

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS DE RODIO ESTABILIZADOS EN DIFERENTES LÍQUIDOS IÓNICOS EN REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DEL CICLOHEXENO Y DEL BENCENO

¹OLGIOLY DOMÍNGUEZ-QUINTERO, ²ERVIS ESCALANTE, ²DANIEL MANAURE,
³EDGAR CAÑIZALES, ⁴RUBÉN MACHADO

¹ Universidad Central de Venezuela, Ciclo Básico, Facultad de Ingeniería. e-mail: dominguchi@gmail.com

² Universidad Central de Venezuela, Escuela de Química. Facultad de Ciencias.

Correo electrónico: erviscalante@gmail.com; manauresalinas@hotmail.com

³ PDVSA-INTEVEP, Laboratorio de Microscopía Electrónica de Alta Resolución. canizalesej@pdvsa.com

⁴ Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química, Laboratorio de Química de Metales de Transición. Correo electrónico: rmachado02@gmail.com

Recibido: agosto 2011

Recibido en forma final revisado: septiembre 2012

RESUMEN

Las nanopartículas de metales de transición deben ser estabilizadas para evitar su coalescencia. En este sentido, los líquidos iónicos (LIs) brindan la versatilidad de poder diseñar el catión orgánico, según los requerimientos de una reacción específica, que puede ofrecer estabilización estérica a las nanopartículas metálicas y, por otra parte, estas sales iónicas ofrecen estabilización electrostática. En este trabajo se reporta la síntesis de nanopartículas de rodio a partir del método de reducción y desplazamiento de ligando del monómero (acetilacetato)(1,5-ciclooctadieno) de rodio (I), Rh(acac)(COD) y del dímero bis- μ -cloro-di(1,5-ciclooctadieno)dirodio(I) estabilizadas utilizando diferentes LIs del tipo hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metil-imidazolio, [1-alkil-MIM][PF₆], y hexafluorofosfato de 1-alkil-4-picolnio [1-alkil-4-PI][PF₆], donde el grupo alquílico puede ser pentil o dodecil. Esto permitió determinar la influencia del precursor metálico así como del tamaño del líquido iónico en el tamaño y en la actividad catalítica de las nanopartículas de rodio obtenidas. La caracterización de dichos materiales se realizó por HRTEM, DE, DRX e ICP-OES. Todos los sistemas obtenidos están constituidos por nanopartículas de rodio metálico que presentan tamaños entre 1,2 y 6,4nm. El estudio del comportamiento catalítico de estos nanosistemas hacia la reacción de hidrogenación de ciclohexeno y de benceno a ciclohexano, demuestran que los sistemas obtenidos a partir del monómero son más activos que los obtenidos a partir del dímero a 25°C. Con el sistema Rhm[1-pentil-4-PI][PF₆] se obtiene una actividad de 1358 mol de producto/mol metal·h.

Palabras clave: Nanopartículas, Rodio, Catálisis, Hidrogenación, Líquidos iónicos.

CATALYTIC ACTIVITY OF RHODIUM NANOPARTICLES STABILIZED IN DIFFERENT IONIC LIQUIDS IN THE HYDROGENATION REACTIONS OF CYCLOHEXENE AND BENZENE

ABSTRACT

Transition metal nanoparticles require stabilization to prevent coalescence. In this sense, ionic liquids (IL) offer the versatility of designing the organic cation to fit the requirements of a specific reaction, rendering steric stabilization to the metallic nanoparticles. In addition these low boiling point ionic salts also provide electrostatic stabilization. This work reports the syntheses of rhodium nanoparticles using the displacement reduction method of the organometallic monomer (acetylacetonate)(1,5-cyclooctadiene)rhodium(I), Rh(acac)(COD), and the dimeric organometallic complex bis- μ -chloro-di(1,5-cyclooctadiene)dirhodium(I), [Rh(COD)Cl]₂, in the presence of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium and 1-alkyl-4-picolnium hexafluorophosphate salts, where the alkyl chains were pentyl and dodecyl. This allowed the determination of the influence of the metallic precursor and the size of the ionic liquid in the size, distribution and catalytic activity of the rhodium nanoparticles. The characterization of all the systems was carried out through HRTEM, ED, DRX and ICP-OES analyses. All the nanosystems obtained are made of metallic rhodium nanoparticles with sizes that vary between 1.2 and 6.4nm. The comparative catalytic study towards the hydrogenation of cyclohexene and benzene show that the nanosystems obtained from the monomeric precursor are more active at room temperature than those obtained from the dimeric precursor. All systems show low activity towards the hydrogenation of benzene at room temperature, with the exception of Rhm[1-pentyl-4-PI][PF₆] which exhibits an activity of 1358 mol of product/mol metal·h at this temperature.

Keywords: Nanoparticles, Rhodium, Catalysis, Hydrogenation, Ionic liquids.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha existido un interés creciente en el estudio de nanopartículas metálicas en muchas áreas científico-tecnológicas, ya que estos materiales poseen propiedades físicas y químicas que son significativamente distintas al material macizo que las hacen atractivas desde el punto de vista de su aplicación en áreas tales como fotoquímica, nanoelectrónica, magnetismo, ciencias de los materiales, sistemas biológicos, óptica y catálisis (Bradley, 1994; Rao et al. 2000; Aiken & Finke, 1999; Schmid & Chi, 1998; Lewis, 1993; Henglein, 1989). La forma y la distribución de tamaño de las nanopartículas determinan las propiedades de estos sistemas metálicos. Por lo tanto, dependiendo del método de síntesis que se emplee y el agente estabilizante utilizado, se obtienen materiales nanoestructurados que pueden presentar actividades y selectividades catalítica para ciertas reacciones, diferentes a las observadas en los materiales macizos. Este hecho le permite al químico un control sobre las propiedades de los materiales nanoestructurados, dándole así, un gran potencial de aplicabilidad en catálisis y en la ciencia de nuevos materiales (Klabunde & Tanaka, 1993). Las partículas nanométricas distribuidas en un medio de dispersión no constituyen, generalmente, un sistema estable desde el punto de vista energético (termodinámico). Consiguientemente, se hace necesario emplear agentes protectores que faciliten la estabilización estérica y/o electrostática de estos sistemas. En la actualidad se están utilizando a tal efecto líquidos (Fonseca et al. 2006; Scheeren et al. 2003), ya que, al ser sales orgánicas de tamaño apreciable, es posible conseguir los dos tipos de estabilización, además de ser excelentes medios de reacción para sistemas catalíticos, debido a sus propiedades únicas, tales como: bajas presiones de vapor, viscosidad relativamente baja, alta estabilidad térmica, química y electroquímica, así como miscibilidad diferenciada con compuestos orgánicos. Todo esto permite lograr sistemas catalíticos más eficientes en términos de actividad y selectividad, utilizar un medio líquido que actúe como disolvente y, a la vez, como agente estabilizante de las nanopartículas, además de crear un sistema bifásico que pueda combinar las ventajas de la catálisis homogénea y de la catálisis heterogénea (Dupont et al. 2002).

En la última década, algunos grupos de investigación han estado trabajando en el estudio de la hidrogenación de olefinas y arenos utilizando como catalizadores sistemas nanoestructurados de diferentes metales de transición estabilizados con líquidos iónicos. Entre estos se destacan los estudios realizados por los grupos de Dupont (Dupont et al. 2002; Scheeren et al. 2003; Fonseca et al. 2003; Gelesky et al. 2007), en los cuales utilizan nanopartículas de Ir, Rh

y Pt, estabilizadas con líquidos iónicos, en la hidrogenación de distintos sustratos orgánicos insaturados; Huang et al. (2003), trabajaron con nanopartículas de paladio con ligandos del tipo fenantrolina (Phen) en líquidos iónicos en la hidrogenación de olefinas cíclicas y lineales; Xiao et al. (2007), reportan la hidrogenación de benceno con nanopartículas de rodio estabilizadas con polímeros iónicos disueltos en líquidos iónicos; Yang et al. (2008), lograron la combinación directa de polivinilpirrolidona, PVP, y líquidos iónicos funcionalizados con grupos hidroxilos como medio para estabilizar nanopartículas de Rh (2,7nm), los cuales suministran un sistema catalítico eficiente y altamente estable para reacciones de hidrogenación bifásica de distintos sustratos aromáticos. El grupo de Roucoux estabilizan nanopartículas de Co, Ir y Rh con líquidos iónicos funcionalizados con bipyridina logrando hidrogenar aromáticos substituidos con conversiones atractivas (Légeer et al. 2008; Roucoux et al. 2002; Mevellec et al. 2005).

Por lo antes expuesto en esta investigación se realizó un estudio comparativo entre un precursor dimérico $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ y el complejo organometálico Rh(acac)(COD) en la síntesis de sistemas nanoestructurados de rodio estabilizados con líquidos iónicos. También se llevó a cabo el estudio de la influencia del tamaño del catión con diferentes líquidos iónicos, del tipo hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metil-imidazolío, $[1\text{-alkil-MIM}][\text{PF}_6]$, y hexafluorofosfato de 1-alkil-4-picolnio, $[1\text{-alkil-4-PI}][\text{PF}_6]$ donde el grupo alquílico puede ser pentil o dodecil. Finalmente se evaluaron los resultados de los estudios del comportamiento catalítico de cada uno de los sistemas de rodio estabilizados, en los líquidos iónicos antes mencionado, en las reacciones de hidrogenación del ciclohexeno y del benceno hacia el ciclohexano.

EXPERIMENTAL

Materiales y método

Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte (Ar), empleando técnicas experimentales tipo Schlenk para el manejo de compuestos sensibles al aire.

Los disolventes utilizados como tetrahidrofurano (THF) y éter de petróleo fueron secados por métodos convencionales. El tricloruro de rodio (III) tri-hidratado utilizado fue adquirido comercialmente en Aldrich Chemical Company.

Los espectros de infrarrojo fueron realizados en CsI, utilizando un espectrómetro con transformadas de Fourier, marca Thermo Nicolet modelo Nexus 470 ESP (U.C.V). Las frecuencias de las bandas IR se reportan en cm^{-1} .

El análisis elemental fue realizado en un equipo ICP-OES, Modelo ULTIMA 2.

Los análisis de Difracción de Rayos-X (DRX) se realizaron en un difractómetro Bruker D-8 con una fuente de cobre (CuK α 1) generadora de una longitud de onda $\lambda = 1,5405$ Å. Los difractogramas obtenidos se compararon con las líneas de la fase metálica de rodio reportadas en la base de datos del Joint Committee for Powder Diffraction Sources (JCPDS) PCPDFWIN, JCPDS-ICDD 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data PDF-2 Data Base (Sets 1-49 plus 70-86).

Los análisis por microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de alta resolución marca (HRTEM) JEOL, modelo JEM-2100 con filamento de hexaboruro de lantano empleando un voltaje de aceleración de 200kV. El estudio cristalográfico fue realizado a través de la adquisición de la transformada de Fourier de las micrografías tomadas con el microscopio electrónico antes mencionado, empleando, para el análisis de las áreas seleccionadas (SAED) el software Digitalmicrograph™ versión 1.71.38 Copyright 1996-2007 Gatan Inc. Las distancias interatómicas obtenidas fueron comparadas con la misma base de datos utilizada en el análisis de difracción de Rayos-X.

La distribución y tamaño de partículas de los nanomateriales sintetizados se determinó mediante las medidas realizadas a, por lo menos, 15 micrografías de cada muestra, empleando el software ImageJ 1.410 del Wayne Rasband National Institute of Health. USA. Se reporta el tamaño promedio \pm la desviación estándar en nanómetros.

La cuantificación de las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un cromatógrafo de Gases Perkin-Elmer con un detector FID, utilizando una columna capilar PE624 de 30m de largo mediante el método de estándar interno.

Síntesis de nanomateriales

Los nanomateriales de rodio se obtuvieron empleando el método de reducción y desplazamiento de ligando a partir de los precursores organometálicos Rh(acac)(COD) y del dímero [Rh(COD)Cl] $_2$ que fueron sintetizados según el método propuesto por Abel et al. 1959, empleando RhCl $_3$ ·3H $_2$ O en EtOH.

Los líquidos iónicos (LIs) empleados como estabilizantes de las nanopartículas de rodio fueron sintetizados siguiendo la metodología previamente reportada por Dupont et al. 2004, donde hacen reaccionar el 1-metil-imidazol con un

haluro de alquilo (1-bromopentano o 1-bromododecano), a temperatura ambiente por espacio de 72 horas. El compuesto obtenido se hace reaccionar con una solución de hexafluorofosfato de potasio con fuerte agitación, para así obtener el compuesto deseado. Los líquidos iónicos del tipo hexafluorofosfato de 1-alkuil-4-picolinio, fueron sintetizados siguiendo la síntesis reportada por Zhu et al. (2003), con algunas modificaciones, en donde se hace reaccionar un haluro de alquilo (1-bromopentano o 1-bromododecano) con 4-picolina a temperatura ambiente, con fuerte agitación, por 3 días. El compuesto obtenido disuelto en agua destilada, se hace reaccionar con una solución de hexafluorofosfato de potasio, con fuerte agitación, para así obtener el compuesto deseado. En las Tablas 1 y 2, se muestran los resultados de los análisis de caracterización realizados.

Tabla 1. Señales 1H-RMN características de los diferentes LIs utilizados

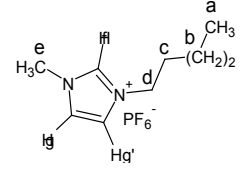
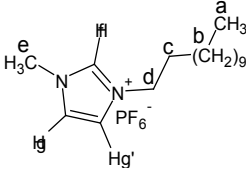
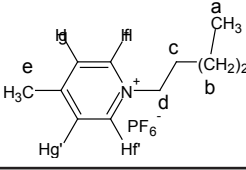
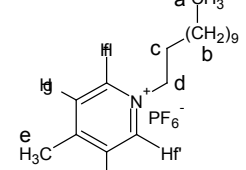
Líquido Iónico	¹ H-RMN δ (ppm)
LI $_1$ [PMIM] ^a 	0.85 (3H, t, Ha); 1.30 (4H, m, Hb); 1.83 (2H, q, Hc); 3.86 (3H, s, He); 4.10 (2H, t, Hd); 7.32 (2H, dd, Hg, g'); 8.39 (1H, s, Hf)
LI $_2$ = [1-dodecil-MIM] 	0.86 (3H, t, Ha); 1.31 (18H, m, Hb); 1.86 (2H, q, Hc) 3.90 (3H, s, He); 4.13 (2H, t, Hd); 7.26 (2H, dd, Hg, g') 8.46 (1H, s, Hf)
LI $_3$ = [1-pentil-4-PI] 	0.88 (3H, t, Ha); 1.32 (4H, m, Hb); 1.95 (2H, q, Hc) 2.66 (3H, s, He); 4.4.46 (2H, t, Hd) ; 7.81 (2H, td, Hg, g'); 8.39 (2H, dd, Hf, f')
LI $_4$ = [1-dodecil-4-PI] 	0.85 (3H, t, Ha); 1.32 (18H, m, Hb); 1.96 (2H, q, Hc) 2.66 (3H, s, He); 4.46 (2H, t, Hd) ; 7.82 (2H, d, Hg, g') 8.48 (2H, dd, Hf, f')

Tabla 2. Resultados de MS y Análisis elementales para los LIs utilizados

MS (m/z) REF	MS (m/z) EXP	AE ref (% p/p)	AE exp (% p/p)
LI1 = Y+: 153.24 PF6-: 144.96	Y+: 153.09 PF6-: 144.81	C: 36.25 H: 5.75 N: 9.39	-
LI2 = Y+: 251.43 PF6-: 144.96	Y+: 251.25 PF6-: 144.90	C: 48.48 H: 7.88 N: 7.07	C:48.64 H: 8.25 N: 7.06
LI3 = Y+: 164.27 PF6-:144.96	Y+: 164.13 PF6-: 144.88	C 42.72 H:5.87 N:4.53	C:42.6 H:6.16 N:4.49
LI4 = Y+: 262.45 PF6-:144.96	Y+: 262.36 PF6-: 144.88	C: 53.06 H:7.92 N:3.44	C:53.18 H:8.31 N:3.36

El procedimiento general seguido para la obtención del nanomaterial de rodio estabilizado en los diferentes LIs fue el siguiente: en un reactor Parr con agitador magnético se cargó la cantidad del precursor correspondiente y de estabilizante requerido para obtener una relación molar 1Rh:10LI. Se procedió a disolver el complejo organometálico y el estabilizante en THF seco a temperatura ambiente. Finalmente se cargó el reactor con 100 psi de hidrógeno (H₂) y se dejó bajo agitación constante por 24 horas a 60°C.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se descargó el reactor obteniendo una suspensión oscura de nanopartículas de rodio. El solvente fue extraído vía cánula y el sólido restante se lavó con tres porciones de THF seco para eliminar los productos secundarios de la reacción así como el exceso de reactivos.

Las nanopartículas estabilizadas en los diferentes LIs fueron secadas y almacenadas bajo atmósfera inerte de argón hasta su utilización en los estudios de caracterización y catalíticos.

Evaluación de actividad catalítica

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo siguiendo la metodología descrita a continuación: Se transfieren RhxLI_n (5mg) y 2mL del hidrocarburo insaturado, bajo atmósfera inerte, a un Schlenk. Esta mezcla fue luego trasvasada, vía cánula, a un reactor Parr con un agitador magnético. Para la hidrogenación del ciclohexeno el reactor fue presurizado con 100psi de H₂ y la reacción se llevó a cabo a 25°C durante 3 horas. El mismo procedimiento fue empleado para las reacciones de hidrogenación de benceno, salvo que se llevaron a cabo a 250psi de H₂. Después de culminado el

tiempo de reacción, el exceso H₂ fue expulsado lentamente del reactor. La disolución resultante fue analizada por cromatografía de gases y la cuantificación de los productos se realizó por el método analítico del estándar interno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante el método de síntesis reportado en este trabajo se lograron obtener nanopartículas de rodio estabilizadas con los diferentes LIs utilizados. El análisis elemental de cada uno de los sistemas muestra que el tamaño del catión del líquido iónico (LI) empleado es determinante en la carga metálica obtenida en los catalizadores.

Los resultados obtenidos mediante el análisis por microscopía electrónica de transmisión en el modo de trabajo de campo claro para los sistemas (Rh_xLI_n) revelan que todos los materiales sintetizados están conformados por partículas de tamaño nanométrico.

En la Tabla 3 se resumen los resultados de contenido metálico y tamaño de partícula para cada sistema sintetizado. Los diferentes sistemas se denominarán en adelante Rh_dLI_n cuando el precursor fue el dímero [Rh(COD)Cl]₂ y Rh_mLI_n cuando el precursor fue el monómero Rh(acac)(COD); el subíndice del LI corresponde al señalado en la Tabla 1.

Tabla 3. Contenido metálico y tamaño promedio de los nanosistemas

Nanosistema	Rh (p:p±0,01)%	Tamaño promedio (nm±δ)
Rh _m LI ₁	21,00	2,15 ± 0,09
Rh _m LI ₂	25,00	1,51 ± 0,03
Rh _m LI ₃	3,00	3,2 ± 0,2
Rh _m LI ₄	14,00	1,2 ± 0,3
Rh _d LI ₁	62,00	3,02 ± 0,06
Rh _d LI ₂	45,00	2,13 ± 0,08
Rh _d LI ₃	37,00	6,40 ± 0,04
Rh _d LI ₄	50,00	5,2 ± 0,1

A modo comparativo se pueden observar en las Figuras 1 a 4 micrografías de diferentes nanosistema obtenidos a partir de los diferentes precursores. Inserto en cada imagen se aprecia la imagen tipo patrón de difracción adquirida por transformada de Fourier rápida (SAED) y la imagen procesada con el filtro de apertura ulterior del área seleccionada resaltada por el recuadro rojo dentro de cada micrografía.

Cabe destacar que de los ocho nanosistemas sintetizados los únicos donde se observaron estructuras tipo filamentos fueron aquellos estabilizados con el hexafluorofosfato de 1-pentil-4-picolinio (LI_3). Sin embargo, el precursor monomérico genera ordenamientos que se asemejan más a dendrimeros, tal como se observa en la Figura 3. En la Figura 4 se aprecian planos laminares ordenados que sugieren la formación de nanotubos de aproximadamente 10nm de ancho. Los histogramas obtenidos para cada nanosistema permitieron determinar el tamaño promedio y la distribución de tamaño de cada sistema. Salvo en el sistema Rh_mLI_4 se obtuvo una distribución de tamaño normal y estrecha con una desviación menor al 10% por lo cual se pueden considerar sistemas con distribución de tamaño homogéneos.

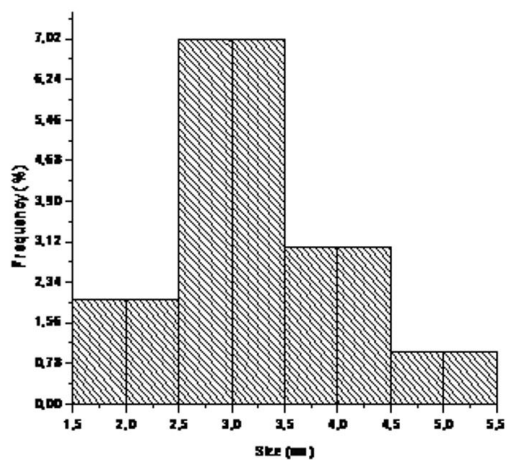
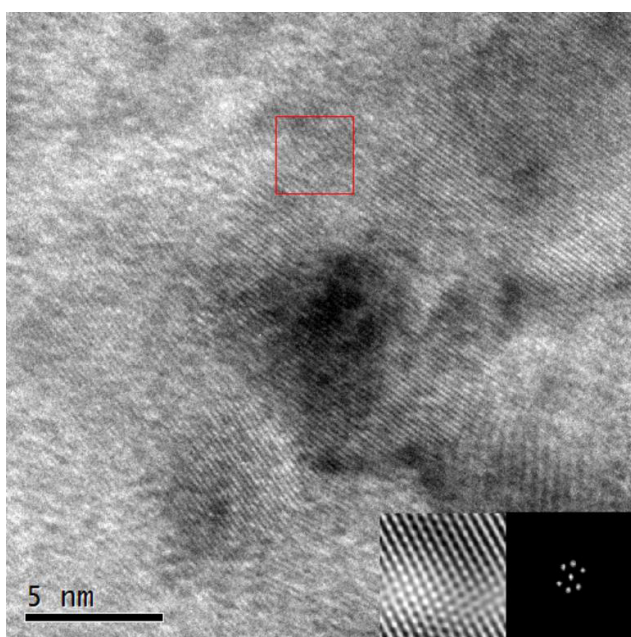


Figura 1. Micrografía HRTEM e histograma de distribución de tamaño de partículas de Rh_mLI_1

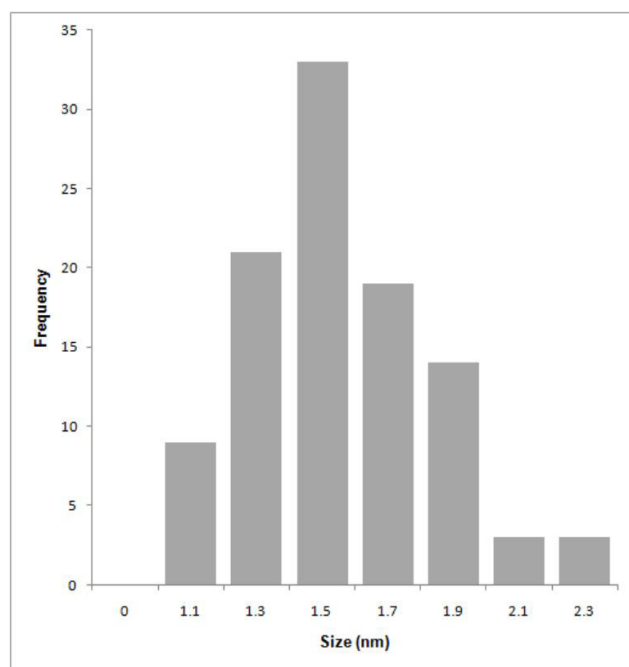
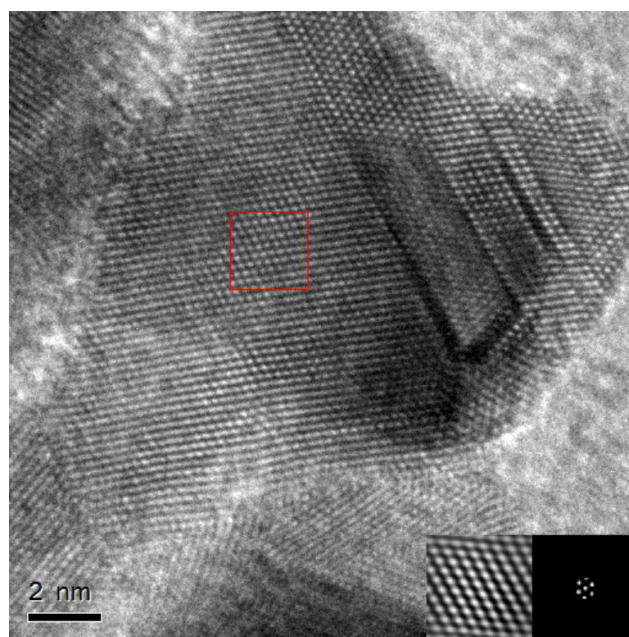


Figura 2. Micrografía HRTEM e histograma de distribución de tamaño de partículas de Rh_mLI_2

En la Tabla 4 se muestra los datos cristalográficos obtenidos mediante la difracción de electrones (DE) obtenida a partir del análisis de HRTEM y se comparan con los obtenidos por DRX.

Las distancias reportadas corresponden a los puntos más brillantes o a los picos de mayor intensidad según la técnica utilizada. Los resultados fueron comparados con la ficha rodio de metálico ID: 06-0685. Aun cuando

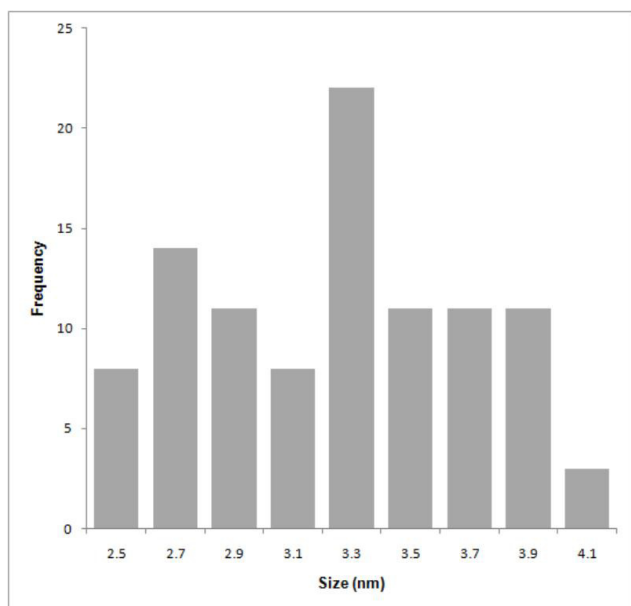
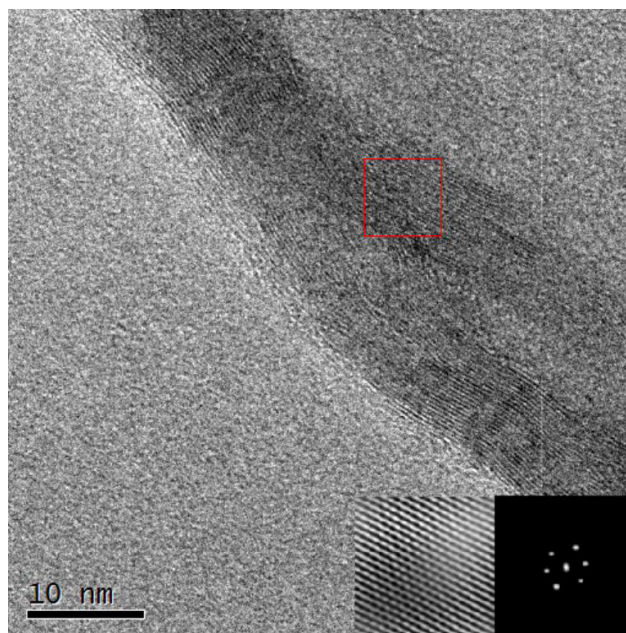
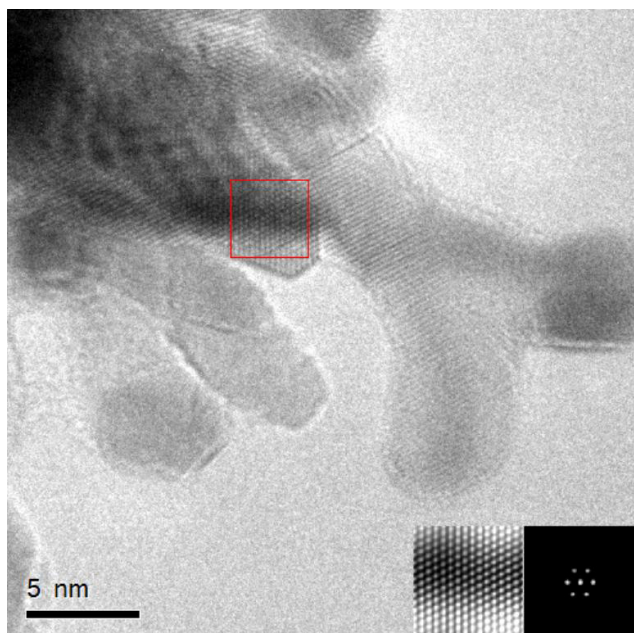


Figura 3. Micrografía HRTEM e histograma de distribución de tamaño de partículas de Rh_mLI_3

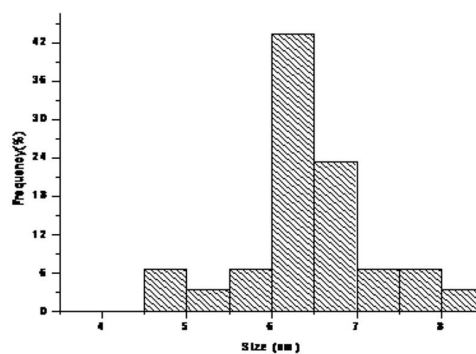


Figura 4. Micrografía HRTEM e histograma de distribución de tamaño de partículas de Rh_dLI_3

existe una discrepancia, no mayor al 12%, en las distancias interatómicas obtenidas a partir de la DE por HRTEM, se debe puntualizar que estas fueron adquiridas mediante SAED de nanopartículas de varias micrografías, los resultados obtenidos se encuentran dentro del error aceptado para esta técnica. De estos resultados se puede inferir que todos los sistemas sintetizados mediante este método están

constituidos por nanopartículas de rodio metálico aun cuando ambos precursores son complejos organometálicos donde el rodio se encuentra en estado de oxidación I.

La Figura 5 muestra, a modo de ejemplo, el difractograma obtenido por DRX para el sistema Rh_dLI_3 . Cabe destacar que todos los difractogramas obtenidos fueron idénticos.

Tabla 4. Datos cristalográficos obtenidos por DE y DRX

Nanosistema	d(Å) DE	d(Å) DRX	d(Å) JCPDS- ICDD
$Rh_m LI_1$	2,155	2,191 1,902 1,344	2,196 (1,1,1) 1,902 (2,0,0) 1,345 (2,2,0)
	1,644		
	1,314		
$Rh_m LI_2$	2,066		
	1,799 1,189		
$Rh_m LI_3$	2,149		
	1,745 1,189		
$Rh_m LI_4$	2,150		
	1,930		
	1,272		
$Rh_d LI_1$	2,020		
	1,940		
	1,470		
$Rh_d LI_2$	2,030		
	1,908		
	1,299		
$Rh_d LI_3$	2,008		
	1,805		
	1,310		
$Rh_d LI_4$	2,170		
	1,840		
	1,221		

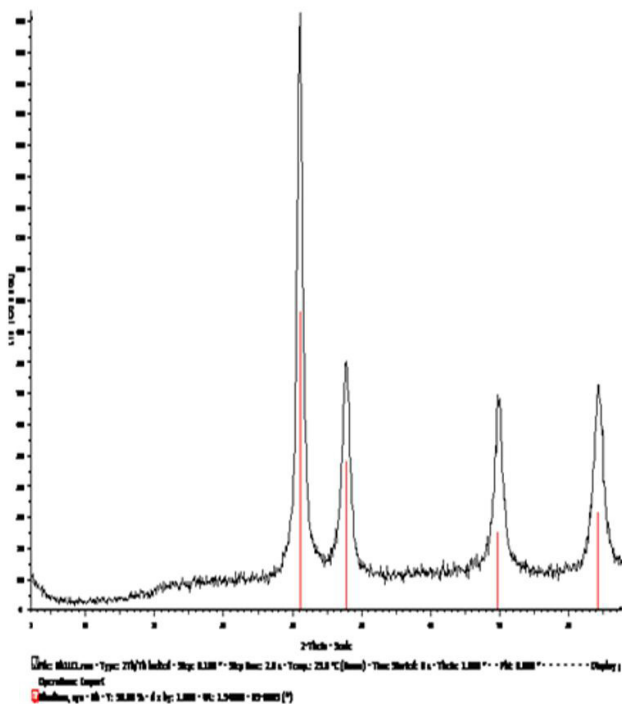


Figura 5. Difractograma de $Rh_d LI_1$

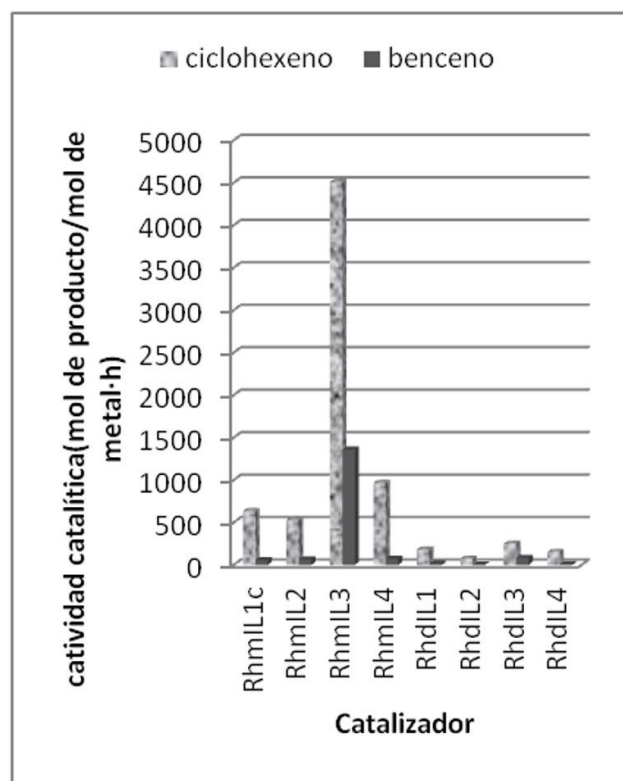


Figura 6. Actividad catalítica de los diferentes nanosistemas en la hidrogenación del ciclohexeno y benceno a temperatura ambiente

Esto permite inferir que no solo existe un efecto del precursor, también se observa el efecto del líquido iónico escogido.

Realizando una comparación entre los diferentes líquidos iónicos, se observa que los sistemas cuyo sustituyente alquílico es de mayor tamaño (LI_2) presentan una actividad levemente superior a su análogo LI_1 . Este efecto pudiese estar relacionado con el hecho que el tamaño promedio de las nanopartículas de LI_2 es considerablemente menor a los obtenidos para los sistemas sintetizados con el LI_1 . Si fuese solo este parámetro el que estuviese influenciando la actividad catalítica de estos sistemas, entonces los sistemas estabilizados con LI_4 deberían presentar la mayor actividad entre todos los aquí estudiados, y los resultados demuestran lo contrario.

Aun cuando los resultados muestran la influencia del tamaño del catión, y que efectivamente los sistemas estabilizados con 1-aquil-4-Picolinio son más activos que los estabilizados con los LIs de cationes tipo 1-aquil-3-metil-imidazolío, la tendencia observada es que el líquido iónico con menor tamaño de cadena alquílica es más activo que aquel con mayor cadena alquílica (Tabla 5). Así

pues el orden de actividad de los sistemas estabilizados con los diferentes líquidos iónicos es: $LI_3 > LI_4 > LI_1 > LI_2$. Por ende se debe considerar que el tamaño promedio de partículas obtenido no solo dependen del precursor organometálico, pero también del líquido iónico utilizado en su estabilización. Dentro de cada grupo (Rhm y Rhd) los sistemas de mayor tamaño de partícula son más activos que aquellos de menor tamaño. Pero entre ambos grupos no se puede llegar a la misma inferencia.

El hecho de que el $Rh_m LI_3$ sea siete veces más activo que su contraparte $Rh_m LI_1$ y dieciocho veces más activo que su análogo $Rh_d LI_3$ en la hidrogenación del ciclohexeno solo puede explicarse por la forma de organización de “dedos” que el LI_3 le confiere a este material, lo cual es único entre todos los sistemas aquí evaluados. El mismo fenómeno se observa al comparar las actividades del $Rh_m LI_3$ en TOFs, 24 veces más activo, con el $Rh_m LI_1$ y dieciséis veces más activo que su contraparte $Rh_d LI_3$ en la hidrogenación del benceno. No obstante, este resultado también podría adjudicarse a que la hidrogenación del benceno requiera un tamaño de partícula óptimo para que ocurra una catálisis efectiva. No se descarta que ambas hipótesis expuestas estén actuando en este resultado.

CONCLUSIONES

Mediante los métodos de síntesis propuestos en este trabajo, se obtuvieron nanopartículas de rodio estabilizadas con diferentes líquidos iónicos de cationes imidazolio y 4-picolinio.

Todos los sistemas sintetizados están constituidos por nanopartículas de rodio metálico.

Todos los sistemas fueron eficientes en la hidrogenación catalítica del ciclohexeno a ciclohexano a temperatura ambiente.

Todos los sistemas presentaron baja actividad catalítica en la hidrogenación del benceno a temperatura ambiente y presiones moderadas.

Solo el sistema $Rh_m LI_3$ presentó una conversión mayor al 60% en la hidrogenación catalítica del benceno a 25°C con una actividad de 4509 moles de productos/ mol de metal•h, lo cual es muy superior a los reportes encontrado en la literatura [Fonseca et al. 2003; Légeer et al. 2008], destacando que las condiciones del presente estudio son inclusive más suaves.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al FONACIT bajo el proyecto G-2005000450, sin el cual este trabajo no hubiese podido llevarse a cabo, así como a los Laboratorios de: Análisis de sólidos de PDVSA-INTEVEP, RMN de la Escuela de Química, DRX y ICP y cromatografía gaseosa del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Universidad Central de Venezuela.

REFERENCIAS

- ABEL, E. W., BENNETT M. A., WILKINSON, G. J. (1959). Norbornadiene–metal complexes and some related compounds. *J. Chem. Soc.*; 3178
- AIKEN, J.D. & FINKE, R.G. (1999). A Review of Modern Transition-Metal Nanoclusters: Their Synthesis, Characterization, and Applications in Catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 145(1); 1-44.
- BRADLEY, J. S. (1994). *Clusters and Colloids, From Theory to Applications*. Ed: G. Schmid, VHC Weinheim, 469.
- DUPONT, J., CONSORTE, C. S., SUAREZ, P. A. Z., DE SOUZA, R. F. (2004). 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.* 10; 184.
- DUPONT, J., DE SOUZA, R. F., SUAREZ, P. A. Z. (2002). Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem Rev.* 102; 3667-3691.
- DUPONT, J., FONSECA, G. S., UMPIERRE, A. P., FICHTNER, P. F. P., TEIXEIRA, S. R. (2002). Transition- Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* 124; 4228-4229.
- FONSECA, G. S., DOMINGOS, J. B., NOME, F., DUPONT, J. (2006). On the kinetics of iridium nanoparticles formation in ionic liquids and olefin hydrogenation. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 248; 10-16.
- FONSECA, G. S., UMPIERRE, A. P., FICHTNER, P. F. P., TEIXEIRA, S. R., DUPONT, J. (2003). The Use of Imidazolium Ionic Liquids for the Formation and Stabilization of Ir0 and Rh0 Nanoparticles: Efficient Catalysts for the

- Hydrogenation of Arenes. *Chem. Eur. J.* 9; 3263-3269.
- GELESKY, M.A., CHIARO, S.S.X., PAVAN, F.A., DOS SANTOS J.H.Z., DUPONT, J. (2007). Supported ionic liquid phase rhodium nanoparticle hydrogenation catalysts. *Dalton Trans.* 5549.
- HENGLEIN, A. (1989). Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. *Chem Rev.* 89; 1861-1873.
- HUANG, J., JIANG, T., HAN, B., GAO, H., CHANG, Y., ZHAO, G., WU, W. (2003). Hydrogenation of olefins using ligand-stabilized palladium nanoparticles in an ionic liquid. *Chem. Commun.* 1654.
- KABLUNDE, K. J. & Y. L. TANAKA. (1993): The building of a catalytic metal particle one atom at a time: solvated metal atom dispersed catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 21; 57-59.
- LÉGEER, B., DENICOURT-NOWICK, A., OLIVER-BOURBIGOU, H., ROUCOUX, A. (2008). Synthesis of Bipyridine-Stabilized Rhodium Nanoparticles in Non-Aqueous Ionic Liquids: A New Efficient Approach for Arene Hydrogenation with Nanocatalysts. *Adv. Synth. Catal.* 350; 153 – 159.
- LEWIS, L. N. (1993). Chemical Catalysis by Colloids and Clusters. *Chem Rev.* 93; 2693-2730.
- MEVELLEC, V., LEGER, B., MAUDUIT, M., ROUCOUX, A. (2005): Organic phase stabilization of rhodium nanoparticle catalyst by direct phase transfer from aqueous solution to room temperature ionic liquid based on surfactant counter anion Exchange. *Chem. Commun.* 2838–2839.
- RAO, C.R. N., KULKAMI, G. U., THOMAS, P. J., EDWARDS, P.P. (2000). Metal nanoparticles and their assemblies. *Chem. Soc. Rev.* 29; 27-35.
- ROUCOUX, A., SCHULZ, J., PATIN, H. (2002). Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?. *Chem. Ver.* 102; 3757 – 3778.
- SCHEEREN, C. W., MACHADO, G., DUPONT, J., FICHTNER, P.F.P., RIBEIRO, P., TEXEIRA, S.R. (2003). Nanoscale Pt(0) Particles Prepared in Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis from an Organometallic Precursor, Characterization, and Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions. *Inorg. Chem.* 42(15); 4738-4742.
- SCHMID, G., CHI, L. F. (1998). Metal Clusters and Colloids. *Adv. Matter.* 10; 515-526.
- XIAO C.-X., WANG, H-Z., MU, X-D., KOU, Y. (2007): Ionic-liquid-like copolymer stabilized nanocatalysts in ionic liquids I. Platinum catalyzed selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene. *J. Catal.* 250; 25–32.
- YANG, X., YAN, N., FEI, Z., CRESPO-QUESADA, R. M., LAURENCZY, G., KIVI-MINSKER, L., KOU, Y., LI, Y., DYSON, J. (2008). Biphasic Hydrogenation over PVP Stabilized Rh Nanoparticles in Hydroxyl Functionalized Ionic Liquids. *Inorg. Chem.* 47 (17); 7444-7446.
- ZHU, Y., CHING, C., CARPENTER, K., XU, R., SELVARATNAM, S., HOSMANE, N., MAGUIRE, (2003): Synthesis of the novel ionic liquid [N-pentylpyridinium]⁺ [closo-CB11H12]⁻ and its usage as a reaction medium in catalytic dehalogenation of aromatic halides†. *Appl. Organometal. Chem.* 17; 346.

