Rev. LatinAm. Metal. Mat.

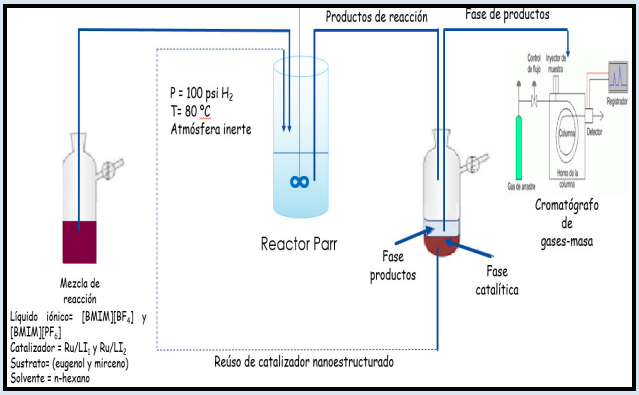
Artículo Arbitrado
www.rlmm.org

HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS NATURALES CON NANOPARTÍCULAS DE RUTENIO ESTABILIZADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Isis Crespo[1], Olgioly Dominguez[2], Pablo Baricelli[3], Margarita Borusiak[3], Ofelia Omaña[3], Merlín Rosales[4]*

1:* Laboratorio de Química Aplicada. Especialidad de Química. Universidad Pedagógica Experimental Libertador (UPEL) 2: Departamento de Química Aplicada. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela (UCV) 3: Laboratorio de Catálisis Homogénea y Bifásica. Centro de Investigaciones Químicas. Universidad de Carabobo (UC-CIQ) 4: Facultad de Ciencia Experimental. Universidad de Zulia (LUZ). Maracaibo 4011. Venezuela.

**e-mail: isis.crespo@gmail.com*



RESUMEN

Este estudio muestra la evaluación catalítica para nanopartículas de rutenio estabilizadas en líquidos iónicos derivados de imidazolio: LI_1= tetrafluoroborato de butilmetilimidazolio [BMIM][BF_4] y LI_2=hexafluorofosfato de butilmetilimidazolio [BMIM][PF_6] en la hidrogenación bifásica del mirceno y eugenol. Las nanopartículas fueron sintetizadas empleando el método de reducción y desplazamiento de ligando para el tris(acetilacetonato) rutenio (III) [$Ru(acac)_3$], caracterizadas por medio de microscopía electrónica de transmisión MET, mediante la cual se observó un tamaño promedio de (2,0 ±0,2) nm, demostrándose que estos catalizadores son sistemas nanométricos. Una vez empleados estos catalizadores en la hidrogenación bifásica del eugenol se pudo observar la producción del 2-metoxi-4-propilfenol con un 99% de selectividad en un tiempo de 4 horas, mientras que en la hidrogenación bifásica del mirceno se apreció la formación de 6 especies hidrogenadas, resultando más activas y selectivas las nanopartículas de Ru/LI_1 hacia la formación del 7-metil-3-metileno-6-octeno en un tiempo de 32 horas a diferencia de las nanopartículas de Ru/LI_2 que resultaron menos activas y selectivas generando una serie de productos hidrogenados.

Palabras clave: *Nanopartículas, líquidos iónicos, hidrogenación.*

HYDROGENATION OF NATURAL OLEFINS WITH RUTHENIUM NANOPARTICLES STABILIZED IN IONIC LIQUIDS

ABSTRACT

This study shows the catalytic evaluation for ruthenium nanoparticles stabilized in ionic liquids derived from imidazolium: LI_1= butylmethylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF_4] and LI_2= butylmethylimidazolium hexafluorophosphate [BMIM][PF_6] in the biphasic hydrogenation of myrcene and eugenol. The nanoparticles were synthesized using the method of reduction and displacement of ligand for tris(acetylacetonate) ruthenium (III) [$Ru(acac)_3$], characterized through transmission electron microscopy (TEM), by which an average size of (2,0±0,2) nm, demonstrating that these catalysts are nanometric systems. Once these catalysts were used in the biphasic hydrogenation of eugenol, the production of 2-methoxy-4-propylphenol with 99% selectivity in a time of 4 hours could be observed, while in the biphasic hydrogenation of myrcene the formation of 6 hydrogenated species, the Ru/LI_1 nanoparticles being more active and selective towards the formation of 7-methyl-3-methylene-6-octene in a time of 32 hours, in contrast to the Ru/LI_2 nanoparticles were less active and selective generating a series of hydrogenated products.

Keywords: *Nanoparticles, ionic liquids, hydrogenation.*

Recibido: 16-10-2018 ; **Revisado:** 10-01-2019

Aceptado: 18-07-2019 ; **Publicado:** 09-03-2020

DOI: *10.5281/zenodo.7693689*

1. INTRODUCCIÓN

La hidrogenación es un proceso catalítico ampliamente utilizado por la industria química, petroquímica, alimenticia y farmacéutica ofreciendo una alternativa económica y viable para la modificación y síntesis de compuestos orgánicos. Esto se atribuye a la facilidad con la que pueden ser reducidos la mayoría de los grupos funcionales, a menudo bajo condiciones suaves de reacción, y con una alta quimio-, regio- y estéreo-selectividad [1, 2]. En este sentido la hidrogenación de compuestos orgánicos es un proceso de importancia química [3]. Se han publicado avances en reacciones de hidrogenación de una gran variedad de sustratos en medio bifásico entre los que se tienen alquenos, alquinos, nitratos, iminas, aldehídos, cetonas y sustratos pro-quirales, entre otros; sin embargo, esta investigación se enfocó hacia la hidrogenación bifásica de olefinas naturales como el mirceno (terpeno) y eugenol (alilbenceno).

Una ruta propicia para la producción de derivados oxigenados comercialmente esenciales en la industria farmacéutica, de perfumes y sabores comienza con la hidrogenación de monoterpenos [4]. Los terpenos son una clase significativa de compuestos naturales que se emplean ampliamente en la síntesis orgánica ya sea como un núcleo de auxiliares quirales o como materiales de partida para moléculas ópticamente puras o ligandos asimétricos explotados en transformaciones enantioselectivas [5].

Dentro de la familia de terpenos, se tiene el mirceno definido como un monoterpeno poliinsaturado acíclico de origen natural que contiene tres enlaces dobles carbono-carbono, dos de ellos siendo conjugados [6]. La literatura presenta diferentes estudios orientados hacia la hidrogenación del mirceno en los que se evalúan variados parámetros con el fin de valorar entre otros la conversión y selectividad, tomando en cuenta cantidades de sustratos y catalizador en función del tiempo. En tal sentido Speziali *et al* [6] lograron obtener una alta conversión de mirceno (>80%), así como altas selectividades que oscilaron entre 95-98% empleando una serie de complejos de metales nobles tales como Ru, Cr, Ir y Rh. En esta línea Bogel *et al* [7] estudiaron la selectividad en la hidrogenación del mirceno empleando dióxido de carbono bajo alta presión utilizando catalizadores de metales nobles como Pd, Rh y Ru con los que se evidenció que la actividad catalítica decreció en el siguiente orden Pd > Rh > Ru apuntando hacia la formación del producto saturado. También Melean *et al* [8] evaluaron la hidrogenación del mirceno (7-metil-3-metileno-1,6-octadieno) empleando complejos hidrosolubles de Rh y Ru en medio bifásico y específicamente evaluaron la hidrogenación bifásica del mirceno utilizando líquidos iónicos arrojando conversiones entre 72-80 % con alta selectividad hacia productos hidrogenados resultando más selectivo hacia el 3,7-dimetil-6-octeno.

Por otra parte, el eugenol forma parte de la familia de alilbencenos y es un derivado fenólico conocido comúnmente como esencia de clavo [9, 10], cuya consistencia es líquida de color amarillo claro con agradable olor a clavo, difícilmente soluble en agua y soluble en solventes orgánicos. Es utilizado desde hace varios siglos en la práctica odontológica, por sus propiedades farmacológicas ya que posee variados usos [9], principalmente para la supresión del dolor [9, 11]; así como en estomatología, en la que se emplea como cemento dental constituido por la mezcla de óxido de zinc-eugenol, el cual es utilizado como material de obturación temporal y es un componente de las preparaciones higiénicas orales [9, 12].

En la industria cosmética se utiliza para producción de jabones, perfumes y champú; la industria alimentaria lo utiliza para dar aromas a comidas preparadas, bebidas con alcohol y refrescos, entre otros; también es empleado como compuesto de partida para producir otros compuestos de relevancia industrial con alto valor agregado, un caso a resaltar en la hidrogenación del eugenol, es la producción del 2-metoxi-4-propilfenol, compuesto empleado como materia prima en la síntesis del 1,2-dimetoxi-4-propilbenceno, feromona de la mosca de la fruta masculina (Dacus dorsalis Hendel) empleada en trampas para el control de plagas en diversos cultivos 50% más efectiva que el metil eugenol el cual fue inicialmente utilizado por la comunidad agrícola [13,14].

La hidrogenación del eugenol ha sido evaluada empleando catalizadores metálicos algunos de estos Pt, Pd y Ni soportados en zeolitas X o Y, lográndose buenas conversiones hacia la formación del 2-metoxi-4-propilfenol Kadarohman [15]; otro estudio refirió mejoras en la catálisis en fase acuosa de monómeros fenólicos a hidrocarburos usando Pd/C combinando con zeolitas HZSM-5 en presencia de

©2020 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

hidrógeno para lo que se eligió el 2-metoxil-4-alilfenol (eugenol) constituido por enlaces del éter metílico, grupo hidroxilo, anillo aromático y enlace de propil-olefina empleado como un compuesto clásico de modelo lignina. Los autores reportan que el aumento de la acidez para las zeolitas debido la disminución de relación Si/Al influye en el rendimiento catalítico obteniendo una conversión de 2-metoxil-4-propilfenol de 86,5% y la selectividad 73,4% Cong [16]. También se ha reportado la obtención de los productos en la hidrogenación del eugenol donde el 2-metoxi-4-propilfenol resulto el producto principal al emplear el catalizador poroso de óxido de cobre metálico [17]. Así mismo la literatura muestra la evaluación de complejos organometálicos de Ru y Rh en hidrogenación e hidroformilación de olefinas naturales dentro de las que se evaluaron en la familia de los alilbencenos la actividad catalítica que reportó para alguno de los casos buenas actividades [8].

Es cierto que, al emplear los catalizadores metálicos en diferentes procesos catalíticos, estos han resultado eficientes, sin embargo, es común observar condiciones fuertes de reacción. Ahora bien, los procesos de catálisis en particular están fuertemente favorecidos por la nanotecnología, como ejemplos de esto se pueden citar, el diseño molecular y síntesis de materiales catalíticos nanoporosos; síntesis de nanofases activas en reacciones de interés para los procesos catalíticos de refinación, petroquímica y control ambiental y los novedosos sistemas catalíticos para elaborar productos de química fina, todo esto debido a que los catalizadores nanoestructurados obtienen mayor reactividad (actividad química) que los normales [18].

Esta investigación se orientó en la evaluación del comportamiento catalítico para la hidrogenación bifásica de los sustratos descritos empleando nanopartículas de rutenio estabilizadas en líquidos iónicos derivados de imidazolio: LI_1= [BMIM][BF_4] y LI_2= [BMIM][PF_6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El mirceno (7-metil-3-metileno-1,6-octadieno) utilizado como sustrato en la hidrogenación bifásica fue Sigma Aldrich grado técnico 99% de pureza, así mismo el eugenol (4-alil-2-metoxifenol) empleado como sustrato para la hidrogenación bifásica fue Sigma Aldrich grado técnico 99% de pureza. Se empleó n-hexano para análisis de Merck 99% de pureza como solvente. Por otra parte, los líquidos iónicos evaluados fueron sintetizados a partir de 1-bromobutano de Merck con 98,9% de pureza y 1-metilimidazolio Sigma-Aldrich con 99% de pureza, adicionalmente se emplearon el hexafluorofosfato de potasio (KPF_6) de Sigma –Aldrich con 98% de pureza y el tetrafluoroborato de sodio ($NaBF_4$) al 95 % de Alfa Aeser. Para la síntesis de catalizadores nanoestructurados se empleó el complejo organometálico [$Ru(acac)_3$] Strem Chemicals con 99,9 % de pureza.

En cuanto a la síntesis de nanopartículas se utilizó un autoclave marca Parr de 100 ml integrado a un controlador Hewlett Packard modelo 4542. Por otra parte, para la hidrogenación bifásica del mirceno, así como para el eugenol se empleó un reactor Parr tipo BATCH de 50 ml de capacidad, alta presión (3000 psi) provisto de tomamuestra, sistema de agitación (max: 1030 rpm), termocupla y manta de calentamiento acoplados a un controlador Parr 4842 Hewlett Packard.
Los productos de reacción fueron identificados por medio de un cromatógrafo de gases Hewlett Packard SERIES II 5890, el cual empleó una columna capilar de sílice fundida marca Chrompack modelo CP-Sil-24 CB (long 30 m; DI 0,32; película 1.0 micrón), el gas de arrastre fue nitrógeno, con un detector FID; así mismo se utilizó el cromatógrafo de gases con masa acoplado, Agilent Technologies 5975C VL MSD with Triple- Axis detector HP 5 de 30 mts por 0.25 mm de diámetro y 0.25 micrómetros de película.

El horno del cromatógrafo fue programado para el análisis del producto de la hidrogenación bifásica del mirceno empleando una temperatura inicial de 32 ºC que se incrementó a una velocidad de 3 ºC / min hasta alcanzar una temperatura de 90 ºC en la cual se mantuvo por 1 minuto, posteriormente la temperatura aumentó a 115 ºC manteniéndose por 3 minutos, luego la temperatura del inyector se fijó a 170 ºC y la del detector FID en 200 ºC. La presión en el flujo de arrastre fue de 19,4 psi, el tiempo de la corrida fue de 23,37 min.

Mientras que la programación del horno utilizada en el análisis del producto correspondiente a la hidrogenación bifásica del eugenol se empleó una temperatura inicial de 160 ºC y se incrementó a una

©2020 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

velocidad de 15 ºC/min hasta alcanzar una temperatura de 190 ºC en la cual se mantuvo por 2 minutos, la temperatura del inyector se fijó a 190 ºC y la del detector FID en 200 ºC. La presión en el flujo de arrastre fue de 12,7 psi, el tiempo de la corrida fue de 20,67 min.

Con respecto a la caracterización de los líquidos iónicos se empleó la técnica del infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF), los análisis fueron llevados a cabo en un equipo Perkin Elmer Spectrum 1000. También se caracterizaron por medio de resonancia magnética nuclear (RMN) en un equipo Brucker AM 500.

La caracterización de las nanopartículas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), empleándose el microscopio electrónico de transmisión electrónica FEI Tipo: Tecnai G^2 Spirit Biotwin, Modelo: 9432 050 18411.

Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte (Ar), empleando técnicas tipo schlenk para el manejo de compuestos sensibles al aire. Con respecto a los disolventes utilizados tales como el tetrahidrofurano (THF), diclorometano (CH_2Cl_2), éter dietílico y n-hexano fueron secados por los métodos tradicionales.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Síntesis de líquidos iónicos

La síntesis se llevó a cabo mediante dos etapas, iniciando con la formación del catión que siguió la metodología propuesta por Dupont *et al* [19] donde se hacen reaccionar un haluro de alquilo (1-bromopentano o 1-bromododecano) con 4-picolina a temperatura ambiente por espacio de 72 horas. Para la presente investigación se empleó el 1-bromobutano y el 1-metilimidazolio, los cuales se hicieron reaccionar con agitación constante bajo atmósfera inerte ya que el producto bromuro de butilmetilimidazolio [BMIM]Br es higroscópico. Por otra parte, el intercambio aniónico realizado se apoyó en la metodología propuesta por Dupont *et al* [20] en la que se hacen reaccionar una sal orgánica y una inorgánica, para este caso la sal orgánica fue la sintetizada en la etapa anterior [BMIM]Br, esta se dividió en dos porciones. Una porción se hizo reaccionar con tetrafluoroborato de sodio ($NaBF_4$) y la otra con hexafluorofosfato de potasio (KPF_6) con la finalidad de obtener tetrafluoroborato butilmetilimidazolio LI_1 = [BMIM][BF_4] y hexafluorofosfato butilmetilimidazolio LI_2 = [BMIM][PF_6].

2.2.2 Síntesis de las nanopartículas de rutenio

La síntesis de nanopartículas se llevó a cabo empleando el método de reducción y desplazamiento de ligando [21]. Por consiguiente, para la síntesis de nanopartículas de rutenio se ejecutó el método propuesto por Scholten *et al* [22] quienes plantearon hacer reaccionar una sal metálica o complejo; que para este caso fue [$Ru(acac)_3$] y un líquido iónico como agente estabilizante (LI_1 y LI_2), empleando una relación molar 1Ru:7LI. Para lo cual previamente se procedió a disolver el complejo organometálico y el estabilizante (LI_1 y LI_2) en THF seco a temperatura ambiente (atmosfera inerte con Ar). Finalmente se cargó el reactor Parr con la mezcla, así como 58 psi de hidrógeno (H_2) y se dejó bajo agitación constante por 48 horas a 75ºC, posteriormente se descargó el reactor obteniendo suspensión oscura y partículas finas color negro.

2.2.3 Hidrogenación bifásica de las olefinas naturales

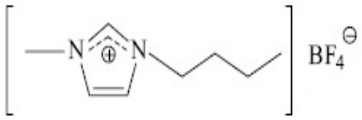
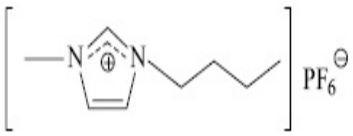
Se realizaron hidrogenaciones bifásicas para el mirceno, así como para el eugenol empleando los siguientes catalizadores nanoestructurados de rutenio: Ru/LI_1, Ru/LI_2. La investigación se apoyó en la metodología con modificaciones propuesta en la literatura [8]. Esta se llevó a cabo haciendo reaccionar el sustrato con hidrogeno en presencia de cada uno de los líquidos iónicos y catalizador, de igual forma se utilizó un disolvente orgánico para asegurar la separación de la fase de los productos de reacción y la fase catalítica, a continuación se describe el procedimiento empleado para dicha hidrogenación: para iniciar se cargó bajo atmósfera inerte un reactor Parr, con 7 mmol de mirceno, 3ml de n-hexano, 0,5 ml de líquido iónico (LI_1 y LI_2) y 5 mg de cada uno de los catalizadores (nanopartículas de Ru/LI_1 y Ru/LI_2) con 100 psi de H_2 a una temperatura de 80 ºC. La evaluación catalítica se llevó a cabo en un rango de 8 a 48 horas. Para la hidrogenación bifásica del eugenol se utilizaron las mismas condiciones de catálisis anteriormente descrita; sin embargo, se empleó 6 mmol de eugenol, para este caso se llevó a cabo entre 0,5 y 8 horas. Una vez culminado el tiempo de reacción, se despresurizó lentamente el reactor y en atmósfera inerte se trasvasó vía cánula hacia un schlenk la mezcla de la reacción, se dejó separar fases unos 20

minutos y se observó la separación de dos fases (fase orgánica y fase catalítica). Seguidamente se recolectó la fase orgánica (productos) para luego ser analizada por cromatografía de gases/masa.

A continuación, en la Tabla 1 se muestran los resultados de la caracterización para los líquidos iónicos empleados como agentes estabilizantes para las nanopartículas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Bandas y señales correspondientes a los líquidos iónicos resultantes de la caracterización por medio del infrarrojo con transformada de Fourier (IRTF) y la resonancia magnética nuclear (RMN).

Líquidos Iónicos (LIs)	*IRTF* *Bandas Espectrales*	*^{1}H- RMN* *δ (ppm)*
LI_1= [BMIM][BF_4] 	3160 [γ(C-H) aromáticos], 2965 [γ(C-H) Alifáticos], 1570 y 1467 [γ(C=C) , 1061 U(BF)	8,70 [s, 1H, H(2)]; 7,47[s, 1H, H(4)];7,37 [s, 1H, H(4)] [s, 1H, H(5)]; 4,09[t,2H,$^{1}J_{HH}$ 6,6 Hz H(6)]; 3,85 [s, 3H, H(10)]; 1,72 y 1,20 [2 m, 4 H, H(7) y H(8)]; 0,83 [t, 3 H, $^{1}H_{HH}$ =5,31, H(9)]
LI_2= [BMIM][PF_6] 	3177 y 3100 [U(C-H) aromáticos], 2956,2936 y 2880 [U(C-H) Alifáticos], 1576 y 1466 [U(C=C) , 857 U(PF)	8,66 [br s, 1H, H(2)]; 7,47[br s, 2H, H(4) y H(5)];7,37 [br s, H(6)]; 4,19[br s,3H, H(10)]; 1,34 [br s, H(9)].

Los resultados reportados en la tabla 1 reflejan bandas y señales que al comparar con lo reportado en la bibliografía [23,24] corroboran la obtención de los líquidos deseados.

3.1 Caracterización de nanopartículas de rutenio por microscopía electrónica de transmisión MET

Los resultados de MET para las nanopartículas de Ru/LI_1 que se muestran en la figura 1(a) campo claro, evidencian una fuerte aglomeración, forma esferica y ovalada. Mientras que en la difracción de electrones visualizados en la figura 1(b) se observa la presencia de anillos y puntos bien definidos lo que permite inferir la coexistencia de nanopartículas muy pequeñas y partículas más grandes que no fueron posibles medir en las micrografías de campo claro. Por consiguiente, la cantidad de puntos que se encuentran en los anillos demuestra que existen partículas que están facetadas y en consecuencia difractan en forma de puntos, lo que deja ver heterogeneidad en el material.

Para las nanopartículas de Ru/LI_2, en la modalidad de campo claro, se observa en la figura 1 (c) una fuerte aglomeración, posiblemente debida al grosor de la muestra. Sin embargo, se logra apreciar cúmulos de partículas pequeñas distribuidas de forma uniforme. El análisis de la difracción de electrones mostrado en la figura 1 (d) evidencia anillos difusos que hace inferir existencia de nanopartículas pequeñas. La ausencia de puntos en

los anillos es indicativo de que el material no presenta particulas facetadas y permite inferir una mayor homogeneidad del tamaño de las nanopartículas que componen este sistema.

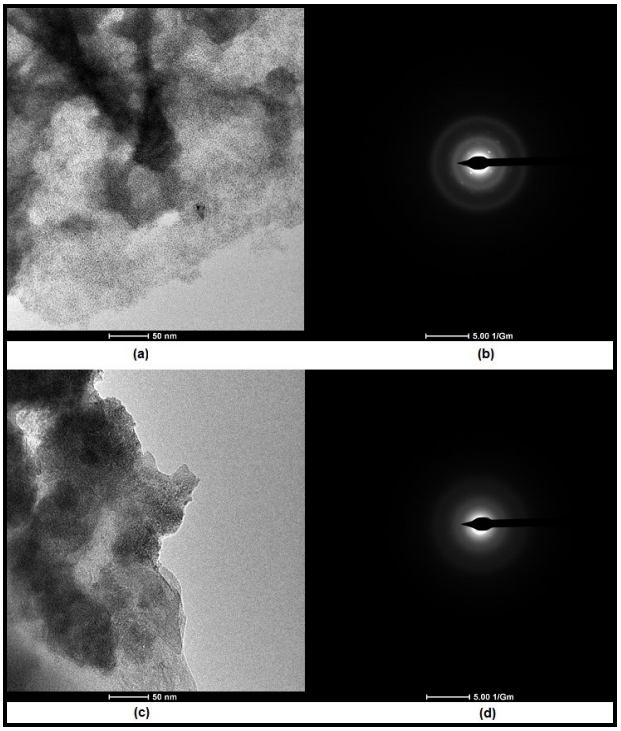


Figura 1. Micrografías correspondientes a nanopartículas de: Ru/LI_1 por microscopía electrónica de transmisión (MET) (a) Campo claro, (b) Difracción de electrones. Ru/LI_2 por (MET) (c) Campo claro, (d) difracción de electrones.

En la figura 2 se muestra el histograma de distribución de tamaño de partícula para los sistemas nanoestructurados: (a) de Ru/LI_1 alcanzando un tamaño promedio de (2,0±0,2) nm, y (b) de Ru/LI_2, cuyo tamaño promedio de partícula resultó (2,1±0,1) nm, definiendo ambos sistemas como nanomateriales, coincidiendo con lo reportado en la literatura donde se obtuvieron nanopartículas de Ru(0)-NPs en líquidos iónicos diferentes a los estudiados en esta investigación, con tamaño promedio de (2,0±0,3) nm [25] y en un rango de tamaño de partícula (2-3)nm [26]. Se puede afirmar que el método de síntesis partiendo del precursor $[Ru(acac)_3]$ es efectivo para obtener nanopartículas con tamaños similares a los mencionados.

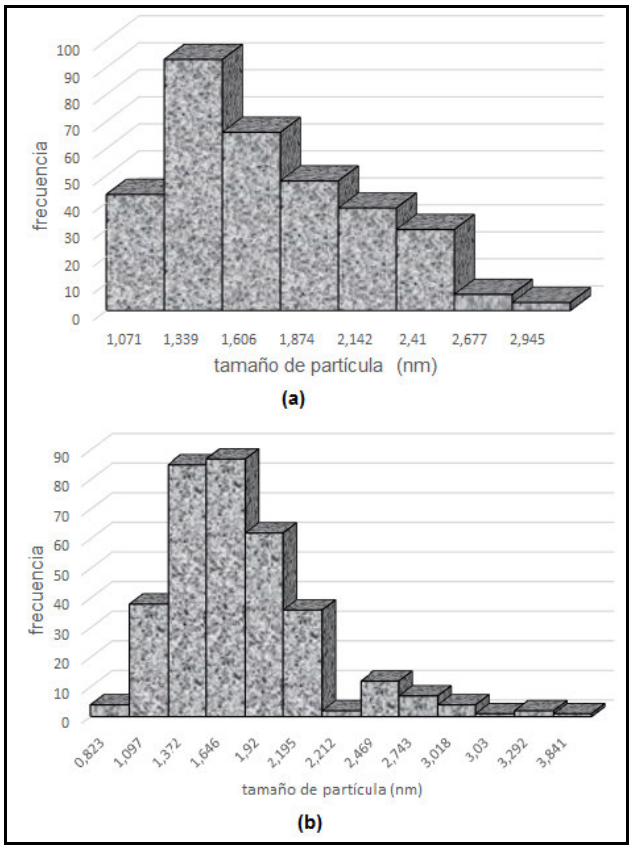


Figura 2. Histograma de distribución de tamaño de partícula: (a) Ru/LI_1 (2,0± 0,2) nm y (b) Ru/LI_2 (2,1±0,1) nm.

3.2 Hidrogenación bifásica del mirceno

La Figura 3(a) muestra el perfil de conversión para la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI_1 y Ru/LI_2 respectivamente, esto se caracterizó por un incremento de la conversión en la medida que aumentó el tiempo de reacción, observándose que empleando nanopartículas de Ru/LI_1 alcanzó 90% de conversión a 48 horas. Ahora bien, al utilizar nanopartículas de Ru/LI_2 se repite la tendencia anterior obteniéndose un 89% de conversión en el mismo tiempo. Por otra parte al comparar estas conversiones con lo reportado en la literatura especializada para la hidrogenación bifásica del mirceno empleando complejos de rutenio se reporta 80% de conversión en 110 minutos, sin embargo es importante resaltar que las condiciones utilizadas fueron superiores en cuanto a presión y temperatura (294 psi y 100 ºC) [6], mientras que en este estudio se emplearon condiciones suaves de reacción, estos hechos revelan que se pueden obtener buenas

©2020 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

conversiones para la hidrogenación del mirceno empleando nanopartículas de rutenio. La Figura 3(b) muestra los picos correspondientes al sustrato y cada uno de los productos de la hidrogenación del mirceno.

En la Tabla 2 se muestran de forma detallada los resultados antes señalados, así como las respectivas selectividades para la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI_1 y Ru/LI_2. En esta se visualiza una mayor selectividad hacia la formación del producto principal (4) a excepción de la catálisis a 24 horas, mientras que a las 48 horas empleando nanopartículas de Ru/LI_1 se aprecia un 91% de selectividad hacia el producto (1), diferente a lo registrado utilizando nanopartículas de Ru/LI_2 en el que se aprecia 100% selectividad hacia el producto (3) al mismo tiempo de reacción. Esto deja ver que a mayor tiempo de reacción se obtiene mayor conversión y selectividad hacia uno de los productos. Este comportamiento se asemeja con lo reportado en la literatura respecto a la selectividad alcanzada para la hidrogenación del mirceno [27].

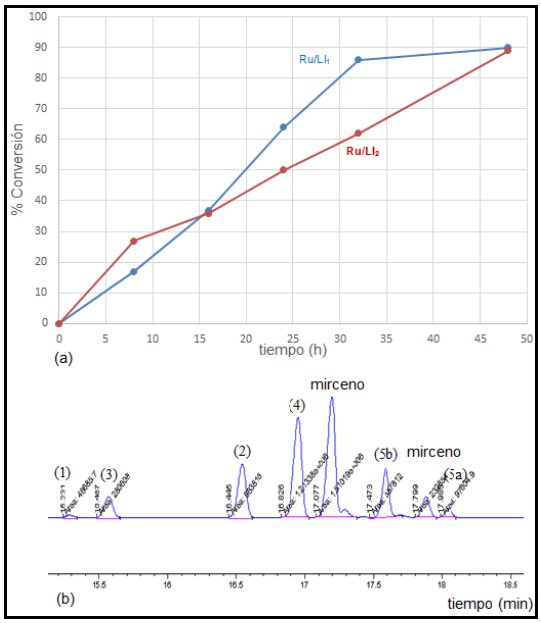


Figura 3. (a) Perfil de conversión para la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI_1= [BMIM][BF_4] y LI_2=[BMIM][PF_6] y (b) Cromatograma correspondiente a los productos de la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI_2. Representación de sustrato y productos: 7-metil-3-metileno-1,6-octadieno (mirceno) y (1) 3,7-dimetiloctano, (2) 3,7-dimetil-6-octeno, (3) 3,7-dimetil-1,6-octadieno, (4) 7-metil-3-metileno-6-octeno, isómeros (5a) 3,7-dimetil-2-cis-6-octadieno y (5b) 3,7-dimetil-2-trans-6-octadieno.

Tabla 2. Conversión y selectividad para la hidrogenación del mirceno empleando nanopartículas de Ru/LI_1 y Ru/LI_2.

Nanopartículas	*Tiempo (h)*	*C(%)*	*S (%) (1)*	*S (%) (2)*	*S (%) (3)*	*S (%) (4)*	*S (%) (5[a])*	*S (%) (5b)*
	8	17	__	15	13	49	__	23
	16	37	__	22	16	43	__	19
Ru/LI_1	24	64	__	2	10	17	10	61
	32	86	__	__	__	100	__	__
	48	90	91	4	2	2	1	__
	8	27	__	17	11	40	29	3
	16	36	2	16	17	44	19	3
Ru/LI_2	24	50	38	1	1	6	1	53
	32	62	2	10	23	42	20	3
	48	89	__	__	100	__	__	__

Condiciones: Ru/LI_1 y Ru/LI_2 = 0,005 gr, n-hexano= 3 ml, LI_1= [BMIM][PF_6]= 0,5 ml, sustrato=mirceno= 1 gr, P=100 psi, T=80ºC, C(%) = conversión, S(%)= selectividad hacia las especies hidrogenadas: (1) 3,7-dimetiloctano, (2) 3,7-dimetil-6-octeno, (3) 3,7-dimetil-1,6-octadieno, (4) 7-metil-3-metileno-6-octeno, isómeros (5a) 3,7-dimetil-2-cis-6-octadieno y (5b) 3,7-dimetil-2-trans-6-octadieno.

©2020 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

3.3 Hidrogenación bifásica del eugenol

En la Figura 4 (a) se muestra el perfil de hidrogenación del eugenol empleando nanopartículas de Ru/LI_1 y Ru/LI_2, en esta se refleja como a mayor tiempo de reacción se incrementa la conversión del eugenol hacia los productos, mostrándose un recorrido gráfico similar empleando ambos catalizadores nanoestructurados.

En consecuencia, se observa un 44% de conversión a 1 hora de reacción, mientras que a diferentes tiempos estuvieron cercanas las conversiones, resultandos superiores a 99% para 8 horas de reacción. Por otra parte, en la figura 4 (b) se señala el cromatograma correspondiente al análisis de la fase orgánica, este muestra los picos para el sustrato que no reaccionó (eugenol), así como los productos (1), (2) y (3) de reacción.

En la Tabla 3 se visualizan las selectividades para los productos en la hidrogenación bifásica del eugenol empleando nanopartículas de Ru/LI_1 y Ru/LI_2, allí se muestra una alta selectividad hacia la formación del producto principal (1) apreciándose un 100% de selectividad empleando nanopartículas de Ru/LI_1 a 3 horas, sin embargo, a 4 horas se observan trazas de los productos (2) y (3). Por otra parte, el uso nanopartículas de Ru/LI_2 en la misma hidrogenación presenta disminución de selectividad hacia el producto principal (1) aumentando la selectividad hacia los productos secundarios (2) y (3) en pequeñas cantidades (trazas), no obstante, resulta más selectivo hacia el producto (1) cuando transcurren 4 horas de reacción. El cambio observado en cuanto a la formación de productos, puede atribuirse a las características intrínsecas del catalizador nanoestructurado.

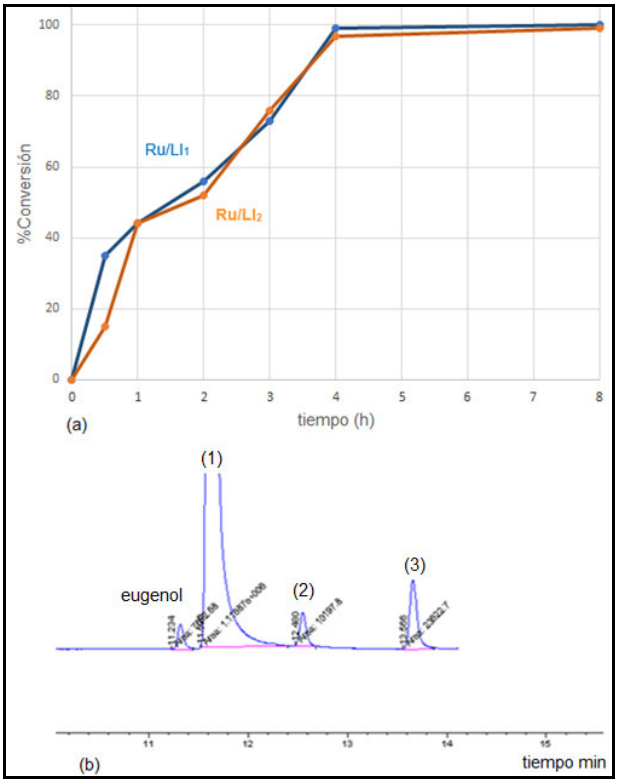


Figura 4. (a) Perfil de conversión para la hidrogenación bifásica del eugenol empleando nanopartículas de Ru/LI_1= [BMIM][BF_4] y LI_2=[BMIM][PF_6] y (b) Cromatograma correspondiente al análisis de la fase orgánica, hidrogenación bifásica del eugenol empleando nanopartículas de Ru/PF_6. Representación de sustratos y productos: 2-metoxil-4-alilfenol (eugenol), (1) 2-metoxi-4-propilfenol, (2) cis-isoeugenol y (3) trans- isoeugenol.

Tabla 3. Conversión y selectividad para la hidrogenación del eugenol empleando nanopartículas de Ru/LI_1 y Ru/LI_2.

nanopartículas	*Tiempo (h)*	*C(%)*	*S (%) (1)*	*S (%) (2)*	*S (%) (3)*
Ru/LI_1	0,5	35	100	—	—
	1	44	100	—	—
	2	56	100	—	—
	3	58	100	—	—
	4	99	99	0,4	0,6
	8	100	99	0,4	0,6
Ru/LI_2	0,5	15	90	4	6
	1	44	96	1	3
	2	52	92	3	5
	3	76	97	1	2
	4	97	99	0	1
	8	99	94	2	4

Condiciones: Ru/LI_1 y Ru/LI_2 = 0,005 gr, n-hexano= 3 ml, LI_1= [BMIM][BF_4] y LI_2 = [BMIM][PF_6] = 0,5 ml, sustrato(eugenol)= 1 gr, P=100 psi, T=80ºC, C(%)= conversión, S (%)= selectividad hacia las especies hidrogenadas: (1) 2-metoxi-4-propilfenol, (2) cis-isoeugenol y (3) trans-isoeugenol.

Los catalizadores nanoestructurados de rutenio estabilizados en los líquidos LI_1 y LI_2 resultaron activos en la hidrogenación bifásica del mirceno, así como el eugenol. Tomando en cuenta que las partículas de tamaño del orden de nanómetros ofrecen mayor área superficial por unidad de masa y consecuentemente un gran porcentaje de átomos metálicos (sitios activos) en la superficie de los nanoclusters (<10 nm), estas presentan un ordenamiento diferente al del metal masivo esto les confiere una superficie diferente energéticamente lo que favorece en la actividad catalítica.

La Tabla 4 presenta las actividades de la hidrogenación bifásica del eugenol a 8 horas expresadas en frecuencias de repetición (TOF, siglas en inglés) al emplear las nanopartículas de Ru/LI_1 y Ru/LI_2. Esto confirma que un tamaño pequeño de partícula favorece la alta conversión y selectividad del eugenol hacia la formación del producto principal (1), definiéndose como un sistema muy activo bajo condiciones suaves de reacción.

Tabla 4. Conversiones, actividades y tamaño de partícula para la hidrogenación bifásica del eugenol empleando nanopartículas de rutenio estabilizadas en LI_1 y LI_2.

Sustrato	*Catalizador*	*Tamaño de partícula (nm)*	*Conversión (%)*	*S (%)*	*TOF (h^{-1})*
eugenol	Ru/LI_1	2,0±0,2	100	99	2982
	Ru/LI_2	2,1±0,1	99	94	1415

Condiciones: Ru/LI_1; Ru/LI_2; Rh/LI_1 y Rh/LI_2 = 0,005 gr, n-hexano= 3 ml,LI_1=[BMIM][BF4] y LI_2= [BMIM][PF_6]= 0,5 ml, sustrato(eugenol)= 1 gr, T=80 ºC, P= 100 psi, t= 8 h, %C=conversión S (%) = selectividad = 2-metoxi-4-propilfenol. TOF= moles(producto)/ [moles catalizador**.** (masa nanopartícula**.** %p/p Ru/ PM Ru**.**100)]**.** tiempo.

Para la hidrogenación del mirceno se pudo apreciar menor actividad de estos nanocatalizadores. En la Tabla 5 se observan los TOF correspondientes a 32 y 48 horas; en esta se puede visualizar un comportamiento contrario al observado para el sustrato anterior, ya que al emplear nanopartículas de Ru/LI_1 se evidencia mayor actividad con 100% de selectividad hacia la formación del producto (4) a 32 horas, diferente de lo observado para la misma hidrogenación en 48 horas en la que se obtuvo mayor conversión pero resultó menos activa y menos selectiva, sin embargo la mayor selectividad se obtuvo para la formación del producto (1). Contrario a esto, al utilizar nanopartículas de Ru/LI_2 estas resultaron menos activas y se apreció una disminución de la selectividad hacia el producto principal (4) mostrando la formación de otras especies una vez transcurridas 32 horas. No obstante, el uso del mismo sistema nanoestructurado resulta más activo y selectivo luego de 48 horas, esto resalta la importancia de los LIs como agentes estabilizantes, así como el tiempo de reacción.

Tabla 5. Conversiones, actividades y tamaño de partícula para la hidrogenación bifásica del mirceno empleando nanopartículas de rutenio estabilizadas en LI_1 y LI_2.

Sustrato	*Catalizador*	*Tiempo (h)*	*Tamaño de partícula (nm)*	*Conversión (%)*	*S(%)*						*TOF* h^{-1}
					(1)	*(2)*	*(3)*	*(4)*	*(5a)*	*(5b)*	
mirceno	Ru/LI_1	32	2,0±0,2	86	__	__	__	100	__	__	453
		48		90	91	4	2	2	1	__	267
	Ru/LI_2	32	2,1±0,1	62	2	10	23	42	20	3	190
		48		89	__	__	100	__	__	__	302

Condiciones: Ru/LI_2 = 0,005 gr, n-hexano= 3 ml,LI_1=[BMIM][BF4] y LI_2= [BMIM][PF_6]= 0,5 ml, sustrato(mirceno)= 1 gr, T=80 ºC, P= 100 psi, t= 48 h, S(%)= selectividad hacia las especies hidrogenadas: (1) 3,7-dimetiloctano, (2) 3,7-dimetil-6-octeno, (3) 3,7-dimetil-1,6-octadieno, (4) 7-metil-3-metileno-6-octeno, isómeros (5a) 3,7-dimetil-2-cis-6-octadieno y (5b) 3,7-dimetil-2-trans-6-octadieno. TOF= moles(producto)/[moles catalizador**.** (masa nanopartícula**.** %p/p Ru /PM Ru**.** 100)]**.** tiempo.

Los líquidos iónicos son mejor descritos como fluidos supramoleculares que se organizan como agregados del tipo $[(DAI)_x\ (X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}\ (X)_x]^{n-}$ en el cual, DAI es, por ejemplo, el 1,3-dialquilimidazolio (catión) y X^- es el anión [28]. Los agregados aniónicos del líquido iónico $[(DAI_{x-n}\ (X)_x]^{n-}$ son los responsables de la estabilización de partículas pequeñas (1-10 nm), que presentan deficiencia electrónica en su superficie. Las partículas más grandes se estabilizan a través de la interacción con los agregados catiónicos del líquido iónico $[(DAI)_x\ (X)_{x-n}]^{n+}$ [29]. En relación a las nanopartículas de rutenio, posiblemente la adsorción de los agregados supramoleculares [30] del líquido iónico en la superficie metálica (doble capa de agregados) pueda favorecer la coordinación del sustrato hacia los sitios activos facilitando a pesar de factores estéricos y de tamaño un mayor contacto, en consecuencia, una mayor formación de productos y selectividad hacia el producto principal [31,32].

En este estudio las nanopartículas de Ru/LI_1 resultaron más activas que las nanopartículas de Ru/LI_2 en la hidrogenación bifásica de ambos sustratos. Dado que las nanopartículas de rutenio solo se diferencian por los líquidos iónicos (agente estabilizantes), ya que están constituidos por el mismo catión y solo varían los aniones, estos se reordenan en la superficie de la nanopartícula metálica en la que se orientan de forma eficiente para el caso del LI_1 el (BF_4^-) que es menos voluminoso y por ende menos impedido estéricamente, aunado a esto dicha orientación se lleva a cabo por las interacciones electrostáticas entre la carga positiva de la nanopartícula y el (BF_4^-) del LI, al cual se coordina el catión del LI formando así una doble capa de agregados, a este reordenamiento puede atribuirse la coordinación del sustrato hacia los sitios activos [32] de tal forma que muestra alta selectividad y actividad. Esto se evidencia en la hidrogenación bifásica del eugenol (ver Tabla 4) en la que se presenta el mayor valor de

©2020 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente

TOF. No obstante en la Tabla 5, se aprecia el mayor TOF para la hidrogenación bifásica del mirceno a 32 horas, así como un 100% de selectividad hacia el producto (4) a diferencia de dicha catálisis a las 48 horas que resultó menos selectivo y activo, sin embargo se precia en este tiempo mayor selectividad hacia la formación del producto (1) el alcano y la formación del resto de los productos, esto permite establecer como tiempo optimo 32 horas para la hidrogenación del mirceno ya que es más activo y selectivo empleando este sistema nanoestructurado.

Ahora bien, las nanopartículas de Ru/LI_2 resultaron menos activas en la hidrogenación bifásica de ambos sustratos, para este caso se podría atribuir que el anión que constituye el LI (PF_6^-) más voluminoso y con mayor impedimento estérico posiblemente limita la coordinación del sustrato hacia los sitios activos y en consecuencia se aprecia en la hidrogenación bifásica del eugenol menor actividad (ver Tabla 4) que la registrada con el Ru/LI_1, mientras que al emplearse las nanopartículas de Ru/LI_2 en la hidrogenación bifásica del mirceno, en la Tabla 5 se puede visualizar que una vez transcurridas 32 horas se reporta menor actividad y selectividad, diferente a lo reportado empleando nanopartículas de Ru/LI_1, mientras que al llegar a 48 horas se alcanza un 100% de selectividad hacia el producto (3) y mayor actividad. Estas evidencias demuestran que para obtener mayor actividad y selectividad en hidrogenaciones de esta naturaleza empleando nanopartículas metálicas estabilizadas en líquidos iónicos es importante un tamaño de partícula pequeño (<10 nm) y la selección del agente estabilizante.

4. CONCLUSIONES

Mediante el método de síntesis planteado en esta investigación se obtuvieron los líquidos iónicos derivados de imidazolio tales como tetrafluoroborato de butilmetilimidazolio LI_1=[BMIM][BF_4] y hexafluorofosfato de butilmetilimidazolio LI_2=[BMIM][PF_6]. Por otra parte, por medio del método de síntesis propuesto en este estudio, se obtuvieron nanopartículas de rutenio estabilizadas en los líquidos iónicos LI_1 y LI_2, resultando partículas con tamaño promedio de 2,00±0,04 nm. Las nanopartículas de Ru/LI_1 resultaron más activas y selectivas en las hidrogenaciones bifásicas de mirceno y eugenol, diferente a las nanopartículas de Ru/LI_2 que resultaron menos activas. Estas evidencias se pueden atribuir al tamaño de partícula (<10 nm) y por consiguiente al reordenamiento que ocurre en la superficie metálica (doble capa de agregados) que finalmente se ve favorecido por los impedimentos estéricos y el tiempo de reacción, por lo que se concluye que, si es posible hidrogenar el mirceno y el eugenol empleando condiciones suaves de reacción, T= 80 ºC y P=100 psi.

5. AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de síntesis organometálica de la escuela de química, facultad de ciencias de la universidad central de Venezuela (SOM-UCV) por su aporte de materiales y apoyo en la síntesis de nanopartículas; también al centro de investigaciones químicas, facultad de ingeniería de la universidad de Carabobo (CIQ-UC) por permitir el desarrollo de la investigación. Por otra parte, al laboratorio de microscopía del centro de química, instituto venezolano de investigaciones científicas (IVIC).

6. REFERENCIAS

[1]. Méndez. F; Villasana. Y; Guerra. J, Sifontes. A; Fuentes. C; Brito. J. Aspectos relevantes de la hidrogenación selectiva de 1,3- butadieno con catalizadores basados en Pd/Al2O3. Catalisis. 2012 (1) 48-69.

[2]. Rylander. P.N. Hydrogenation methods. Academic Press Inc. 1985, Florida.

[3]. M. G. Hitzler and M. Poliakoff, Chem. Commun., 1997, 1667–1668.

[4]. (a) The Chemistry of Fragrances, ed. D. H. Pybus and C. S. Sell, RSC Paperbacks, Cambridge, 1999; (b) W. E. Erman, in Chemistry of the Monoterpenes: An Encyclopedic Handbook, Marcel Dekker, New York, 1985.

[5]. M. V. Voronkov, R. C. Kanamarlapudia and P. Richardson, Tetrahedron Lett., 2005, 46, 6907–6910.

[6]. Marcelo G. Speziali, Fl´avia C.C. Moura, Patricia A. Robles-Dutenhefner, Maria H. Araujo, Elena V. Gusevskaya, Eduardo N. dos Santos. Selective hydrogenation of myrcene catalyzed by complexes of ruthenium, chromium, iridium and rhodium. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 239, 2005, 10–14.

[7]. E. Bogel-Łukasik, M. Gomes da Silva,a I. D.

Nogueira,b R. Bogel-Łukasika and M. Nunes da Pontea. Study on selectivity of b-myrcene hydrogenation in high-pressure carbón dioxide catalysed by noble metal catalysts. Green Chem. 2009, 11, 1847–1856.

[8]. Meleán, L.G; Baricelli, P.J; Rosales, M. Hidrogenación e hidroformilación de terpenos, alilbencenos y aldehídos α, β insaturados con complejos hidrosolubles de Rodio y Rutenio en medio bifásico. Tesis Doctoral. UCV, Ven, 2010, 8-241.

[9]. Gonzalez, R. Eugenol:propiedades farmacológicas y toxicológicas. Ventajas y desventajas de usos. Rev.Cubana Estomatol, 2002, V.9, nº2.

[10]. Garza P E, Tomazo FJM. Rivista ADM, Asociación Dental Mexicana. 87 Congreso Mundial FDXXV. Congreso Nacional e Internacional ADM, 1998, 55:46-50. Volumen 2v.

[11]. Briceño B, Willers LB. Root canal sealer cytotoxity on human gingival fibroblasts j.j Endodon, 1990, 16:383.

[12]. The Complete Drug Reference 32 nd ed, Edit. Martindale; 1999: 1564-5, 1578.

[13]. Demilo AB, Cunningham RT & McGovern TP. 1994. Structural of Methyl Eugenol and Their Attractiveness to the Oriental Fruit Fly (Diptera: Tephritidae). Journal of Economic Entomology. 87 (4): 957-964.

[14]. Kadarohman A. Mempelajari Mekanisme Dan Kontrol Reaksi Isomerisasi Eugenol Menjadi Isoeugenol. Thesis of FMIPA UGM Yogyakarta: Unpublication, 1994.

[15]. Kadarohman A. Isomerisasi, Hidrogenasi Eugenol, Dan Sintesis Turunan Kariofilena. Dissertation of FMIPA UGM Yogyakarta: Unpublication, 2003.

[16]. Cong Zhang, Jing Xinga, Liang Song, Hongchuan Xin, Sen Lin, Lishu Xing, Xuebing Li. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of lignin monomer eugenol:Influence of Si/Al ratio of HZSM-5 on catalytic performances. Catal. Today, 2014.

[17]. Petitjean, L., Gagne, R., Beach, E. S., Xiao, D., & Anastas, P. T. (2016). Highly selective hydrogenation and hydrogenolysis using a copper-doped porous metal oxide catalyst. Green Chemistry, 18(1), 150-156.

[18]. Mendoza, G y Rodriguez, J. La ciencia y la nanotecnología: una revolución en curso. Perfiles Latinoamericanos. Scielo. Mexico, 2007, vol.14.Nº29.

[19]. Dupont, J., Consorte, C. S., Suarez, P. A. Z., De Souza, R. F. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids. [1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, chloride (1−); 1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, tetrafluoroborate (1−); 1H-Imidazolium, 1-butyl-3-methyl-, hexafluorophosphate (1−)]. Org. Syntheses.Coll, 2004, 10, 184.

[20]. Dupont, J, Consorti, C. S., Suarez, P.A.Z., De Souza, R.F. Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperatura Ionic liquids. Org. Synth. 2002, 79, 236.

[21]. Bradley, J. S; Hill, E. W; Behal, S; Klein, C; Chaudret, B; Duteil, A. Chem. Mater. 1992, 4, 1234.

[22]. Jackson D. Scholten, Martin H.G. Prechtl, and Jairton Dupont. Formation of Nanoparticles Assisted by Ionic Liquids. Handbook of Green Chemistry Volume 8: Green Nanoscience, First Edition, 2012.

[23]. Dan-Qian Xu, Zhi-Yan Hu, Wei-Wei Li, Shu-Ping Luo, Zhen-Yuan Xu. Hydrogenation in ionic liquids: An alternative methodology toward highly selective catalysis of halonitrobenzenes to corresponding haloanilines. Journal of molecular catalysis A Chemical. 2005, 235, 137-142.

[24]. Paulo. A. Z. Suarez, Jeane E.L. Dullius; Sandra Einloft; Roberto F de Souza y Jairton Dupont; Org. Syntheses. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hidrogenation reaction by Rhodium complexes; Elsivier science, 1996, 2, 1217-1219.

[25]. Prechtl, M.H.G; Campbell, P.S; Scholten, J.D; Frases, G.B; Machado, G; Santini, C.C; Dupont, J; Chauvin, Y. Imidazolium ionic liquids as promoters and stabilising agents for the preparation of metal(0) nanoparticles by reduction and decomposition of organometallic complexes. Nanoscale. 2010, 2, 2601-2606.

[26]. Prechtl, M; Scariot,M; Sholten, J; Machado,G; Texeira, S y Dupont, J. Nanoscale Ru(0) particles Arene hydrogenation catalysts in imidazolium ionic liquids inorganic chemistry. 2008, vol 47, Nº 19.

[27]. Arno Behr, Leif Johnen. Myrcene as a Natural Base Chemical in Sustainable Chemistry: A Critical Review. ChemSusChem. 2009, 2, 1072 – 1095.

[28]. Dupont. J. Acc.Chem.Res, 2011, 44, 1223-1231.

[29]. Dupont. J, Sholten. J.D. Chem.Soc.Rev. 2010, 39, 1780-1804.

[30]. Jairton Dupont y Jackson D. Scholten. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. Chem. Soc. Rev, 2010, 39, 1780–1804.

[31]. Kang SW, Char K, Kang YS. Chem Mater, 2008, 20:1308–1311.

[32]. Wegner,S y Janiak, C. Metal nanoparticles in ionic liquids. Top Curr Chem (Z),2017,375:65.

©2020 Universidad Simón Bolívar / Universidad de Oriente