

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL COMPLEJO
trans-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], EN MEDIO HOMOGÉNEO E INMOVILIZADO SOBRE
POLI(4-VINILPIRIDINA), EN LA REACCIÓN DE HIDRODESHALOGENACIÓN DE
HALOBENCENOS

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela por la **Br. Adriana de J.
Hidalgo B.** para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2012

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL COMPLEJO
trans-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], EN MEDIO HOMOGÉNEO E INMOVILIZADO SOBRE
POLI(4-VINILPIRIDINA), EN LA REACCIÓN DE HIDRODESHALOGENACIÓN DE
HALOBENCENOS

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Adriana de J.
Hidalgo B. para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2012

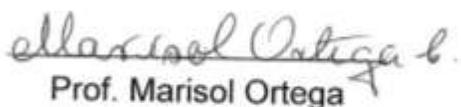
Nosotras, Profesora, Marisol Ortega, Investigadora del Laboratorio de Catálisis Homogénea "Orlando Leal" de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Clementina Longo, Investigadora de la Facultad de Farmacia de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que el Trabajo Especial de Grado, Titulado:

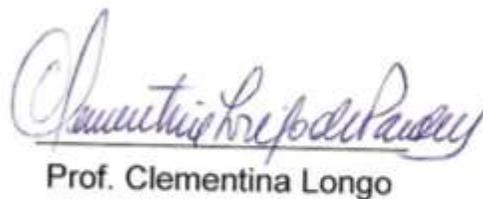
"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DEL COMPLEJO *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], EN MEDIO HOMOGÉNEO E INMOVILIZADO SOBRE POLI(4-VINILPIRIDINA), EN LA REACCIÓN DE HIDRODESHALOGENACIÓN DE HALOBENCENOS"

Que presenta la Br. Adriana de J. Hidalgo B., para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Catálisis Homogénea "Orlando Leal" de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 a 2012, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2012

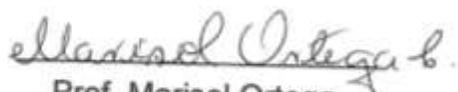

Prof. Marisol Ortega

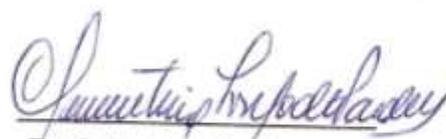
(Tutor)


Prof. Clementina Longo

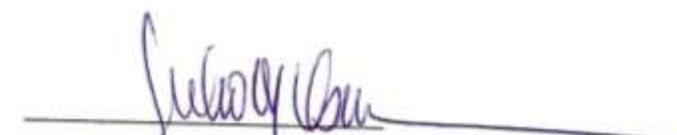
(Tutor)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Estudio de las Propiedades Catalíticas del Complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], en Medio Homogéneo e Inmovilizado sobre Poli(4-vinilpiridina), en la Reacción de Hidrodeshalogenación de Halobencenos", presentado por la Br. Adriana de Jesús Hidalgo Bustamante, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el Título de Licenciado en Química.


Prof. Marisol Ortega
(Tutor)


Prof. Clementina Longo
(Tutor)


Prof. Paulino Betancourt
(Jurado)


Prof. Julio Osuna
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios, por darme fuerza en todo momento y el empujoncito que me faltaba. A mi Madre, por su amor y su esfuerzo. A mi hija Yeskemly por ser la luz de mi vida. A mi Esposo Ehrlich por su amor incondicional y su paciencia. Este logro es tan mío como de ustedes, los amo.

A mis hermanos: Alejandra, por apoyarme y siempre compartir mis logros, a Jazmín, a Guillermo y más que todo a Gabriel, gracias a ti empecé este sueño.

A la Universidad Central de Venezuela, por haberme permitido formar parte de tan insigne institución, especialmente a la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias por la enseñanza dada en estos años.

A mis tutores, Marisol Ortega, por ser amiga, madre, profesora, es decir de todo un poquito, por sus consejos, por sus regaños, su tiempo y por estar ahí cada vez que la necesitaba, y servirme de apoyo y guía.

A la profesora Clementina Longo, por todas las recomendaciones y consejos brindados, por orientarme y ser un punto de referencia obligatorio en mi vida.

Al Profesor Álvaro Pardey por dirigir este trabajo con la mejor de las disposiciones, por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto en su grupo de investigación y por todas las enseñanzas aportadas durante el desarrollo del mismo.

A los profesores Paulino Betancourt y Julio Osuna por aceptar ser jurado de este trabajo.

Al CDCH-UCV PI 06-7651-2009/1 por el financiamiento de este proyecto de investigación.

A mis amigas Renata, Chaveli, Haeni, Nacarith, y Paola, por todos los momentos felices y no tan felices vividos a lo largo de nuestras carreras y por estar siempre en el momento preciso, acompañado de un rico cafecito, las quiero mucho.

A mis compañeros de investigación el Lic. Doménico Venuti por siempre estar allí y ser mi tutor sentimental, y al Lic. David Suárez por su amistad y por el apoyo técnico en el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio Ibelice, Itzel, Liz, por todos los momentos gratos y los difíciles vividos a lo largo del desarrollo de cada uno de nuestros trabajos.

A Judith, Alfonzo, Yamila y Carlos, por permitirme ser parte de su familia, por sus consideraciones y su tiempo.

A mi tía Nana, que siempre tuvo fe en mí, tía este logro también es para ti.

A todas las personas que de una u otra forma han prestado su valiosa colaboración para que fuese posible la realización y culminación de este trabajo.

RESUMEN

“Estudio de las propiedades catalíticas del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], en medio homogéneo e inmovilizado sobre poli(4-vinilpiridina), en la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos”

Por

Adriana de J. Hidalgo B.

En el presente trabajo, se estudió la actividad catalítica del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] en la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos tanto en medio homogéneo como inmovilizado sobre P(4-VP), bajo atmósfera de CO, en contacto con 2-etoxietanol acuoso al 80%, en presencia de NaOH. Se determinó que ni el sistema inmovilizado ni el homogéneo resultaron activos hacia la hidrodeshalogenación del clorobenceno. Sin embargo, al cambiar el sustrato por yodobenceno se constató que solamente el complejo homogéneo de rodio resultó catalíticamente activo hacia la hidrodeshalogenación de este sustrato. Dicho sistema también resultó ser activo hacia la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA). Los estudios cinéticos demostraron que la actividad catalítica no dependen de la presión del CO, de la temperatura, del tiempo de calentamiento, de la relación sustrato/catalizador o de la cantidad de trifenilfosfina en los correspondientes intervalos estudiados. A través de una gráfica del tipo Arrhenius, se calculó la energía de activación obteniendo un valor de 38,57 KJ/mol.K.

Las condiciones óptimas encontradas para la mayor frecuencia de conversión a benceno fueron las siguientes:

Parámetros de reacción	Valor
Tiempo	12 horas
Presión de CO	20 atm
Temperatura	120 °C
S/C	200
PPh₃/Rh	1,5
FC (Benceno)/Día	89
% Conversión a Benceno	24

El orden de reactividad de los halobencenos fue el esperado: $C_6H_5I > C_6H_5Br > C_6H_5Cl$.

Índice de contenido

I. Introducción	15
II. Marco teórico	19
2.1. Conceptos generales	20
2.2. Catalizadores de rodio	25
2.2.1. Procesos industriales que utilizan complejos de rodio como catalizadores.	25
2.3. Reacción de hidrodeshalogenación	27
2.3.1 Antecedentes	28
2.2.1.1 Catalizadores de níquel	29
2.2.1.2. Catalizadores de circonio	30
2.2.1.3. Catalizadores de rutenio	30
2.2.1.4. Catalizadores de rodio	31
2.2.1.5. Catalizadores de paladio	34
2.2.1.6. Catalizadores de cobre	37
2.4. Reacción de desplazamiento del gas de agua	39
2.4.1. Antecedentes de la RDGA	40
2.5. Sistemas catalíticos inmovilizados	41
III. Objetivos	45
3.1. Objetivo General	46
3.2. Objetivos Específicos	46
IV. Parte experimental	47
4.1. Reactivos	48
4.2. Instrumentación	49
4.3. Preparación del complejo <i>trans</i> -[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂] inmovilizado en la poli(4-vinilpiridina), denotado como Rh/P(4-VP)	50
4.4. Determinación de la cantidad de rodio inmovilizado en el polímero	50
4.5. Estudios catalíticos	50

4.6. Análisis de los productos de reacción	52
4.6.1. Productos gaseosos	52
4.6.1.1. Determinación cuantitativa de los productos gaseosos	53
4.6.2. Productos líquidos	55
4.6.2.1. Determinación cuantitativa de productos líquidos	55
V. Resultados y discusión	57
5.1. Complejo de rodio inmovilizado en poli(4-vinilpiridina)	58
5.1.1. Preparación del complejo de rodio inmovilizado en poli(4-vinilpiridina)	58
5.1.2. Determinación de la cantidad en porcentaje de rodio inmovilizado	58
5.2. Estudios de la actividad catalítica para la reacción de hidrodeshalogenación de clorobenceno con los sistemas: Rh/P(4-VP) y el complejo <i>trans</i> -[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂] en 2-etoxietanol acuoso al 80%	58
5.3. Estudios de la actividad catalítica del complejo <i>trans</i> -[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂] para la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno en 2-etoxietanol acuoso al 80% y en presencia de trifenilfosfina	61
5.3.1. Efecto de la variación de la temperatura	62
5.3.2. Efecto de la variación de la presión de CO	66
5.3.3. Efecto de la variación del tiempo de reacción	69
5.3.4. Efecto de la variación de la relación molar Sustrato/Catalizador	72
5.3.5. Efecto de la variación de la relación PPh ₃ /Rh	74
5.4. Condiciones óptimas de reacción	76
5.5. Comparación de la actividad catalítica del complejo <i>trans</i> -[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂] para la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos en 2-etoxietanol acuoso al 80% y en presencia de trifenilfosfina	77
VI. Conclusiones	79

VII. Recomendaciones	82
VIII. Bibliografía	84
IX. Apéndice	90

Índice de tablas

Tabla 1. Características de los catalizadores homogéneos, heterogéneos e inmovilizados	24
Tabla 2. Reacciones catalizadas por complejos de rodio	27
Tabla 3. Efecto de las condiciones de reacción en la hidrodeshalogenación de cloruro de bencilo	33
Tabla 4. Reducción de haluros de arilo	37
Tabla 5. Reacción de desplazamiento del gas de agua catalizada por el complejo $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ soportado en diferentes polímeros	42
Tabla 6. RDGA catalizada por complejos del tipo $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)/\text{P}(4\text{-VP})$ en contacto con una solución acuosa de 2-etoxietanol	43
Tabla 7. Estudio de la actividad catalítica con el sistemas $\text{Rh}/\text{P}(4\text{-VP})$ y el complejo <i>trans</i> - $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en la reacción de hidrodeshalogenación de clorobenceno	59
Tabla 8. Influencia del sustrato en la reacción de hidrodeshalogenación	60
Tabla 9. Efecto de la variación de la temperatura	62
Tabla 10. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H_2 , CO_2 en función de la variación temperatura.	64
Tabla 11. Efecto de la variación de la presión de CO	66
Tabla 12. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H_2 , CO_2 en función de la variación de la PCO	67
Tabla 13. Efecto de la variación del tiempo de reacción	69
Tabla 14. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H_2 , CO_2 en función del tiempo de reacción	57
Tabla 15. Efecto de la variación de la relación Sustrato/Catalizador	72
Tabla 16. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H_2 , CO_2 en función de la relación S/C	73

Tabla 17. Efecto de la variación de la cantidad de trifenilfosfina en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno	75
Tabla 18. Condiciones óptimas de reacción y frecuencia de conversión obtenida	76
Tabla 19. Efecto de la variación de sustrato en la reacción de hidrodeshalogenación	77

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de energías de reacción	21
Figura 2. L-dopa (ácido (S)-2-amino-3(3,4-dihidroxifenil))	27
Figura 3. Ciclo catalítico propuesto por Ford y Trabuco para la hidrodeshalogenación de 1,2-dicloroetano ²⁵	32
Figura 4. Variación de la constante de equilibrio de la RDGA en función de la temperatura.	40
Figura 5. Diagrama de un Reactor Parr	51
Figura 6. Sistema de recolección de muestra gaseosa a altas presiones	52
Figura 7. Cromatograma típico del análisis de muestras gaseosas	53
Figura 8. Cromatograma típico del análisis de muestras líquidas	56
Figura 9. Frecuencia de conversión a benceno en función de la temperatura	63
Figura 10. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H ₂ , CO ₂ en función de la temperatura	65
Figura 11. Gráfica de Arrhenius para la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno	65
Figura 12. Frecuencia de conversión a benceno en función de la presión de CO.	67
Figura 13. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H ₂ , CO ₂ en función de la presión de CO	68
Figura 14. Frecuencia de conversión a benceno en función del tiempo de reacción	70
Figura 15. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H ₂ , CO ₂ en función del tiempo de reacción	71
Figura 16. Frecuencia de conversión a benceno en función de la relación [Yodobenceno]/[Rh]	72
Figura 17. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H ₂ , CO ₂ en función de la relación [Yodobenceno]/[Rh]	74

Figura 18. Frecuencia de conversión a benceno en función de la relación PPh ₃ /Rh	75
Figura 19. Frecuencias de conversión de benceno en función del sustrato	78

La producción, el comercio y el uso de muchos químicos sintéticos son ahora reconocidos como una amenaza mundial para el ambiente y la salud humana. Este es el caso de los compuestos polihalogenados, los cuales son muy tóxicos, por otro lado, se ha encontrado que la disminución del número de halógenos en la molécula disminuye su toxicidad.

En la industria y en la agricultura se han usado un número considerable de compuestos polihalogenados y no siempre se han manejado adecuadamente. Casos de esto son por ejemplo; a) los bifenilos policlorados (PCB), que se usaron en los transformadores de alta tensión, porque son buenos conductores térmicos y al mismo tiempo, son aislantes eléctricos y no son inflamables, b) el diclorodifeniltricloroetano (DDT), que se usó como insecticida en la agricultura y en el control de insectos vectores de enfermedades, c) el tetracloroetano (TCE) y el percloroetileno (PCE) que se han usado como disolventes de grasas en el lavado en seco y en el desengrase de partes mecánicas y eléctricas.

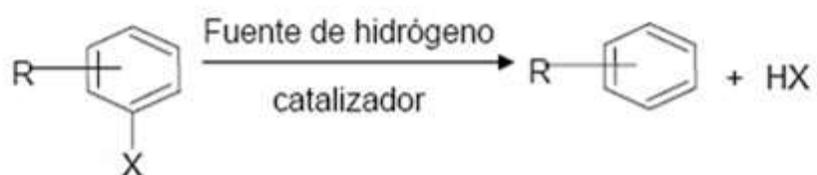
Los compuestos halogenados ocasionan daños en el ADN, son carcinogénicos, neurotóxicos, causan alteraciones endocrinas y desde luego, son teratogénicos. Cuando se han esparcido, es muy difícil su control ya que tienen una vida media larga y son liposolubles. Una vez en la cadena alimenticia, no se pueden eliminar. Además son conocidos como los principales compuestos químicos involucrados en la destrucción del ozono en la estratosfera, contribuyen al calentamiento global y a la formación del *smog* fotoquímico.¹

Sustituir químicos peligrosos con materiales más seguros es la respuesta para gobiernos e industrias que han dejado de controlar la extensión de químicos peligrosos alrededor del mundo. Por lo tanto, en muchos países se han establecido regulaciones estrictas que buscan disminuir y prevenir los efectos que causan los organoclorados.

La incineración ha sido la tecnología convencional para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles clorados (COV), pero las altas temperaturas requeridas (superiores a los 1000 °C) para la descomposición de los mismos la hacen muy costosa. Por otra parte, el proceso de incineración da origen a productos de la combustión incompleta de los compuestos organoclorados. Por ejemplo, durante la incineración de los policlorobifenilos se obtienen dioxinas y dibenzofuranos clorados, de toxicidad reconocida. Otro aspecto que aumenta las desventajas del proceso de incineración lo constituye el riesgoso y costoso transporte de los compuestos a ser incinerados al sitio geográfico en el cual se encuentra el incinerador.

La disminución del contenido del halógeno facilita la degradación de la materia prima al tratarla, empleando procesos que conlleven a su transformación en compuestos, en principio, menos tóxicos. Por ejemplo, los compuestos de carbono fuertemente halogenados o totalmente halogenados que son difícilmente combustibles o no lo son en absoluto pueden transformarse en compuestos de carbono más fácilmente combustibles, oxidables o inflamables con contenido menor de halógeno o en compuestos exentos de halógeno.

Uno de estos procesos que permiten transformar los organohalogenados en compuestos menos tóxicos es la reacción de hidrodeshalogenación en donde los organohalogenados reaccionan con hidrógeno, produciendo haluro de hidrógeno y los hidrocarburos correspondientes (Ecuación 1). El haluro de hidrógeno puede separarse fácilmente del sistema mediante una solución alcalina, mientras que los hidrocarburos se pueden recuperar o alternativamente se eliminan por combustión. Aunque la hidrodeshalogenación catalítica es una técnica relativamente nueva, se han publicado diversos estudios sobre derivados halogenados de benceno.



Ec. 1

R = H, grupos atractores o donadores de electrones

X = F, Cl, Br, I

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades catalíticas del complejo *trans*-carboniloclorobis(trifenilfosfina)rodio(I) [RhCl(CO)(PPh₃)₂], tanto en medio homogéneo como inmovilizado sobre poli(4-vinilpiridina) en la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos y la influencia de variables como la temperatura, la presión de CO, el tiempo de reacción y la relación sustrato/catalizador en la actividad catalítica del sistema que resultó ser más activo.

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Conceptos Generales

El término *catálisis* fue introducido por J.J Berzelius en el año 1836 y agrupa el conjunto de procedimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in situ*. Bajo esta condición la catálisis es una rama de la cinética química, la cual se ocupa del estudio dinámico de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de tales transformaciones.²

La reacción química global se lleva a cabo a través de etapas, las cuales en su conjunto constituyen el mecanismo de reacción. La velocidad de reacción se define en términos de parámetros que pueden ser medidos durante la transformación; así se puede definir como la variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o de uno de los productos que aparece en el sistema, respecto al tiempo.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, formando parte del sistema: reaccionando, regenerándose y puede ser recuperado al final de la reacción. El catalizador se combina con los reactivos para generar compuestos intermediarios, facilitando así su transformación en productos a través de las etapas que componen un ciclo catalítico. Estos ciclos son representados por una serie de reacciones fundamentales entre intermediarios claves, basadas en evidencias experimentales.³

El efecto del catalizador es puramente cinético, debido a que no afecta la energía libre de Gibbs de la reacción total (ΔG^0), sino que altera el valor de la energía de activación, reduciéndola de tal manera que se genera un mecanismo de reacción diferente (Figura 1).

Las propiedades más importantes de un catalizador son su actividad y selectividad

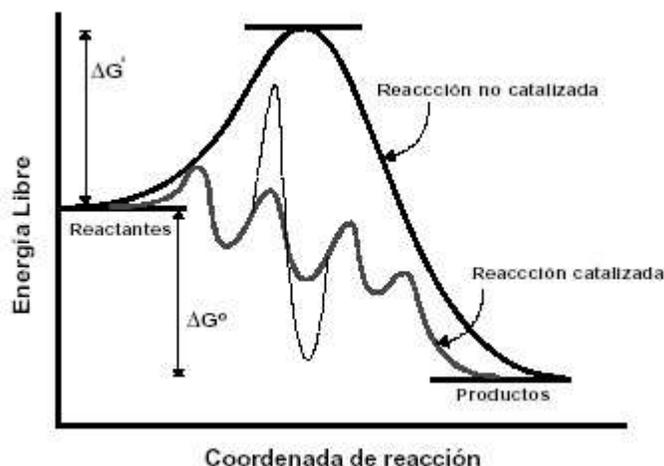


Figura 1. Diagrama de energías de reacción

La actividad puede ser definida de distintas maneras. Un catalizador activo produce un determinado número de moléculas de producto por molécula de la fase activa. Este valor se denomina conversión. El número de veces que la reacción se repite en el ciclo catalítico es el Número de Conversión, y este por unidad de tiempo es la Frecuencia de Conversión (FC), es decir, la velocidad del acto catalítico, la cual representa la actividad del catalizador. La Frecuencia de Conversión, se calcula como el número de moles de producto formado por mol de catalizador durante el tiempo de reacción o también se puede normalizar a 24 horas. La normalización de la expresión de la actividad para 24 horas, es útil debido a que la actividad de los catalizadores de complejos de metales de transición, es alta y en un tiempo corto de reacción (menos de 24 horas) se pueden obtener los datos que conducen al número de conversión.

La selectividad, se refiere a la capacidad que muestra un catalizador para formar un producto determinado, generando la mínima cantidad de subproductos. En una reacción química en general, se pueden considerar diferentes aspectos de la selectividad: una reacción es quimioselectiva, cuando sólo un grupo funcional reacciona en presencia de otros grupos funcionales, o cuando se forma sólo un grupo funcional en

lugar de otros grupos funcionales. Cuando una reacción puede dar lugar a varios isómeros estructurales y produce sólo uno de ellos se dice que es regioselectiva. Por último, una reacción en la que un reactivo proquiral es convertido selectivamente en uno de los dos enantiómeros se dice que es enantioselectiva.³

Los catalizadores pueden ser clasificados de acuerdo a la fase en la cual se encuentran con respecto al sustrato en: homogéneos y heterogéneos.

Los catalizadores homogéneos se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa, que los reactivos y los productos. Entre las ventajas más importantes que presentan este tipo de catalizadores se destaca el hecho de que son ajenos a los efectos de envenenamiento comunes en la catálisis heterogénea, lo que elimina la utilización de tratamientos de regeneración; sin embargo, pueden presentar desactivación por efectos químicos que pueden ser irreversibles.

Los catalizadores heterogéneos, por su parte, son insolubles en los sistemas químicos en los cuales provocan la transformación química y forman una fase distinta, a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto, en la cual se lleva a cabo la reacción. Para que el fenómeno catalítico ocurra es necesaria la interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador, a excepción de su superficie, fenómeno denominado adsorción.

La catálisis homogénea presenta la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas; esto se logra mediante la selección adecuada del metal de transición, de los ligandos, del disolvente y de las demás condiciones de reacción, lo que permite optimizar el proceso; incluso en algunos casos es posible proponer ciclos catalíticos.

Uno de los inconvenientes del uso de catalizadores homogéneos, sobre todo en procesos industriales, es la dificultad de separar el catalizador del medio de reacción.

Estos inconvenientes pueden ser minimizados con el uso de “catalizadores homogéneos soportados o inmovilizados”, en los cuales un complejo metálico activo se inmoviliza sobre un soporte, en principio inerte, como sílice, alúmina, carbón o una matriz polimérica.

Los catalizadores inmovilizados en polímeros, se sintetizan a partir de un complejo metálico soluble, por intercambio de ligandos con grupos funcionales del polímero, observándose con frecuencia que en dichos complejos metálicos se preservan uno o más ligandos.⁴

La utilización de catalizadores inmovilizados en polímeros, tiene varios objetivos:

Sintetizar un catalizador estable y reproducible que muestre alta selectividad y actividad (como en los procesos homogéneos), que pueda ser separado de los productos de reacción con facilidad (como en los procesos heterogéneos) y que no se descomponga, que contenga centros activos de estructuras definidas, las cuales puedan ofrecer la oportunidad de estudiar el mecanismo de la acción catalítica.

La eficiencia y estabilidad de los complejos metálicos inmovilizados se ven incrementadas debido a dos factores:

- La concentración del complejo metálico en el soporte polimérico no está limitada por su solubilidad, como ocurre con los catalizadores homogéneos.
- La unión de los complejos metálicos al polímero promueve su estabilidad al proteger los centros activos de los procesos de desactivación.⁵

Sin embargo, en algunos casos, los soportes pierden parte del metal, especialmente cuando son usados solventes capaces de coordinarse al complejo metálico durante la reacción catalítica. Adicionalmente, muchos polímeros usados como soportes son sensibles a altas temperaturas de reacción y pueden llegar a experimentar descomposición.⁶ En la tabla 1, se presentan las características más resaltantes de los catalizadores homogéneos, heterogéneos e inmovilizados.³

Tabla 1. Características de los catalizadores homogéneos, heterogéneos e inmovilizados

Propiedades	Sistema		
	Homogéneo	Heterogéneo	Inmovilizado
Actividad catalítica específica	Alta	Moderada	Alta
Selectividad	Alta	Baja	Alta
Identificación de la naturaleza de las especies activas	Posible	Difícil	Posible
Separación del catalizador de los productos de reacción	Difícil	Fácil	Fácil
Recuperación del catalizador	Costosa	No requiere	No requiere
Condiciones de reacción catalítica	Suaves	Severas	Suaves / Severas
Estabilidad térmica y química del catalizador	Baja	Alta	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Bajo	Alto	Alto

2.2. Catalizadores de rodio

El rodio es un elemento químico, situado en el grupo 9 de la tabla periódica. Su número atómico es 45, su configuración electrónica es $[\text{Kr}]4d^85s^1$. Es un metal de transición, poco abundante, perteneciente al grupo del cobalto.

La química del rodio se centra fundamentalmente en los estados de oxidación I y III; no se tienen pruebas de la existencia de complejos estables de Rh(II), sin embargo, es probable que se formen complejos de Rh(II) inestables como productos intermedios en reacciones de reducción; en particular el Rh(III) forma numerosos amino complejos; los estados de oxidación superiores a IV se limitan al caso de los hexafluoruros. El estado de oxidación I, involucra una esteoquímica planar, especialmente con ligandos tales como CO, fosfinas terciarias y olefinas.⁷

Los distintos estados de oxidación del rodio permiten la formación de una variada cantidad de complejos con diferentes números de coordinación, los mismos se emplea como catalizadores en numerosos procesos industriales tales como, fabricación de ácido nítrico, hidrogenación de compuestos orgánicos, síntesis de ácido acético (Proceso Monsanto).

2.2.1. Procesos industriales que utilizan complejos de rodio como catalizadores.

Varios de los procesos industriales de mayor producción emplean catalizadores homogéneos de rodio, uno de ellos es el Proceso Monsanto: que consiste en la carbonilación de metanol para producir ácido acético. Cerca del 75% de la producción de ácido acético hecho por la industria química es preparado por este método, que utiliza RhCl_3 y I_2 como promotor a 180°C y de 30 a 40 atmósferas de presión. Este proceso es altamente eficiente, el ácido acético se produce con una selectividad

cercana al 99%. Este es uno de los componentes primordiales para la producción de acetato de vinilo, acetato de celulosa, productos farmacéuticos, tintes y pesticidas.⁸

Otro de los procesos es el llamado Proceso Oxo que consiste en la hidroformilación de alquenos por monóxido de carbono e hidrógeno, en presencia de un catalizador de rodio soluble en agua del tipo $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, bajo condiciones suaves de 100°C y 0,3 a 2,0 atmósferas de presión para producir aldehídos, obteniendo un 90% de selectividad. Este proceso ha experimentado un crecimiento continuo desde su invención en la década de 1930, la capacidad de producción para 1995 llegó a ser de $6,6 \cdot 10^6$ toneladas.⁹ Siendo uno de los procesos catalíticos más eficientes, que tan solo requiere de dos operadores por turno, logrando una eficiencia de energética de 100%.¹⁰ La importancia de la hidroformilación viene dada por la gran variedad de usos y aplicaciones de los aldehídos que son empleados como intermediarios para la producción de alcoholes superiores por condensación aldólica y subsecuente hidrogenación, los cuales son muy importantes para la industria de disolventes, plastificantes y detergentes.¹¹

Aun cuando la reacción de hidrogenación catalizada homogéneamente tiene poca importancia desde un punto de vista industrial con la notable excepción de la reacción de hidrogenación asimétrica, gran parte de los conocimientos de catálisis homogénea que se tienen hoy día provienen de estudiar las reacciones de hidrogenación. El catalizador homogéneo más popular para la reacción de hidrogenación es el catalizador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, descubierto en los años sesenta.¹² El catalizador de Wilkinson fue el primer catalizador homogéneo altamente activo en la hidrogenación de alquenos y otros sustratos empleando presiones de 1 atmósfera o menores. El mecanismo de reacción es dependiente de muchos parámetros y ha sido estudiado detalladamente.

Otro de los procesos catalíticos homogéneos que ha sido desarrollado y es aplicado en escala industrial, es la hidrogenación asimétrica de derivados de ácido cinámico, que son precursores de la L-dopa (Figura 2), un fármaco para el tratamiento de la enfermedad de Parkinson,¹² desarrollado por Knowles para la compañía Monsanto.

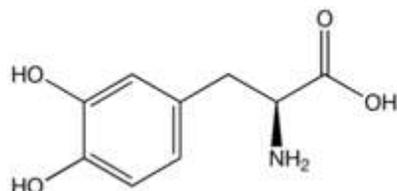


Figura 2. L-dopa (ácido (S)-2-amino-3(3,4-dihidroxifenil))

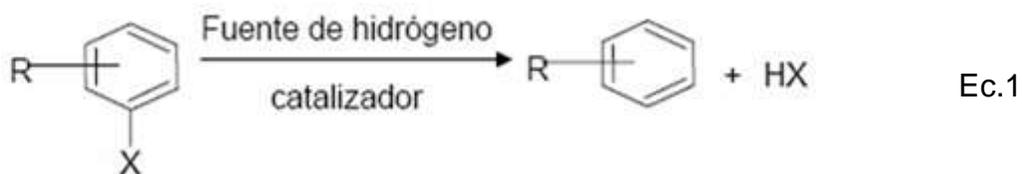
En la tabla 2 se resumen los procesos industriales mencionados anteriormente.

Tabla 2. Reacciones catalizadas por complejos de rodio

Catalizadores	Reacciones
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]/\text{CH}_3\text{I}$	Carbonilación de metanol a ácido acético (Proceso Monsanto).
$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	Hidroformilación de olefinas (Proceso oxo)
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ "Wilkinson"	Hidrogenación homogénea de alquenos.
$\text{Rh}(\text{DiPAMP})_2$	Hidrogenación asimétrica de compuestos quirales.

2.3. Reacción de hidrodeshalogenación

La reacción de hidrodeshalogenación es la reacción que ocurre entre el hidrógeno (H_2) y un hidrocarburo halogenado con la pérdida de haluro de hidrógeno (HX) y la formación del hidrocarburo correspondiente (Ecuación 1).¹³



R = H, grupos atractores o donadores de electrones

X = F, Cl, Br, I

La hidrodeshalogenación de compuestos aromáticos halogenados reviste importancia desde un punto de vista ambiental, dado que representa una alternativa en la transformación química de compuestos organohalogenados tóxicos, en productos, con menor contenido del halógeno y por lo tanto menos tóxicos y contaminantes al facilitar una degradación química o biológica adicional.¹⁴ Por otra parte, esta reacción se ha convertido en un tema básico referido al desarrollo de nuevos sistemas catalizadores, promotores de hidrógeno, así como para la investigación de envenenamiento y desactivación de catalizadores.¹⁵

2.3.1 Antecedentes

Se han reportado numerosos métodos de hidrodeshalogenación catalítica para haluros orgánicos, entre los cuales se encuentran: hidrogenación catalítica con hidrógeno molecular, también se han desarrollado métodos simples que incluyen la reducción con metales o compuestos metálicos de baja valencia, reducción con hidruros metálicos o complejos metal-hidruro y reducción con algunos nucleófilos fuertes, neutros o especies aniónicas, por lo que, el método a elegir dependerá principalmente de las características del sustrato (incluyendo sustratos monohalogenados y polihalogenados), hibridación del carbono que soporta al halógeno, efectos de los sustituyentes y la presencia de otros halógenos o grupos funcionales.¹⁶

Los trabajos de investigación realizados sobre esta reacción comúnmente involucran a compuestos de paladio como catalizadores. Sin embargo, también se ha demostrado que la hidrodeshalogenación puede ser catalizada por complejos de otros metales de transición, tales como níquel, circonio, rutenio, rodio, cobre, utilizado tanto en medio homogéneo como heterogéneo o inmovilizados en soportes poliméricos.

2.2.1.1 Catalizadores de níquel

A. Scriveri *et al.*¹⁷, reportaron la hidrodeshalogenación de 1,2,3-triclorobenceno empleando como sistema catalítico el complejo $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en presencia de fosfina libre, con borohidruro de sodio y en distintos solventes. Obtuvieron altas velocidades de hidrodeshalogenación usando una mezcla de etanol-piridina, donde la presencia de un exceso de fosfina incrementa la estabilidad del sistema. La más alta actividad se obtuvo para una relación fosfina: $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ de 2:1.

J. A. Roth *et al.*¹⁸, emplearon una serie de bifenilos policlorados (PCB) (monocloro-, dicloro- y triclorobifenilos) en la hidrodeshalogenación con catalizadores homogéneos de níquel y en presencia de borohidruro de sodio. En ausencia del compuesto de níquel, ocurre la reacción pobremente, en cambio con la presencia del boruro de níquel o el complejo soluble tetrakis(trifenilfosfina)níquel(0), tiene lugar la hidrodeshalogenación de forma considerable a temperatura ambiente en *N,N*-dimetilformamida (DMF).

G. Tavoularis y M. Keane¹⁹, estudiaron la hidrodeshalogenación de clorobenceno y cloruro de ciclohexilo empleando un catalizador de níquel soportado en sílica, en presencia de hidrógeno, en el intervalo de temperatura de 150 - 250°C, encontrando que para el caso del cloroalcano la eliminación del cloro se llevó a cabo por un mecanismo de eliminación E1 obteniendo como productos ciclohexeno y HCl. En el caso del clorobenceno ocurre por un mecanismo vía sustitución electrofílica obteniendo benceno como único producto.

A. R. Suzdorf *et al.*²⁰, utilizaron un catalizador de níquel soportado en alúmina en la hidrodeshalogenación de clorobenceno y clorobencenos sustituidos, a 250°C, bajo atmósfera de hidrógeno, (R-Ar-Cl : H₂ : He = 0,5 : 20 : 79,5 (vol%), R = NH₂, OH, CH₃, H, Cl, CF₃) obteniendo benceno como producto, encontrando que los sustituyentes electrodonadores incrementan la reactividad del clorobenceno sustituido y los sustituyentes electroattractores decrecen su reactividad, con respecto al clorobenceno sin sustituyentes.

2.2.1.2. Catalizadores de circonio

B. Kraft *et al.*²¹, estudió la reacción de hidrodeshalogenación de fluorobenceno con Cp*₂ZrH₂ (Cp* = η⁵-pentametilciclopentadienil) a 1,3 atm de H₂ en ciclohexano a 85°C por un tiempo de 40 días. Al analizar la mezcla de reacción se encontró Cp*₂ZrHF, benceno y Cp*₂Zr(C₆H₅)F. Dado que de todos los tipos de enlaces en química orgánica, el enlace carbono-flúor es el más inerte y resistente a una degradación oxidativa, los autores han propuesto que el Cp*₂ZrH₂ reaccionó a través de un mecanismo de radicales libres.

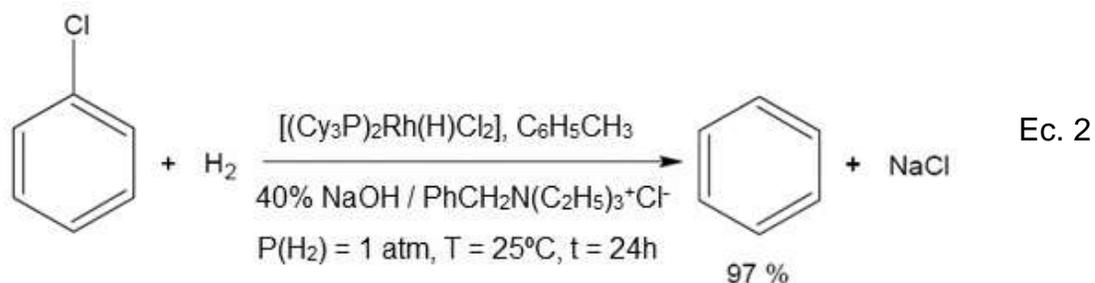
2.2.1.3. Catalizadores de rutenio

S. Xie *et al.*²², estudiaron el complejo RuCl₂(PPh₃)₂ actuando como catalizador en la hidrodeshalogenación de tetracloruro de carbono y triclorofluorometano (CFCI₃) para dar cloroformo y diclorofluorometano (CHFCl₂), respectivamente, bajo condiciones suaves de reacción de 25°C, 1 atm de hidrógeno, en mezclas de solventes conteniendo tolueno, etanol o metanol.

O. J. Cho *et al.*²³, emplearon catalizadores de rutenio, tales como, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuH}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuH}(\text{NO})(\text{etp})$ [etp=bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina], $\text{Ru}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{RuCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$ en la hidrodeshalogenación selectiva de CF_3CCl_3 para producir CF_3CHCl_2 , bajo 8 atm de hidrógeno molecular en THF a 100°C por 5h. La mejor conversión (99%) fue obtenida con $\text{RuCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2$. La adición de un gran exceso de fosfina libre hace el sistema catalítico más eficiente. Se propuso como mecanismo una adición oxidativa al enlace carbono-cloro o un mecanismo de transferencia electrónica.

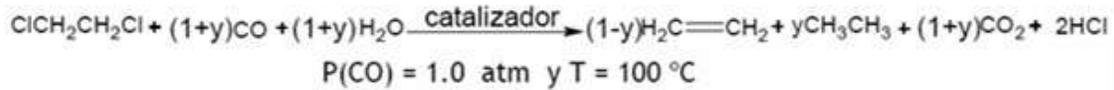
2.2.1.4. Catalizadores de rodio

V. Grushin y H. Alper²⁴, utilizaron el complejo de rodio (III) $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}_2]$ (Cy = ciclohexil), en medio homogéneo, para la reducción de cloruros de arilo bajo condiciones de catálisis bifásica. El tratamiento de clorobenceno con hidrógeno en tolueno, NaOH al 40% y cloruro de benciltrietilamonio como agente de transferencia de fase a temperatura ambiente por 24 horas, dió benceno como producto con un rendimiento del 97%.



P. Ford y E. Trabuco²⁵, usando tricloruro de rodio en solución acuosa de aminas aromáticas, demostraron que el enlace C-Cl es reducido bajo condiciones de gas de agua (RDGA), calentando 1,2-dicloroetano a 100°C bajo atmósfera de CO. Detectaron etileno y etano, como productos de la hidrodeshalogenación, con una producción equivalente al consumo del agente reductor CO y con la formación de CO_2 . La actividad catalítica demostró una marcada dependencia con la amina aromática coordinada al

rodio. Asimismo, la actividad catalítica disminuyó con el tiempo, debido a que el HCl, producto de la reacción, desactiva al catalizador.



Ec. 3

catalizador: RhCl_3 -solución acuosa de aminas aromáticas

En la figura 3, se muestra el ciclo catalítico propuesto por estos investigadores para la hidrodescloración catalítica de 1,2-dicloroetano, en donde se propone la formación de una especie carbonilo de rodio(I), así como la especie hidruro de rodio en pasos previos a la inserción del haluro de alquilo.

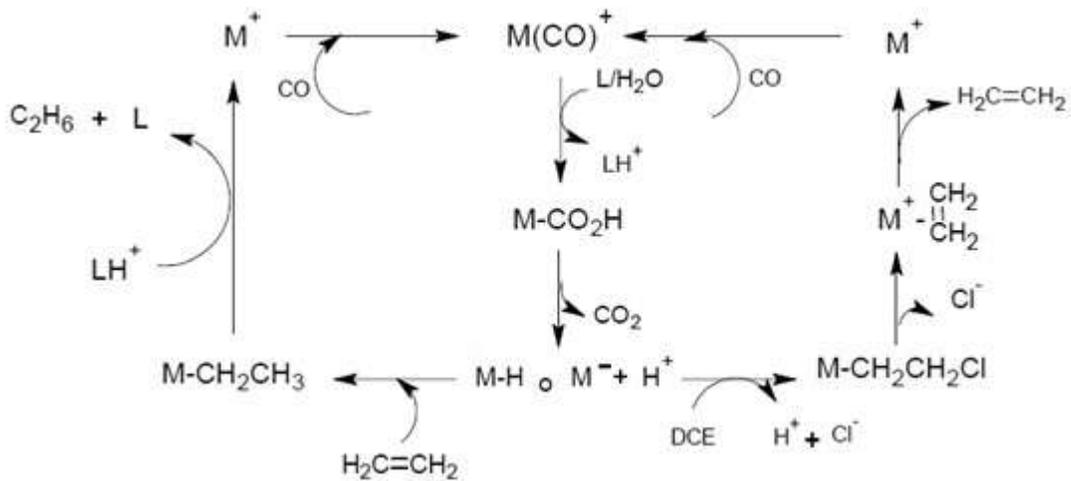


Figura 3. Ciclo catalítico propuesto por Ford y Trabuco para la hidrodescloración de 1,2-dicloroetano ²⁵

P. Kvintovics *et al.*²⁶, estudiaron la hidrodeshalogenación de cloruro de bencilo, catalizada por complejos de rodio-fosfina preparados *in situ* a partir del bis(1,5-hexadieno)clororodio, fosfinas terciarias y aminas; siendo más activos los catalizadores que contienen fosfinas en una relación P/Rh 1,1:1. Encontraron además que el agua aumenta la velocidad de la reacción.

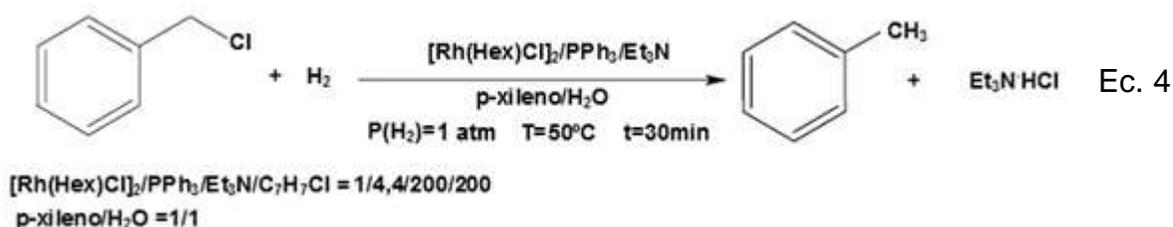


Tabla 3. Efecto de las condiciones de reacción en la hidrodeshalogenación de cloruro de bencilo²⁶

Solvente	Base	Fosfina	P/Rh	%Conversión $\pm 10\%$
Benceno	Et ₃ N	PPh ₃	2,2/1	-
p-xileno/H ₂ O	Et ₂ NH	PPh ₃	2,2/1	70
Benceno/H ₂ O	Et ₃ N	PPh ₃	1,1/1	78
p-xileno/H ₂ O	Et ₃ N	PPh ₃	1,1/1	81
p-xileno/H ₂ O	NaOH	PPh ₃	1,1/1	86
p-xileno/H ₂ O	Et ₂ NH	PPh ₃	1,1/1	88

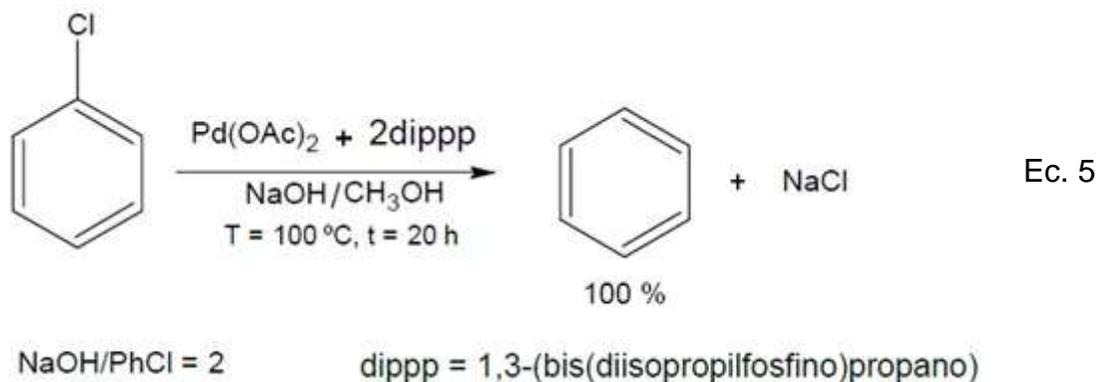
0,025mmol [Rh(Hex)Cl]₂, 5,0mmol cloruro de bencilo, 5,0mmol base, 12,0 mL solvente, 50°C y 1 atm H₂

O. Cho *et al.*²⁷, reportaron la hidrodeshalogenación selectiva de CF₃CCl₃ para dar CF₃CHCl₂ bajo 8 atm de hidrógeno molecular en THF a 100°C por 5h en presencia de los complejos de rodio: RhCl(PPh₃)₃, RhH(PPh₃)₄ y RhCl₃Py₃. Con el primer complejo se obtuvo el máximo de conversión (98%).

M. A. Esteruelas y colaboradores²⁸, reportaron que el sistema, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$: trifenilfosfina, en relación molar de 1:3, catalizó la hidrodeshalogenación de 1,2,4-triclorobenceno a clorobenceno y benceno de forma secuencial, bajo 6 atmósferas de presión de hidrógeno, de 85 a 100°C en 2-propanol.

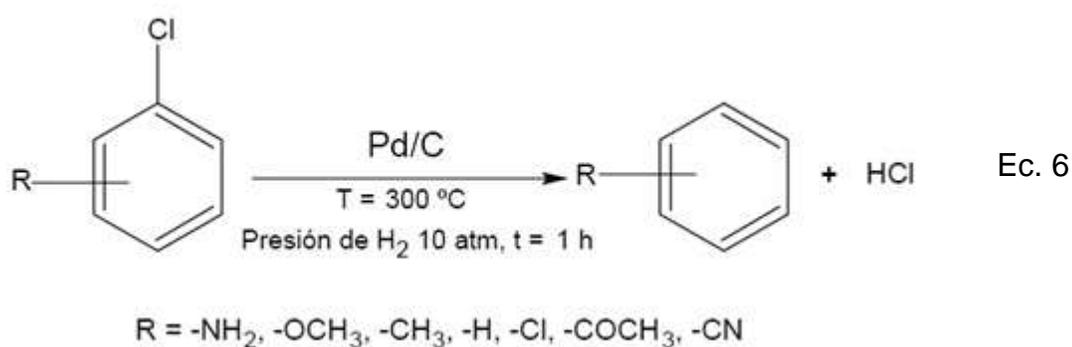
2.2.1.5. Catalizadores de paladio

Y. Ben-David *et al.*²⁹, calentaron clorobenceno en solución metanólica de NaOH a 100°C, bajo atmósfera de nitrógeno, en presencia de una cantidad catalítica de $\text{Pd}(\text{dipp})_2$, en donde $\text{dipp} = 1,3$ -(bis(diisopropilfosfino)propano), dando como resultado benceno con un rendimiento de 100 %.



Toniolo y colaboradores³⁰, emplearon el complejo $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en presencia de una cantidad extra de trifenilfosfina, para la hidrodeshalogenación de α -cloroacetofenona a acetofenona por transferencia de hidrógeno, bajo condiciones de la reacción de gas de agua (RDGA). La reacción fue llevada a cabo en etanol o dioxano, a 50 – 70°C y 40 – 80 atm por 2 h con 70 – 80% de conversión. Se observó la descomposición a paladio metálico cuando el precursor catalítico se utilizó sin la adición de trifenilfosfina. La velocidad de reacción se incrementa con el aumento de la concentración del catalizador, la presión de monóxido de carbono y la temperatura.

K. Konuma y N. Kameda³¹, con el fin de estudiar la influencia de los grupos sustituyentes en clorobencenos sustituidos en la reacción de hidrodeshalogenación, usaron un catalizador de Pd soportado en carbono y calentaron en presencia clorobenceno o clorobencenos sustituidos a 300°C por 1 hora, bajo atmósfera de hidrógeno, obteniendo benceno como producto. Encontraron que la reacción es acelerada por sustituyentes tanto atractores como dadores de electrones, no existiendo así una dependencia del factor electrónico en la velocidad de la reacción.

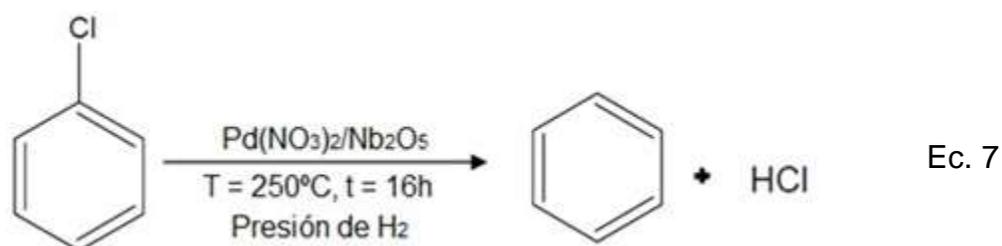


Y. Ukisu *et al.*³², llevaron a cabo la deshalogenación catalítica sobre Pd/C de una mezcla con cantidades equivalentes molares de yodobenceno, bromobenceno, clorobenceno y fluorobenceno, en presencia de NaOH, en solución de 2-propanol a 82°C, donde el yodobenceno fue deshalogenado a los 5 min de reacción, la deshalogenación de bromobenceno ocurrió a los 30 min, la del clorobenceno fue completada a las 2h, seguida por la deshalogenación de fluorobenceno, que se prolongó por 5h.

K. Mackenzie *et al.*³³, emplearon catalizadores Pd/Al₂O₃ en la hidrodeshalogenación de mezclas (yodobenceno, bromobenceno y clorobenceno) con hidrógeno reductor en una suspensión acuosa de 1mM HCl, la cual fue influenciada por competencia hacia sitios activos en la superficie de paladio, la afinidad de los yodo y bromo compuestos hacia el paladio es muy alta y domina todos los aspectos competitivos. La hidrodeshalogenación es

fuertemente impedida en la presencia de los bromo y yodo compuestos. Los iones halogenuros separados también compiten por estos sitios.

R. Gopinath *et al.*³⁴, investigaron la hidrodeshalogenación de clorobenceno utilizando un catalizador de Pd soportado en Nb₂O₅. El clorobenceno fue calentado a 250°C por 16 horas, en presencia de hidrógeno, en una proporción 3:1 hidrógeno: clorobenceno, obteniendo como producto benceno.

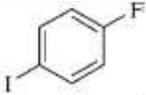
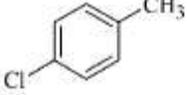
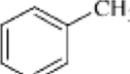
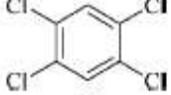
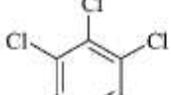
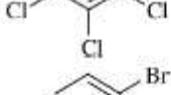
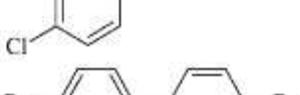
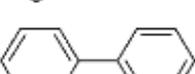
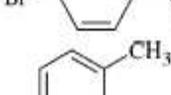
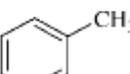


S. Liao y colaboradores³⁵, trabajaron con catalizadores de paladio monometálicos y bimetalicos anclados sobre un polímero, y probando ser un sistema muy eficiente en la hidrodeshalogenación catalítica homogénea. El sistema consistía en un catalizador de paladio anclado sobre poli(*N*-vinil-2-pirrolidona) (PVP-PdCl₂). Este catalizador soluble exhibió una alta actividad catalítica para la hidrodeshalogenación de haluros orgánicos, usando hidrógeno molecular bajo presión atmosférica a 65°C en etanol absoluto y en presencia de una base, resultando el NaOH la base más apropiada. El clorobenceno, bromobenceno, *m*-diclorobenceno, *p*-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno y cloruro de bencilo fueron hidrodeshalogenados con alta conversión. También demostraron que el etanol resultó ser un donante de hidrógeno en esta reacción. Por otro lado, el yodobenceno fue reducido a benceno en ausencia de hidrógeno molecular.

2.2.1.6. Catalizadores de cobre

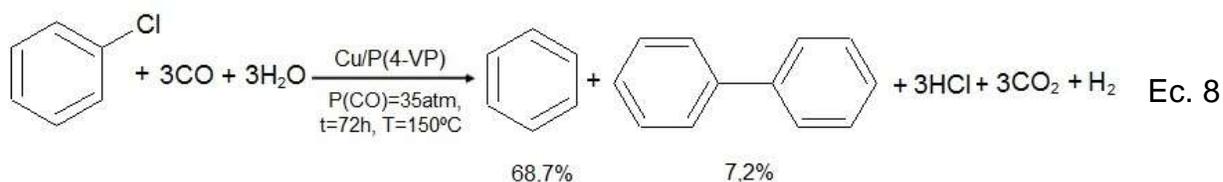
F. Alonso *et al.*³⁶, llevaron a cabo la hidrodeshalogenación de alquil y aril haluros, usando el sistema reductor compuesto por $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, un exceso de arena de litio, 4,4'-di-*tert*-butilbifenilo (DTBB), como portador de electrones, en THF, bajo una atmósfera de nitrógeno. La hidrodeshalogenación bajo estas condiciones condujo a la formación del hidrocarburo correspondiente, resultado del intercambio halógeno/hidrógeno.

Tabla 4. Reducción de haluros de arilo³⁶

Material de partida	Condiciones de reacción		Productos	
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (eq.)	t(h)	Estructura	Conversión(%)
	25	6		78
	1,0	4		83
	6,0	12		74
	10,0	14		69
	2,5	6		81
	2,5	6		70
	1,0	4		75

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 170mg (1,0 mmol), THF = 5mL, R-Ar-X = 1,0 mmol, T = -30 a 78°C

B. Morillo³⁷⁻³⁸, en su Trabajo Especial de Grado, realizado en el Laboratorio de Catálisis Homogénea de nuestra Escuela de Química, investigó las propiedades catalíticas del sistema cloruro de cobre(II) inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) en la reacción de hidrodeshloración de clorobenceno bajo atmósfera de CO, en contacto con 2-etoxietanol acuoso 8/2 (v/v) (condiciones de la RDGA) y utilizando NaOH en el medio de reacción. Los resultados demostraron que el $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ inmovilizado en P(4-VP) es catalíticamente activo en la formación de benceno y bifenilo, bajo las condiciones severas de reacción $P(\text{CO}) = 5\text{-}35 \text{ atm}$ y $T = 100\text{-}150^\circ\text{C}$.



Los estudios cinéticos señalaron que la actividad catalítica depende linealmente de la presión de CO en el intervalo 5-35 atm, demostrando que al aumentar la presión de CO, aumenta la cantidad de moles formados de benceno. Se encontraron resultados interesantes, tales como que la conversión a productos depende del tiempo y de la temperatura de reacción; a su vez la reacción se ve influenciada hacia la formación de productos por el aumento del porcentaje de cobre inmovilizado en el polímero y por el aumento de la relación sustrato/catalizador, hasta llegar a un punto en el que la formación de productos se mantiene constante. Los estudios realizados empleando el sistema Cu/P(4-VP) involucra la presencia de monóxido de carbono y agua en el medio de reacción, es decir, las corridas catalíticas han sido llevadas a cabo bajo condiciones reductoras.

Además, el complejo inmovilizado de cobre, también catalizó la reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA).

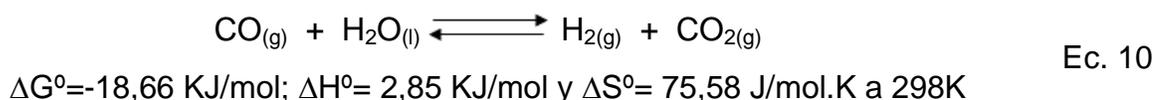
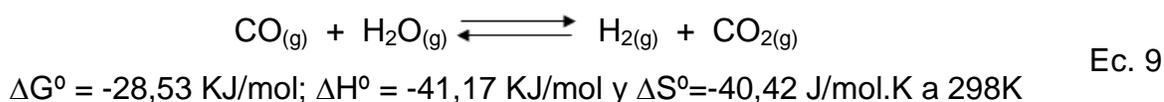
Por otro lado también estudió la reusabilidad del catalizador encontrando que el mismo no es reutilizable.

No cabe duda, al analizar los antecedentes que la reacción de hidrodeshalogenación ha sido estudiada, generalmente en presencia de hidrógeno; sin embargo, en muy pocos casos ha sido estudiada bajo condiciones de gas de agua, es decir, en presencia de la mezcla CO/H₂O. Dicha mezcla se comporta como fuente de hidrógeno molecular debido a que da lugar a la reacción de desplazamiento de gas de agua (RDGA), la cual es catalizada por diversos complejos de metales de transición.

2.4. Reacción de desplazamiento del gas de agua

La reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA), se define como la reacción del agua con monóxido de carbono para producir hidrógeno y dióxido de carbono gaseoso.³⁹

Esta reacción puede ser representada en dos formas, según el estado de agregación en que se encuentre el agua.



Como se puede observar la reacción en la Ecuación 9, es exotérmica mientras que la reacción de la Ecuación 10 es endotérmica. La diferencia entre los valores de entalpía para ambas reacciones corresponde al calor de vaporización del agua.

La constante de equilibrio de la RDGA es inversamente proporcional con la temperatura ($K_p = 1,1$ a 800°C ; $11,8$ a 400°C ; 228 a 200°C y 450 a 127°C basados en $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$) (Figura 4), lo que hace posible conducir la RDGA a bajas temperaturas, con el incremento en la producción de hidrógeno y la disminución de la cantidad de monóxido de carbono.

El comportamiento de la constante, sugiere que la catálisis de la RDGA puede realizarse empleando un sistema catalítico que muestre suficiente actividad a bajas temperaturas como para impulsar el proceso.

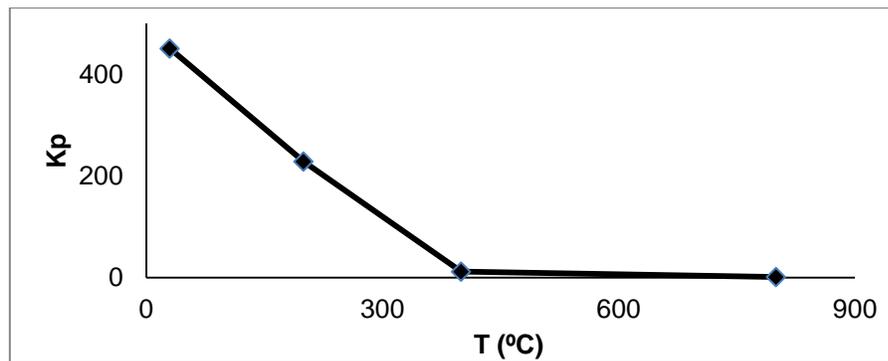


Figura 4. Variación de la constante de equilibrio de la RDGA en función de la temperatura.

2.4.1. Antecedentes de la RDGA

El precedente en la catálisis homogénea de la reacción de desplazamiento del gas de agua se estableció en la década de los 60, por J. Reppe cuyo trabajo consistió en el uso de la pareja $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ para la conversión de sustratos orgánicos catalizados por complejos de metales de transición, aunque no publicó ninguna demostración clara al respecto. No es sino hasta el año 1973 que se obtiene el primer reporte hecho por Fenton y colaboradores.⁴⁰

Desde el año 1977 varios investigadores han confirmado con éxito, la posibilidad de catalizar la RDGA, con diversos complejos metálicos de Fe, Ru, Os, Ir y Rh.

A. J. Pardey y P. C. Ford,⁴¹ reportaron en el año 1989 un sistema catalítico para la RDGA, constituido por el precursor de rodio $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ que al carbonilarse (0,9 atm de CO a 100°C) se transforma en $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{amine})_2]\text{PF}_6$ y en otras especies aminocarbonílicas en soluciones acuosas de aminas (piridinas o metilpiridinas) en reactor de carga constante. El complejo $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disuelto en 4-picolina (4-metilpiridina) acuosa mostró ser estable, moderadamente activo y presentó valores de frecuencias de conversión de hidrógeno mayores de 98/día, $(\text{FC}(\text{H}_2) = \text{moles de H}_2 / (\text{moles de RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O por día})^{-1})$ a $P(\text{CO}) = 0,9 \text{ atm}$ y $T = 100^\circ\text{C}$ en soluciones de 4-picolina/agua, 80/20% (v/v).

En general, los ciclos catalíticos propuestos para la catálisis homogénea de la RDGA consta de una etapa que comprende el ataque nucleofílico del agua sobre los complejos de partida, en donde la presencia de los grupos aminos es primordial.

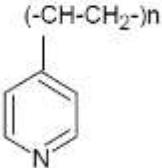
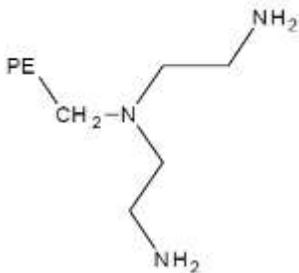
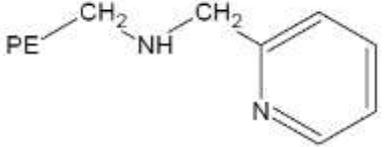
2.5. Sistemas catalíticos inmovilizados

Muchos tipos de complejos catalíticos homogéneos se han ensayado en busca de aquel cuya preparación, caracterización, funcionamiento y separación del medio de reacción sea el mejor. Como ya mencionamos anteriormente el sistema que presenta algunas de estas características es un sistema inmovilizado en el que el centro metálico está coordinado a una matriz polimérica.

Un ejemplo de esta búsqueda es el trabajo realizado por el grupo de Ford⁴², el cual evaluó la actividad catalítica de tricloruro de rodio inmovilizado en diferentes polímeros, sobre la reacción de desplazamiento del gas de agua (Tabla 5), encontrando que el catalizador inmovilizado en la poli(4-vinilpiridina) fue el que presentó una mayor

actividad catalítica, no encontrándose diferencias significativas en dicha actividad, cuando el catalizador fue reutilizado.

Tabla 5. Reacción de desplazamiento del gas de agua catalizada por el complejo $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ soportado en diferentes polímeros⁴²

Polímero	Estructura	Actividad catalítica (u.a)
Poli(4-vinilpiridina) P(4-VP)		12,2
Poliestireno- dietilentriamina (PS-DETA)		5,9
Poliestireno- piridilmetilamina (PS-PMA)		>0,1

5×10^{-5} moles de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sobre 1,0 g de polímero en 10 mL de solución 2-etoxietanol/agua (8/2) v/v .

En el Laboratorio de Catálisis Homogénea se estudió⁴³ la actividad catalítica de los complejos de rodio(I) $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)$ inmovilizados en P(4-VP), (amina = piridina, 3-picolina, 2-picolina, 4-picolina, 3,5-lutidina o 2,6-lutidina) en la reacción de desplazamiento de gas de agua, determinando que de las aminas coordinadas al centro metálico, la que presentó una mayor actividad catalítica para la RDGA fue la 4-picolina.

Este sistema, resultó ventajoso aplicado a la producción de H₂ vía RDGA, debido a la formación de productos gaseosos y la disminución de los problemas de separación.

Tabla 6. RDGA catalizada por complejos del tipo [Rh(cod)(amina)₂](PF₆)/P(4-VP) en contacto con una solución acuosa de 2-etoxietanol

Amina	FC (H ₂) (dia ⁻¹)
2,6-Lutidina	3,3
3,5-Lutidina	5,2
Piridina	5,4
2-Picolina	5,7
3-Picolina	9,9
4-Picolina	11,9

[Rh] = 1x10⁻⁴ moles, 0,5g de P(4-VP), P(CO) = 0,9 atm, T = 100°C, t = 5h, 8 mL de 2-etoxietanol y 2mL de agua.

En este sistema, el catalizador es anclado, heterogeneizado o inmovilizado sobre el polímero, el cual actúa como un ligando insoluble coordinado al centro metálico, en este caso es el rodio, a través del átomo de nitrógeno dador de los grupos piridínicos. En este sentido, el centro metálico con sus otros ligandos se encuentra disuelto en el medio de reacción líquido. Por otra parte, el polímero al estar funcionalizado con grupos piridínicos, presenta orbitales antienlazantes de simetría apropiada que pueden aceptar densidad electrónica vía retrodonación por parte del metal, aliviando así el exceso de densidad electrónica sobre el centro metálico, lo cual hace al complejo más favorable para la actividad catalítica. Este tipo de catalizadores permite combinar tanto las ventajas de los sistemas homogéneos (alta reactividad y selectividad) como las de los sistemas heterogéneos (alta estabilidad térmica, fácil separación de productos y fácil recuperación del catalizador del medio de reacción).

Los estudios sistemáticos realizados por Pardey y colaboradores con complejos de rodio tanto en medio homogéneo como inmovilizados en poli-4-vinilpiridina, han demostrado que los mismos son catalíticamente activos hacia la RDGA⁴⁴ y por lo tanto han permitido utilizar a esta reacción como medio de conversión de sustratos orgánicos en la reducción de grupos nitro,⁴⁵ hidroformilación de 1-hexeno,⁴⁶ e hidroesterificación de olefinas.⁴⁷

Continuando con esta línea de investigación y en vista de que el complejo de rodio *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], ha demostrado ser un catalizador efectivo en las reacciones de hidroformilación de olefinas y acetileno,⁷ nos planteamos en este trabajo especial de grado estudiar las propiedades catalíticas de dicho complejo tanto en medio homogéneo como inmovilizado sobre poli-4(vinilpiridina), en la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos bajo condiciones de la RDGA. Los estudios mecanísticos realizados sobre la RDGA, han demostrado que durante la misma se forman especies catalíticas del tipo hidruro metálico que pueden actuar como intermediarios para la hidrogenación de sustratos orgánicos. Dado que en la reacción de hidrodeshalogenación ocurre la sustitución del átomo de halógeno por un átomo de hidrógeno, resulta factible que este sea proporcionado por dichas especies del tipo hidruro metálico y es por ello que utilizamos a la RDGA como fuente de hidrógeno en este estudio.

III. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Estudiar las propiedades catalíticas del complejo *trans*-carbonilclorobis(trifenilfosfina)rodio(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, tanto en medio homogéneo como inmovilizado sobre la poli(4-vinilpiridina), en la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos bajo condiciones de la RDGA.

3.2. Objetivos Específicos

- Inmovilizar el complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, en la poli(4-vinilpiridina), el cual será denotado como Rh/P(4-VP).
- Estudiar las propiedades catalíticas del sistema Rh/P(4-VP) en contacto con 2-etoxietanol acuoso en la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos bajo atmósfera de CO.
- Estudiar las propiedades catalíticas del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, en medio homogéneo en la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos bajo atmósfera de CO.
- Estudiar la influencia de parámetros de reacción tales como: temperatura y presión de CO, tiempo, relación sustrato/catalizador y cantidad de trifenilfosfina en la reacción de hidrodeshalogenación, para el sistema más activo.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

- El 2-etoxietanol es marca Riedel-de Haën, fue destilado bajo atmósfera de nitrógeno.
- La poli(4-vinilpiridina) con 2% de divinilbenceno fue donada por Industrias Reilly.
- El clorobenceno es marca Riedel-de Haën y fue sometido a destilación fraccionada previo a su uso.
- El yodobenceno fue sintetizado en el laboratorio, a partir de la reacción entre el yoduro de potasio con anilina de acuerdo a un método reportado en la bibliografía.⁴⁸
- El complejo *trans*-carbonilclorobis(trifenilfosfina)rodio (I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, fue donado por el Dr. Giuseppe Fachinetti de la Universidad de Pisa, Italia.
- El hidróxido de sodio es marca BDH Laboratory Reagents.
- La trifenilfosfina es marca Strem Chemicals INC.
- Las mezclas de gases $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$ (85,02/4,99/5,08/4,91)% V/V y CO/CH_4 (95,16/4,84)% V/V fueron suministradas por BOC Gases y utilizados sin previa purificación.
- El benceno es marca Merck, fue suministrado por el Laboratorio Síntesis Organometálica SOM.
- Agua destilada.

4.2. Instrumentación

Los análisis de espectrofotometría UV-Visible se llevaron a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 10, con celda de cuarzo de 1 cm de ancho.

El análisis de muestras gaseosas se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II Programable, provisto de un detector de conductividad térmica con salida a un PC/386. La columna empleada fue de 2m x 0,6 cm rellena de Carbosieve B (80 – 100 mesh), con una programación de temperatura de columna de 60 a 175°C. Se utilizó como gas de arrastre argón, a una velocidad de flujo de 100 mL/min.

Las muestras gaseosas fueron extraídas empleando jeringuillas de precisión marca Sampling Corporation, modelo 70815, de 2,0 mL de capacidad.

El análisis de las muestras líquidas fue realizado en un cromatógrafo de gases BUCK Scientific modelo 910 programable, provisto de un detector de ionización a la llama, con una columna capilar MXT-1 (de 30m x 0,52 mm x 1,0 mm). La temperatura fue programada de 50 a 200°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se empleó nitrógeno como gas de arrastre a una velocidad de flujo de 36,6 mL/min.

Las muestras líquidas fueron extraídas empleando jeringuilla de precisión marca Syringe Perfection de 5µL a 500µL de capacidad.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrofotómetro Buck Scientific Model 500 y Perkin Elmer 160-X con transformadas de Fourier.

Las reacciones catalíticas se llevaron a cabo en un reactor autoclave marca Parr de acero inoxidable de 50mL; acoplado a un controlador de temperatura Parr modelo 4843.

4.3. Preparación del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] inmovilizado en la poli(4-vinilpiridina), denotado como Rh/P(4-VP)

La preparación del complejo de rodio inmovilizado fue llevada a cabo de acuerdo al procedimiento propuesto por Ford y colaboradores.⁴²

Una porción (0,50 g) de poli(4-vinilpiridina) se colocó en un balón de fondo redondo que contenía una solución (típicamente 10 milimolar) del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] disuelto en 10mL 2-etoxietanol acuoso al 80%. Esta mezcla se dejó bajo agitación continua a temperatura ambiente por 72 horas. Tiempo en el cual se observó la decoloración de la solución amarilla del complejo de rodio (I).

Transcurrido las 72 horas se separó el sólido de la mezcla por filtración al vacío, el sólido de color amarillo pálido se lavó con 3 porciones de 5 mL de 2-etoxietanol al 80% v/v, para remover el rodio libre. Finalmente se dejó secar al aire.

4.4. Determinación de la cantidad de rodio inmovilizado en el polímero

Para la determinación de la cantidad de rodio inmovilizado en la poli(4-vinilpiridina), se analizó la solución resultante de la filtración de la mezcla de inmovilización, por espectrofotometría UV-Visible, calculando la diferencia de absorbancia de la solución inicial y la solución remanente luego de la inmovilización. En el apéndice 9.1, se detalla el método utilizado para realizar la curva de calibración.

4.5. Estudios catalíticos

La reacción de hidrodeshalogenación se llevó a cabo utilizando el complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] tanto en medio heterogéneo, como homogéneo y se utilizaron como sustratos yodobenceno y clorobenceno.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr (Figura 5) constituido por un recipiente hermético de acero inoxidable, una válvula de alimentación y otra de desalajo del gas, cuya presión es establecida mediante un manómetro, un rotor el cual tiene como función la agitación de la mezcla catalítica y una termocupla con la que se gradúa la temperatura de reacción.

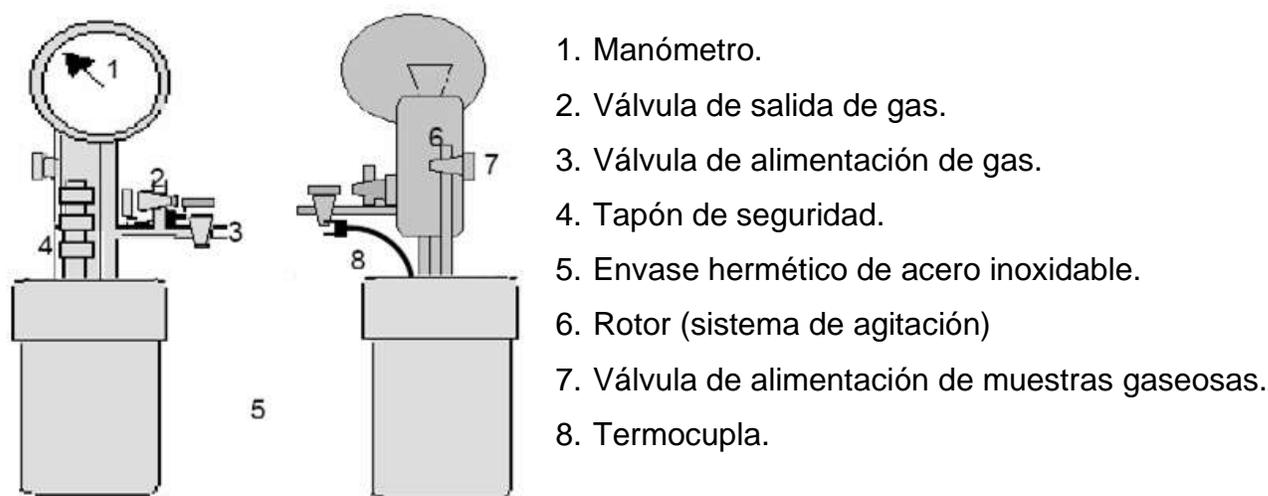


Figura 5. Diagrama de un Reactor Parr

El procedimiento utilizado para llevar a cabo las reacciones fue el siguiente:

Se colocó una cierta cantidad del haluro de arilo (yodobenceno o clorobenceno), hidróxido de sodio, el complejo de rodio y 10 mL 2-etoxietanol acuoso al 80 %, en el recipiente de acero inoxidable, el cual se cerró herméticamente. Se desalojó el aire contenido en el reactor conectando una corriente de nitrógeno a la válvula de alimentación y luego liberando el gas por la válvula de salida; este procedimiento se realizó por triplicado. Por último el reactor fue cargado con la mezcla gaseosa CO/CH₄ (95,16/4,84% v/v), a temperatura ambiente, a una presión equivalente a la presión de trabajo, a la temperatura de trabajo, y fue calentado durante un determinado tiempo de reacción con agitación continua.

4.6. Análisis de los productos de reacción

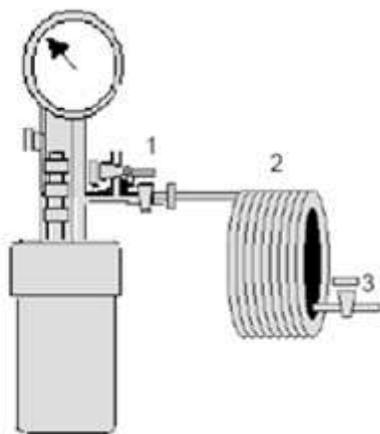
La reacción de hidrodeshalogenación bajo las condiciones de RDGA, planteadas en el presente trabajo, procede de acuerdo a la reacción química siguiente:



De acuerdo a esta reacción, se obtienen productos líquidos (benceno, ácido yodhídrico) y gaseosos (dióxido de carbono). Por lo tanto, la evaluación de la extensión con la cual ocurre la reacción bajo estudio se realizó a través del análisis tanto de los productos líquidos como de los productos gaseosos.

4.6.1. Productos gaseosos

Culminado el tiempo de reacción, las muestras gaseosas fueron sustraídas a través de un sistema de recolección de muestras gaseosas a altas presiones utilizando una jeringa de precisión (Figura 6)



1. Llave de paso.
2. Tubo de alta presión.
3. Llave de paso con septum de goma.

Figura 6. Sistema de recolección de muestra gaseosa a altas presiones

Las muestras obtenidas de las corridas catalíticas fueron analizadas en el cromatógrafo de gases, provisto de un detector de conductividad térmica.

4.6.1.1. Determinación cuantitativa de los productos gaseosos

El cromatograma obtenido de la muestra en fase gaseosa es del tipo mostrado en la figura 7, observándose cuatro picos, de los cuales A y D corresponden a los productos de la reacción de la RDGA, hidrógeno y dióxido de carbono, respectivamente. El pico B pertenece al monóxido de carbono y el pico C, corresponde al metano, que se utilizó como estándar interno para determinar cuantitativamente la composición de las muestras gaseosas.

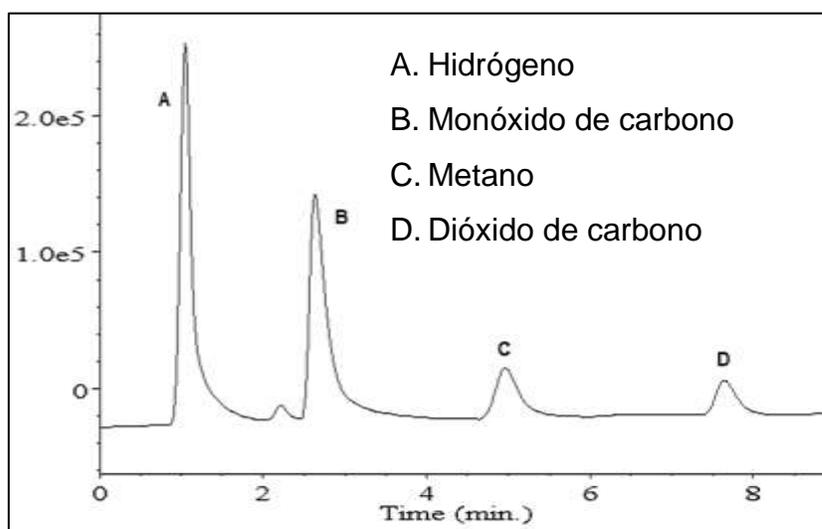


Figura 7. Cromatograma típico del análisis de muestras gaseosas

La actividad catalítica de los productos gaseosos, fue expresada en términos de frecuencia de conversión (Ecuación 12), la cual se define como la relación entre el número de moles de gas formado y el número de moles empleado de catalizador en un tiempo determinado. Esta expresión se normaliza a 24 horas.

$$FC(gas)/día = \left[\frac{\text{Moles de gas producidos}}{\text{Moles de catalizador}} \times \frac{1}{t_R} \right] \times 24 \text{ horas}$$

FC = frecuencia de conversión; t_R = tiempo de calentamiento

Ec. 12

Se utilizó como método de análisis cuantitativo el de estándar interno, empleado CH_4 como estándar interno, en este sentido, los moles de gas producidos fueron calculados en función de los moles de metano (Ecuación 13), contenidos tanto en el reactor como en la jeringa.

$$\text{Moles de gas producidos}_{(Reactor)} = \left[\frac{\text{Moles de } \text{CH}_4_{(Reactor)} \times \text{Moles de gas}_{(Jeringa)}}{\text{Moles de } \text{CH}_4_{(Jeringa)}} \right]$$

Ec. 13

El número de moles de metano en el reactor se calculó mediante la ecuación de los gases ideales.

$$\text{Moles de } \text{CH}_4_{(Reactor)} = \frac{PV}{RT} \times \% \text{ CH}_4 \text{ en la bombona}$$

Ec. 14

Posteriormente, los moles de gas contenidos en la jeringa, se calcularon a partir de la curva de calibración respectiva para cada compuesto gaseoso.

Las curvas de calibración correspondientes a los gases involucrados en las corridas catalíticas, fueron elaboradas tomando muestras de la mezcla de gases de composición conocida ($\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$) a través de la línea de vacío. Las muestras se tomaron en el intervalo 0,2 – 2,0 mL, y posteriormente se inyectaron en el cromatógrafo de gases. Las áreas obtenidas de los picos fueron graficadas en función de los moles de gas inyectado y de esta manera se obtuvo la curva de calibración para cada uno de los

gases involucrados. Las curvas de calibración se muestran en el apéndice 9.3 al 9.5. También se muestra un modelo de cálculo para los moles y para las frecuencias de conversión de los productos en el apéndice 9.2.

4.6.2. Productos líquidos

Culminado el tiempo de la reacción y posterior a la toma de la muestra de gases, para el caso de la reacción catalizada por el sistema inmovilizado Rh/P(4-VP), se procedió a separar el catalizador de la mezcla líquida mediante filtración por pliegues. La mezcla de reacción fue almacenada para su análisis por cromatografía de gases acoplado a un detector de ionización a la llama, mientras que el catalizador fue lavado con porciones de 2-etoxietanol al 80% y secado.

Para el caso de la reacción catalizada por el complejo soluble de rodio *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], se realizó una extracción con el solvente *n*-heptano y la fase orgánica fue almacenada para su análisis en el cromatógrafo de gases, acoplado a un detector de ionización a la llama, mientras que en la fase acuosa fue separado el catalizador.

4.6.2.1. Determinación cuantitativa de productos líquidos

El cromatograma obtenido de la fase líquida proveniente de las corridas catalíticas, es del tipo mostrado en la figura 8. En este se observan: el pico B que corresponde a benceno, el producto esperado de reacción. Los picos A y C corresponden a acetona y *n*-heptano, respectivamente, solventes empleados para separar las fases desde la mezcla de reacción. El pico D corresponde a clorobenceno el cual se usó como estándar interno y el pico E corresponde al yodobenceno.

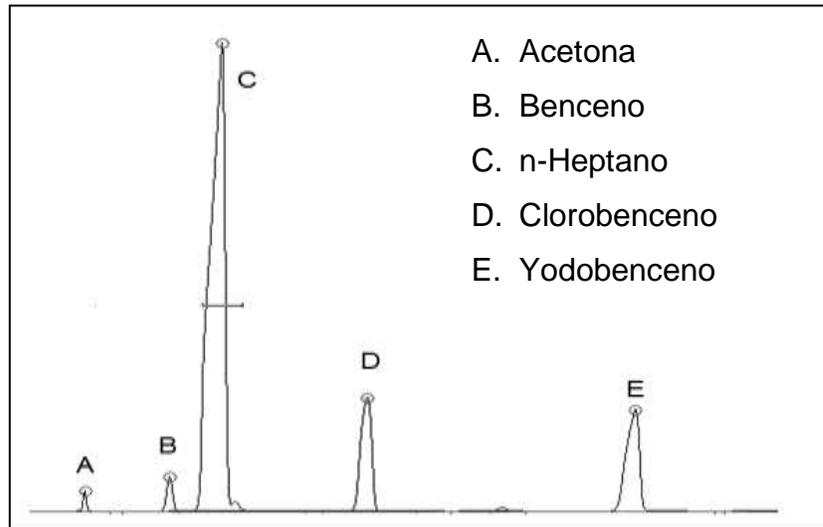


Figura 8. Cromatograma típico del análisis de muestras líquidas

La actividad catalítica de los productos líquidos, también fue expresada en términos de frecuencia de conversión (FC). La ecuación a utilizada fue la siguiente:

$$FC(\text{producto})/\text{día} = \left[\frac{\text{Moles de producto}}{\text{Moles de catalizador}} \times \frac{1}{t_R} \right] \times 24\text{horas}$$

t_R = tiempo de calentamiento

Ec. 15

Para determinar cuantitativamente la cantidad de benceno formada y del halobenceno consumido, se utilizó el método de estándar interno. Con este fin se prepararon patrones con diferentes relaciones de masa de cada compuesto con relación al estándar interno, se inyectaron en el cromatógrafo de gases con detector de ionización a la llama (FID) y se determinó la relación de áreas. Por último, se realizaron las respectivas curvas de calibración graficando la relación de área en función de la relación de masa de cada patrón. Las curvas obtenidas se muestran en los apéndices 9.7 al 9.10, también un modelo de cálculo de los moles y de las frecuencias de conversión en el apéndice 9.6.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Complejo de rodio inmovilizado en poli(4-vinilpiridina)

5.1.1. Preparación del complejo de rodio inmovilizado en poli(4-vinilpiridina)

La solución de complejo *trans*-carbonilclorobis(trifenilfosfina)rodio(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, en 2-etoxietanol / agua es de color amarillo. Al agregar poli(4-vinilpiridina), de color blanco se observa un cambio gradual de color tanto en el polímero el cual adquiere color amarillo como en la solución la cual se decolora.

La inmovilización del complejo de rodio dio como resultado la obtención de un sólido amarillo pálido, fácilmente distinguible del material de partida.

5.1.2. Determinación de la cantidad en porcentaje de rodio inmovilizado

El resultado del análisis de la solución remanente de la inmovilización, por espectrofotometría UV-Visible, demostró que el porcentaje de inmovilización es del 99%.

5.2. Estudios de la actividad catalítica para la reacción de hidrodeshalogenación de clorobenceno con los sistemas: Rh/P(4-VP) y el complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en 2-etoxietanol acuoso al 80%

En la Tabla 7, se muestran los resultados obtenidos de las corridas catalíticas de la reacción de hidrodeshalogenación de clorobenceno, utilizando como catalizador el complejo de rodio homogéneo e inmovilizado en la poli(4-vinilpiridina).

Tabla 7. Estudio de la actividad catalítica con el sistemas Rh/P(4-VP) y el complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] en la reacción de hidrodeshalogenación de clorobenceno

Catalizador	Moles de Productos (x10 ⁻⁴)				FC (producto)/Día			
	H ₂	CO ₂	Benceno	Bifenilo	H ₂	CO ₂	Benceno	Bifenilo
^a RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	74	73	0	0	24	24	0	0
^b Rh/P(4-VP)	38	36	0	0	11	11	0	0
^c Cu/P(4-VP)	260	1750	1370	140	7,1	47,4	37,2	3,9

^a [Rh] = 1,0x10⁻⁴ mol, P(CO) = 35 atm, T = 150 °C, t = 72h, 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, 2,0 mL clorobenceno (1,96x10⁻² mol), S/C=200, B/S 1:1.

^b [Rh] = 1,0x10⁻⁴ mol, 0,5 g P(4-VP), 2,0 % p/p Rh/P(4-VP), P(CO) = 35 atm, T = 150 °C, t = 72h, 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, 2,0 mL clorobenceno (1,96x10⁻² mol), S/C=200, B/S 1:1.

^c [Cu] = 1,2x10⁻³ mol, 0,5 g P(4-VP), 12,5 % p/p Cu/P(4-VP), P(CO) = 35 atm, T = 150°C, t = 72h, 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, 20,0 mL clorobenceno (2x10⁻¹ mol), S/C=200, B/S 1:1, B = NaOH. TEG, Morillo.³⁷

En la tabla 7 se presentan los moles y las frecuencias de conversión de los productos obtenidos para ambos sistemas catalíticos. Los resultados de Morillo se incluyen en la tabla 7 a manera de comparación.

Como se puede observar, el sistema de rodio no es activo hacia la hidrodeshalogenación bajo estas condiciones drásticas de reacción, ya que no se forma benceno en cantidades detectables, al contrario del sistema de cobre, que resultó ser activo encontrándose incluso la formación de bifenilo además de benceno. Por otro lado, los valores de frecuencia de conversión de los productos gaseosos hidrógeno y dióxido de carbono indican que los catalizadores empleados presentan actividad hacia la RDGA (Ecuación 16), siendo el sistema homogéneo representado por el complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], el más activo.



Contrariamente a los resultados obtenidos de la hidrodeshalogenación de clorobenceno, los resultados de la hidrodeshalogenación de yodobenceno presentados en la tabla 8 demuestran que es posible convertir este sustrato bajo las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo.

Tabla 8. Influencia del sustrato en la reacción de hidrodeshalogenación

Sistema catalítico	Sustrato	Moles de Productos			FC (producto)/Día			% Conversión a Benceno
		H ₂	CO ₂	Benceno	H ₂	CO ₂	Benceno	
Rh/P(4-VP)	Clorobenceno	38	36	0	11	11	0	0
	Yodobenceno	65	64	0	21	21	0	0
RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	Clorobenceno	74	73	0	24	24	0	0
	Yodobenceno	67	70	3	22	23	1	2

[Rh] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol, T = 150°C, P(CO) = 35 atm, t = 72 h, 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, 2,0mL yodobenceno ($1,8 \times 10^{-2}$ mol), 2,0mL clorobenceno ($1,9 \times 10^{-2}$ mol), S/C=200; 0,8 g NaOH, B/S 1:1

Estos resultados expresados en la tabla 8 demuestran que el sistema homogéneo resultó más activo frente a la hidrodeshalogenación de yodobenceno que el sistema heterogeneizado. Sin embargo, en estos estudios se observó que en el sistema homogéneo, la solución al final de la reacción tenía un sólido negro suspendido en ella, posiblemente debido a la descomposición del complejo de rodio durante la reacción. Dado que, los complejos carbonílicos de rodio homogéneos se estabilizan en presencia de fosfinas^{10,49} y en particular se ha reportado el uso de fosfinas en reacciones de hidrodeshalogenación empleando catalizadores de rodio.^{26,28} En este trabajo se evaluó la influencia de la presencia de fosfinas y de base en la estabilidad del catalizador.

En este sentido se realizaron una serie de ensayos en ausencia de sustrato, con una presión de CO de 20 atm, calentando a 150°C por 24 horas, tanto en presencia de NaOH y ausencia de PPh₃, como en presencia de PPh₃ y en ausencia de base y otro experimento con la presencia de ambos. En el ensayo realizado en presencia de base y ausencia de PPh₃, al término del calentamiento se observó la presencia del sólido negro suspendido en la solución indicando la descomposición del catalizador. En cambio, en los ensayos realizados en presencia de trifenilfosfina no se observó dicha descomposición sino más bien una solución translúcida y de color amarillo. Es de notar que cuando se deja expuesta al aire esta mezcla la coloración se va tornando más oscura pero sin llegar a observarse la descomposición del catalizador. Estos resultados confirman que el complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] se estabiliza en solución con la presencia de PPh₃ y por lo tanto, los estudios catalíticos de la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno se llevaron a cabo en presencia de trifenilfosfina como agente estabilizante.

5.3. Estudios de la actividad catalítica del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] para la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno en 2-etoxietanol acuoso al 80% y en presencia de trifenilfosfina

A continuación se procedió a estudiar la influencia de diferentes parámetros de reacción como: temperatura, presión de CO, tiempo de calentamiento, relación sustrato/catalizador (S/C) y presencia de trifenilfosfina en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno catalizada en medio homogéneo por el complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂].

5.3.1. Efecto de la variación de la temperatura

Se estudió el efecto de la variación de la temperatura en el intervalo de 90 a 130°C, bajo una presión de CO de 20 atm, en 2-etoxietanol acuoso al 80% y con una relación S/C de 200. En la tabla 9 se presenta la cantidad de productos formados expresados en moles y la frecuencia de conversión tanto de los productos gaseosos como del benceno, para el intervalo de temperaturas estudiado.

Tabla 9. Efecto de la variación de la temperatura

Temperatura (°C)	Moles de Productos ($\times 10^{-4}$)			FC (producto)/Día			% Conversión a Benceno
	H ₂	CO ₂	Benceno	H ₂	CO ₂	Benceno	
90	27	29	2	31	32	3	1
110	35	45	12	39	50	13	7
120	55	83	27	61	92	30	16
130	80	97	16	88	107	18	8

[Rh] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol, [PPh₃] = $1,5 \times 10^{-4}$ mol, Relación PPh₃/Rh = 1,5, t = 24h, P(CO) = 20 atm, 2,0 mL de yodobenceno ($1,79 \times 10^{-2}$ mol), 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, S/C = 200; 0,7504 g NaOH, B/S 1:1

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 9, se observa que no existe una dependencia lineal entre la formación de benceno y la temperatura. La frecuencia de conversión va en aumento hasta llegar a un valor máximo (120 °C) y luego decrece. Esto se puede observar en la figura 9 donde se grafica la frecuencia de conversión a benceno en función de la temperatura. Posiblemente a temperaturas mayores a 120°C ocurre la descomposición de la especie catalítica activa.

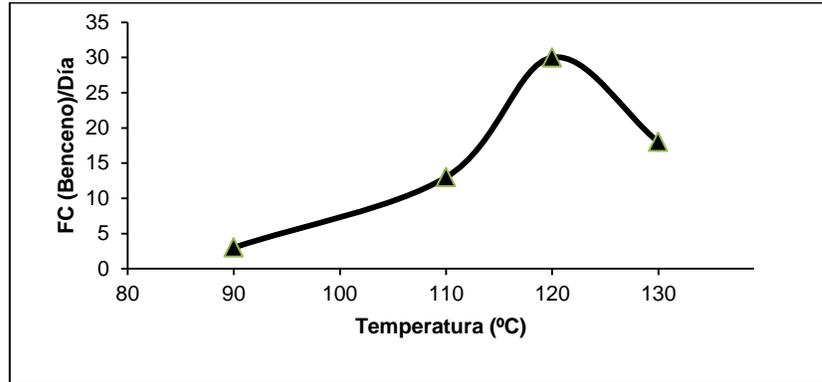
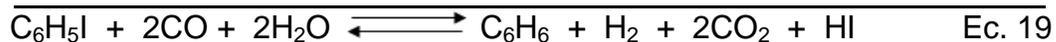
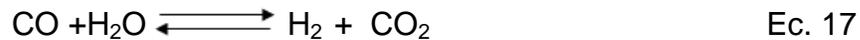


Figura 9. Frecuencia de conversión a benceno en función de la temperatura

Una vez determinados cuantitativamente los moles formados de benceno y de los productos gaseosos (H_2 y CO_2) y tomando en cuenta la estequiometría conocida de las reacciones involucradas, se confirma que el hidrógeno formado proviene exclusivamente de la RDGA (Ecuación 17), y que el dióxido de carbono producido proviene tanto de la RDGA como de la reacción de hidrodeshalogenación, dicha reacción la denotaremos como RHDH (Ecuación 18), La sumatoria de estas reacciones conduce a la reacción general involucrada en cada corrida catalítica (Ecuación 19).



Por lo tanto, podemos decir que:

$$n(CO_2)_{TOTAL} = n(CO_2)_{RDGA} + n(CO_2)_{RHDH} \quad \text{Ec. 20}$$

Y de la estequiometría de la reacción de hidrodeshalogenación

$$n(CO_2)_{RHDH} = n(\text{Benceno}) \quad \text{Ec. 21}$$

Sustituyendo las ecuaciones 21 en 20 quedan:

$$n(\text{CO}_2)_{\text{RDGA}} = n(\text{CO}_2)_{\text{TOTAL}} - n(\text{Benceno}) \quad \text{Ec. 22}$$

Como la $\text{FC}(\text{CO}_2)/\text{Día}$ es proporcional a $n(\text{CO}_2)$, entonces:

$$\text{FC}(\text{CO}_2)_{\text{RDGA}} = \text{FC}(\text{CO}_2)_{\text{TOTAL}} - \text{FC}(\text{Benceno}) \quad \text{Ec. 23}$$

Utilizando la ecuación 23, se calculó la frecuencia de conversión del dióxido de carbono proveniente de la RDGA en cada corrida catalítica y estas se presentan en la tabla 10 y la figura 10 (columna 3, Tabla 10).

Tabla 10. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H_2 , CO_2 en función de la variación temperatura.

Temperatura (°C)	FC (producto RDGA)/Día	
	H_2	CO_2
90	31	29
110	39	37
120	61	62
130	88	89

$[\text{Rh}] = 1,0 \times 10^{-4}$ mol, $[\text{PPh}_3] = 1,5 \times 10^{-4}$ mol, Relación $\text{PPh}_3/\text{Rh} = 1,5$, $t = 24\text{h}$, $P(\text{CO}) = 20$ atm, 2,0 mL de yodobenceno ($1,79 \times 10^{-2}$ mol), 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, S/C = 200; 0,7504 g NaOH, B/S 1:1

Como se puede observar en la tabla 10, los valores correspondientes para la frecuencia de conversión de los productos de la RDGA, guardan la relación $\text{H}_2:\text{CO}_2$ de 1:1 esperada para esta reacción (Ecuación 17). Así mismo se observa en la figura 10, que la temperatura tiene un efecto positivo sobre la formación de los productos en la RDGA. Estas observaciones coinciden con lo reportado en la literatura.⁴¹

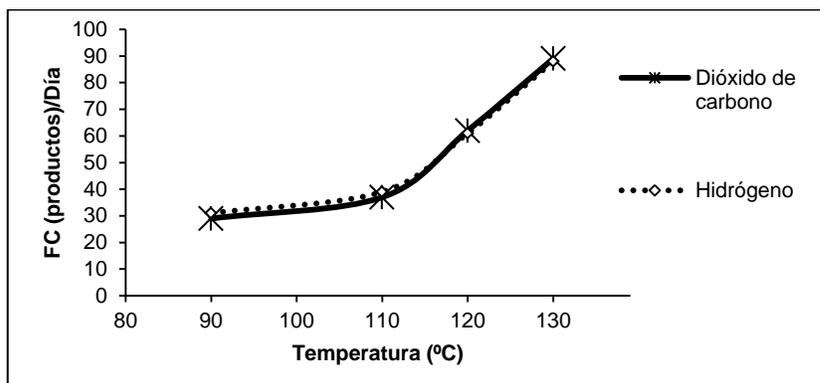


Figura 10. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H₂, CO₂ en función de la temperatura

Con la finalidad de determinar los parámetros de activación se graficó el $\ln FC(\text{Benceno})$ en función de $1/T$, obteniéndose la gráfica tipo Arrhenius (Figura 11) construida con los datos obtenidos de los estudios de la variación de la temperatura sobre la reacción bajo estudio, como se puede observar, se obtiene una tendencia a linealidad, en el intervalo de temperatura trabajado, con una energía de activación calculada de 38,57 KJ/mol.K. Una gráfica de Arrhenius de este tipo indica, que la reacción se lleva a cabo por un mecanismo de reacción que involucra especies catalíticas de un solo tipo en un único paso determinante de la velocidad de reacción.

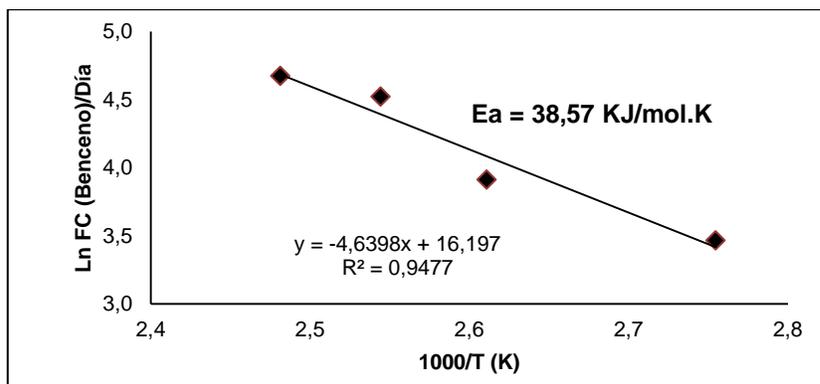


Figura 11. Gráfica de Arrhenius para la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno

5.3.2. Efecto de la variación de la presión de CO

Se estudió el efecto de la variación de la presión de monóxido de carbono en el intervalo de 10 a 25 atm, a una temperatura de 120°C, durante 24 horas de calentamiento. Los resultados obtenidos representados en moles y frecuencias de conversión de los productos se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Efecto de la variación de la presión de CO

Presión(CO) (atm)	Moles de Productos ($\times 10^{-4}$)			FC (producto)/Día			% Conversión a Benceno
	H ₂	CO ₂	Benceno	H ₂	CO ₂	Benceno	
10	9	34	25	10	38	28	15
15	54	80	25	60	89	28	14
20	55	83	27	61	92	30	16
25	82	88	3	89	96	3	2

[Rh] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol, [PPh₃] = $1,5 \times 10^{-4}$ mol, Relación PPh₃/Rh = 1,5, t = 24h,

T = 120°C, 2,0 mL de yodobenceno ($1,79 \times 10^{-2}$ mol), 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, S/C = 200; 0,7634 g NaOH, B/S 1:1

Al igual que en el caso de la variación de temperatura, se observa que no existe una dependencia lineal entre la formación de benceno y la P(CO). La frecuencia de conversión va en aumento hasta llegar a un valor máximo (20 atm) y luego decrece. En la figura 12, se grafica la frecuencia de conversión a benceno en función de la P(CO). Este comportamiento observado puede ser debido a la formación de complejos policarbonilo como consecuencia de la sustitución de los ligandos fosfina por ligandos carbonilo (CO). Dichos complejos suelen ser más estables que los complejos con ligandos fosfina, y por lo tanto no catalizan la reacción de hidrodeshalogenación.⁴⁷

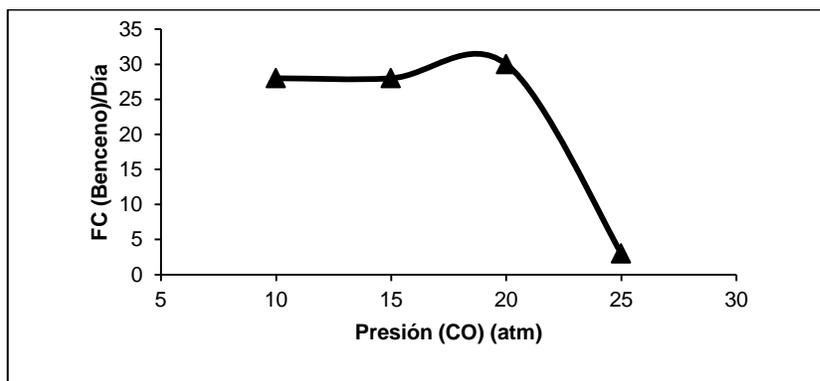


Figura 12. Frecuencia de conversión a benceno en función de la presión de CO.

Los valores calculados para la frecuencia de conversión de los productos de la RDGA, utilizando la ecuación 23, se muestran en la tabla 12 y graficados en la figura 13, de ellos se puede observar la relación estequiométrica 1:1 de los productos provenientes de la RDGA, hidrógeno y dióxido de carbono.

Tabla 12. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H₂, CO₂ en función de la variación de la PCO

Presión (CO) (atm)	FC (producto RDGA)/Día	
	H ₂	CO ₂
10	10	10
15	60	61
20	61	62
25	89	93

[Rh] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol, [PPh₃] = $1,5 \times 10^{-4}$ mol, Relación PPh₃/Rh = 1,5, t = 24h, T = 120°C, 2,0 mL de yodobenceno ($1,79 \times 10^{-2}$ mol), 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, S/C = 200; 0,7634 g NaOH, B/S 1:1

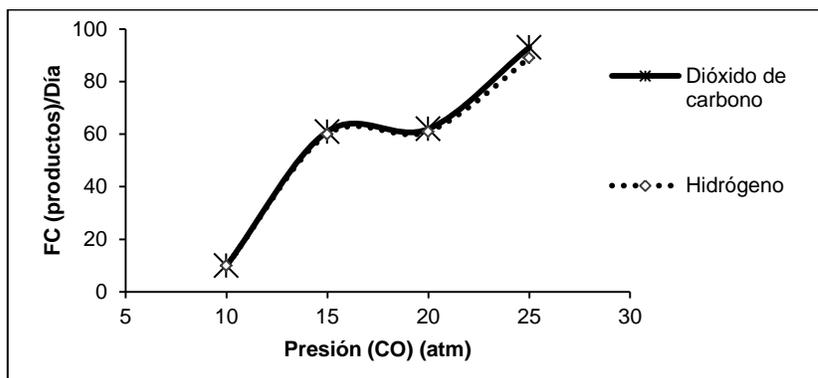


Figura 13. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H₂, CO₂ en función de la presión de CO

La comparación del comportamiento del catalizador soluble de rodio bajo estudio, *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], en la reacción de hidrodeshalogenación y en la RDGA (tabla 12 y en la figura 13), permite observar que la catálisis de la RDGA por dicho catalizador ocurre bajo la tendencia esperada,⁴¹ es decir, la frecuencia de conversión a productos aumenta con la P(CO). Esta observación confirma la posibilidad de la formación de complejos policarbonilo de rodio, los cuales por su estabilidad no son capaces de catalizar la reacción de hidrodeshalogenación.

5.3.3. Efecto de la variación del tiempo de reacción

Se estudió la actividad catalítica del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], empleando tiempos de calentamiento de 4, 6, 12, 24, 48 y 72 horas, manteniendo constante el resto de las condiciones de reacción (temperatura, presión de CO, relación sustrato/catalizador). Los resultados en moles y frecuencias de conversión, de los productos obtenidos, se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Efecto de la variación del tiempo de reacción

Tiempo (h)	Moles de Productos (x10 ⁻⁴)			FC (producto)/Día			% Conversión a Benceno
	H ₂	CO ₂	Benceno	H ₂	CO ₂	Benceno	
4	38	47	10	251	313	66	6
6	39	54	15	171	234	64	8
12	39	80	41	84	174	89	24
24	55	83	27	61	92	30	16
48	95	110	15	52	61	8	9
72	122	129	8	45	47	3	4

[Rh] = 1,0 x 10⁻⁴ mol, [PPh₃] = 1,5 x 10⁻⁴ mol, Relación PPh₃/Rh = 1,5, T = 120°C, P(CO) = 20 atm, 2,0 mL de yodobenceno (1,79 x 10⁻² mol), 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, S/C = 200, 0,7564 g NaOH, B/S 1:1

En la tabla 13, se puede observar un marcado aumento en la frecuencia de conversión a benceno hasta llegar a un tiempo correspondiente a 12 horas de calentamiento, luego a medida que aumenta el tiempo de reacción disminuye la formación de benceno. En la figura 14, se observa que la frecuencia de conversión a benceno luego de alcanzar un máximo desciende drásticamente. Esto implica que a menores tiempos de calentamiento la formación de benceno está favorecida cinéticamente, en cambio a medida que aumenta el tiempo de calentamiento la composición de la mezcla de

reacción se acerca al equilibrio, es decir, que la formación a benceno no esta favorecida bajo estas condiciones de reacción.

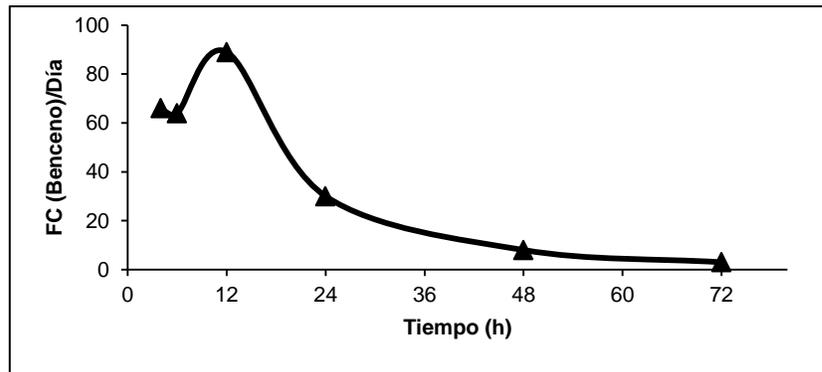


Figura 14. Frecuencia de conversión a benceno en función del tiempo de reacción

Los valores de las frecuencias de conversión calculados por la ecuación 23, para los productos de la RDGA, mostrados en la tabla 14, confirman nuevamente la relación estequiométrica 1:1 de los productos provenientes de la RDGA, hidrógeno y dióxido de carbono. Asimismo permite evidenciar la influencia del tiempo de reacción sobre la catálisis de la RDGA, bajo las condiciones de reacción estudiadas, observándose una disminución en la frecuencia de conversión a medida que aumenta el tiempo de calentamiento (Figura 15).

Tabla 14. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H₂, CO₂ en función del tiempo de reacción

Tiempo (h)	FC (producto RDGA)/Día	
	H ₂	CO ₂
4	251	247
6	171	170
12	84	85
24	61	62
48	52	53
72	45	44

[Rh] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol, [PPh₃] = $1,5 \times 10^{-4}$ mol, Relación PPh₃/Rh = 1,5, T = 120°C, P(CO) = 20 atm, 2,0 mL de yodobenceno ($1,79 \times 10^{-2}$ mol), 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, S/C = 200; 0,7564 g NaOH, B/S 1:1

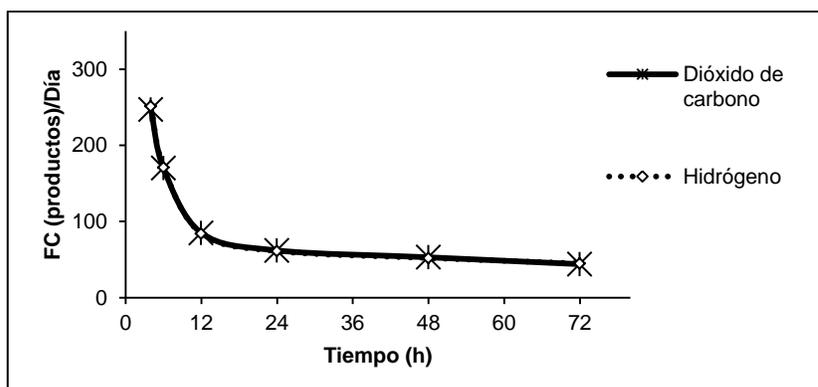


Figura 15. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H₂, CO₂ en función del tiempo de reacción

5.3.4. Efecto de la variación de la relación molar Sustrato/Catalizador

La relación molar [yodobenceno]/[Rh] fue variada en el intervalo 100-300, manteniendo los demás parámetros de reacción constantes (temperatura, presión de CO, tiempo). Las cantidades de yodobenceno utilizadas se encuentran comprendidas entre 1,0 y 3,0 mL para una cantidad fija del catalizador. En la tabla 15 se muestran los resultados obtenidos. Es de hacer notar que la cantidad de NaOH añadido también debe variar ya que debe mantenerse una relación 1:1, base:sustrato.

Tabla 15. Efecto de la variación de la relación Sustrato/Catalizador

Relación [IBz]/[Rh]	Volumen lbz (mL)	NaOH (g)	Moles de Productos ($\times 10^{-4}$)			FC (producto)/Día			% Conversión a Benceno
			H ₂	CO ₂	Benceno	H _{2c}	CO ₂	Benceno	
100	1,0	0,3433	46	58	6	101	127	13	7
200	2,0	0,7304	39	80	41	84	174	89	24
300	3,0	1,0859	58	78	22	127	171	49	8

[Rh] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol, [PPh₃] = $1,5 \times 10^{-4}$ mol, Relación PPh₃/Rh = 1,5, T = 120°C, P(CO) = 20 atm, t = 12 h, 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, B/S 1:1

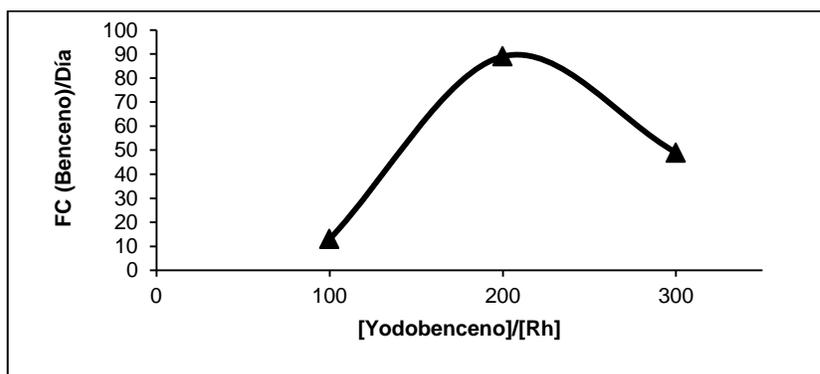


Figura 16. Frecuencia de conversión a benceno en función de la relación [Yodobenceno]/[Rh]

La variación de la frecuencia de conversión a benceno en función de la relación sustrato/catalizador, muestra en la figura 16 que no existe una dependencia lineal entre la actividad del catalizador y la relación sustrato/catalizador. Para la relación $[\text{Yodobenceno}]/[\text{Rh}] = 200$ se obtiene una frecuencia de conversión máxima, en el intervalo estudiado, es por ello que se estableció esta condición en todas las corridas catalíticas estudiadas.

Los valores de las frecuencias de conversión calculados por la ecuación 23 para los productos de la RDGA, mostrados en la tabla 16, confirman, nuevamente la relación estequiométrica 1:1 de los productos provenientes de la RDGA, hidrógeno y dióxido de carbono. Asimismo permite evidenciar la influencia de la relación $[\text{Yodobenceno}]/[\text{Rh}]$ sobre la catálisis de la RDGA, bajo las condiciones de reacción estudiadas. De la figura 17 se desprende que el valor de la relación $[\text{Yodobenceno}]/[\text{Rh}] = 200$, donde hay una FC(Benceno) máxima, corresponde a un mínimo para las frecuencia de conversión a hidrógeno y dióxido de carbono.

Tabla 16. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H_2 , CO_2 en función de la relación S/C

Relación [IBz]/[Rh]	FC (producto RDGA)/Día	
	H_2	CO_2
100	101	114
200	84	85
300	127	122

$[\text{Rh}] = 1,0 \times 10^{-4}$ mol, $[\text{PPh}_3] = 1,5 \times 10^{-4}$ mol, Relación $\text{PPh}_3/\text{Rh} = 1,5$, $T = 120^\circ\text{C}$, $P(\text{CO}) = 20$ atm, $t = 12$ h, 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, B/S 1:1

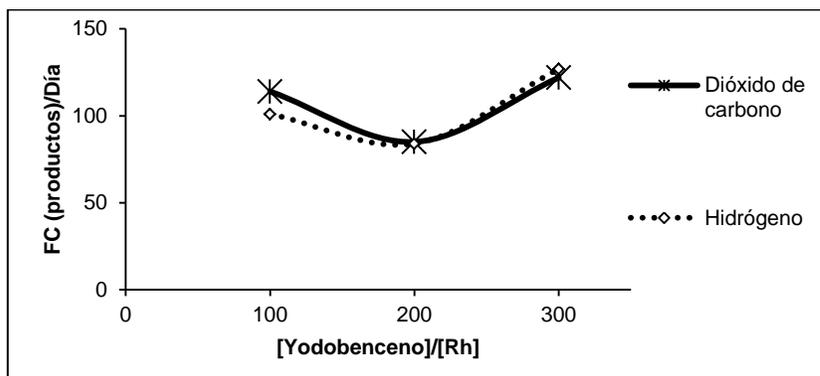


Figura 17. Frecuencias de conversión de los productos de la RDGA: H₂, CO₂ en función de la relación [Yodobenceno]/[Rh]

5.3.5. Efecto de la variación de la relación PPh₃/Rh

Se ha reportado en la bibliografía el uso de ligandos fosfinas trisustituidas para aumentar la eficiencia de los catalizadores de rodio en la reacción de hidrodeshalogenación de haluros de arilo.^{26,28} Con la finalidad de comprobar si el complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] sigue la misma tendencia se estudió el efecto de la presencia de trifenilfosfina en la actividad catalítica del complejo. En este estudio se mantuvo una cantidad fija de catalizador, variando la cantidad de trifenilfosfina, lo cual condujo a relaciones PPh₃/Rh en el orden de 0 a 2, bajo una presión de CO de 20 atm, temperatura de 120°C y por un tiempo de calentamiento de 12 horas.

Como se observa en la tabla 17, el número de moles de benceno máximo se alcanza cuando la relación de PPh₃/Rh es de 1,5 evidenciándose la influencia de la presencia de fosfina en la actividad catalítica del complejo.

Tabla 17. Efecto de la variación de la cantidad de trifenilfosfina en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno

Relación PPh ₃ /Rh	Moles de Benceno (x10 ⁻⁴)	FC Benceno)/Día	% Conversión a Benceno
0	8	17	5
1,0	3	6	2
1,5	41	89	24
2,0	15	33	9

[Rh] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol, T = 120°C, P(CO) = 20 atm, t = 12 h, 2,0 mL de yodobenceno ($1,79 \times 10^{-2}$ mol), 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, S/C = 200, 0,7564 g NaOH, B/S 1:1

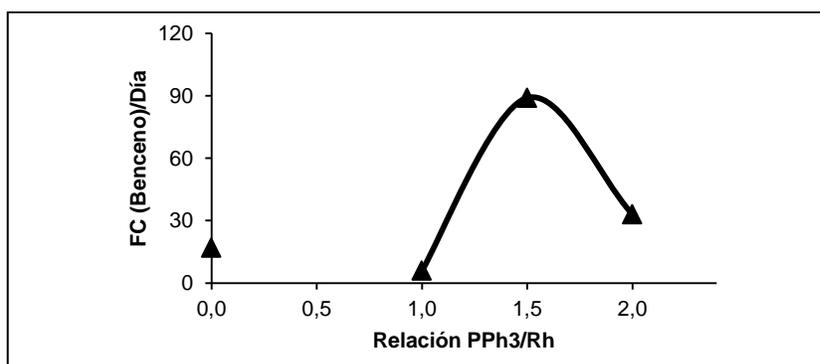


Figura 18. Frecuencia de conversión a benceno en función de la relación PPh₃/Rh

5.4. Condiciones óptimas de reacción

De acuerdo con los estudios realizados, en la tabla 18 se resumen las condiciones óptimas para la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno catalizada por el sistema homogéneo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] en 2-etoxietanol acuoso al 80% y en presencia de trifenilfosfina, para las cuales se obtuvo un valor máximo de frecuencia de conversión a benceno de 89 día⁻¹.

Tabla 18. Condiciones óptimas de reacción y frecuencia de conversión obtenida

Parámetros de reacción	Valor
Tiempo	12 horas
Presión de CO	20 atm
Temperatura	120 °C
S/C	200
PPh₃/Rh	1,5
FC (Benceno)/Día	89
% Conversión a Benceno	24

[Rh] = $1,0 \times 10^{-4}$ mol, 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, B/S 1:1

5.5. Comparación de la actividad catalítica del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] para la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos en 2-etoxietanol acuoso al 80% y en presencia de trifenilfosfina

Con el fin de comparar la actividad del complejo de rodio en la reacción de hidrodeshalogenación de: yodobenceno, bromobenceno y clorobenceno, se realizaron tres reacciones utilizando las condiciones óptimas encontradas para el yodobenceno, donde la formación de benceno fue máxima, es decir, T = 120 °C, presión de CO = 20 atm, t_R = 12h, relación S/C = 200, relación PPh₃/Rh = 1,5, en 10 mL de 2-etoxietanol al 80%. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 19.

Tabla 19. Efecto de la variación de sustrato en la reacción de hidrodeshalogenación

Sustrato	Moles de Benceno (x10 ⁻⁴)	FC Benceno)/Día	% Conversión a Benceno
Yodobenceno	41	89	24
Bromobenceno	1	3	1
Clorobenceno	0	0	0

[Rh] = 1,0 x 10⁻⁴ mol, [PPh₃] = 1,5 x 10⁻⁴ mol, Relación PPh₃/Rh = 1,5, T = 120°C, P(CO) = 20 atm, t = 12 h, 2,0 mL del sustrato, 10,0 mL 2-etoxietanol acuoso al 80%, S/C = 200, 0,7564 g NaOH, B/S 1:1.

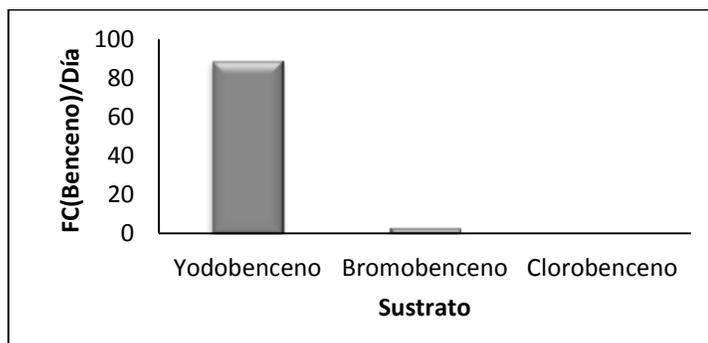


Figura 19. Frecuencias de conversión de benceno en función del sustrato

Como podemos observar yodobenceno resultó ser más reactivo que sus homólogos y el orden de reactividad: $C_6H_5I > C_6H_5Br > C_6H_5Cl$, el cual coincide con lo reportado en la bibliografía. En esta tendencia se puede explicar tomando como base la energía de activación de los enlaces C-Cl (340,2 KJ/mol), C-Br (280,4 KJ/mol) y C-I (222,6 KJ/mol)³². Mientras la fuerza del enlace carbono-halógeno sea mayor, más difícil será su ruptura. Como se ha reportado en estudios previos,^{24,40} los yoduros de arilo, son capaces de participar en reacciones catalizadas por metales de transición, reacciones de acoplamiento, reacciones arilación de olefinas y en procesos de carbonilación, en cambio, los bromoarenos son menos reactivos en todas estas reacciones y el clorobenceno, aunque más económico, es usualmente incapaz de experimentar dichas reacciones.

VI. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos del estudio de la actividad catalítica del complejo *trans*-carbonilclorobis(trifenilfosfina)rodio(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, en la reacción de hidrodeshalogenación de halobenzenos, en presencia de trifenilfosfina, NaOH, empleando en 2-etoxietanol al 80 % como solvente, permiten presentar las siguientes conclusiones:

- El complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ tanto en medio homogéneo como inmovilizado en P(4-VP) no fueron activos para la reacción de hidrodeshalogenación de clorobenceno, bajo las condiciones de reacción estudiadas. Sin embargo ambos sistemas fueron activos catalíticamente frente a la RDGA bajo las mismas condiciones.
- El complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en medio homogéneo es activo catalíticamente en la formación de benceno en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno, utilizando NaOH, en presencia de trifenilfosfina y 2-etoxietanol acuoso al 80%.
- El complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en medio homogéneo es un buen catalizador para la RDGA.
- La actividad catalítica del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno, manifiesta una dependencia no lineal con respecto a la temperatura en el intervalo (90 – 130)°C. Se determinó que la energía de activación del sistema fue de 38,57 KJ/mol.K.
- La actividad catalítica del complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno, manifiesta una dependencia no lineal con respecto a la presión de monóxido de carbono en el intervalo (10 – 25) atm.

- La actividad catalítica del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno, manifiesta una dependencia no lineal con respecto al tiempo de calentamiento en el intervalo (4 - 72) horas.
- La actividad catalítica del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno, manifiesta una dependencia no lineal con respecto a la relación sustrato/[Rh] en el intervalo de 100 a 300.
- La actividad catalítica del complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂] en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno, manifiesta una dependencia no lineal con respecto a la relación PPh₃/Rh en el intervalo de 0 a 2,0.
- Las condiciones óptimas encontradas para el sistema [RhCl(CO)(PPh₃)₂], en la reacción de hidrodeshalogenación de yodobenceno son:

Parámetros	de	Valor
Tiempo		12 horas
Presión de CO		20 atm
Temperatura		120 °C
S/C		200
PPh₃/Rh		1,5
FC (Benceno)/Día		89
% Conversión a Benceno		24

- El orden de reactividad de los halobencenos en la reacción de hidrodeshalogenación, utilizando el complejo *trans*-[RhCl(CO)(PPh₃)₂], NaOH, en presencia de trifenilfosfina y 2-etoxietanol acuoso al 80%, es el siguiente: C₆H₅I > C₆H₅Br > C₆H₅Cl.

VII. RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos del estudio de la actividad catalítica del complejo *trans*-carbonilclorobis(trifenilfosfina)rodio(I) $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, en la reacción de hidrodeshalogenación de halobencenos, en presencia de trifenilfosfina, NaOH, empleando en 2-etoxietanol al 80 % como solvente, se recomienda:

- Estudiar la hidrodeshalogenación de otros haluros de arilo y alquilo con este complejo *trans*- $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.
- Llevar a cabo el estudio de la caracterización in situ de las especies activas con la finalidad de poder proponer un posible mecanismo de reacción.

VIII. BIBLIOGRAFÍA

1. D. G. Crosby, "Environmental Toxicology and Chemistry", Oxford University Press, New York (1998) cap. 1.
2. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_5.html. Consultada el 15/10/2010.
3. J. C. Bayón, "*Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*", Editores L. A. Oro, E. Sola, Zaragoza (2000) cap. 1, p.1-5.
4. D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.*, **81** (1981) 109.
5. A. D. Pomogailo, "*Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes*", Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (1998) p. 380.
6. M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kollpaintner, *J. Mol. Catal.*, **104** (1995) 17.
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "*Química Inorgánica Avanzada*", Ed. Limusa, México (1975) cap 30, p.324,1044.
8. J. F. Roth, *Platinum. Metal. Rev.*, **19** (1975) 214.
9. http://es.m.wikipedia.org/wiki/Proceso_oxo. Consultada el 04/11/2011.
10. F. A. Cotton, G. Wilkinson, "*Química Inorgánica Avanzada*", Ed. Limusa, México (1975) cap 28, p.823.
11. E. Paez, *Visión Tecnológica*, **4** (1997) 147.

12. Pearson, "*Homogeneous Catalysis*", Klumer Academic Publishers, Londres (2004) cap 4, p.75-79.
13. F. A. Carey, "*Química Órgánica*", 3ra Edición McGraw-Hill, España (1999) p 171.
14. L. E. Manzer, *Catal.Today*, **13** (1992) 13.
15. S. S. Zinovyev, A. Perosa, P. Tundo, *J. Catal.*, **226** (2004) 9.
16. F. Alonso, I. Beletskaya, M. Yus, *Chem. Rev.* **102** (2002) 4009.
17. A. Scrivanti, B. Vicentini, V. Beghetto, G. Chessa. U. Matteoli, *Inorg. Chem. Commun.*, **1** (1998) 246.
18. J. A. Roth, S. R. Dakohl, R. C. Hughes, R. E. Carmody, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 80.
19. G. Tavoularis, M. Keane, *J. Mol. Catal. A*, **142** (1999) 1887.
20. A. R. Suzdorf, S. V. Morozov, N. N. Anshits, S. I. Tsiganova, A. G. Anshits, *Catal. Lett.*, **29** (1994) 49.
21. B. M. Kraft, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 10973.
22. S. Xie, E. M. Georgiev, D. M. Roundhill, K. Troev, *J. Organomet. Chem.*, **482** (1994) 39.
23. O. J. Cho, I. M. Lee, K. Y. Park, H. S. Kim, *J. Fluorine Chem.* **71** (1995) 107.

24. V. Grushin, H. Alper, *Organometallics*, **10** (1991) 1620.
25. P. Ford, E. Trabuco, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **148** (1999) 1.
26. P. Kvintovics, B. Heil, J. Palágy, L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, **148** (1978) 311.
27. O. J. Cho, I. M. Lee, K. Y. Park, H. S. Kim, *J. Fluorine Chem.*, **71** (1995) 107.
28. M. A. Atienza, M. A. Esteruelas, M. Fernández, J. Herrero, M. Oliván, *New J. Chem.*, (2001) 775.
29. Y. Ben-David, M. Gozin, M. Portnoy, D. Milstein, *J. Mol. Catal.*, **73** (1992) 179.
30. G. Cavinato, M. Pasqualetto, L. Ronchin, L. Toniolo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **125** (1997) 15.
31. K. Konuma, N. Kameda, *J. Mol. Catal. A*, **178** (2002) 239.
32. Y. Ukisu, T. Miyadera, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **125** (1997) 135.
33. K. Mackenzie, H. Frenzel, F. D. Kopinke, *Appl. Catal., B: Environ.*, **63** (2006) 161-167.
34. R. Gopinath, K. Narasimha, P. S. Sai Prasad, S. S. Madhavendra, S. Narayanan, G. Vivekanandan, *J. Mol. Catal. A*, **181** (2002) 214.
35. Y. Zhang, S. Liao, Y. Zu, *Tetrahedron Lett.*, **35** (1994) 4599.

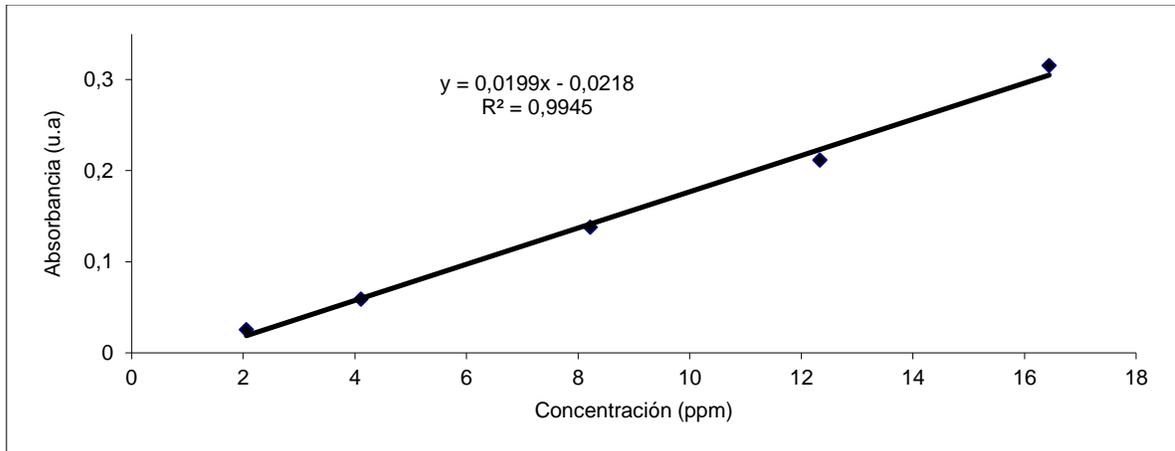
36. F. Alonso, Y. Moglie, G. Radivoy, C. Vitale, M. Yus, *Appl. Catal. A: Gen.* **271** (2004) 171.
37. B. Morillo, Trabajo Especial de Grado "Propiedades Catalíticas del dicloruro de cobre dihidratado inmovilizado en la poli (4-vinilpiridina)", Universidad Central de Venezuela, Caracas, (2005).
38. A. J. Pardey, B. Morillo, J. Álvarez, J.E. Yáñez, M. Ortega, C. Longo, *Catal. Lett.*, **104** (2005) 141.
39. A. J. Pardey, P. Baricelli, *Rev. Soc. Venez.*, **3** (1992) 17.
40. D. Fenton, *U. S. Pat.*, **3** (1973) 364.
41. A. J. Pardey, P Ford, *J. Mol. Catal.*, **53** (1989) 247.
42. M. M. Mdleleni, R. Rinker, P. C. Ford, *J. Mol. Catal.*, **89** (1994) 283.
43. A. J. Pardey, M. Fernández, M. Canestrari, P. Baricelli, E. Lujano, C. Longo, R. Sartori, S. A. Moya, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **67** (1999) 325.
44. A. J. Pardey, M. Fernández, J. Álvarez, C. Urbina, D. Moronta, V. León, M. Hauhka, T. Pakkanen, *App. Catal. A, General*, **199** (2000) 275.
45. C. Longo, J. Álvarez, M. Fernández, A. J. Pardey, S. A. Moya, P. Baricelly, M. M. Mdleleni, *Polyhedrom*, **19** (2000) 487.
46. A. J. Pardey, J. Brito, M. Fernández, A. B. Rivas, M. Ortega, C. Longo, P. Baricelli, E. Lujano, S. Moya. *React. Kinet. Lett.*, **74** (2001) 111.

47. A. J. Pardey, G. C. Uzcátegui, F. Hung-Low, A. B. Riva, J. E. Yáñez, M. C. Ortega, C. Longo, P. Aguirre, S. A. Moya, *J. Mol. Catal. A*, (2005) 205.

48. B.S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry", Ed. John Wiley & Sons Inc., New York, cap 6, p. 628-629.

9.1. Determinación del porcentaje de rodio anclado en poli(4-vinilpiridina)

Se preparó una solución madre de 50 ppm de rodio en 2-etoxietanol/agua al 80% v/v . A partir de esta solución se prepararon los patrones (2, 4, 8, 12 y 16 ppm) y seguidamente se determinaron sus valores de absorbancia. A las soluciones remanentes del filtrado se le midió la absorbancia correspondiente y por medio de la curva de calibración se determinó la cantidad de rodio no anclado.



9.2. Cálculo típico de los moles y de la frecuencia de conversión (FC) para una corrida catalítica

Condiciones de reacción: $T = 120^{\circ}\text{C}$, $P(\text{CO}) = 20 \text{ atm}$, $\% \text{CH}_4 \text{ bombona} = 4,84 \%$

$$FC(\text{gas}/\text{día}) = \frac{n_{\text{gas.formado.Reactor}}}{n_{\text{catalizador}}} \times \frac{24h}{t_R}$$

$$n_{\text{gas.formado.Reactor}} = n_{\text{CH}_4\text{Reactor}} \times \frac{n_{\text{gas.formado.muestra (jeringa)}}}{n_{\text{CH}_4.\text{muestra(jeringa)}}$$

$n_{\text{CH}_4\text{Reactor}}$:

$$PV = nRT$$

$$n_{\text{CH}_4\text{Reactor}} = \frac{P \times V}{R \times T} \times \frac{\% \text{CH}_4(\text{bombona})}{100}$$

$$n_{\text{CH}_4\text{Reactor}} = \frac{P \times V}{0,082 \text{ atmL}/\text{Kmol} \times T} \times \frac{4,84\%}{100\%} = 4,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Los moles de los gases contenidos en la jeringa se calculan a través de la curva de calibración respectiva:

$$n_{\text{gas.H}_2.\text{muestra(jeringa)}} = m \times \text{Área} + b$$

$$n_{\text{gas.CO}_2.\text{muestra(jeringa)}} = m \times \text{Área} + b$$

$$n_{\text{gas.CH}_4.\text{muestra(jeringa)}} = m \times \text{Área} + b$$

Así conociendo los moles de metano en el reactor y en la jeringa y los moles de gas formado en la jeringa, se puede conocer los moles de gas formado en el reactor

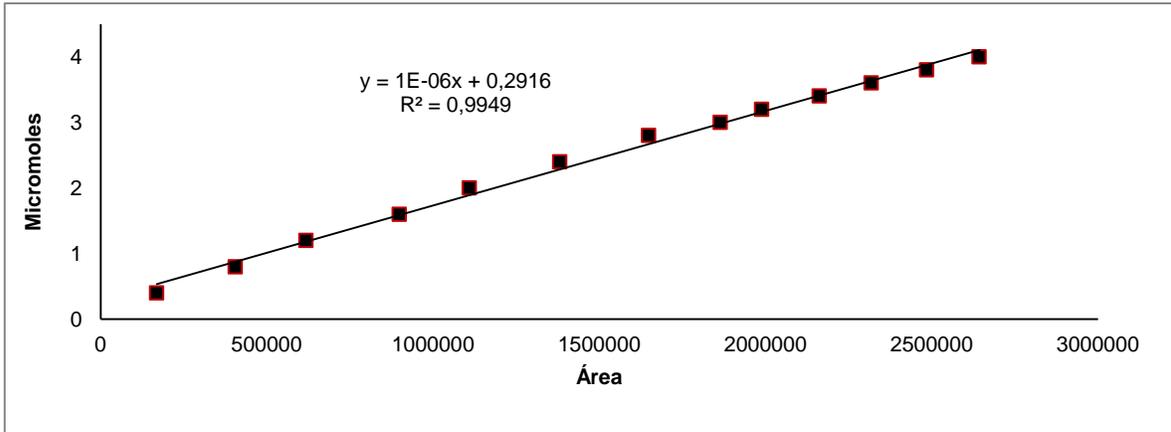
$$n_{\text{gas.formado.Reactor}} = n_{\text{CH}_4\text{Reactor}} \times \frac{n_{\text{gas.formado.muestra (jeringa)}}}{n_{\text{CH}_4.\text{muestra(jeringa)}}$$

Y por último se calcula la frecuencia de conversión para los gases formados H_2 y CO_2

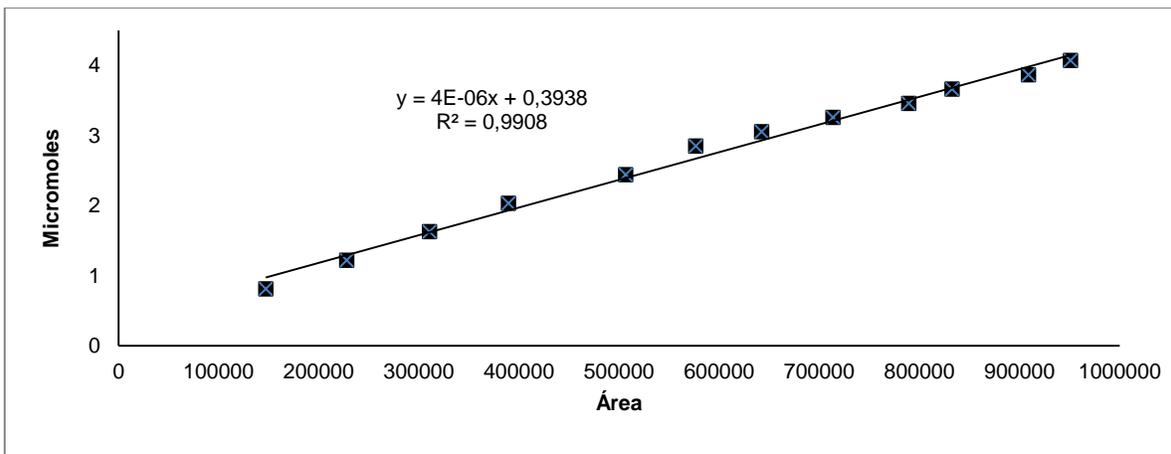
$$FC(\text{H}_2/\text{día}) = \frac{n_{\text{gas.H}_2.\text{formado.Reactor}}}{n_{\text{catalizador}}} \times \frac{24h}{t_R}$$

$$FC(\text{CO}_2/\text{día}) = \frac{n_{\text{gas.CO}_2.\text{formado.Reactor}}}{n_{\text{catalizador}}} \times \frac{24h}{t_R}$$

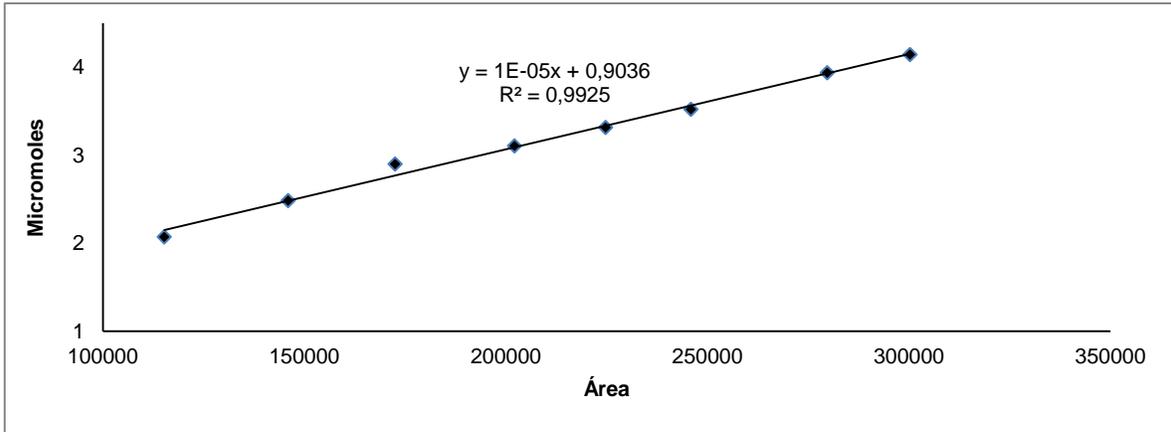
9.3. Curva de calibración de hidrógeno



9.4. Curva de calibración de metano



9.5. Curva de calibración de dióxido de carbono



9.6. Cálculo típico de los moles y de la frecuencia de conversión (FC) de benceno y yodobenceno

La cantidad de benceno formado y de yodobenceno consumido fue determinado por el método de estándar interno (clorobenceno) a partir de la respectiva curva de calibración:

$$\frac{\text{Área}_{\text{Benceno}}}{\text{Área}_{\text{Clorobenceno}}} = a \times \frac{\text{Masa}_{\text{Benceno}}}{\text{Masa}_{\text{Clorobenceno}}} + b$$

La masa en la alícuota analizada:

$$\text{Masa}_{\text{Benceno}} = \left[\frac{\text{Área}_{\text{Benceno}}}{\text{Área}_{\text{Clorobenceno}}} - b \right] \times \frac{\text{Masa}_{\text{Clorobenceno}}}{a}$$

La masa total en la mezcla de reacción se obtiene a partir de:

$$\text{Masa}_{\text{Benceno}_{\text{Total}}} = \frac{\text{Masa}_{\text{Benceno}_{(\text{alícuota})}} \times V_{(\text{enrase})}}{V_{(\text{alícuota})}}$$

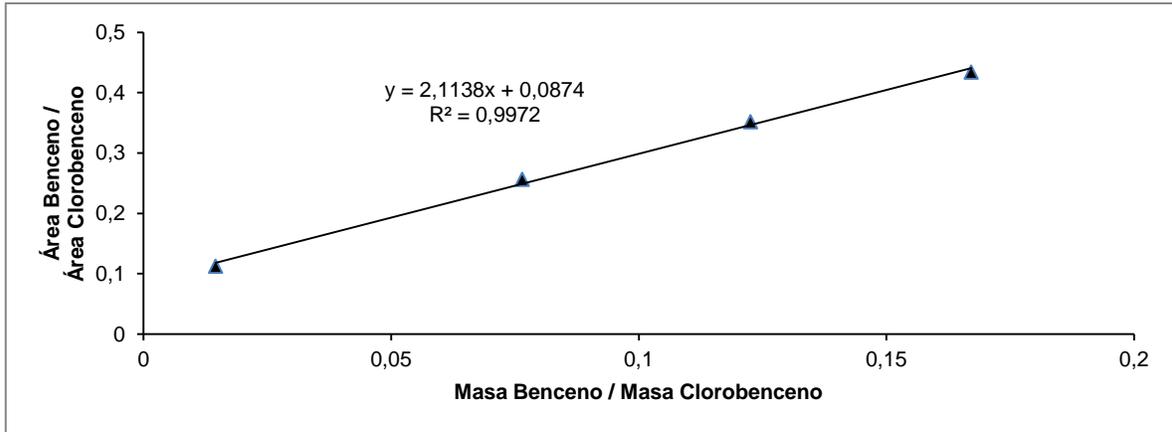
$$n_{\text{Benceno}} = \frac{\text{Masa}_{\text{Benceno}_{\text{Total}}}}{P.M}$$

El cálculo de la frecuencia de conversión de benceno:

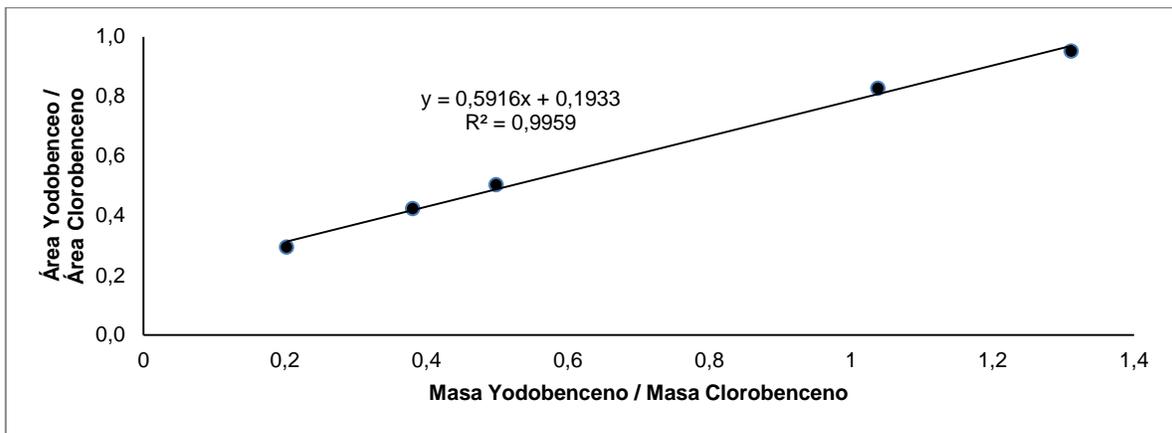
$$FC(\text{Benceno}/\text{día}) = \frac{n_{\text{Benceno}} \times 24}{n_{\text{cat}} \times t_R}$$

Se realizó el mismo cálculo cuando el sustrato era clorobenceno, en ese caso el estándar interno fue estireno.

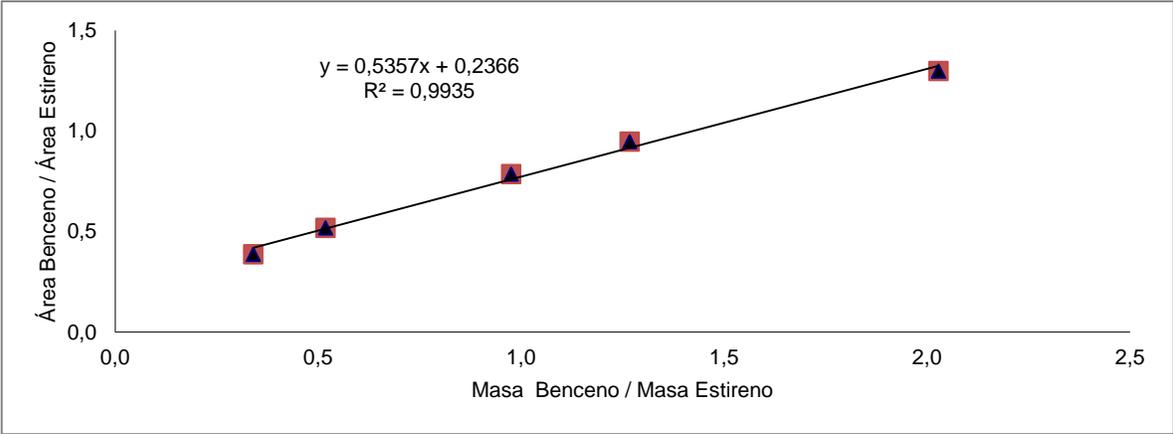
9.7. Curva de calibración para la cuantificación de benceno



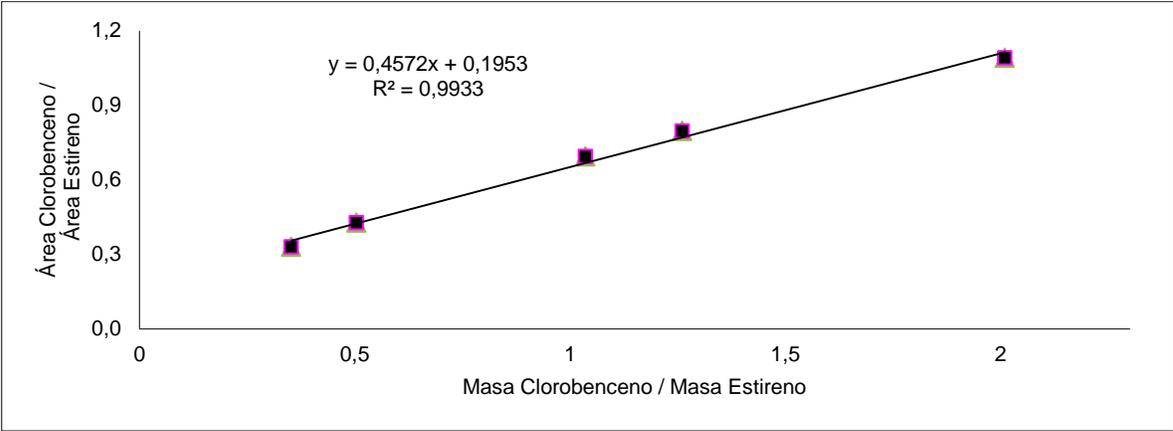
9.8. Curva de calibración para la cuantificación de yodobenceno



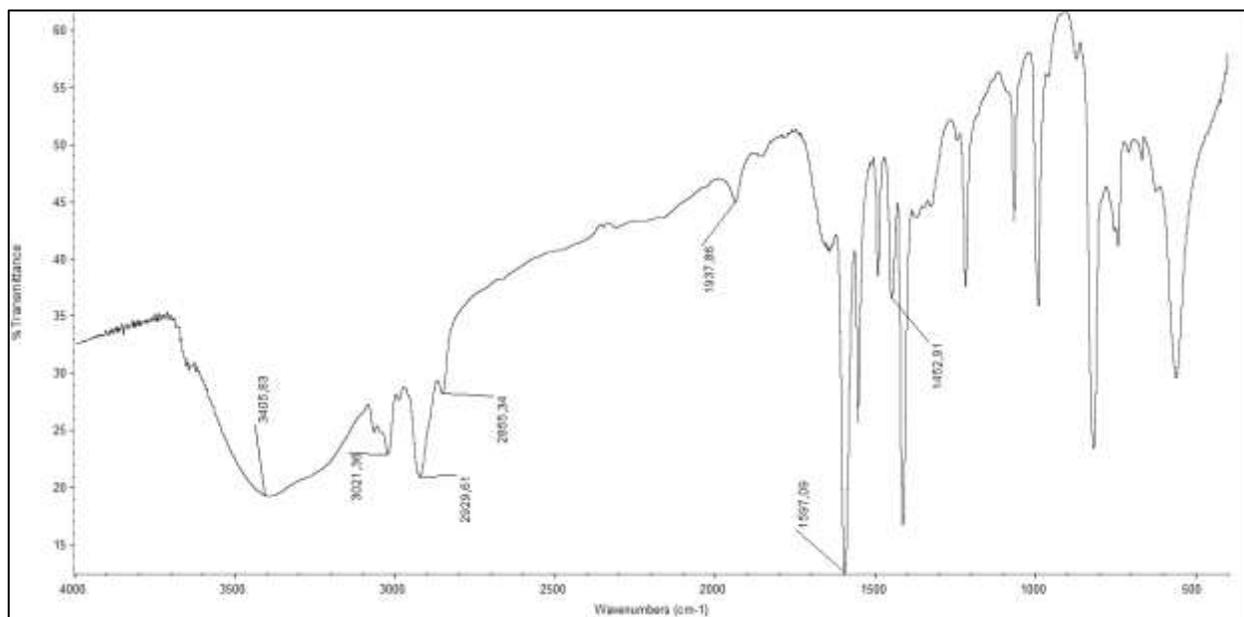
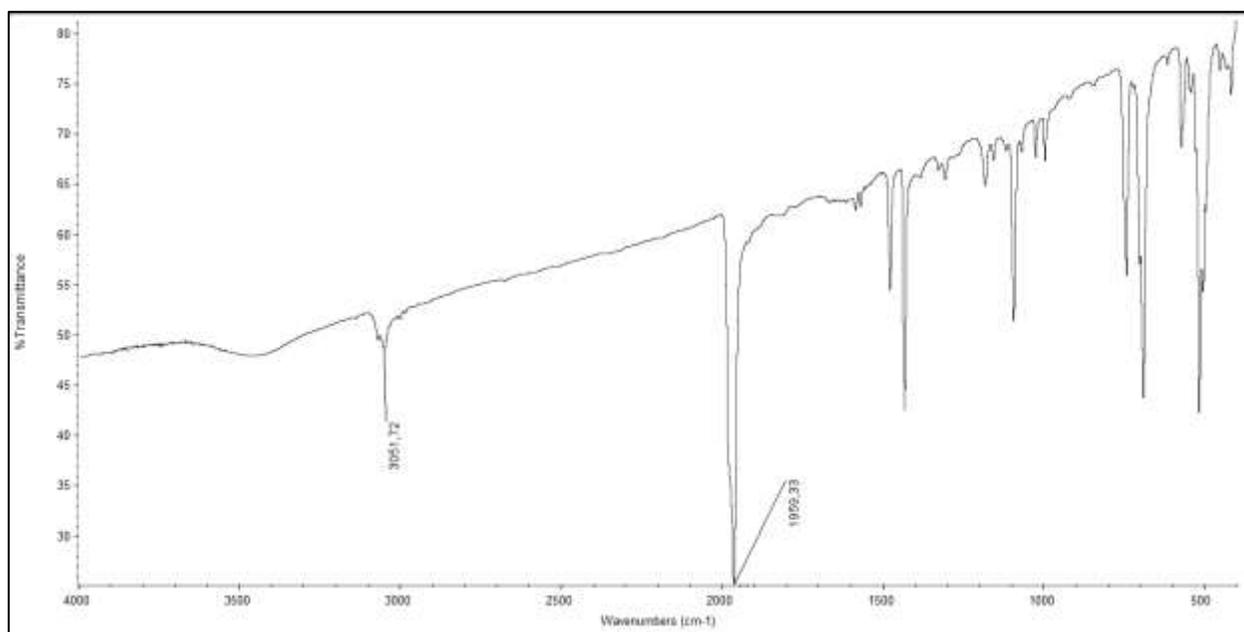
9.9. Curva de calibración para la cuantificación de benceno



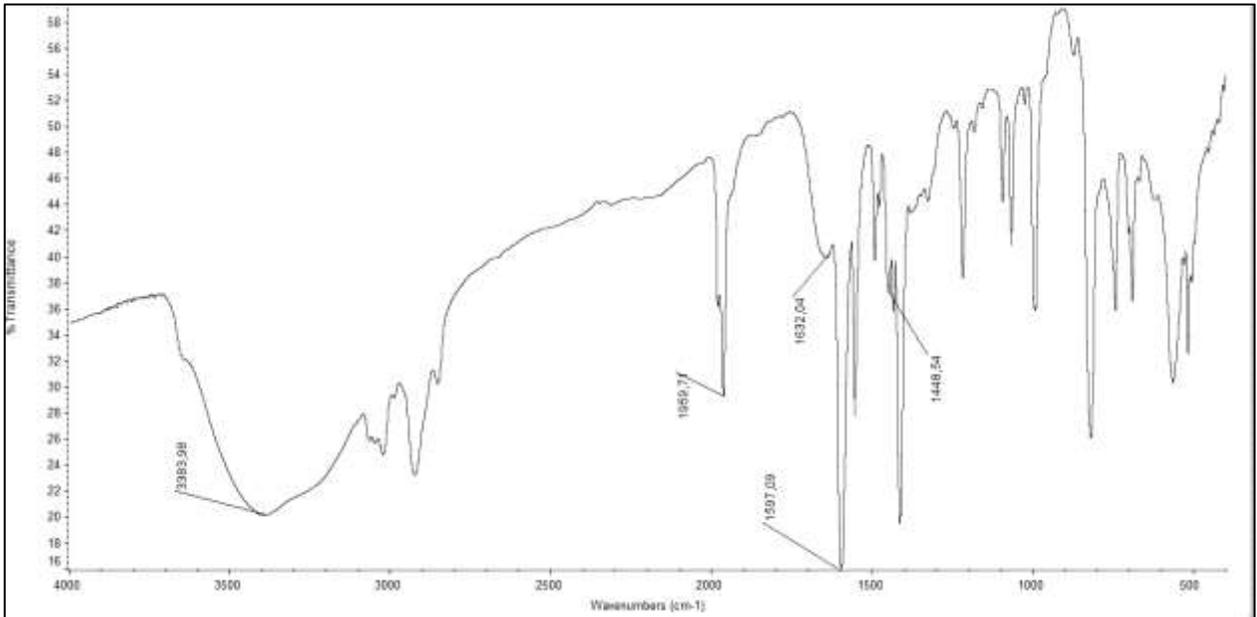
9.10. Curva de calibración para la cuantificación de clorobenceno



9.11. Espectro infrarrojo de poli(4-vinilpiridina)

9.12. Espectro infrarrojo del complejo *trans*-RhCl(CO)(PPh₃)₂

9.13. Espectro infrarrojo del sistema Rh(P-4VP)

9.14. Espectro infrarrojo del catalizador usado en la reacción bajo las condiciones, $T = 120^{\circ}\text{C}$, $t = 12\text{h}$, $P(\text{CO}) = 20\text{ atm.}$, $\text{S/C} = 200$, $\text{PPh}_3/\text{Rh} = 1,5$ 