

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Proceso Oxo. Obtención de Hidroquinona a Partir
de Acetileno Utilizando Complejos de Rodio
Como Catalizadores en Fase Homogénea

241

T E S I S
Q U E P A R A O B T E N E R
E L T I T U L O D E :
Q U I M I C O
P R E S E N T A
JAIME MONDRAGON AGUILAR



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Tesis

BO 1975

CHA

RDC M-1237



QUIM-G

Jurado asignado originalmente
según el tema.

PRESIDENTE Alicia Benitez de Altamirano

V O C A L Carlos Romo Medrano

SECRETARIO Cecilio Alvarez Toledano

1er. SUPLENTE Armando Cabrera Ortiz

2o. SUPLENTE Juan Manuel Fernández

Esta Tesis se llevó a cabo en los Laboratorios de Química de la Universidad Ibero Americana siendo dirigida por los Maestros en Ciencias Cecilio Alvarez - Toledano y Armando Cabrera Ortiz y supervisada por el Doctor Jacobo Gómez Lara, con un financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A QUIEN CORRESPONDA

A LOS COMPAÑEROS

A LA HUMANIDAD

A LOS MAESTROS

CONTENIDO

1. INTRODUCCION.
2. PARTE TEORICA.
 - a) Compuestos de Coordinación.
 - b) Catálisis Homogénea.
 - c) Reacciones de Carbonilación.
3. PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.
4. CONCLUSIONES.
5. BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

Las recientes investigaciones sobre la química de las uniones de complejos metálicos con compuestos orgánicos insaturados ha abierto nuevos caminos hacia la comprensión y mejoramiento de diferentes procesos industriales. Es por ello que la química de los complejos organometálicos ha tenido una importancia creciente -- principalmente en catálisis homogénea.

Junto con estas investigaciones se han ido desarrollando y actualizando teorías que permiten interpretar la estructura y las propiedades magnéticas y espectrales de algunos complejos organometálicos.

La catálisis homogénea tiene grandes ventajas sobre los sistemas heterogéneos siendo la más importante el hecho de obtener reacciones selectivas en condiciones ambientales.

El presente trabajo se enfoca con propósitos de prueba sobre nuevos complejos en reacciones de carbonilación de acetileno.

PARTE TEORICA.

COMPUESTOS DE COORDINACION

Los compuestos de coordinación llamados indebidamente "complejos" se empezaron a estudiar a principios del siglo XVIII, el primer complejo preparado fué el cloruro de hexaamincobalto (III) por Tassaert en 1798. No siendo posible, en esa época, explicar como es que se unen dos compuestos estables como son el CoCl_3 y el NH_3 para dar otro compuesto que es también muy estable. Esto fué posible aproximadamente 100 años después, aunque durante este lapso se prepararon numerosos compuestos de esta clase y se estudiaron cuidadosamente sus propiedades.

En 1869 Blomstrand y Jörgensen proponen la teoría de las cadenas para tratar de explicar la existencia de los complejos metálicos. Pero es el propio Jörgensen quien comprueba que su teoría no puede ser aceptada.

Pocos años después, en 1893, Alfredo Werner⁴ propone la teoría que se conoce como "teoría de la coordinación de Werner". Tres de sus postulados más importantes son :

1. La mayor parte de los elementos poseen dos tipos de valencia a) valencia primaria y b) valencia secundaria. En términos modernos a) corresponde al estado de oxidación y b) al número o índice de coordinación.

2. Todo elemento tiende a satisfacer tanto sus valencias primarias como sus valencias secundarias.

3. Las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones fijas en el espacio.

Los estudios de Werner siguiendo las ideas de Lewis y Sidgwick sobre el enlace del par electrónico le llevaron a la idea de que los ligandos son grupos que pueden de cualquier manera donar pares de electrones a un ión metálico u otro aceptor, formando el llamado enlace coordinado.

Esta aproximación a la unión en complejos fue desarrollada y extendida por Pauling³ en su "teoría de enlace valencia" de uniones metal-ligando. Esta teoría gozó de popularidad entre los químicos durante los años de 1930 a 1940, pero después de 1950 fue completada por la "teoría del campo ligando". Esta fue desarrollada entre 1930 y 1940 por físicos, principalmente por J. H. Van Vleck³ y descubierta en los años siguientes a 1950 por varios químicos teóricos. La teoría del campo ligando tal y como se conoce hoy en día se desarrolló fuera de una teoría puramente electrostática llamada "teoría del campo cristalino" la cual fue expuesta por primera vez en 1929 por H. Bethe.³

La teoría del campo cristalino trata sobre la interacción entre el ión metálico y los ligandos como un problema puramente electrostático en el cual los ligandos son representados como cargas puntuales.

Otra teoría es la "teoría de orbitales moleculares"³ que dice que la interacción metal-ligando puede ser descrita en términos de orbitales moleculares forma

dos por combinación lineal de orbitales atómicos del ligando y el metal.

La teoría del campo cristalino modificada para incluir interacciones covalentes se denomina "teoría del campo ligando" y permite explicar, al menos cualitativamente, la separación por campo cristalino causada por diversos ligandos.

Se debe dejar claramente establecido que las tres teorías constituyen en el mejor de los casos una buena aproximación. Las tres pueden explicar cualitativamente muchas características de los complejos metálicos. La más flexible y quizás la más aproximadamente correcta es la "teoría de orbitales moleculares". Desgraciadamente, es también la más complicada y solamente una buena interpretación física conduce a una imagen visualizable de los átomos enlazados químicamente.

Se ha hablado sobre las teorías que tratan de explicar como es que están unidos un metal y sus ligandos, ahora se tratará de dar una definición breve sobre lo que es un complejo y un ligando.

Un complejo lo podemos definir como "un compuesto en el cual el elemento central es un elemento de transición al cual rodean de alguna forma grupos químicos negativos o neutros".

Un ligando es "cualquier átomo, ión o molécula capaz de actuar como donante o donador de uno o más enlaces coordinados".

Un elemento de transición se define como aquel elemento que posee orbitales d o f incompletos cuando menos en alguno de sus estados de oxidación. Los elementos de transición tienen ciertas propiedades en común :

1. Son metales.

2. Son prácticamente duros, resistentes, de alto punto de fusión, buenos conductores de la electricidad y el calor. En suma son metales "típicos" de acuerdo a lo que conocemos en circunstancias normales.

3. Forman aleaciones con otros elementos metálicos.

4. Muchos de ellos son suficientemente poco electronegativos para disolverse en ácidos minerales, aunque unos pocos son "nobles" (esto es, que tienen tan bajo potencial de electrodo que no les afectan los ácidos simples).

5. Con muy pocas excepciones, exhiben valencia variable y sus iones y compuestos presentan color en alguno de sus estados de oxidación.

Estos elementos de transición se subdividen en tres grupos principalmente: a) los elementos principales o elementos transicionales, b) los lantánidos y c) los actínidos.

Los elementos del bloque d a su vez se subdividen en tres series dependiendo del nivel d en que se encuentren serán: primera serie aquellos que tienen parcialmente lleno el orbital 3d ya sea como elemento o en uno de sus estados de oxidación más comunes, la segunda serie son aquellos que tienen parcialmente lleno el orbital 4d y la tercera serie aquellos que no tienen completamente lleno el orbital 5d.

Los lantánidos son aquellos que empiezan a llenar los orbitales 4f antes que los 5d debido a que es más estable el 4f que el 5d.

Los actínidos al igual que los anteriores empiezan a llenar orbitales 5f antes que 6d por la misma razón de estabilidad.

En los elementos de transición la disponibilidad de los orbitales d parcialmente llenos para formar enlaces conduce a una variedad de estructuras.

A pesar de que en los complejos metálicos se ha observado una gran variedad de números de coordinación y de estructura, los únicos números de coordinación comunes son cuatro y seis; las estructuras comunes que corresponden a estos números de coordinación son la tetraédrica y la cuadrada plana, y la octaédrica respectivamente. Al estudiar los complejos metálicos pronto resulta evidente que la estructura más común es la octaédrica.

La teoría de Gillespie y Nyholm⁴, llamada teoría de las repulsiones entre los pares electrónicos de la capa de valencia, se puede utilizar si se conoce el número de coordinación del átomo central, para la predicción de la estructura de los complejos.

La atracción electrostática de grupos ligandos negativos (o moléculas polares) a un ión metálico positivo, favorece los índices de coordinación grandes, así como las teorías de enlace covalente predicen que cuanto mayor sea el número de enlaces formados por un elemento tanto mayor es la estabilidad del compuesto que resulta.

A la tendencia hacia los grandes índices de coordinación se oponen efectos estéricos y la repulsión electrostática entre los grupos ligandos.

Entre los ligandos más comunes se encuentran los iones haluro F^- , Cl^- , Br^- , I^- , los aniones de varios oxo ácidos, tales como NO_3^- , NO_2^- , RCO_2^- , SO_4^{2-} , y moléculas neutras en las cuales el átomo donador es usualmente N u O, como por ejem

pló NH_3 , RNH_2 , H_2O , MeOH , R_3PO , R_2SO y CH_3CN .

Existen también ligandos que actúan como donadores y a la vez como - - aceptores de electrones formando un enlace π , esto se conoce como retrodonación, se encuentran entre otros el CN^- y el CO siendo este último de los más importantes. Esta retrodonación se lleva a cabo por la aceptación del par electrónico - del ligando por el átomo central y una donación de un orbital d lleno del mismo hacia un orbital vacío del ligando.

CATALISIS HOMOGENEA

Los compuestos de coordinación desempeñan un papel esencial en la industria química actuando como catalizadores. Muchos compuestos orgánicos se producen en grandes cantidades, la mayoría de los cuales son compuestos oxigenados, los cuales son derivados del gas natural o petróleo, usualmente por conversión de estos hidrocarburos en olefinas tales como propeno o butadieno. El uso de complejos de metales de transición para la conversión de sustancias insaturadas en polímeros, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, ha sido intensamente estudiado y ha generado multitud de patentes así como artículos publicados. En particular descubrimientos como la polimerización a baja presión de etileno y propeno por Ziegler y Natta³ y la oxidación de alquenos catalizados por complejos de paladio.

Los catalizadores en sistemas homogéneos pueden ser más selectivos y más eficientes que los catalizadores heterogéneos. En los sistemas heterogéneos, el proceso catalítico ha de tener lugar necesariamente en la superficie del catalizador, en cambio, los catalizadores homogéneos son solubles en el mismo medio que las sustancias reaccionantes y por lo tanto, todas las moléculas del catalizador pueden tomar parte en la reacción.

Para la separación de los productos a partir de los reactantes y el catalizador, los sistemas heterogéneos tienen gran ventaja sobre algunos sistemas homogé-

neos, pero muchas veces es difícil obtener estudios a partir de sistemas heterogéneos para comprender los mecanismos de reacción, lo que no sucede con los sistemas homogéneos.

Puede decirse que la actividad catalítica óptima para sistemas homogéneos y heterogéneos, reside en compuestos y elementos del grupo VIII.

Por otro lado, los ligandos que más actividad han presentado son el carbonilo y la trifenilfosfina.¹

Un átomo de carbono saturado no puede servir como átomo donador, en cambio los átomos de carbono insaturados sí. Un ejemplo es la molécula de CO que tiene una abundante química de coordinación.

La mayoría de los metales de transición pueden formar compuestos -- con CO como ligando. Existen tres puntos de interés con respecto a estos compuestos.

1. El CO no se considera como una base dura, y sin embargo forma enlaces fuertes con el metal en los complejos.
2. Los metales en estos complejos tienden a estar en un estado de oxidación bajo, a menudo en su estado de oxidación cero.
3. La regla del número atómico efectivo o regla de los 18 electrones se observa con bastante frecuencia.

El número atómico efectivo se puede definir como la suma de electrones

del átomo central más los electrones donados por el ligando, para obtener así el metal central, la configuración del gas noble que le sigue.

En el caso de la trifenilfosfina no hay duda de que uno de los factores -- que van a decidir la actividad del catalizador será la naturaleza de la unión fósforo-metal, las posibilidades de la retrodonación y la magnitud de los efectos cis y trans. Si se substituyen dos grupos fenilo de la trifenilfosfina por dos grupos alquilo, dicha substitución reducirá la delocalización electrónica así como la estabilización por medio de la retrodonación.

Lo mismo sucede en el caso de la substitución sobre los grupos fenilo, de la trifenilfosfina, de donadores de electrones como $-CH_3$ y $-OCH_3$ en las posiciones orto y para.

Se ha visto⁶ que en ciertas reacciones catalíticas homogéneas se forman complejos organometálicos como intermediarios que son lábiles. Esto se debe a la coordinación de moléculas orgánicas con el ión metálico, lo que produce un cambio importante en la estructura electrónica y en los enlaces de la molécula. Observándose que los ligandos de un ión metálico en posiciones cis sufren con frecuencia una reacción de inserción. Es muy común la "inserción" de olefinas en enlaces metal-hidrógeno (Fig. 1b) en la hidrogenación e hidroformilación de olefinas.

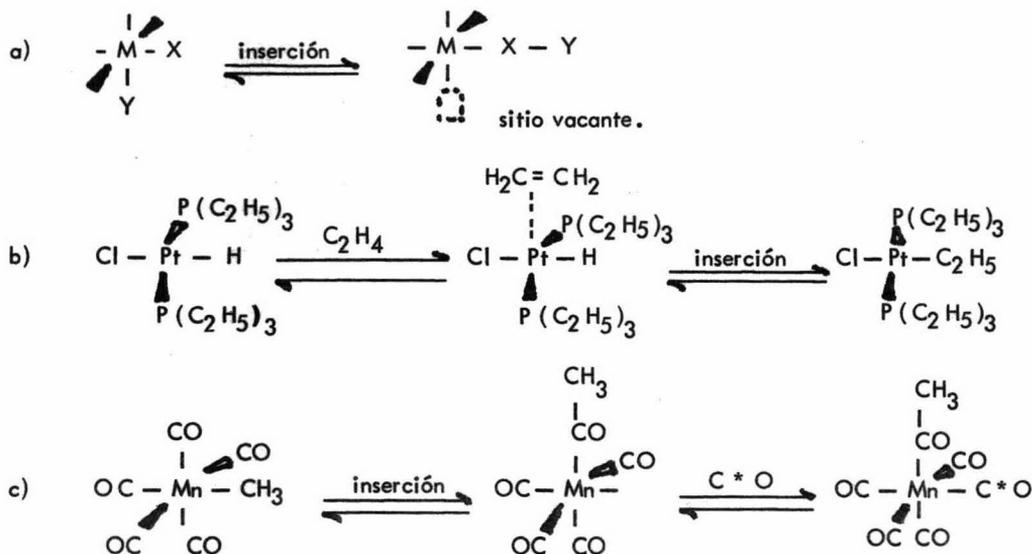


Fig. 1 Reacciones de Inserción.

En el caso anterior es probable que la olefina se coordine primero como un complejo π en una posición vacante en el metal, siguiendo una inserción cis-para formar un complejo metal-alquilo.

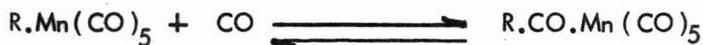
En la fig. 1c se muestra la inserción de un carbonilo, en esta reacción, la inserción en el enlace manganeso-metilo de un grupo carbonilo en posición cis — se lleva a cabo antes del ataque del CO.

La fig. 1a es un ejemplo generalizado de reacciones de inserción. Estas reacciones son a veces reversibles, en las que X es una molécula no saturada, — como una olefina, acetileno o monóxido de carbono. El enlace M-Y ha de ser lá_

bil y puede ser un enlace metal-hidrógeno, metal-carbono o metal-oxígeno.

Las reacciones de inserción son importantes debido a que la reacción de inserción cis en un producto intermedio construye el producto combinando las dos moléculas reaccionantes en un solo ligando en el metal. Esta reacción deja un sitio vacante en el catalizador en el cual puede activarse una nueva molécula reaccionante.

La mayoría del conocimiento sobre las reacciones de inserción se debe el estudio de acil y alquil manganeso pentacarbonilos.⁵ Acetil, fenilacetil y benzil manganeso pentacarbonilos son decarbonilados por calentamiento hasta metil, bencil y fenil manganeso pentacarbonilos, respectivamente. La reversibilidad de este proceso se demuestra al tratar el metilmanganeso pentacarbonilo con CO a 35 atm, y temperatura ambiente dando el acetilmanganeso pentacarbonilo.



La proporción de carbonilación decrece en el orden R = n-propil > etil > fenil > metil > bencil, trifluorometil. Se ha demostrado⁵ cuando se usa CO marcado, que el grupo acil carbonilo se deriva de una molécula de monóxido de carbono coordinada inicialmente al metal central y no del CO que entra.



Lo anterior sugiere que otros ligandos pueden cumplir con el papel que

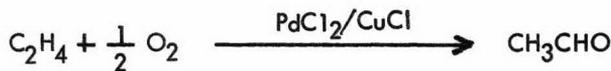
desempeña la entrada de la molécula de CO en las reacciones de carbonilación. -- Lo cual ha sido verificado utilizando como ligandos aminas, fosfinas, arsinas, estibinas y fosfitos.

Las reacciones de inserción sirven de base para varios procesos industriales, siendo ejemplos de ello los procesos que a continuación se describen.

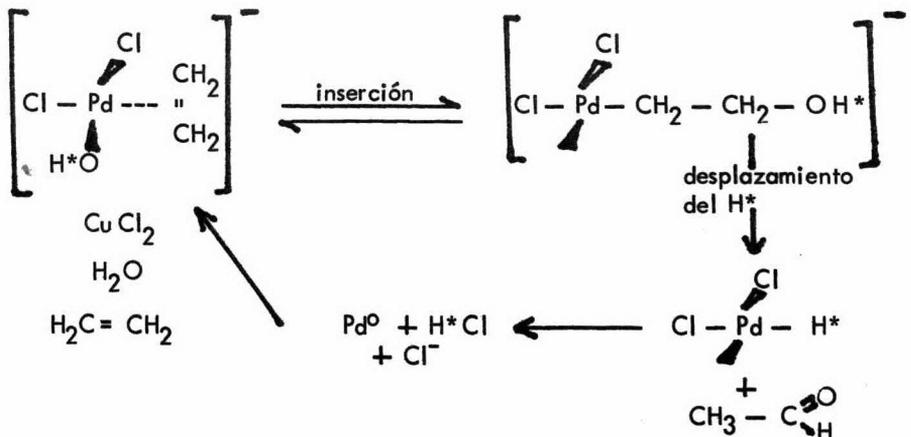
La oxidación de alquenos ha sido estudiada usando como catalizadores sales de platino, rodio, iridio, osmio y rutenio, pero el catalizador más efectivo parecen ser las sales de paladio.

El proceso Wacker⁶ usa cloruro de paladio sobre cloruro cuproso para la oxidación de etileno obteniéndose así acetaldehído. Las olefinas sustituidas son oxidadas a aldehídos y cetonas.

Todo el proceso se puede sumarizar por la ecuación :



y por medio de estudios cinéticos y de la absorción gaseosa muestran que el mecanismo de formación de acetaldehído es el siguiente :



Este tipo de reacción también se ha estudiado en acetileno y alquinos, — siendo los catalizadores más efectivos Hg(II) , Cu(I) , Ag(I) , Ru(III) y Rh(III) obteniéndose de igual manera aldehídos y cetonas.

Otro de los procesos importantes es la hidrogenación de olefinas y acetilenos. El mecanismo de hidrogenación catalítica homogénea, se puede dividir en tres pasos.

1. Activación de hidrógeno.
2. Activación de sustrato.
3. Transferencia de hidrógeno.

Activación de hidrógeno. Cualquier ligando que sea capaz de retirar — la densidad electrónica del metal aumenta la energía promocional y reduce la habilidad de la especie para la activación del hidrógeno molecular.

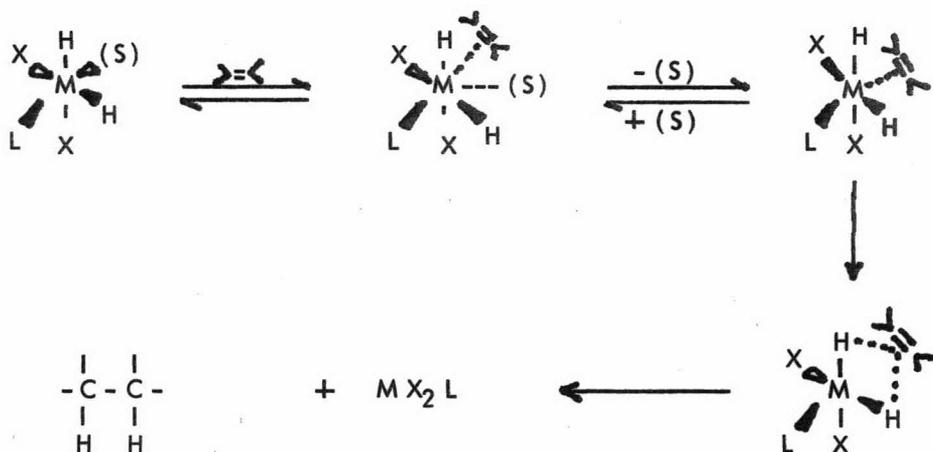
Activación de sustrato. La existencia de un sitio vacante en el hidruro complejo hace que se active el sustrato olefínico para que se lleve a cabo una catálisis eficiente, por lo tanto aquellos sustratos que no pueden aproximarse a tal sitio por factores estéricos no son reducidos fácilmente.

Transferencia de hidrógeno. Todas las evidencias están de acuerdo con los siguientes pasos :

- a) Formación de un hidruro complejo.
- b) Coordinación de una molécula de disolvente.
- c) Desplazamiento competitivo de la molécula de disolvente por la olefina.

d) Transferencia estereoespecífica cis del hidrógeno del hidruro complejo hacia la olefina.

Respecto a la manera precisa en la cual los dos átomos de hidrógeno son transferidos a la olefina, al parecer lo que sucede es que la olefina queda en posición cis a ambas uniones metal-hidrógeno y entonces ambos hidruros son transferidos simultáneamente. Uno de los mecanismos para la hidrogenación homogénea que más concuerda con lo anterior es :



donde (S) es una molécula de disolvente.

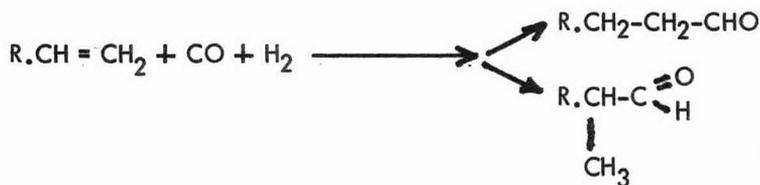
Los mejores catalizadores para este tipo de reacción son: el ión pentacianocobaltato (II) que es ideal para hidrogenar dienos alifáticos, los ácidos y aldehídos no saturados α y β y las olefinas aromáticas conjugadas, pero los enlaces dobles aislados no reaccionan.

El mejor catalizador que se ha estudiado para la hidrogenación de dobles

y triple enlaces aislados ha resultado ser el cloro tris (trifenilfosfina) de rodio (I), solamente el acetileno ha tenido que ser reducido antes a etileno con platino-estaño cloruros como catalizador.

Las reacciones tipo "oxo" fueron desarrolladas por Otto Roelen⁷ mediante una modificación a la síntesis de Fisher-Tropsch, fué llamada "Proceso Oxo" debido a la formación de productos oxigenados a partir de hidrocarburos. Así mismo reciben el nombre de "hidroformilación" debido a que en el proceso se lleva a cabo la adición de hidrógeno y un grupo formilo a través de la doble ligadura de un alqueno.

La reacción en general es como sigue :



Esta reacción puede ser catalizada por una gran variedad de carbonilos metálicos (cobalto, rodio, fierro y manganeso) y otros complejos tales como cloro tris (trifenilfosfina) de rodio (I) y (III) entre otros.

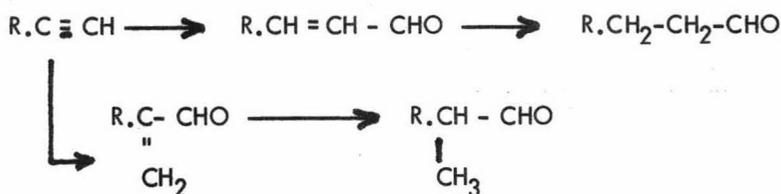
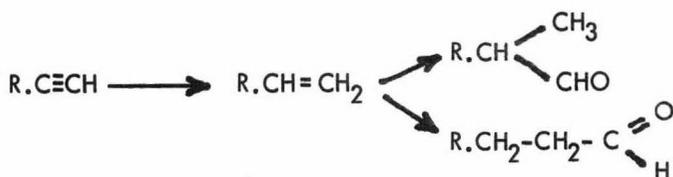
Las temperaturas empleadas normalmente están entre 100-120°C, las más altas entre 150-180°C. La presión monóxido de carbono-hidrógeno oscila entre 200-300 atms.

La mayoría de los trabajos publicados sobre las reacciones oxo se han centrado en la reacción de olefinas y se le ha dado relativamente poca atención a

las correspondientes reacciones de acetilenos.

Greenfield y colaboradores⁷ llevaron a cabo la reacción con 1-pentino a 130°C usando como catalizador $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ obteniendo 6% de hexanal y un 5.5% de 2-metil-1-pentanal. El resto del material fué una mezcla de ésteres de doce -- carbonos y de alto punto de ebullición. El correspondiente alqueno reaccionó a -- una temperatura de 90°C bajo condiciones similares. Por lo tanto concluyó que los acetilenos reaccionan más lentamente que las correspondientes olefinas bajo condi-- ciones oxo. La doble ligadura C/C es generalmente más reactiva comparándola -- con el triple enlace situado hacia agentes electrofílicos y radicales libres. El ca-- so inverso se observa para agentes nucleofílicos.

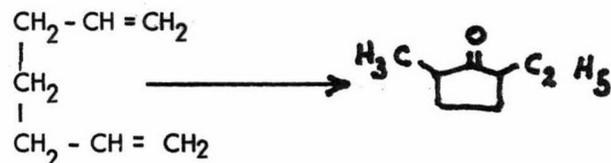
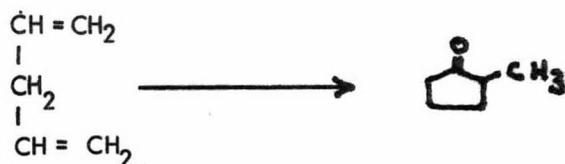
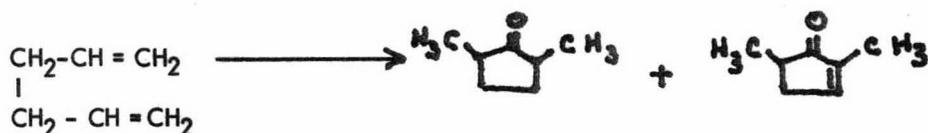
Greenfield propone los siguientes mecanismos como posibles :



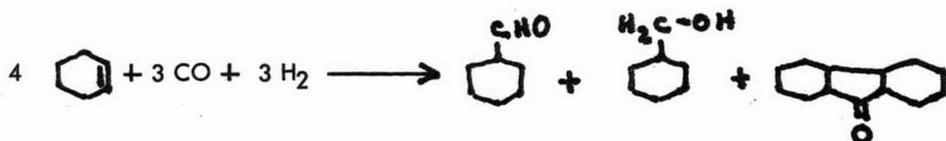
Se sabe que la hidroformilación de alquinos es extremadamente difícil, -- aunque las reacciones de carbonilación son bien conocidas. Como se ha visto, la -- hidroformilación de 1-pentino da bajo rendimiento en las condiciones del proceso -- oxo.

REACCIONES DE CARBONILACION

Existen otros tipos de reacciones que involucran adición de una molécula de monóxido de carbono. En el caso de dienos no conjugados pueden ser convertidos catalíticamente en ciclopentanonas por reacción con dicobalto octacarbonilo y monóxido de carbono en acetona a 100-200°C y 70-340 atms.



La formación de ciclopentanonas a partir de olefinas y monóxido de carbono en presencia de un carbonilo metálico no ha sido muy estudiada. El ciclohexeno⁵ reacciona con monóxido de carbono e hidrógeno en un autoclave a 300°C y 800 atm de presión. Los productos son ciclohexancarboxaldehído, ciclohexilcarbino y perhidrofluorena.



Existen reacciones de carbonilación de aminas las cuales se llevan a cabo de 65 a 85°C y 1.4 atm usando una cantidad equimolecular de cloruro de paladio (II) dando buenos resultados de isocianatos.



La irradiación de pentacarbonilo de fierro (0) en 2-butino da el 2,3,5,6-tetrametil benzoquinona de fierro tricarbonilo y productos similares se obtienen cuando se usa 1-pentino y 1-hexino. Estos complejos se descomponen con el aire y dan la quinona que al ser tratada con un ácido diluido nos da la hidroquinona. - - Aparentemente la mejor fuente de hidroquinonas es la reacción de acetilenos con pentacarbonilo de fierro (0).⁵

Existen multitud de reacciones de carbonilación, pero las que nos interesan en el presente trabajo son aquellas en las cuales se obtiene "hidroquinona" como producto principal cuando se hace reaccionar acetileno en presencia de monóxido de carbono y catalizador.

Al respecto se encontró poca información siendo toda esta sobre patentes. A continuación se presenta la Tabla I en la cual se observa el tipo de catalizador y las condiciones de reacción así como el rendimiento obtenido.

T A B L A I

g	Catalizador Tipo	C ₂ H ₂ moles	CO atm	H ₂ atm	H ₂ O moles	Solvente Tipo	g	Temp. °C	Tiempo h	C ₆ H ₆ O ₂ Moles	Rendi- miento %	Ref.
19	Fe(NH ₃) ₆ [Co(CO) ₄] ₂	0.102	10			EtOH	49.00	95	70	1.54x10 ⁻¹		10
	Ru o Rh	750-	1000 atm			Varios		elevada			bueno	11
1	Ru ₂ (CO) ₉	1	835-980			MeOH	78.66	100-50	16:30	4.54x10 ⁻²	9.09	12
	RuCl ₃					H ₂ O						12
	RhCl ₃					iso-PrOH						12
	Rh(acac) ₃					Acetona						12
	Ru(acac) ₃					Dioxano						12
	Rh(CO) ₂ Cl _x											12
5	Fe ₂ (CO) ₈ (C ₂ H ₂)H ₂	0.204				EtOH	120.00	110	12	1.18x10 ⁻²	11.58	13
1	[Ru(CO) ₄] ₃	0.153	96	79		Dioxano	75.00	150	6	1.98x10 ⁻²	26.07	14
800	Fe(CO) ₅	6.075	329.3		8.89	Dioxano	20 Kg	160-5	24-5		69	15
	Fe ₇ (CO) ₉					MeCN			48		53	15
	[Fe(CO) ₄] ₃					Et ₂ O			48		45	15

Continuación Tabla I.

Catalizador g	Tipo	C ₂ H ₂ moles	CO atm	H ₂ atm	H ₂ O moles	Solvente Tipo	g	Temp. °C	Tiempo h	C ₆ H ₆ O ₂ moles	Rendi-- miento %	Ref.
						Butirolactona			48		44	15
						Acetona			24		49	15
						Acetona-CaCl ₂			24		70	15
						Diox.Na ₂ SO ₄			24		60-3	15
						Diox.-BaCl ₂			24		66	15
						Diox.-SrCl ₂			24		68	15
0.15	[Ru(CO) ₄] ₃	0.259	116		0.444	THF	151.00	250	0:45		59.90	16
12.80	Fe(CO) ₅	3.72	609		0.239	Dioxano	320.00	165	10		63	17
	Ru ₆ (CO) ₁₈					THF					58.30	18
0.10	[Ru(CO) ₄] ₃	0.248	120	10		"	177.00	200	4:28	0.0725	58.50	8 y 19
"	"	0.240	120	40		"	"	200	2	0.0416	37.20	8 y 19
"	"	0.238	75	75		"	"	200	2:07	0.0406	34.60	8 y 19
"	"	0.239	127	5		"	"	220	2:50	0.0700	58.70	8 y 19
"	"	0.242	125	7		"	"	220	1:26	0.0550	45.40	8 y 19

PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Como se ha visto, la reacción entre acetileno y monóxido de carbono ha sido realizada utilizando diferentes tipos de catalizadores para la obtención de hidroquinona, siendo en su mayoría complejos carbonílicos, en el presente trabajo se usan complejos de rodio del tipo RhL_2XY donde $X = Cl$, $Y = CO$ y L son : trifenilfosfina, orto y para-tolilfosfina y orto y para-anisilfosfina.

Preparación de las Fosfinas.²⁰

Trifenilfosfina: a una solución de bromo bencenmagnesio que se obtuvo de 3.64 g de magnesio y 5g de bromobenceno en 60 ml de éter anhidro, se agita en una mezcla frigorífica bajo corriente de hidrógeno y se le agrega una solución de 4.2g de PCl_3 en 35 ml de éter absoluto durante 10-20 min. La reacción se efectúa en ese tiempo, se enfría la solución, se hidroliza con solución acuosa al 30% de NH_4Cl , el precipitado se filtra, se lava con agua y se recristaliza de etanol. (pf 79-81°C).

Tri-o-tolilfosfina: fué obtenida por adición de una solución de 6g de PCl_3 en 40 ml de éter a un reactivo de Grignard preparado por la acción de 5.2g de magnesio sobre 37g de o-bromotolueno disuelto en 100 ml de éter; todo esto bajo atmósfera de hidrógeno y agitación. La solución final fué enfriada e hidrolizada

con HCl diluido. La capa etérea fué separada, secada con sulfato de sodio y el éter fué removido por destilación. El producto fué calentado a 280-290°C bajo presión reducida en atmósfera de hidrógeno para eliminar productos secundarios y el residuo fué enfriado y recristalizado de alcohol dando la fosfina. (pf 125°C).

Tri-p-tolilfosfina: fué preparada como el orto isómero; a partir de sodio sobre PCl_3 y p-bromotolueno en éter. (pf 146°C).

Tri-o-anisilfosfina: a una solución de bromuro de o-anisilmagnesio que se obtuvo de 3.64g de magnesio y 25g de o-bromoanisol en 60 ml de éter anhidro, se agita en una mezcla frigorífica bajo corriente de hidrógeno y se le agrega una solución de 4.2g de PCl_3 en 35 ml de éter absoluto durante 15-20 min. La reacción se efectúa en ese tiempo, se enfría la solución y se hidroliza con una solución acuosa al 30% de NH_4Cl , el precipitado se filtra, se lava con agua y se recristaliza de alcohol. (pf 203°C).

Tri-p-anisilfosfina : fué preparada en forma similar a la anterior a partir de p-bromoanisol y recristalizada de alcohol. (pf 131°C).

Preparación de los Complejos.²¹

Trans-clorocarbonil bis (trifenilfosfina) de rodio (I): 100 mg de cloruro de rodio (III) trihidratado se disuelven en 4 ml de etanol y se agregan lentamente a una mezcla de 15 ml de etanol absoluto y 300 mg de trifenilfosfina. La solución, la cual puede estar turbia, se aclara a los dos min más o menos, siendo esta de un color rojo. Entonces se agrega 1 ml de formaldehído en solución al 37% cambian-

do el color a amarillo apareciendo unos cristales. La solución es enfriada, filtrada y los cristales son lavados con etanol y éter y secados al vacío. (pf 81°C).

Los complejos con fosfinas substituidas son preparados de manera análoga.

Reacción de Carbonilación de Acetileno.

En un autoclave provisto de agitación, se coloca una mezcla de catalizador usando como disolvente 29.5 ml de tetrahidrofurano, agregando después 0.111 moles de agua. A continuación se adicionan 0.111 moles de acetileno y se afora a 36.74 atm con monóxido de carbono, se le aplica una temperatura de 140-190°C durante 6 horas.

El producto de la reacción es un líquido café rojizo y un sólido negro (carbón), obteniéndose también una mezcla de gases (CO y CO₂). El líquido se extrae de benceno y tetracloruro de carbono, dando un polvo café que al sublimar da unas agujas blancas, a las cuales se les hizo un análisis funcional orgánico para su identificación, obteniéndose los siguientes resultados :

1. Examen Físico.²²

- a) Estado físico sólido b) Color blanco c) Olor inodoro
 d) Prueba de ignición arde con flama azul dentro y fuera de la llama, carbonizada.

2. Constantes Físicas :

- a) Punto de fusión a 170°C sublima (corregido).

3. Pruebas de Solubilidad :

<u>Soluble</u>	<u>Insoluble</u>
Acetona	Tetracloruro de carbono
Metanol	Cloroformo
Etanol	Benceno
Hidróxido de sodio	Bicarbonato de sodio
Acido sulfúrico	Agua fría
Agua caliente	Eter etílico

Las pruebas de solubilidad nos llevan a la conclusión de que se trata de—
un ácido débil.

4. Pruebas de Clasificación :

Reactivo	Resultado	Inferencias
2,4-DFH	negativo	no -CHO, no -CO-
CrO ₃	positivo	-CHO, -OH, fenol
Br ₂ /CCl ₄	negativo	no insaturación, no 
Bayer	positivo	fenol, -CHO, -OH, insaturación
H ₂ SO ₄	positivo	aromático
Tollens	positivo	α naftol, ciertos fenoles
FeCl ₃	negativo	comprobar fenoles
Br ₂ /H ₂ O	positivo	fenol

Las pruebas de clasificación sugieren la presencia de un fenol.

5. Resultados Espectroscópicos :

El espectro de I.R. (pastilla de KBr) (Fig. 1) muestra bandas a :

3160 cm^{-1} asignada a la vibración longitudinal de (- OH)

1100 cm^{-1} asignada a la vibración longitudinal de (C-O-)

835 cm^{-1} vibración longitudinal de sustitución en para

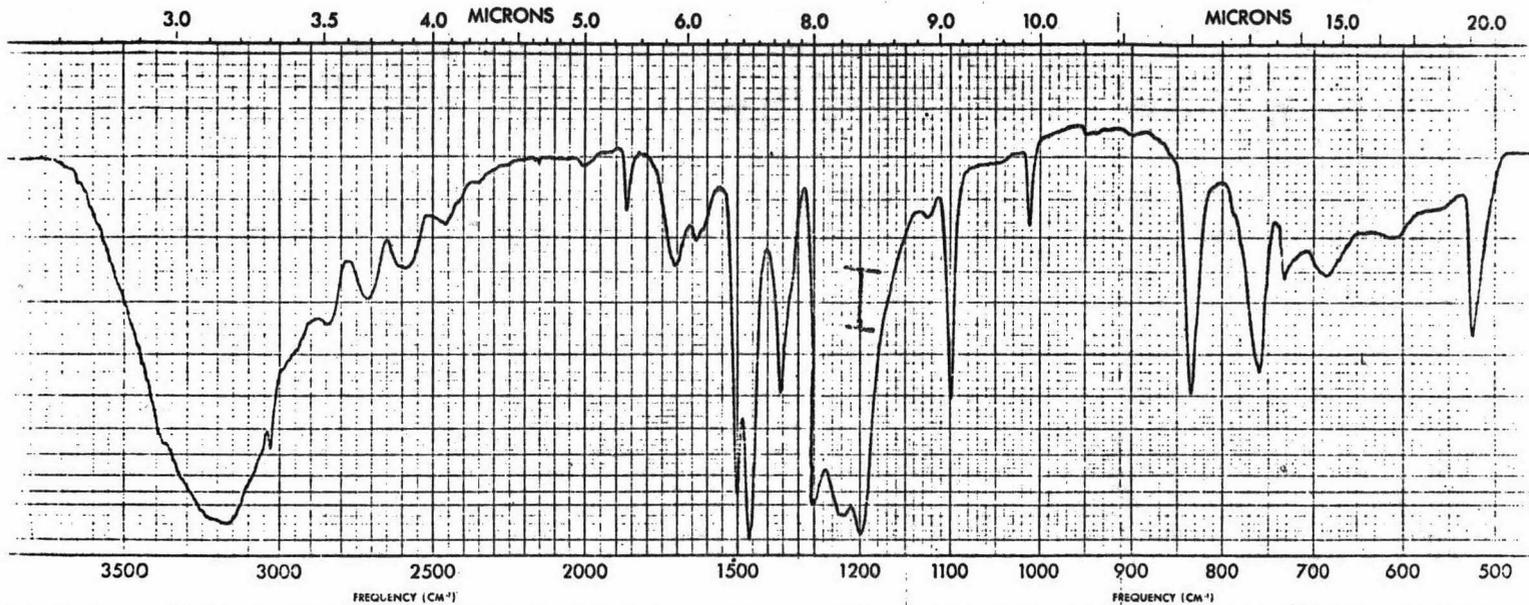
835, 760, 730, y 685 cm^{-1} bandas características de aromaticidad.

Este espectro resulta idéntico a una muestra de hidroquinona pura.

Después de identificar el compuesto, se procedió a probar todos los complejos. Las reacciones llevan como fin el observar la relación cantidad de producto formado-tipo de catalizador empleado, en condiciones semejantes. Las variaciones son temperatura y concentración de catalizador. Los resultados se muestran en la tabla IIa y siguientes.

La reacción total es como sigue :





$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2$ <i>J. Mandragoia</i> <i>KBC</i>	CURVE NO. <i>8649</i> CONC. CELL PATH REFERENCE <i>Air</i>	SCAN SPEED <i>Rapide</i> SLIT <i>N</i> REMARKS <i>Mandragoia</i> <i>8c</i>	OPERATOR <i>Prigo</i> DATE <i>15-11-75</i>	CURVE NO. <i>8649</i> CONC. CELL PATH REFERENCE <i>Air</i>	SCAN SPEED <i>Rapide</i> SLIT <i>N</i> REMARKS OPERATOR <i>Prigo</i> DATE <i>15-11-</i>
---	---	--	---	---	---

7-1207

PERKIN-ELMER® 7-1208

PERKIN-ELMER®

Figure 1.

Tabla IIa

Reacción de acetileno (0.111 moles), monóxido de carbono (34.02 - - atm) y agua (0.111 moles) en presencia de RhL_2COCl (5×10^{-6} moles) como catalizador, en 65 g de tetrahidrofurano como disolvente durante 6 horas y una temperatura de 170°C.

Catalizador	Hidroquinona (moles)	$C_6H_6O_2$ (moles)	
		C_2H_2 (moles)	X 100
		2	
Rh (a)	3.24×10^{-3}	5.76%	
Rh (b)	0	0	
Rh (c)	8.18×10^{-5}	0.14%	
Rh (d)	1.68×10^{-3}	2.99%	
Rh (e)	3.63×10^{-4}	0.64%	

Tabla IIb

Reacción idéntica a la anterior, pero con variación en la temperatura, - en este caso es de 190°C.

Catalizador	Hidroquinona (moles)	$C_6H_6O_2$ (moles)	
		C_2H_2 (moles)	X 100
		2	
Rh (a)	-----	-----	
Rh (b)	0	0	
Rh (c)	-----	-----	
Rh (d)	4.40×10^{-4}	0.78%	
Rh (e)	-----	-----	

Tabla IIc

Reacción de acetileno (0.111 moles), monóxido de carbono (34.02 --- atm) y agua (0.111 moles) en presencia de RhL_2COCl (2.5×10^{-5} moles) como catalizador, en 65 g de tetrahidrofurano como disolvente durante 6 horas y una temperatura de 140°C .

Catalizador	Hidroquinona (moles)	$\frac{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \text{ (moles)}}{\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (moles)} \times 100}$
		$\frac{\quad}{2}$
Rh (a)	1.09×10^{-4}	0.19%
Rh (b)	9.07×10^{-4}	1.61%
Rh (c)	6.97×10^{-4}	1.24%
Rh (d)	2.42×10^{-4}	0.43%
Rh (e)	1.55×10^{-3}	2.77%

Tabla II d

Reacción similar a la anterior, la única variación es la temperatura, la cual es de 170°C .

Catalizador	Hidroquinona (moles)	$\frac{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \text{ (moles)}}{\text{C}_2\text{H}_2 \text{ (moles)} \times 100}$
		$\frac{\quad}{2}$
Rh (a)	-----	-----
Rh (b)	-----	-----
Rh (c)	1.91×10^{-4}	0.34%
Rh (d)	2.37×10^{-3}	4.39%
Rh (e)	1.77×10^{-3}	3.16%

Notación :

Rh (a)	L = trifenilfosfina	Rh (d)	L = tri-p-anisilfosfina
Rh (b)	L = tri-p-tolifosfina	Rh (e)	L = tri-o-anisilfosfina
Rh (c)	L = tri-o-tolifosfina		

CONCLUSIONES

1. Rh (d) y Rh (e) son los catalizadores menos efectivos para la polimerización, dado que dan los más altos rendimientos detectables de hidroquinona.

2. La temperatura óptima para Rh (a) no está en el mismo intervalo que para los demás complejos ya que mientras Rh (a) empieza a funcionar a 170°C, para la polimerización los demás empiezan antes de 140°C.

3. Es evidente que las concentraciones de catalizador también son diferentes para cada especie ya que a temperatura alta y concentración alta aumenta la concentración de hidroquinona para Rh(d) y Rh(e), mientras que a concentración baja de catalizador, al aumentar la temperatura disminuye la concentración de hidroquinona para Rh(d) y Rh(e), debe suceder que a concentraciones altas de catalizador la reacción de polimerización se inhibe mientras que a concentraciones bajas es cuando está en proporción catalítica para la polimerización, no hay que olvidar que la hidroquinona es un subproducto de la reacción.

4. Es evidente también que los catalizadores, para la obtención de hidroquinona, que mejor funcionan son los anisiles, seguramente esto se puede explicar en base a la diferencia entre efecto de "resonancia" en el $-OCH_3$ y efecto de "hiperconjugación" en el $-CH_3$.

5. $Rh(a)$, $Rh(b)$ y $Rh(c)$ siempre disminuyen la concentración de hidroquinona al aumentar la temperatura a cualquier concentración de catalizador, debe ser que estos son más activos para la polimerización y por lo tanto no son buenos para formar hidroquinona.

6. Los metóxilos hacen más básica a la fosfina que los metilos, eso hace enlaces más fuertes con el metal, que es poco disociable y retarda la reacción de polimerización, detectándose entonces hidroquinona.

BIBLIOGRAFIA

1. Alvarez T.C., Espectrometría de Masas de Dialquil Aril Fosfinas Ligantes en Complejos Usados para la Hidrogenación de Olefinas en Fase Homogénea, Tesis de Maestría, Fac. de Química, UNAM, (1973).
2. Cabrera O.A., Triarilfosfinas como Ligantes en la Hidroformilación de Dobles Ligaduras Catalizada en Fase Homogénea y su Estudio en Espectrometría de Masas, Tesis de Maestría, Fac. de Química, UNAM, (1973).
3. Cotton F.A. y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3ª edición, -- Edit. Interscience, New York, (1972).
4. Basolo F. y R. Johnson, Química de los Compuestos de Coordinación, Edit. - Reverté S.A., Barcelona-Buenos Aires-México, (1967).
5. Bird C.W., Transition Metal Intermediates in Organic Syntheses, Logos Press, Londres, (1966).
6. Osborn J.A., La catálisis homogénea, Endeavour, 29 (99) 144-8, (1967).
7. Taqui Khan M.M. y E.A. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes II, Academic Press, New York, (1974).
8. Pino P., G. Braca, G. Sbrana, y A. Cuccuru, Carbonilation of acetylene - with $Ru(CO)_4$ as catalyst, Chem. Ind., (49), 1732-3, (1968).
9. Jardine F. H., J.A. Osborn, G. Wilkinson y J.F. Young, Homogeneous catalytic hydrogenation and hydroformilation of acetylenic compounds, Chem. Ind., Marzo 27, 560, (1965).

BIBLIOGRAFIA

1. Alvarez T.C., Espectrometría de Masas de Dialquil Aril Fosfinas Ligantes en Complejos Usados para la Hidrogenación de Olefinas en Fase Homogénea, Tesis de Maestría, Fac. de Química, UNAM, (1973).
2. Cabrera O.A., Triarilfosfinas como Ligantes en la Hidroformilación de Dobles Ligaduras Catalizada en Fase Homogénea y su Estudio en Espectrometría de Masas, Tesis de Maestría, Fac. de Química, UNAM, (1973).
3. Cotton F.A. y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3ª edición, -- Edit. Interscience, New York, (1972).
4. Basolo F. y R. Johnson, Química de los Compuestos de Coordinación, Edit. - Reverté S.A., Barcelona-Buenos Aires-México, (1967).
5. Bird C.W., Transition Metal Intermediates in Organic Syntheses, Logos Press, Londres, (1966).
6. Osborn J.A., La catálisis homogénea, Endeavour, 29 (99) 144-8, (1967).
7. Taqui Khan M.M. y E.A. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes II, Academic Press, New York, (1974).
8. Pino P., G. Braca, G. Sbrana, y A. Cuccuru, Carbonilation of acetylene -- with $Ru(CO)_4$ 3 as catalyst, Chem. Ind., (49), 1732-3, (1968).
9. Jardine F. H., J.A. Osborn, G. Wilkinson y J.F. Young, Homogeneous catalytic hydrogenation and hydroformilation of acetylenic compounds, Chem. Ind., Marzo 27, 560, (1965).

10. Chem. Abs. 49: 11011a
11. Chem. Abs. 56: 419e
12. Chem. Abs. 58: 7870b
13. Chem. Abs. 61: 16018g
14. Chem. Abs. 65: 5402f
15. Chem. Abs. 66: 37638c
16. Chem. Abs. 69: 96232a
17. Chem. Abs. 70: 57411j
18. Chem. Abs. 72: 76330h
19. Chem. Abs. 72: 78667d
20. Mann y Chaplin, The polarity of the co-ordinate link, Part II, J. Chem. - - Soc. I, 530-2, (1937).
21. Evans D., J. A. Osborn y G. Wilkinson, Inorganic Syntheses, Vol. II, 99--101, (1969).
22. Shriner R. L., R. C. Fuson y D.Y. Curtin, Identificación Sistemática de Compuestos Orgánicos, Edit. Limusa-Wiley S.A., México, (1972).