface-area titania aerogels: preparation and structural properties. **J. Mater. Chem.**, **2**, 587-589 (1992).
30. P Li, S Kawi. Dendritic SBA-15 supported Wilkinson's catalyst for hydroformylation of styrene. **Catalysis Today**, **131**, 61-69 (2008).
31. J Raty, TA Pakkanen. Controlled gas-phase preparation and HDS activity of $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ /alumina catalysts. **Catalysis Letters**, **65**, 175-180 (2000).
32. S Bruneta, D Meya, G Perota, C Bouchyb, F Diehlb. On the hydrodesulfurization of fcc gasoline: a review. Applied Catalysis, A278(2), 143-172 (2005).
33. M Alibouri, SM Ghoreishi, HR Aghabozorg. Effect of supercritical deposition synthesis on dibenzothiophene hydrodesulfurization over $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanocatalyst. **AIChE Journal**, **55**(10), 2665-2674 (2009).
33. MJ Girgis, BC Gates. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high pressures catalytic hydroprocessing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, **30**, 2021-2058 (1991).