

19
25



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**COMPUESTOS DE COORDINACION
DEL BLOQUE "d" Y SU APLICACION
EN CATALISIS**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A I

GONZALO HERNANDEZ ZAVALTA

MEXICO, D. F.

1987.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

	Pág.
CAPITULO I	
I.- INTRODUCCION.....	1
I.1.- OBJETIVO GENERAL.....	2
I.2.- USO DE CATALIZADORES EN MEXICO.....	3
I.3.- ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA ASIMILACION DE TECNOLOGIA.....	4
I.4.- LA PETROQUIMICA EN MEXICO.....	6
I.4.1.- PETROQUIMICA BASICA.....	6
I.4.2.- PETROQUIMICA SECUNDARIA.....	7
I.5.- CONSIDERACIONES FINALES.....	10
I.6.- LOS ELEMENTOS DE TRANSICION.....	12
I.7.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS MAS IMPORTANTES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION.....	13
I.8.- BLOQUES "d" y "f".....	14
I.8.1.- BLOQUE "d".....	15

CAPITULO II

II.- GENERALIDADES.....	18
II.1.- COMPUESTOS DE COORDINACION.....	19
II.2.- TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO (T.C.C.).....	20
II.3.- INFLUENCIA DE LA TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO SO- BRE LOS COMPUESTOS DE COORDINACION EN LA CATALI- SIS.....	24
II.4.- CONCEPTO DE CATALISIS.....	25
II.5.- CATALISIS HETEROGENEA.....	26
II.6.- CATALISIS HOMOGENEA.....	27
II.7.- MECANISMO DE REACCION EN LA CATALISIS HETEROGENEA.....	28

	Pág.
II.8.- MECANISMO EN LA CATALISIS HOMOGENEA.....	30
II.8.1.- MECANISMO DE INSERCIÓN.....	30
II.8.2.- CICLO CATALITICO DE LA POLIMERIZACION.....	32
II.8.3.- CICLO CATALITICO DE LA HIDROGENACION.....	33
II.8.4.- CICLO CATALITICO PARA LA OXIDACION DE OLEFINAS: PROCESO WACKER.....	35

CAPITULO III

III.- COMPUESTOS MAS USADOS.....	38
III.1.- INTRODUCCION.....	39
III.2.- CUADRO DE CATALIZADORES.....	40

CAPITULO IV.

IV.- PROPOSICION DE UN PROGRAMA SOBRE CATALISIS A NIVEL LICENCIATURA.....	50
IV.1.- LA FACULTAD DE QUIMICA, INSTITUCION VIABLE PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES CON APLICACION INDUSTRIAL.....	51
IV.2.- PROPOSICION DE UN PROGRAMA SOBRE CATALISIS.....	52
IV.3.- PROGRAMA DE CATALISIS.....	53

CAPITULO V

V.- CONCLUSIONES.....	57
V.1.- A MANERA DE INTRODUCCION.....	58
V.2.- AL FINAL.....	61
BIBLIOGRAFIA.....	62

CAPITULO I

INTRODUCCION

I.1.- OBJETIVO GENERAL.

El objetivo de este trabajo es el de mostrar las generalidades así como la basta aplicación que tienen los compuestos de coordinación del bloque "d" en la catálisis, por otro lado; el trabajo pretende ser un auxiliar académico en los cursos de Química Inorgánica Dos que actualmente se imparten en nuestra Facultad para las personas que así convenga a sus intereses.

A través de los temas que aquí se tratan, queremos establecer las teorías y/o modelos químicos más importantes que a nuestro juicio tienen gran influencia para interpretar las propiedades catalíticas de los compuestos de coordinación. Sin embargo, las limitaciones y estructura del trabajo hacen que no se puedan considerar más profundamente.

Mediante este trabajo monográfico se desea contribuir al mejor aprovechamiento académico del alumnado que se interese en esta rama de la química, en particular a la que esté relacionada con los cursos de Química Inorgánica Dos, la cual por cuestiones de tiempo no alcanza a profundizar este tema. Esperamos pues, ser un eslabón que ayude a la superación tecnológica (investigación y desarrollo) que requiere nuestro país para atenuar los graves problemas que lo aquejan en esta área.

I.2.- USO DE CATALIZADORES EN MEXICO.

A través de este tema inicial se pretende mostrar un panorama general del uso que tienen los catalizadores en nuestro país, tanto a nivel industrial como en la Investigación-Desarrollo.

Primeramente se resumen algunas ideas sobre la Asimilación de Tecnología porque creemos que cualquier empresa o institución que tenga una organización adecuada debe contemplar este proceso como el primer paso fundamental para tener competitividad en el mercado.

Después se hace un resumen de los principales productos derivados de la Petroquímica Mexicana, su exportación e importación para satisfacer la demanda; conscientes que los derivados del petróleo es una de las principales fuentes de divisas para nuestro país, y que la elaboración o manufactura de estos productos está íntimamente ligada con el uso de los catalizadores en particular los derivados de metales de transición, a continuación se dan las consideraciones antes mencionadas para darnos una idea del uso y aplicación que tienen estos compuestos.

I.3.- ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA ASIMILACION DE TECNOLOGIA

La asimilación de Tecnología es una función que de alguna manera existe en cualquier organización industrial. La poca capacidad competitiva de numerosas empresas industriales en México - de todas magnitudes, se debe en gran parte a que el aspecto tecnológico ha sido relegado a un plano de poca importancia; tras - de muchos años de descuidar esta actividad, se hace evidente la necesidad de estructurar mecanismos adecuados para hacer uso eficiente de los conocimientos tecnológicos a través del proceso - denominado "ASIMILACION TECNOLOGICA", el cual consta de tres actividades fundamentales. (44)

- 1.- Documentación
- 2.- Capacitación
- 3.- Actualización

El resumen anterior permite reflexionar un poco sobre la competitividad de empresas mexicanas en el extranjero, a raíz de esto es evidente que las empresas relacionadas en el ramo de la química; en particular sobre el área de catálisis que es nuestro tema central, se vean en la necesidad de importar productos que son básicos para sus procesos, o lo que es más desagradable tener que importar insumos para satisfacer la demanda interna. De lo anterior se puede deducir que: "en nuestro país es necesario fomentar empresas con una organización tal que, la Asimilación - de Tecnología" sea vista como un proceso fundamental tanto en su funcionamiento interno (de personal), como en su competitividad

en el mercado externo"; nos referimos principalmente a las empresas relacionadas con la petroquímica, por ser las que están más ligadas con el desarrollo y uso de los catalizadores que contienen metales de transición.

1.4.- LA PETROQUIMICA EN MEXICO.

En nuestro país la industria petroquímica está integrada por las empresas que transforman petróleo y gas mediante procesos físicos o químicos. Esta industria se ha subdividido en Petroquímica Básica y Petroquímica Secundaria. (37)

A manera de síntesis haremos un resumen de la industria petroquímica en México, para ello subdividiremos a esta industria en Básica y Secundaria.

1.4.1.- PETROQUIMICA BASICA.

Los productos más importantes son Amoníaco, Metanol y Etileno con sus respectivos derivados, de estos productos, el de mayor importancia en esta rama es el Etileno debido a la gran variedad de derivados que puede generar (plásticos, tubería, discos, anticongelantes, colorantes, pinturas, adhesivos, etc.), tanto el metanol como el amoníaco son productos de exportación; sin embargo la producción total de etileno no se comercializa en el exterior y es utilizada por PEMEX para la elaboración de sus derivados acetaldehído, óxido de etileno, polietileno AD(63) y BD(75), cloruro de vinilo, etc.

Por otro lado si consideramos la gran variedad de productos que puede generar el etileno así como su baja producción por parte de PEMEX nos damos cuenta que en algunos años de la década pasada hubo la necesidad de importar para satisfacer la demanda interna; para la presente década no se puede predecir con exacti

tud el futuro de la producción de este importante petroquímico, debido fundamentalmente a la fluctuación del peso mexicano respecto al dolar.

Otro producto básico es el propileno del cual el 76% del consumo interno total se tiene que importar, los derivados de este monómero son: acrilonitrilo, isopropanol, polipropileno, óxido de propileno, dodecibenceno, en su mayoría son productos de importación.

I.4.2.- PETROQUIMICA SECUNDARIA.

En esta rama se puede clasificar a la petroquímica intermedia, la cual es un eslabón entre la petroquímica básica y la secundaria, de la petroquímica intermedia se puede resumir lo siguiente: "Tiene un amplio espectro en el mercado debido a la gran variedad de productos que llegan al consumidor, sin embargo en México no se cuenta con la tecnología ni mano de obra altamente calificada como para hacer inversiones más grandes; en lo que respecta a la producción en esta rama se observa una gran pérdida de divisas ya que el único objetivo es el de satisfacer la demanda interna en la mayoría de los casos".

La Industria de Resinas y Plásticos.- Se encuentra en el mismo camino, pues se trata de tener autosuficiencia en el consumo interno, la Investigación y Desarrollo en esta área solo la poseen los países industrializados que de ninguna manera dan accesos a terceros. Aunque el campo tiene una gran fuente de divi-

sas, en México no hay suficiente exportación, sin embargo, se cree que las resinas, plásticos termofijos y los termoplásticos tengan bastante uso, especialmente en el ramo automotriz, construcciones, etc., como sustituyente de metales.

La Industria de Fibras Químicas.- La perspectiva de la industria de fibras⁽⁶⁶⁾ asociada en su mayor proporción al vestido, depende fundamentalmente del crecimiento poblacional y del poder adquisitivo; las expectativas de ambas variedades predicen un futuro optimista en el mercado de fibras, el cual tiende a ser variado en virtud de las ampliaciones potenciales que presenta la industria del vestido, ropa exterior e interior, cuerdas de alta resistencia, elaboración de llantas, telas impermeables, muebles, tapicería, alfombras, etc. Por otro lado las necesidades internas tienden a ser satisfechas por la producción nacional obtenida a través de los hidrocarburos, sin embargo la Tecnología, Investigación y Desarrollo son muy pobres por lo que se cree haya una fuga de divisas en este renglón debido a la importación de tecnología durante la primera mitad de los ochentas.

La Industria de Elastómeros.- En este renglón industrial los productos más importantes son el POLIBUTADIENO-ESTIRENO (SBR) y el POLIBUTADIENO (BR) utilizados en la manufactura de llantas.

El SBR es utilizado en la fabricación de llantas para autos y camiones pequeños, especialmente en llantas radiales. El BR se utiliza en la manufactura de llantas para camiones y autobuses de transporte. Durante la década pasada el consumo interno fue -

satisfecho con importaciones en un 90% en promedio, pero se espe
ra que estas importaciones se reduzcan en la presente década con
la producción nacional, sin embargo estas reducciones son incier
tas debido a tres factores:

- a) el carácter transnacional de las empresas llanteras,
- b) la importación de tecnología por parte de éstas, y
- c) la devaluación de la moneda mexicana.

I.5.- CONSIDERACIONES FINALES.

Es incuestionable que la catálisis tanto homogénea como heterogénea presenta una gran diversidad de usos en los procesos catalíticos que se llevan a cabo en el campo industrial, por otro lado también sugieren un rápido desarrollo en los procesos catalíticos en cualquiera de las dos fases. A continuación se resumen un pequeño párrafo sobre las perspectivas que ofrece la catálisis homogénea según el profesor Armando Cabrera. (45)

"-La catálisis homogénea proveerá la posibilidad de producir compuestos de manera selectiva y en condiciones moderadas de reacción. También abrirá la posibilidad de sintetizar compuestos en forma estereoespecífica.

-La industria petroquímica tendrá en ella una opción y un apoyo muy importante para muchos de sus procesos. Se podrán llevar a cabo y de manera eficiente reacciones que actualmente presentan bajos rendimientos porque el sustrato y reactivos están en medios no miscibles uno y otro. Asimismo participará en forma sustancial de energéticos.

-La industria química se verá beneficiada de manera general con la posible aplicación de muchos procesos homogéneos; por tanto, la catálisis homogénea puede constituir una posibilidad de aplicación y desarrollo de tecnología-".

De lo antes expuesto es necesario que la catálisis encuen-

...

tre caminos alternativos que permitan a los investigadores obtener más y mejores productos elaborados, así como tener una mayor alternativa para transformar materias primas. Estos caminos alternativos solo se encontrarán cuando se estimule este tipo de investigación.

Los avances en este campo de la química a nivel mundial nos deben dar la pauta para desarrollar un plan que nos ponga al mismo nivel de los países desarrollados como: EUA, URSS, Japón, Francia, etc., en el ramo petroquímico tomando en consideración que México es un país potencialmente rico en recursos minerales; de todo esto podemos concluir que la catálisis puede ser una de las opciones que nos lleve hacia el futuro tecnológico.

En la siguiente sección se mencionan las características que tienen los elementos de transición y su relación en la tabla periódica.

1.6.- LOS ELEMENTOS DE TRANSICION.

Se clasifican como elementos de transición a todos aquellos que presentan orbitales "d" o "f" semillenos ya sea en estado basal o en cualquiera de sus estados de oxidación más comunes que puedan presentar, actualmente se clasifican como elementos de transición alrededor de unos 60 elementos los cuales se dividen en dos grupos para su estudio:

- 1).- Bloque "d" ó elementos de transición.
- 2).- Bloque "f" o Lantánidos y Actínidos.

Los elementos que constituyen el bloque "d" están comprendidos o colocados entre las familias 9a. y 18a. Aunque la familia del Zn esté comprendida en este bloque, estos elementos no son considerados de transición, pues desde el punto de vista electrónico no presentan su capa "d" semillena en ninguno de los estados de oxidación más comunes.

Por lo que corresponde al otro bloque de elementos, el bloque "f"; está constituido por dos series denominadas "LANTANIDOS" y "ACTINIDOS", ellos están colocados entre las familias 19a. y 32a. Estos elementos se caracterizan por presentar una actividad química muy pobre en comparación a sus homólogos colocados en el bloque "d", sin embargo su colocación está hecha en forma similar solo que su última capa de valencia es la capa "f", de ahí que pertenezcan a un bloque diferente y que lleva el mismo nombre que dicha capa.

...

I.7.- PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS MAS IMPORTANTES DE LOS ELEMENTOS DE TRANSICION.¹

Los elementos de transición presentan algunas propiedades comunes, a continuación mencionaremos las que aparecen con más frecuencia en los libros de texto convencionales.

- 1.- Todos son metales.
- 2.- Son dúctiles y maleables.
- 3.- Presentan altos puntos de fusión y ebullición.
- 4.- Pueden formar aleaciones con otros elementos de transición y con otros metales.
- 5.- Generalmente son muy electropositivos y pueden ser atacados por ácidos minerales, pero algunos tienden a permanecer pasivos.
- 6.- Salvo algunas excepciones estos elementos poseen valencia variable, sus iones o compuestos son coloreados en cualquier estado de oxidación.
- 7.- A consecuencia de presentar capas electrónicas incompletas forman compuestos paramagnéticos.

I.8.- BLOQUES "d" y "f"

a). Bloque "d".

Este bloque clasifica a los elementos de transición a través de tres series, la primera de las cuales empieza con el elemento Escandio (Sc) de número atómico 21 y con una configuración electrónica externa $(Ar) 3d^1 4s^2$, seguido por un grupo de ocho elementos que acomodan sus electrones en la capa "d" hasta llegar al elemento Cobre (Cu) cuya configuración electrónica externa es $[Ar] 3d^{10} 4s^1$.

La segunda serie de transición empieza con el elemento Ytrio (Y) de configuración electrónica externa $[Kr] 4d^1 5s^2$, en forma similar, el grupo de ocho elementos que le siguen, es decir: Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd y Ag quienes poseen capas 4d in completas, ya sea como elemento libre (excepto la plata) o en alguno de sus estados de oxidación químicamente importantes (excepto el Ytrio); la configuración electrónica externa de la plata es $[Kr] 4d^{10} 5s^1$.

El inicio de la tercera serie de transición presenta ciertas irregularidades a la altura del elemento Lantano (La) de número atómico 57, ya que a partir de este elemento, se hace mucho más estable el orbital 4f que el 5d'. En consecuencia la tercera serie comienza con el elemento Hafnio (Hf) que presenta una configuración electrónica externa $[Xe] 4f^{14} 5d^2 6s^2$ - seguido por un grupo de siete elementos Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, y Au que presenta una configuración electrónica $[Xe] 4f^{14} 5d^{10}$

$6s^1$, esta serie también posee su capa $5d$ incompleta, ya sea en estado basal (excepto el Oro) o en cualquiera de sus estados de oxidación químicamente importantes.

En particular podemos decir que las tres series de transición que pertenecen a este bloque, se caracterizan por presentar la capa electrónica d parcialmente ionizada.

b). Bloque "f".

Está constituido por dos series de elementos, la primera empieza con el elemento Lantano que tiene una configuración electrónica externa $[Xe] 5d^1 6s^2$ seguido por un grupo de catorce elementos que acomodan sus electrones en el orbital $4f$ el cual se hace más favorable hasta que se completa con el elemento Lutecio (Lu) de número atómico 71 y con una configuración electrónica externa $[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$. Los quince elementos colocados entre el Lantano y el Lutecio poseen propiedades físicas y químicas muy semejantes (por ejemplo la contracción de su radio atómico), por lo que se les ha denominado "serie Lantánida", tomando como prototipo al primer elemento de esta serie; el Lantano.

La segunda serie de este bloque empieza con el elemento Actinio que presenta una configuración electrónica externa $[Rn] 6d^1 7s^2$ seguido por un grupo de elementos que acomodan sus electrones tanto en la capa $5f$ como en la $6d$; energéticamente el orbital $5f$ se hace más favorable cuando se han agregado

unos cinco electrones después del Actinio, hasta llegar al elemento Laurencio (Lw) que tiene un número atómico 103 y una configuración electrónica externa $[Rn] 5f^{14} 6d^1 7s^2$. Esta serie parece presentar propiedades químicas intermedias entre los elementos del bloque "d" y los Lantánidos, quizá por cuestiones de tipo Nemo-técnico se les ha denominado "Serie Actínida" tomando como prototipo el elemento Actinio.

I.8.1.- Bloque "d"²

La estructura de este bloque está en función directa de las tres series de elementos que se mencionaron anteriormente, nosotros mostraremos un cuadro de este bloque incluyendo la configuración electrónica más estable para cada elemento, de esta manera se ve en forma más objetiva la importancia que tienen los orbitales "d" en lo que se refiere a las propiedades químicas de este grupo de elementos.

CUADRO I.1.- EL BLOQUE "d" Y LA CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS ELEMENTOS QUE LO CONSTITUYEN.

21	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	39	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	57	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²
22	Ti	[Ar] 3d ² 4s ²	40	Zr	[Kr] 4d ² 5s ²	72	Hf	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
23	V	[Ar] 3d ³ 4s ²	41	Nb	[Kr] 4d ³ 5s ²	73	Ta	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
24	Cr	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	42	Mo	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	74	M	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
25	Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	43	Tc	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	75	Re	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
26	Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	44	Ru	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹	76	Os	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
27	Co	[Ar] 3d ⁷ 4s ²	45	Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	77	Ir	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
28	Ni	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	46	Pd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰	78	Pt	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
29	Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	47	Ag	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹	79	Au	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
30	Zn	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	48	Cd	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	80	Hg	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²

CAPITULO II

GENERALIDADES

II.1.- COMPUESTOS DE COORDINACION³

Se llaman compuestos de coordinación a las especies químicas constituidas por:

- a) Un catión central, generalmente un metal de transición, el cual está rodeado de varios iones y/o moléculas neutras llamadas ligandos.
- b) Los ligandos se unen al metal central a través de enlaces covalentes coordinados.

La carga eléctrica del complejo depende de la carga del metal central y de los iones o moléculas que lo rodean dando como resultado un catión; un anión, o una especie neutra.

Actualmente el modelo que sirve para explicar en forma adecuada la naturaleza de estos compuestos fue propuesto por Alfred Werner, básicamente consiste en:

- 1.- Existe un metal central que presenta una valencia principal o número de oxidación, y una valencia secundaria o número de coordinación.
- 2.- Las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones fijas en el espacio, en consecuencia se podrán tratar mediante la aplicación de los principios básicos estructurales. Esta es la base para el estudio de la estereoquímica en los complejos.

II.2.- TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO (T.C.C.)

En esta sección se mencionarán los principios básicos de la Teoría del Campo Cristalino ya que la actividad catalítica de los compuestos de coordinación se puede explicar en forma adecuada mediante esta teoría.

Propuesta en 1930 por Bethe y Van Vleck, supone que la interacción entre el metal central y los ligandos es puramente electrostática o iónica, la interacción del metal central es a través del grupo de cinco orbitales "d" orientados espacialmente sobre y entre los ejes coordenados de un plano tridimensional; el grupo de orbitales "d" metálicos son: d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} .

Cuando los ligandos o cargas puntuales se acercan desde diferentes posiciones espaciales hacia el metal central se genera una interacción de tipo electrostático entre Metal Central y Ligandos; a consecuencia de este fenómeno el conjunto de cinco orbitales "d" metálicos se pueden separar en dos nuevos grupos, E_g y T_{2g} cuando el complejo tiene simetría octaédrica. Esta separación trae consigo una diferencia energética entre estos nuevos grupos comúnmente denominada $10Dq$ o Δ , un complejo será más estable mientras mejor "compense" esta diferencia de energía y que mejor conocemos como Energía de Estabilización del Campo Cristalino (E.E.C.C.), la cual será energéticamente diferente para cada tipo de estructura y número de coordinación.

Paralelamente al desdoblamiento de los orbitales "d", se -

presenta un efecto de gran relevancia sobre los electrones que están en "juego"; ellos quedan sujetos a dos fenómenos⁴:

- i) La tendencia a permanecer desapareados y a ocupar más orbitales como les sea posible hasta reducir o eliminar las repulsiones mutuas como ocurre en el caso de los electrones que son forzados a aparearse en el mismo orbital, y
- ii) La tendencia de los electrones a ocupar los orbitales de más baja energía que pueden ser por ejemplo: los t_{2g} cuando el complejo presenta una geometría octaédrica.

En la siguiente figura se muestran las diferentes formas en que se pueden desdoblar los orbitales "y" del metal central debido a la presencia e interacción con los ligandos.

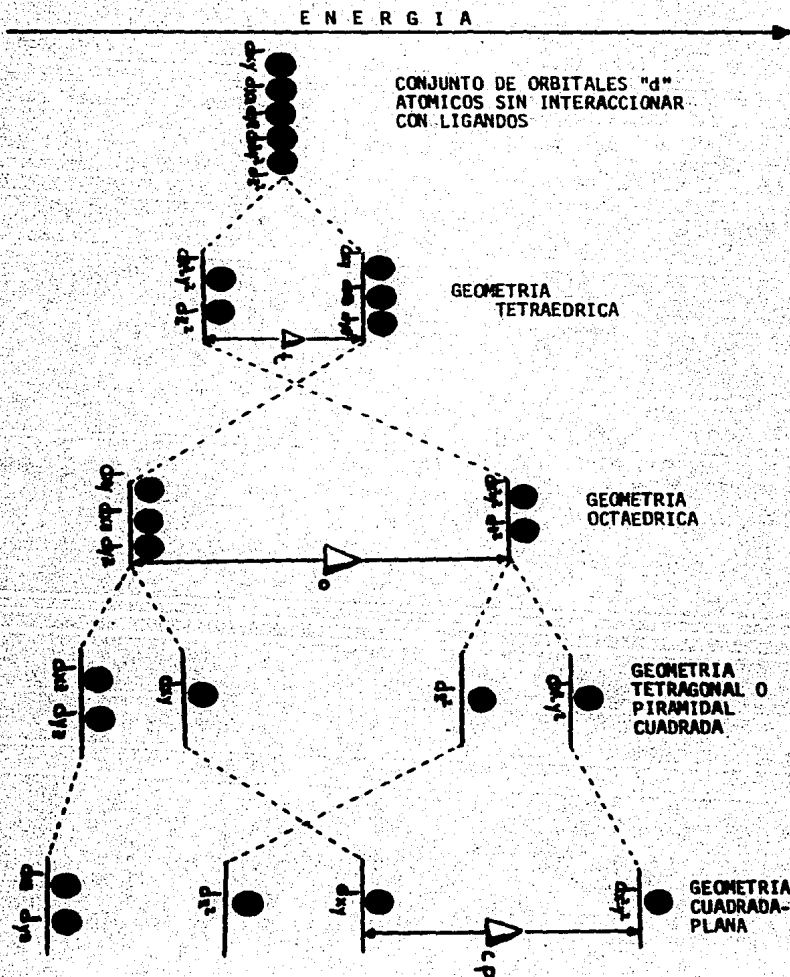


FIG. 2.1.- SEPARACION DE LOS ORBITALES "d" DEL METAL CENTRAL PRODUCIDA POR EL CAMPO CRISTALINO EN COMPLEJOS DE DISTINTA GEOMETRIA. LOS SUB INDICES DE Δ INDICAN LA GEOMETRIA.

De la figura anterior se puede deducir que:

- La separación de los orbitales "d" atómicos en el campo cristalino, cambia con la simetría del compuesto de coordinación.
- Los valores relativos de la E.E.C.C. presentan dos casos extremos conocidos como:
 - 1).- CAMPO DEBIL.- Los cinco orbitales "d" atómicos se llenan de acuerdo a la primera regla de Hund, generalmente resulta un complejo de alto espín.
 - 2).- CAMPO FUERTE.- La primera regla de Hund se aplica a cada grupo de los orbitales "d" metálicos generando un complejo de bajo espín.
- Cuando se hacen corresponder pequeñas diferencias de la E.E.C.C. fácilmente pueden ocurrir cambios reversibles entre los complejos con simetría octaédrica, tetragonal, piramidal, cuadrada y planar cuadrada; quizá esta sea la razón fundamental de su actividad catalítica. (5,89)

II.3.- INFLUENCIA DE LA TEORIA DEL CAMPO CRISTALINO SOBRE LOS - COMPUESTOS DE COORDINACION EN LA CATALISIS.

Muchos de los argumentos que se utilizan para explicar la actividad catalítica de los complejos están cimentados en las predicciones que hace la Teoría del Campo Cristalino. Argumentos como geometría y simetría del compuesto, Energía de Estabilización del Campo Cristalino (E.E.C.C.), son aplicados con gran validez al proponer un Modelo útil que ayuda a comprender mejor estas actividades catalíticas; razón por la cual creemos que esta teoría tiene gran influencia al servir como patrón de referencia, así como ser un gran auxiliar para explicar los fenómenos catalíticos de los compuestos coordinados.

II.4.- CONCEPTO DE CATALISIS.

Se denomina catálisis⁶ al proceso mediante el cual la variación de la velocidad de reacción en moléculas reaccionantes mantenidas en configuraciones adecuadas, se ve afectada por otras sustancias llamadas catalizadores. La catálisis puede ser de dos tipos: heterogénea y homogénea.

II.5.- CATALISIS HETEROGENEA.

En la catálisis Heterogénea, las sustancias reaccionantes y el catalizador se encuentran en diferente fase; quizá un caso de catálisis heterogénea lo representa la catálisis microheterogénea, que se verifica en fase líquida con la presencia de partículas coloidales en función de catalizadores.

II.6.- CATALISIS HOMOGENEA.

El catalizador y las sustancias reaccionantes se encuentran en la misma fase (gas o líquida). Por esta razón se puede estudiar detalladamente el mecanismo de reacción en un ciclo catalítico, ya que se han podido aislar las especies que intervienen en él.

II.7.- MECANISMO DE REACCION EN LA CATALISIS HETEROGENEA.

Considerando que tanto el catalizador como los reactivos se encuentran en diferente fase, es muy difícil por no decir imposible el poder aislar especies químicas que ayuden a proponer un mecanismo adecuado en los ciclos catalíticos. Sin embargo se pueden resumir algunos aspectos generales⁵ como:

- 1.- El centro Activo de un catalizador lo constituye en el mayor de los casos, átomos o Metales de transición coordinados incompletamente, (es decir presentan orbitales "d" disponibles).
- 2.- Un orbital atómico "d" vacío forma enlaces coordinados con un par electrónico de moléculas tipo donador y actúa como un centro activo tipo aceptor.
- 3.- Los ligandos con orbitales vacíos de simetría apropiada, están π ligados a tales centros activos.
- 4.- Un orbital atómico "d" semilleno con un electrón de espín libre (desapareado), actúa como una valencia libre y permite la reacción con radicales (espín libre) obtenidos por la ruptura homolítica de un enlace simple o por un doble enlace en estado excitado.
- 5.- Si la densidad superficial de los electrones "libres" y los agujeros de un sólido está muy relacionada con su densidad en la red cristalina, existirá mayor relación entre su actividad catalítica y su semiconductividad.

- 6.- Cuando esto sucede, se rompe la estequiometría del óxido - por reducción del metal en exceso tipo N ($H^{\bullet} + e^{-} \rightarrow H^{-}$ su superficie reducida) ó por oxidación cuando hay exceso de - oxígeno tipo P ($H^{\bullet} + p \rightarrow H^{+}$ superficie oxidada).
- 7.- El fenómeno de Adsorción química ocurre de la siguiente ma- nera: un electrón libre o un agujero de la superficie reac- ciona con una molécula de la fase gaseosa y se denomina - tipo aceptor o donador respectivamente.
- 8.- La reacción catalítica ocurre cuando en los procesos antes descritos (4, 5, 6 y 7) se adsorben una o dos especies quí- micas en determinado centro activo. La velocidad con que - se destruya este complejo, será la velocidad de reacción - en esta etapa.

Ya que la formación y destrucción de este complejo implica una transferencia electrónica con el sólido, se pueden es- perar correlaciones entre la catálisis y la semiconductivi- dad.

II.8.- MECANISMO EN LA CATALISIS HOMOGENEA.

La mayoría de las reacciones en catálisis homogénea son reacciones fundamentales de la química de coordinación y organometálica⁷, generalmente aparecen en una combinación secuencial originando un ciclo catalítico en el cual el catalizador determina este orden secuencial de reacciones para formar las especies propias del ciclo.

Cada ciclo catalítico involucra cambios en el estado de oxidación del metal central, así como en su número de coordinación; en consecuencia pueden ocurrir cambios en la coordinación; en la geometría, transferencia de electrones, etc., considerando que hay ciclos catalíticos diferentes y que el complejo presenta un cierto arreglo en su estructura antes de intervenir en algunos de ellos, podemos decir que tiene lugar un "premecanismo" previo a cada ciclo denominado Mecanismo de Inserción el cual esbozaremos en seguida; después mostraremos algunos ciclos catalíticos más comunes y de relevancia industrial.

II.8.1.- MECANISMO DE INSERCIÓN.

La inserción se define como la reacción por medio de la cual un átomo o grupo de átomos se insertan entre dos átomos unidos inicialmente⁸; esta inserción ocurre frecuentemente entre dos ligandos en posición cis. La reacción general se puede escribir como:



donde:

L = X = Ligandos que pueden ser diferentes

M = Metal central.

Esta reacción se puede representar gráficamente en la siguiente figura

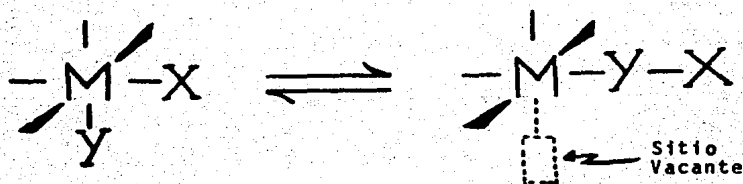


Figura 2.2.- MECANISMO DE INSERCIÓN.

El mecanismo de inserción^(1,8) tiene algunas particularidades a saber: en general el ligando debe de ser lábil, así por ejemplo el enlace M-Y podrá ser Metal-Hidrógeno, Metal-Carbono, o Metal-Oxígeno. Como se observa en la figura anterior, la inserción deja un "sitio vacante" en el catalizador, en él se puede activar una nueva molécula reaccionante y mediante algunos reacomodos internos se forma un ciclo catalítico. Los "sitios activos" o "insaturaciones coordinativas" tienen gran importancia pues son considerados factores fundamentales en el comportamiento de los catalizadores homogéneos, son análogos a los "sitios activos" en los catalizadores heterogéneos, de tal manera

que el envenenamiento de ambos tipos de sistemas se presenta - cuando las moléculas del veneno bloquean a los "sitios "Activos" y "Vacantes" impidiendo la interacción con la sustancia reaccio nante.

II.8.2.- CICLO CATALITICO DE LA POLIMERIZACION.

La polimerización a nivel industrial del etileno, propileno (12) y otras α -olefinas se lleva a cabo a bajas presiones utilizando el catalizador de Ziegler-Natta ($TiCl_4 - AlR_3$), donde - R = (Metilo, etilo, etc.). Aunque el sistema Ziegler-Natta es - heterogéneo, se han podido aislar y obtener algunos homogéneos, sin embargo, considerando la gran importancia que tiene a nivel industrial este tipo de reacciones mostraremos este ciclo catalítico que consta de los siguientes pasos:

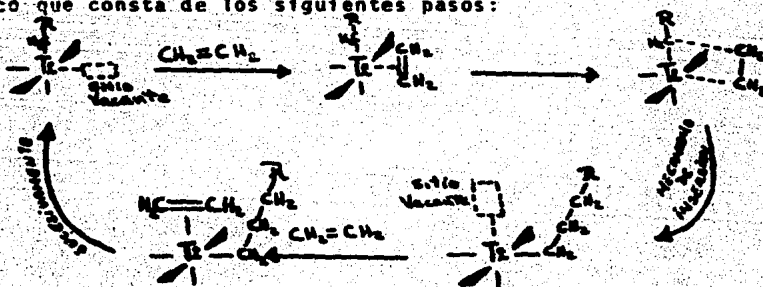


Figura 2.3.- CICLO CATALITICO DE LA POLIMERIZACION DEL ETILENO POR EL CATALIZADOR DE ZIEGLER-NATTA. EN EL CASO - DE LA POLIMERIZACION DEL PROPILENO, LA SECUENCIA ES SIMILAR, SOLO CAMBIA EL PROPILENO EN LUGAR DEL ETILENO.

II.8.3.- CICLO CATALITICO DE LA HIDROGENACION.

La hidrogenación de olefinas⁹ es una reacción en la cual - muy pocos compuestos de coordinación son capaces de llevarla a cabo, en particular cuando hay enlaces olefinicos no conjugados (aislados). El sistema que se presenta en la hidrogenación es - muy difícil de estudiar; sin embargo, se han propuesto mecanismos hipotéticos para explicarla, por otro lado tenemos que la - hidrogenación catalítica con mayor éxito de este tipo de ligaduras se ha logrado con el catalizador de Wilkinson $RhCl(PH_3)_3$. - un complejo de Rodio (I).

El catalizador es altamente efectivo en la hidrogenación - de dobles y triples ligaduras sin que afecte a otros grupos funcionales; es muy estereoespecífico aunque el factor estérico en los alrededores de la insaturación varían la velocidad de reacción (la disminuyen), en la siguiente figura se muestra el orden secuencial de las reacciones en el ciclo de la hidrogenación con un catalizador de Wilkinson^(1,15).

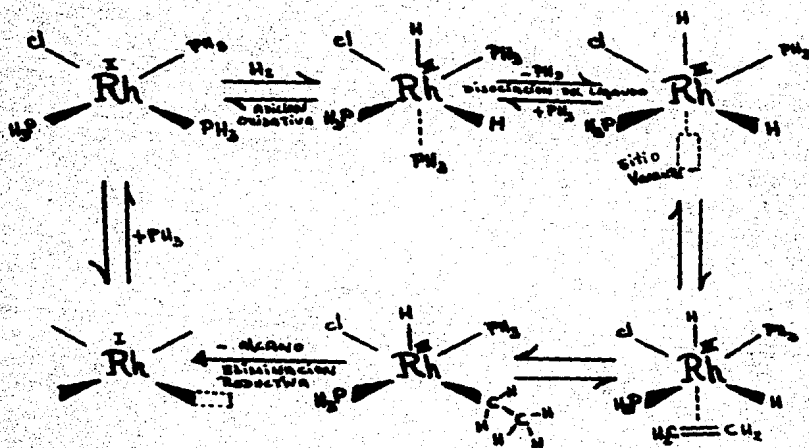
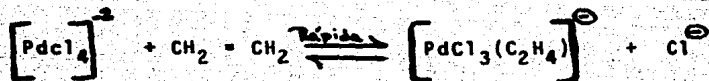


FIGURA 2.4. - CICLO CATALITICO DE LA HIDROGENACION DE ALQUENOS POR EL CATALIZADOR DE WILKINSON, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

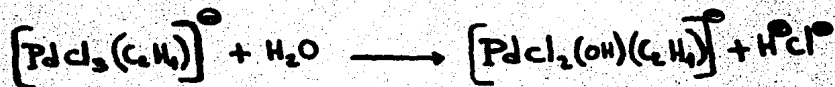
II.8.4.- CICLO CATALITICO PARA LA OXIDACION DE OLEFINAS: OBTENCIÓN DE ACETALDEHIDO POR EL PROCESO WACKER.

El proceso Wacker también tiene aplicación industrial en la obtención de: acetona (2-propanona) y la Etilmetilcetona - (2-Butanona). Cuando se trata una solución acuosa de cloruro paladioso con etileno se obtiene acetaldehído y paladio metálico, pero al agregar cloruro cúprico a la solución se impide la precipitación del paladio al ser oxidado a cloruro paladioso. Por otro lado el cloruro cuproso que queda en solución se puede oxidar por medio de una corriente de aire.

Dos reacciones iniciales antes del ciclo tienen lugar en la solución; la primera de ellas es la formación de un complejo - etilpaladio:



El exceso de cloruro inhibe la formación del complejo olefínico, haciendo que el $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^{-}$ se hidrolice rápidamente.



Este complejo aniónico es el que entra al ciclo catalítico sufriendo reacciones de "inserción", el ciclo se puede representar en la siguiente figura:

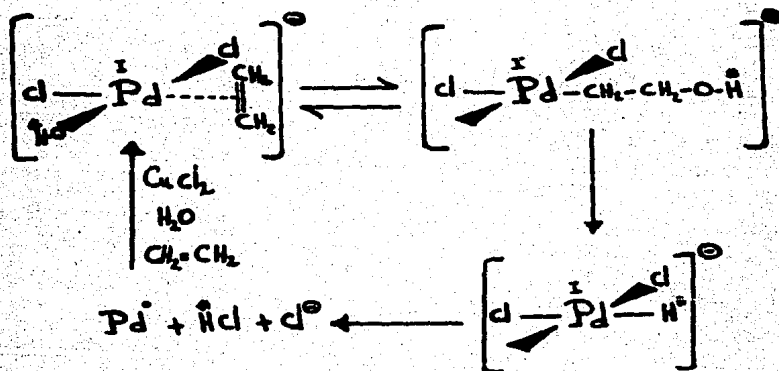
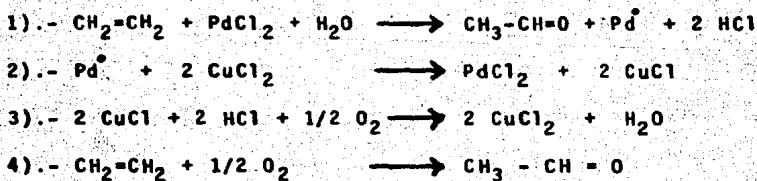


Figura 2.5.- CICLO CATALITICO PARA LA OBTENCION DE ACE-
TALDENIDO POR EL PROCESO WACKER.

El proceso total se puede representar en el siguiente sistema de reacciones secuenciales.



Para terminar esta sección solo nos queda mencionar que existen otros ciclos catalíticos con igual importancia como los que aquí se mostraron; y que por limitaciones del presente trabajo no es posible mostrarlos, pero por otro lado sentimos ha-

ber cumplido con el propósito de mostrar la gran actividad catalítica de los compuestos de coordinación a través de los ci- -
clos.

C A P I T U L O I I I**COMPUESTOS MAS USADOS.**

III.1.- INTRODUCCION.

Actualmente existe una variedad muy grande de compuestos - de coordinación con aplicación industrial (29,30); en particular en la petroquímica, tomando en cuenta que para nosotros es imposible enumerar a todos ellos, daremos una lista de algunos compuestos que tienen actividad catalítica con relevancia industrial. En ninguna circunstancia se les resta importancia a los compuestos omitidos; sin embargo la estructura del trabajo así lo exige, solo nos queda poder contribuir en algo que sea de utilidad a la persona interesada en este extenso campo de la química.

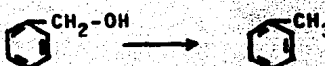
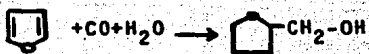
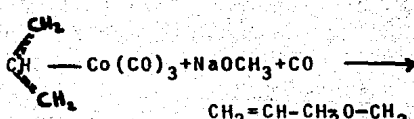
III.2.- CUADRO DE CATALIZADORES Y LAS REACCIONES QUE CATALIZAN
ELEMENTO COMPUESTO REACCION CATALIZADA

Ti	TiCl ₄	Obtención de Amoníaco a partir de N ₂ a temperatura ordinaria (10).
Ti	TiCl ₄ AlR ₃ R=radical alquilico Ziegler=Natta	Polimerización del propileno y del etileno (6,13,61,77) nC ₂ H ₄ [C ₂ H ₄] _n
Ti	TiCl ₄ AlR ₃ R=Radical alquilico	Polimerización del Butadieno e isopreno (6,13) nC ₄ H ₅ CH ₃ [C ₄ H ₅ CH ₃] _n
V	VCl ₄	Obtención de N ₂ con Agentes Orgánicos como C ₅ H ₅ MgBr, C ₆ H ₅ Li etc. Ver también. (62)
Cr	CrCl ₃	En la síntesis de Cloro a partir de HCl HCl + O ₂ → O ₂ + Cl ₂
Mo	BiMoO ₄	Cataliza la obtención de Acrilonitrilo (6) CH ₂ =CH-CH ₃ +NH ₃ +O ₂ → CH ₂ =CH-CN + H ₂ O
Mo	Bi MoO ₄	Síntesis de Acroleína a partir de Propileno (6) CH ₂ =CH-CH ₃ +O ₂ → CH ₂ =CH-CHO

ELEMENTO COMPUESTO

REACCION CATALIZADA

Mo	FeMoO_4	Síntesis de Formaldehído a partir de Metanol: $\text{CH}_3\text{-OH} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCH=O}$
Mo	Mo(CO)_6	Dismutación de Radicales en las Olefinas. $2 \text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CH}_2$
W	WOCl_4	Dismutación de Radicales en Olefinas también favorece la izomerización e inversión en la configuración, en presencia de AlCl_3 . $\text{C}_2\text{H}_5\text{-AlCl}_2$
W	BiWO_4	Síntesis de Acroleína $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_2=\text{CH-CH=O}$
Fe	Fe(CO)_5	Halogenación vecinal de dobles ligaduras en presencia de CCl_4 (16) $\text{R-CH=CH}_2 \longrightarrow \text{R-}\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{-}\overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}}\text{-CH}_2$
Fe	Fe(CO)_5	Obtención de alcoholes a partir de etileno en presencia de NaOH $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CO} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

ELEMENTO	COMPUESTO	REACCION CATALIZADA
Mn.	$Mn(CO)_4 (P\beta_3)$ $\beta = Fenil$	Obtención de alcanos a partir de derivados halogenados. (16)
Fe	$K_3Fe(CN)_6$	Síntesis de Amoníaco
Fe	$Na_2Fe(CO)_4$	Síntesis de Aldehdos a partir de alquil o aril halogenuros. (30)
Co	$Co(NO_3)_2$	Deshidrogenación de compuestos aromáticos.
Co	$HCo(CO)_4$	Hidroformilación de Olefinas para obtener aldehdos (Proceso OXO)
Co	$HCo(CO)_4$	La oxidación de alcohol bencilico a tolueno: 
Co	$Co_2(CO)_8$	Hidroformilación del furano (32) 
Co	$(CH_2=CH=CH_2)Co(CO)_3$	Obtención de Metil-Alil-Eteres (30) 

ELEMENTO COMPUESTO

REACCION CATALIZADA

Co	Naftenato de Co^{+2}	La polimerización de resinas en presencia de oxígeno (en pinturas se conoce como secante).
Ni	$\text{NiCl}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ Catalizador tipo Ziegler insoluble	Hidrogenación de ciclo Hexeno para obtener ciclohexano ⁽¹⁷⁾
Rh	$\text{Rh}(\text{P}\beta_3)_3\text{Cl}$ β = fenil	Hidroformilación selectiva en dobles ligaduras ⁽¹⁸⁾ $\beta\text{-O-CH=CH}_2 \longrightarrow \beta\text{-O-C-C=O}$
Rh	$[\text{Rh Cl}_5 (\text{H}_2\text{O})]^{-2}$	Hidrogenación de Olefinas con ruptura heterolítica del H_2 ⁽¹³⁾
Rh	$\text{Rh Cl} (\text{P}\beta_3)_3$	Hidrogenación de Acetileno con ruptura homolítica de H_2 ⁽¹¹⁾
Rh	$\text{Rh} (\text{CO})_2 (\text{C}_2\text{H}_5)$	Ciclotrimerización de Alquinos a Alquenos. ⁽¹⁸⁾ Ejem. $3 \text{ CH} \equiv \text{CH} \longrightarrow \text{BENCENO}$
Rh	$[\text{Rh} (\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$ C_5Me_5 =1,2,3,4,5-Pentametilciclopentadieno.	Hidrogenación de Olefinas (Arenos) Ejemplo Benceno en Propanol ⁽¹⁹⁾

ELEMENTO	COMPUESTO	REACCION CATALIZADA
Rh.	$\text{Rh}(\text{Diphos})_2\text{Cl}_2$	Reducción Electroquímica del Bi-óxido de Carbono. (20)
Rh	RhCl_3	Cataliza reacciones de codimerización entre el 1,3-Butadieno y el Etileno.
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Carboxilación de compuestos insaturados (Alquenos y Alquinos) para obtener ésteres en medio ácido.
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Carboxilación del Yodobenceno para obtener Ac. Benzoico, en atmósfera de CO.
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Con el Diclorobenceno (O,P) se obtiene Acido Ftálico y/o Tereftálico.
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	En presencia de $\text{P}(\theta)_3$ cataliza la oxidación de alcoholes a Ac. carboxílicos (2-Metil) (32) But-OH \longrightarrow Ac.2-Metilbutanoico
Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Carboxilación de triples ligaduras (32) en presencia de H_2O , Et-OH, y AcOH $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array} + \text{H}_2\text{O} + \text{AcOH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{COOH}$

ELEMENTO COMPUESTO

REACCION CATALIZADA

Ni	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Cataliza la síntesis de Etil Acrilato a partir de Acetileno ⁽³²⁾ $\text{CH}_2=\text{CH}+\text{EtOH}+\text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHOO}-\text{Et}$
Ni	$[\text{Ciclooctadieno}]_2\text{Ni}-\text{Ni}(\text{CO})_4$	Cataliza la polimerización estereoespecífica del Butadieno al igual que el catalizador Ziegler-Natta ⁽¹³⁾
Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{P}(\text{O})_3$	Se utiliza en la dimerización del Propileno, se obtienen isómeros ramificados.
Ni	$\text{Ni}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$	Cataliza la Hidrogenación de aceites o grasas.
Pd	Pd Cl_2	Preparación de Etilenglicol por la oxidación catalítica del etileno. ⁽⁷³⁾
Pd	Pd Cl_2	La oxidación de Etileno en acetaldehído (Proceso Wacker).
Pd	$[\text{Pd}(\text{Cl})_4]^{-2}$	Cloración del 1,3-Butadieno y el isopreno, en ambos casos se obtiene el derivado clorado 1,4.

ELEMENTO COMPUESTO

REACCION CATALIZADA

Pd	$[\text{Pd Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^{-1}$ sal de Kharash	Oxidación de Olefinas en aldehidos.
Pt	$\text{Na}_2 \text{Pt Cl}_3$ en soporte de asbesto	Usado en la oxidación de alcohol etílico, Ver también (56)
Pt	$\text{K}[\text{Pt Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ sal de Zeiss	Oxidación de Olefinas en aldehidos, igual que algunos complejos de Pt(0) (79)
Cu	Cu Cl_2	Utilizado para la producción de cloro a partir de HCl (6) en presencia de O_2 $\text{HCl} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Cu	CuCl_2 con AlCl_3	Se utiliza en la síntesis de Benzaldehido.
Cu	$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Polimeriza olefinas como por ejemplo el acetileno.
Ir	Ir Cl L_2 L = Cicloocteno	Hidrosilación de 2,3-Dimetil-1-Buteno (81) $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{R} \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me} \end{array}$

ELEMENTO	COMPUESTO	REACCION CATALIZADA
Co	$H Co(PMe_3)_3 (C_2H_4)$	Polimerización de Olefinas como - el Etileno (33)
Co	$CoCl_2 \cdot Al(C_2H_5)$	Obtención del polibutadieno en - estereoespecificidad cis - 1,4. (13)
Co	$Co(CO)_8$	Carbonilación de Halugos de Ben-- cil Trietil Amonio o Alil-Etil - Amonio (35) $Ar - x \longrightarrow Ar - COONa$
Ru	$RuHCl(PPh_3)_3$	Hidrogenación de aldehidos y ce-- tonas (55,56,60)
Ru	$Ru Cl_3 \cdot 3H_2O$	Carbonilación e Hidrogenación de cetonas, alcoholes, aminas (57)
Os	$OsHBr(CO)(PH_3)$	Migración de isomerización de Al-- quenos, aldehidos y cetonas (59)
W	WCl_6	Polimerización de ciclopenteno en presencia de fenilacetileno, y - compuestos con oxígeno (64)
W	WCl_6	Síntesis de polidifenilacetileno-- Nueva Ruta para obtener polimeros conjugados. (67)

ELEMENTO	COMPUESTO	REACCION CATALIZADA
Rh	$\begin{array}{c} \text{OC} \\ \\ \text{Rh} - \text{C} - \text{M} - \text{SR} - \text{Rh} - \text{CO} \\ \quad \\ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \quad \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{SR: alquil o ariltidato} \end{array}$	Hidrogenación, hidroformilación e isomerización de Olefinas. (68)
Pd	$\text{Pd}(\text{P}\phi_3)_3$ $\phi = \text{Fenil}$	Obtención de Bromohidrina con reactivos de Grignard. (72) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{Br}$
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ En presencia de $\text{Al}(\text{OH})_3$	Dismutación de Olefinas (74)
W	$\text{W}(\text{CO})_3\text{Cl}_2(\text{As}\phi_3)_2$ $\phi = \text{Fenil}$	Polimerización de norborneno (76)
V	VOCl_3	Obtención de Copolímeros del Etileno (78)
Mo	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Polimerización estereoespecífica del Norbornadieno. (80)
Nb	NbCl_5	Alquilación de Arenos (Benceno) - etc. (82)
Co	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Reacciones de Bisulfuros (Carbonilación de cadenas a Tioesteres) (83) $\text{R} - \text{CO} - \text{SR}$

ELEMENTO	COMPUESTO	REACCION CATALIZADA
Mn, Fe	$K [MnFe_2(CO)_{12}]$	Obtención de dimetil eter en el - proceso Fischer-Tropsch. (84)
Fe	$FeCl_3$	Conservación de disacáridos y glu- cósidos. (85)
W	$(CO)_5 W=C(OMe)(\beta)$ $\beta = Fenil.$	Reacción de Alquenos con Diazocom- puestos. (86)
Ni	$Ni(P\beta_3)_4 \quad \beta = Fenil$	Síntesis del 1,1-Dicloroalquenos ⁽⁸⁷⁾ $Cl-CH=C-Cl_2 \longrightarrow R-CH=C-Cl_2$
Ti	$Ti(OBu)_4 \quad B=Butil$	Polimerización de Acetileno en - Presencia de $Al-Et_2$. (90)
W	WCl_6	Polimerización de Ciclopentadie-- no ⁽⁹¹⁾ en presencia de $Al-Et_2-Cl$.
Rh	$Rh_6(CO)_{16}$	Hidrogenación de C_2H_4 sobre O_5 como Clouster ⁽⁷¹⁾
Ru	$[ClRu_2(OAc)_4-P\beta R_1R_2]$ $R_1=R_2=\beta, Et.$	Deshidrogenación de Metanol. (69)

C A P I T U L O I V

**PROPOSICION DE UN PROGRAMA
SOBRE CATALISIS A NIVEL -
LICENCIATURA.**

IV.1.- LA FACULTAD DE QUIMICA, INSTITUCION VIABLE PARA EL DESARROLLO DE CATALIZADORES CON APLICACION INDUSTRIAL.

Como se sabe, nuestra facultad es la Institución más adecuada para poder preparar en principio, catalizadores industriales que no requieran de una tecnología muy sofisticada en su síntesis, ni de material costoso tomando en cuenta los problemas económicos por los que pasa nuestra "casa de estudios".

Creemos que en un mediano plazo este problema se superaría por sí solo, pues este trabajo sería fuente de ingresos que ayudarían a la innovación tecnológica, y de esta manera poder desarrollar catalizadores que requieran de material y equipo costoso. Sabemos que hay instituciones como el I.M.P. (Instituto Mexicano del Petróleo) que tiene su área de investigación en catálisis, en general lo hace en el campo de la catálisis heterogénea, cabe mencionar que su trabajo es mínimo⁽³¹⁾ en relación con el vasto panorama que pudiera desarrollarse en nuestro país. Por lo tanto es necesario que en los planes de estudio a nivel licenciatura se integre un programa sobre esta área de la química.

IV.2.- PROPOSICION DE UN PROGRAMA SOBRE CATALISIS.

El siguiente programa se presenta como una sugerencia personal para el desarrollo de nuevos programas de estudio que se lleven a cabo en la Facultad, pues se sabe existe la necesidad de preparar gente en esta área tan importante. La idea sale a raíz de que en los programas de estudio actuales⁽⁴¹⁾ no se contempla un curso sobre catálisis; sin embargo sería bueno que en los nuevos programas de estudio se hiciera, creemos que en un tiempo no lejano se verá integrado un curso de esta materia a los planes de estudio para las carreras de: Ingeniería Química, Ingeniería Química Metalúrgica y Químico principalmente, quizá un segundo curso el tema se tenga que impartir a nivel maestría.

IV.3.-

PROGRAMA
DE
CATALISIS

PLAN.- SEMESTRAL

HORAS-SEMANA.- 3 Hrs.

UNIDADES PROGRAMATICAS

- I.- INTRODUCCION
- II.- CATALISIS HOMOGENEA
- III.- CATALISIS HETEROGENA
- IV.- USOS INDUSTRIALES DE LA CATALISIS

PROGRAMA SINTETICO

I.- INTRODUCCION.

- I.1.- Concepto de Catálisis.
- I.2.- Clasificación de la catálisis de acuerdo a las fases que intervienen en el acto catalítico.
- I.3.- Descripción cualitativa de la catálisis en una reacción.
- I.4.- Descripción cuantitativa de la catálisis en una reacción.
- I.5.- Aspectos termodinámicos de la catálisis.
- I.6.- Otros.

II.- CATALISIS HOMOGENEA.

- II.1.- Concepto.
- II.2.- La Energía de Estabilización de campo cristalino (EECC).
- II.3.- Orbitales moleculares, enlaces σ y π
- II.4.- Catálisis de Oxidación-Reducción.
- II.5.- Catálisis Acido-Base.
- II.6.- Algunos mecanismos en catálisis homogénea.
 - II.6.1. Mecanismo de Inserción.
 - II.6.2. Adición Oxidativa.
 - II.6.3. Eliminación Reductiva.
 - II.6.4. Reordenamientos.
- II.7.- Aplicaciones de la Catálisis homogénea.
 - II.7.1. Hidrogenación.

II.7.2. Hidroformilación.

II.7.3. Polimerización.

II.7.4. Oxidación.

II.8.-Otros.

III.-CATALISIS HETEROGENEA.

III.1.- Concepto.

III.2.- Fenómeno de Adsorción.

III.2.1.- Adsorción física.

III.2.2.- Adsorción química.

III.3.- Cinética de Adsorción.

III.4.- Catálisis Oxidación-Reducción.

III.5.- Catálisis Acido-Base.

III.6.- Catalizadores sólidos ácidos.

III.7.- Catalizadores sólidos básicos.

III.8.- Otros.

IV.- USOS INDUSTRIALES DE LA CATALISIS.

IV.1.- En la petroquímica.

IV.1.1.- Catalizadores utilizados en petroquímica
básica.

IV.1.2.- Catalizadores utilizados en petroquímica
intermedia.

IV.1.3.- Catalizadores utilizados en petroquímica
secundaria.

IV.2.- En la Química mineral.

IV.2.1.- Síntesis de H_2SO_4

IV.2.2.- Síntesis de HNO_3

IV.2.3.- Síntesis de NH_3

IV.3.- Otros procesos.

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

V.1.- A MANERA DE INTRODUCCION.

Mediante la investigación realizada en este trabajo sobre la aplicación que tienen los catalizadores en México a nivel Industrial e Investigación-Desarrollo, en particular los catalizadores del tipo "Complejo de metal de Transición" confirma que la catálisis puede ser un camino adecuado en la independencia tecnológica en este renglón de la ciencia; y que los avances mundiales en esta área están muy por encima de los logros alcanzados en nuestro país.

Asimismo la catálisis está muy relacionada con otras áreas, su desarrollo y avances dependen de varios factores que se pueden resumir de la siguiente manera:

- En nuestro país existe una basta y extensa riqueza mineral a través de sus diferentes regiones, pero no existe una tecnología propia para poder aprovechar al máximo estos recursos, tampoco se tiene un plan que contemple el desarrollo de una "Tecnología Integral" adecuada para que en un corto plazo se aprovecharan los recursos mencionados; al menos para sintetizar catalizadores.
- Actualmente la Petroquímica Mexicana es uno de los campos donde estos compuestos pueden tener una extensa aplicación debido a la gran versatilidad que presentan en su actividad catalítica.
- Como se vio en uno de los capítulos anteriores, el tipo de

reacciones que puede catalizar un complejo de transición es muy variado, aunque hay catalizadores que contienen metales, que no se encuentran en México es obvio que a través de la Investigación-Desarrollo se puedan encontrar sustitutos adecuados de acuerdo a las necesidades prioritarias del momento.

- La posibilidad de sintetizar catalizadores^(22,23,26) es muy grande, ya que México cuenta con regiones donde se extraen metales en gran variedad; el posible obstáculo para este objetivo quizá lo sea la "Asimilación Tecnológica", problema que necesariamente se tiene que superar, pues no se puede seguir pagando precios tan altos^(24,25,27) por la importación de estos productos.
- Fomentar la Investigación-Desarrollo en esta rama de la química es crear alternativas para poder superar los problemas económicos por los que atraviesa el país (al menos en este renglón), ya que se cuenta con el potencial humano ideal para esta tarea.
- El programa de catálisis que se propone en este trabajo tiene como objetivo el de preparar gente más capaz en esta área, ya que actualmente la población de la Facultad desconoce los avances y alternativas que ofrece este campo.
- Las razones que existen para no desarrollar en México catalizadores de uso industrial son muchas y variadas (quizá de tipo político principalmente), sin embargo es buen tiempo para emprender el camino de la "Independencia Tecnológica" tomando

en cuenta que hay suficientes recursos para salir adelante, - un caso particular y de gran relevancia en este proceso puede ser la Facultad de Química.

V.2.- AL FINAL.

Sólo nos queda recordar y tener presente que: "los avances de la química a nivel mundial nos deben dar la pauta para nuestra superación tecnológica", y que la catálisis puede ser un camino adecuado para el futuro tecnológico.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Cotton and Wilkinson
"Advanced Inorganic Chemistry".
Ed. Jhon Willey & Sons.
New York (1980).
- 2.- William L. Jolly
"Principios de química inorgánica"
Ed. Mac. Graw-Hill, S. A.
México (1977).
- 3.- Basolo y Jhonson
"Química de los compuestos de coordinación"
Ed. Reverté, S.A.
Barcelona (1976).
- 4.- EARNSHAW A., and HARRINGTON, T.J.
"The chemistry of the transition elements".
Ed. Clarendon press.
Oxford (1973).
- 5.- GERMAIN J.E.
"Conversión Catalítica de Hidrocarburos".
Ed. Trillas, S.A.
México (1980)
- 6.- MUJLIONOV, I.P., AVERBUJ A. YA., et. al.
"Tecnología química general".
Ed. M.I.R.
Moscú (1979).

- 7.- BASOLO Y PEARSON
"Mechanisms of inorganic reaction"
Ed. Willey & Sons.
New York (1967)
- 8.- COLLMAN, H.P., Acc. Chem. Res., 1, 136, (1968).
- 9.- ALARCON DIAZ J. A.
"Cuadernos de posgrado # 5"
Facultad de Química, UNAM
México (1982).
- 10.- HARDY, BOTTMLEY, BURNS.
"A treatise on dinitrogen fixation", Sección I and II.
Ed. Jhon Willey.
New York (1979)
- 11.- OSBORN, J. A., JARDINE, F.H., YOUNG, J.F. and WILKINSON, G.
J. Chem. Soc., 1711, (1966).
- 12.- CEAUSESCU ELENA.,
"La polimerización estereoespecífica del isopreno"
Ed. U.N.A.M.
México (1984).
- 13.- JAMES, B.R., and REMPEL, G.L., Can. J. Chem. 44, 233, (1966)
- 14.- PARSHALL, G. M., "Homogeneous Catalysis". The application -
and chemistry of catalysis by soluble transition metal com-
plexes.
Ed. Jhon Willey
New York (1980)

- 15.- HALPERN, J. and WONG, C.S., J. Chem. Soc. Chem. Comm., -
629, (1973).
- 16.- MICHEL CHANON. , Bulletin de la société chimique de France, -
ce, parte II, 197-238 (1982).
- 17.- TZINMAN, T., Bulletin de la société chimique de France, -
parte II, 193-197. (1981).
- 18.- BROWN, J. M., Chemistry and Industry, 737-741, (1982).
- 19.- COLLMAN, J.P., KOSYDAR, K.M., BRESSAN, M., LAMANNA, W., -
GARRET, T., J. Am. Chem. Soc., 106, 2569-2579, (1984).
- 20.- SIDNEY SLATER and Jhon, H.W., J. Am. Chem. Soc., 106, -
5367-5368, (1984).
- 21.- MIGUEL, J., HERNANDEZ, L.M., HERCE VIRGIL, J.L., "Bases -
para la preparación y empleo de catalizadores sólidos".
Ed. UNAM.
México (1983).
- 22.- GILLAN, W. L. and BLANCHARD, A.A., Inorganic Synthesis., -
2, 234-237, (1946).
- 23.- CHATT, J. and SEARLE, M.L., Inorganic Synthesis., 5, 210-
215, (1957).
- 24.- CASA "T.J. BAKER". Catálogo de precios 1986".
México (1986).
- 25.- MERCK DE MEXICO, S.A., "Catálogo de precios para reactivos
y materiales 1986".
México (1986).

- 26.- PAULING, L., "Química General", pág. 660.
Ed. Aguilar, S.A.
Madrid (1977).
- 27.- ALFA CATALOG
Morton Thiokol, Inc.
U.S.A. (1984).
- 28.- ANUARIO ESTADISTICO DE IMPORTACION Y EXPORTACION DE LOS ES
TADOS UNIDOS MEXICANOS.
Secretaría de Programación y Presupuesto (S.P.P.)
México (1979).
- 29.- THOMAS CHARLES, L., "Catalytic processes and proven cata-
lytic".
Ed. Academic Press.
London (1970).
- 30.- LEE KLEIN DAVID., "Catalysis by transition metal compounds"
University Illinois
USA (1974).
- 31.- BERKMAN, S., MORREL, J.C. and EGLOFF, G.
"Catalysis Inorganic and Organic"
Ed. Reinholds Publishing Corp.
New York (1940).
- 32.- EMMET PAUL, L., "Catalysis", Vol. V.
Ed. Reinholds Publishing Corp.
New York (1957)..

- 33.- PULLMAN, B., "Catalysis in Chemistry and Biochemistry". Theory and experiments, pag. 285-292.
Ed. D. Reidel Publishing Company.
Holland (1979)
- 34.- LEFEVRE, G., "Catalisé per complexes de Coordinación"
Ed. Technip, S.A.
Paris (1972).
- 35.- BRUNET JEAN-JAQUES, et. al., J. Org. Chem, 48, 1919-1921,
(1983).
- 36.- INDUSTRIA PETROQUIMICA, ANALISIS Y EXPECTATIVAS.
Secretaría de Programación y Presupuesto (S.P.P.)
México (1981).
- 37.- LA INDUSTRIA QUIMICA EN MEXICO
Secretaría de Programación y Presupuesto (S.P.P.)
México (1982).
- 38.- LINARTE RICARDO Y BLANCO. J., "Catálisis"
Ed. Trillas, S. A.
México (1976)
- 39.- LINARTE, R. y BLANCO, J.,
"Catálisis, fundamentos y aplicaciones"
Instituto Mexicano del Petróleo (I.M.P.)
México (1974).

- 40.- TAQUI KHAN, M.N. and MARTELL, A.I.,
"Homogeneous catalysis by metal complexes"
Ed. Academic Press.
New York (1974)
- 41.- PLANES DE ESTUDIO, UNAM
Ed. UNAM
México (1983)
- 42.- "MINERIA MEXICANA"
Ed. Comisión de Fomento Minero Cap. XV
México (1984)
- 43.- TECNOLOGIA ENERGETICA DEL FUTURO
Ed. UNAM.
México (1983)
- 44.- "GUIA DE ASIMILACION TECNOLOGICA"
Cuadernos de Posgrado.
Facultad de Química, UNAM.
México (1985).
- 45.- "LA QUIMICA CONTEMPORANEA", Las ciencias del Siglo XX.
Ed. UNAM.
México (1984).
- 46.- VALDEZ MARTINEZ JESUS.- Tesis. "Catalizadores de Rutenio".
Facultad de Química, UNAM.
México (1980).

- 47.- SATTERFIELD, CHARLES, M., Heterogeneous Catalysis in practice.
Ed. Mc Graw-Hill.
New York (1980).
- 48.- GATES; B.C., Chemistry of catalytic processes
Ed. Mc Graw-Hill.
New York (1979)
- 49.- COLLIER, CHARLES, H., Catalysis in practice
Ed. Reinhold Publishing Corp.
New York (1957)
- 50.- NAKAMURA, AKIRA., Principles and applications of homogeneous catalysis.
Ed. Jhon Willey
New York (1980)
- 51.- ASHMORE, P.G., Catalysis and inhibition of chemical reactions.
Ed. Butterworths.
London (1963).
- 52.- INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUES. LYON.
La catalyse su laboratoire et dans L'industrie
Ed. Masson Et Cie Editeurs
Paris (1967)
- 53.- CLARK, A., The Theory of Adsorption and Catalysis
Ed. Academic Press.
New York (1970)

- 54.- INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF THE RELATIONS BETWEEN HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS CATALYTIC PHENOMENA.
Ed. Elsevier Scientific
New York (1975).
- 55.- FISHER, F. and TROPSCH, T.; Ber., 59, 830, 832, 923, (1926)
- 56.- KING, F., SHUTT, E., THOMSON, A. I.; Platinum Met. Rev., -
29(4), 146-154, (1985).
- 57.- SANCHES-DELGADO, R.A. and De Ochoa, O.L.; J. Mol. Catal.,
6, 303-305, (1979).
- 58.- SANG, et. al.; J. Chem. Res., 2192, (1978).
- 59.- SANCHEZ-DELGADO, R.A., ANDRIOLLO, A., GONZALEZ, E., VALENCIA, N., LEON, V., ESPIDEL, J.; J. Chem. Soc. Dalton Trans.
9, 1859-1863, (1985).
- 60.- FIATO, R.A., SOLED STWART; L., MONTAGNA ANGELO, A., (Patente USSA 4,537, 867), (1985).
- 61.- PACHA, I., NOWAKOWSKA, M.; Vysokomol. Soedin Ser. A., 27(9)
1840-1844, (1985).
- 62.- ZAVOROKHIN, N.D., BELYAEV, V.V., ZHUBANOV, B.A.; Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 282(4), 919-922, (1985).
- 63.- BAULIN, A.A., CHERNYKN, A.I., SLAVINA, L.G., ABDULKHAKOVA, N.N., IVANOV, L.A.; GABUTDINOV, M.S.; Plast. Massy, 8, 7-9, (1985).
- 64.- MAKOVETSKII, K.L., RED'KINA, L.I., GOLENKO, T.G.; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 8, 1930, (1985).

- 65.- BELLO, C., DIOSADY, L.L., GRAYDON, W.F., RUBIN, L.J.; Homogeneous. J. Am. Oil, Chem. Soc. 62(11), 1587-1596, (1985).
- 66.- KERLE EDUARD, J.; Res. Discl., 258, 547, (1985).
- 67.- SHOPOV, I., MLADENOVA, L.; Macromol. Chem. Rapid. Commun., 6(10), 659-663, (1985).
- 68.- EISEN MORIS, BLUM JOCHANAN, SCHUMANN HEBERT, JURGIS STANISLAW; J. Mol. Catal., 31(3), 317-326, (1985).
- 69.- SHINODA, S., ITAGAKI, H., SAITO YASUKASU; J. Chem. Soc. - Chem. Commun, 13, 860-861, (1985).
- 70.- MIYAKAWA TAKEO, ENDO TAKESHI.; J. Mol. Catal., 31(2), 217-220, (1985).
- 71.- BASSET JEAN-MARIE, BESSON BERNARD, CHOPLIN AQUES, THEOLIER ALBERT.; Mekh. Katal., 2, 154-156, (1984).
- 72.- ARAKI SHUKI, OHMURA MASAYUKI, BUTSUGAN YASUO.; Bull. Chem.- Soc. Jpn. 58(5), 1607-1608, (1985).
- 73.- LU GUANGZHONG, GOU YAZHU, WANG REN, HUANG GOUZHANG, ZHU RONGHUA, BAI QUANTENG, QI HEGAN.; HUADONG HUAGONG XUEYUAN XUEBAO, 11(2), 261-266, (1985).
- 74.- IGNATOV, V.M., BELOV, P.J., USACHEVA, G.A.; Patente URSS. - S.U.I. 162, 482.; (1985).
- 75.- KA'SHIWA NORIO, TOYOTA AKINORI; SEKIYU GAKKAISHI.; 28(5), - 355-362, (1985).

- 76.- BENCSE LAJOS, KRAUT-VASS ANA, PROCAI LASZLO; J. Chem. Soc.; Chem. Commun., 13, 911-912, (1985).
- 77.- YANG PIN, WANG YUEKUI., Fenzi Xue Xue Yu Huaxue Yanxiu, - - 5(1), 99-104, (1985).
- 78.- Japan Synthetic Rubber., Jpn. Kokai. Tokkio Koho, JP 6036,- 511. (1985).
- 79.- HSU CHAO-YANG, Lyons James E., Ellis Paul E. Jr., U.S.A., - US4 524 142, (1985).
- 80.- CHOW TAHSIN, J., LIU LING-KANG, CHAO YUNNSHIN.; J. Chem. - Soc., Chem. Commun., 11, 700-701, (1985).
- 81.- APPLE DAVID, C., LUKEHART CHARLES, M., SRINIVASAN RAMJI., - Organometallics, 4(11), 2071-2072, (1985).
- 82.- JHONSON THOMAS, H., U.S.A., US4 524 229, (1985).
- 83.- ANTEBI SHLOMO, ALPER HOWARD., Tetrahedron Lett., 26(22), - 2609-2612, (1985).
- 84.- PIERANTOZZI RONALD; U.S.A., US4 521 540, (1985).
- 85.- KISO MAROTO, ANDERSON LAURENS.; Carbohydr. Res., 136, 309-323, (1985).
- 86.- DOYLE, M. P., GRIFFIN, J.H., DA CONCEICAO JOSE.; J. Chem. - Soc., Chem. Commun., 6, 329-329, (1985).
- 87.- RATOVELOMANANA VICTORIN, LINSTRUMELLE GERARD, NORMAN JEAN- - FRANCOIS; Tetrahedron Lett., 26(21), 2575-2576, (1985).

- 88.- BAKER GREGORY, L., BATES FRANK, S.; U.S.A., USA 525 538, -
(1985).
- 89.- MÜLLER, A. and DIEMAN, E., Transition Metal Chemistry.
Ed. Verlag Chemie.
Weinheim Germany (1981).
- 90.- SHOWA DENKO, K.K.; Jpn. KOKAI TOKKIO KOHO., JP 6092 307, -
(1985).
- 91.- MATEJKA LIBOR, HOUTMAN CARL, MACOSKO CHRISTOPHER, W.; J. -
Appl. Polym. Sci., 30(7), 2787-2803, (1985).