

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



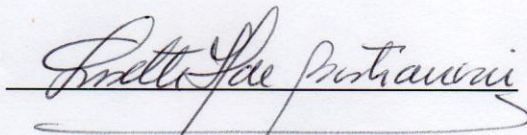
**“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS DE HIERRO CON
LIGANDOS FOSFINA EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA
HIDRÓLISIS DE BOROHIDRURO DE POTASIO”**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela, por el
Br. Pastor Oviedo, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Agosto 2016

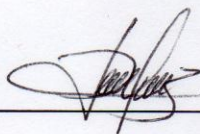
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS FOSFINA EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE LA HIDRÓLISIS DE BOROHIDRURO DE POTASIO”**. Presentado por el Br. Pastor Oviedo, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

En Caracas, a los 01 días del mes de Agosto de 2016



Dra. Lisette Hernández

(Directora)



Dra. Danisbeth Quiñones

(Jurado)



Dra. María Cristina Goite

(Jurado)

A Nubita... deuda saldada!!!

A José Antonio. Sin ti hubiese sido imposible!!! Salimos de esta y de las que vienen!!!

Te amo amigo...

AGRADECIMIENTOS

A la vida y a la buena energía del universo por darme la fuerza para concretar esta meta.

A mis padres y a mis hermanos y hermanas por apoyarme, respetarme, y principalmente por amarme en toda circunstancia.

A mis profesores, en especial a la profe Lisette, el compromiso conmigo y el proyecto fue una muestra de amor incondicional a la química, la academia y especialmente a sus alumnos.

A Consuelo, Lisbeth, Nelson, Tatiana y el negro dm.

Al CDCH de la UCV.

RESUMEN

En la presente investigación se estudió la actividad catalítica de los complejos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ en la hidrólisis de borohidruro de potasio, encontrándose que el complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ presenta mejor actividad que el complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$, que el incremento en el pH contrario a lo esperado no inhibe la actividad del catalizador, la variación en la concentración de KBH_4 muestra que existe un rango óptimo de concentración que va de 0,25%*m/m* a 0.5%*m/m* y al aumentar la temperatura de 25°C a 35°C se observa un incremento significativo en la velocidad de generación de hidrógeno. No se observan cambios significativos en los experimentos donde se varió la relación catalizador:borohidruro por lo cual se establece que las variables óptimas en la generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del KBH_4 catalizada con $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ son pH neutro, temperatura de 35°C, concentración de KBH_4 0.5%*m/m* y proporción catalizador:borohidruro 1:1000.

Palabras claves: Actividad catalítica, complejos, ligandos, generación de hidrógeno.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	5
II. DEL COMBUSTIBLE FÓSIL A LA ENERGÍA ALTERNATIVA.....	11
III. HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA DEL FUTURO.	13
IV. USOS Y APLICACIONES DEL HIDRÓGENO.....	15
V. QUÍMICA ORGANOMETÁLICA. ASPECTOS BÁSICOS.	19
VI. QUÍMICA DEL HIERRO	21
VII. NATURALEZA DE LOS LIGANDOS	22
VIII. COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS FOSFINA.....	24
IX. CATÁLISIS CON COMPLEJOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.....	28
OBJETIVOS.....	40
I. OBJETIVO GENERAL	41
II. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	42
I. GENERALIDADES.....	43
II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	45
III. CALIBRACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	47
IV. GENERACIÓN DE HIDRÓGENO	48
RESULTADOS Y DISCUSIONES	50
I. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS FOSFINA	51
II. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS SINTETIZADOS	57
III. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE LA CATÁLISIS	68
CONCLUSIONES	77
ANEXOS.....	79
I. TABLAS DE DATOS OBTENIDOS EN LAS CATÁLISIS.....	80
BIBLIOGRAFÍA	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis de NaBH_4 .	16
Figura 2. Conversión de energía solar en hidrógeno para la generación de energía limpia y renovable ² .	17
Figura 3. Ejemplos de complejos con diferentes centros metálicos.	20
Figura 4. Estructura del grupo hemo. Complejo de hierro presente en la hemoglobina.	21
Figura 5. Ejemplos de compuestos derivados del fósforo que funcionan como ligandos estabilizadores de un centro metálico.	23
Figura 6. Ejemplos de fosfinas terciarias con grupos que poseen diferente electronegatividad.	23
Figura 7. Estructura de díciclopentadienilhierro II (ferroceno). T.J. Kealy. 1951.	24
Figura 8. Adición oxidativa de enlace C-H. Rahke y Muetterties ^{10,11} . 1974.	25
Figura 9. Complejos diamagnético de hierro (II) con fosfinas terciarias polidentadas. Antberg ¹² y Dalhlenburg. 1985.	26
Figura 10. Complejos monoméricos de hierro (II) sintetizados por Bakac y col. ¹³ . 2011.	27
Figura 11. Complejos con fosfinas tetradentadas y puentes de nitrógeno sintetizadas por Field y col. ¹⁴ . 2010.	27
Figura 12. Complejo de Fe(II) con fosfinas tridentadas. Huttner y colaboradores ¹⁵ . 1996.	28
Figura 13. Hidrólisis del NaBH_4 . Hyde y colaboradores. 1953.	29
Figura 14. Esquema de reacción de la hidrólisis del borohidruro de sodio catalizada en agua pesada ²³ . Saba y colaboradores. 1964.	30
Figura 15. Transferencia de un electrón conducido por luz visible. Sun y colaboradores ²⁵ . 2008.	31
Figura 16. Descomposición de Ácido Fórmico catalizada por hierro ²⁶ . Ludwig, Beller y colaboradores. 2010.	32
Figura 17. Hidrólisis de Silanos catalizada por complejos de Ru(II). Wai Yip Fan y colaboradores ²⁷ . 2011.	33
Figura 18. Generación de hidrógeno estimulado por luz. Bartelmess y colaboradores ²⁸ . 2014.	33
Figura 19. Hidrólisis del agua catalizada por un complejo organometálico de Co. Tong y colaboradores. 2014.	34
Figura 20. Generación de hidrógeno a partir de amino borano NH_3BH_3 usando esferas huecas de medidas micrométricas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ como catalizadores. Chen y colaboradores ³⁰ . 2007.	35
Figura 21. Generación de hidrógeno a partir de amino borano catalizado por nanopartículas de hidrógeno. Xu y colaboradores ³⁴ . 2009.	36
Figura 22. Hidrólisis del borohidruro de sodio en la generación de hidrógeno usando nanoclusters de Ru(0) confinado en zeolita. Ozkar y colaboradores ³² . 2009.	37

Figura 23. Nanocatalizadores de CuNi para generación de hidrógeno. Yen y colaboradores ³³ . 2015.....	38
Figura 24. Esquema de reacción de generación de hidrógeno a utilizar en esta investigación.	39
Figura 25. Síntesis del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I)	45
Figura 26. Síntesis del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-II)	46
Figura 27. Ilustración del montaje utilizado en la síntesis de ambos complejos	47
Figura 28. Ilustración del montaje para la medición del H_2	48
Figura 29. Estructura del ligando Bis(2-difenilfosfinoetil)fenil fosfina (TRIPHOS-I).	51
Figura 30. Espectro de IRFT del ligando TRIPHOS-I, tomado en pastilla de CsI.	52
Figura 31. Espectro de RMN ^{31}P del ligando TRIPHOS-I, tomado en CDCl_3	52
Figura 32. Espectro de RMN ^1H del ligando TRIPHOS-I, tomado en CDCl_3	53
Figura 33. Estructura del ligando 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (TRIPHOS-II).	54
Figura 34. Espectro de IRFT del ligando TRIPHOS-II, en CsI.	55
Figura 35. Espectro de RMN ^{31}P del ligando TRIPHOS-II, tomado en CDCl_3	55
Figura 36. Espectro de RMN ^1H del ligando TRIPHOS-II.....	56
Figura 37. Espectro de RMN ^1H del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$	57
Figura 38. Espectro de IRFT del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$	58
Figura 39. Espectro de Masas del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$	59
Figura 40. Estructuras propuestas para los fragmentos observados en el espectro de masas del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$	60
Figura 41. Espectro de Mossbauer para el complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$	61
Figura 42. Estructura propuesta $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ o PAS-I	62
Figura 43. Espectro de RMN ^1H del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$	63
Figura 44. Comparación de los espectros IRTF de (a) ligando TRIPHOS-II y (b) complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$	65
Figura 45. Espectro de Masas del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$	66
Figura 46. Estructura propuesta para el $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ o PAS-II.....	67
Figura 47. Efecto de los catalizadores PAS-I y PAS-II en la hidrólisis del borohidruro de potasio. Relación 1/1000 de PAS-I y PAS-II con respecto a 0,25% de KBH_4 a $24,7^\circ\text{C}$ y 697mmHg.....	68
Figura 48. Estructuras de los catalizadores sintetizados PAS-I y PAS-II probados en la hidrólisis del KBH_4	69
Figura 49 Efecto del catalizador en diferentes relaciones con respecto a 0,25% m/m de KBH_4 a $24,7^\circ\text{C}$ y 697mmHg.	70
Figura 50. Efecto de la concentración de KOH en la hidrólisis del borohidruro	71
Figura 51. Ecuación de hidrólisis del KBH_4 y del KBO_2	72
Figura 52. Efecto de la concentración de KBH_4 en la generación de H_2 por la hidrólisis del borohidruro de potasio en función del tiempo. PAS-I en relación 1/1000 con respecto al borohidruro de potasio a $24,7^\circ\text{C}$ y 697mmHg..	73
Figura 53. Efecto de la temperatura en la hidrólisis del borohidruro de potasio en presencia del catalizador PAS-I en relación 1/1000 y 0.5% m/m de KBH_4 a 697mmHg.	75

Figura 54. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad de los complejos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) y $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-II)	80
Figura 55. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) al variar la proporción del catalizador.	81
Figura 56. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) al variar la concentración de KOH.	82
Figura 57. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) al variar la concentración de KBH_4	83
Figura 58. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) al variar la temperatura.	84

INTRODUCCIÓN

I. CONSIDERACIONES GENERALES

El clima mundial es un sistema sumamente complejo y de su equilibrio depende la preservación de nuestro planeta. Las alteraciones en dicho sistema generan riesgos ecológicos de largo alcance y de eso depende la vida de millones de personas. La gravedad del trastorno del clima que tengamos que enfrentar en el futuro dependerá, significativamente, de cuándo y cuán pronto reduzcamos el uso de combustibles fósiles y optemos por sistemas de energía limpia y renovable, es decir, aquellos que utilicen una fuente de energía con la cual se eliminen o reduzcan notablemente las emisiones de contaminantes a la atmósfera, ya que de esa manera se minimiza el deterioro del medio ambiente. (Prades, 2006)¹.

Hay un combustible que cumple con esas características y se ha convertido en el mejor aliado de científicos y organizaciones ecológicas en el mundo y que responde a los dilemas ambientales que padecemos en la actualidad que es el hidrógeno. Conociendo la importancia del hidrógeno e investigando sobre posibles reacciones para obtenerlo, este trabajo propone hacer un estudio catalítico con el fin de comprobar si un complejo de hierro es capaz de acelerar su generación.

II. DEL COMBUSTIBLE FÓSIL A LA ENERGÍA ALTERNATIVA.

Los combustibles son una parte integral para todo aspecto de la existencia, y resulta muy difícil imaginar la vida sin ella. Pero también es cierto que nuestras más serias amenazas al aire limpio, al agua y a los ecosistemas saludables, derivan del uso que le damos los seres humanos a la energía.

La rápida industrialización dio lugar a innumerables accidentes que han contaminado los recursos terrestres, atmosféricos y acuáticos con materiales tóxicos y otros contaminantes, amenazando a las personas y los ecosistemas con graves riesgos para la salud. El uso cada vez más generalizado e intensivo de materiales y combustibles contaminantes ha originado una creciente presión en la calidad de los ecosistemas locales, regionales y mundiales.

Actualmente, la mayor parte de la energía consumida por el mundo es producida por el carbón, el petróleo, el gas natural y el uranio. Los desechos y emanaciones de estas fuentes de energía destruyen en forma lenta, pero progresiva, los ecosistemas; contaminando el aire, la tierra y el agua, y de igual manera ponen en peligro la salud humana.

Hay multitud de artículos que se han escrito sobre previsiones de las reservas de petróleo, y a veces difieren en cuanto a las fechas pronosticadas, pero todos tienen un punto en común al afirmar que, más pronto que tarde, estos se van a agotar, y en un plazo de tiempo que no va más lejos de dos generaciones. (Aguer, 2005)².

Por dar algunas fechas que nos ayuden a orientarnos, las reservas probadas de petróleo darían para mantener el ritmo actual de consumo para 41 años, en el caso del gas natural para 64 años. Y no hay que hacer estudios muy profundos para darse cuenta que se están dando unos plazos temporales muy cortos, en comparación con la historia de lo que llamamos planeta Tierra.

Como solución a esta situación energética tan delicada han resurgido con fuerza las energías renovables, es decir, fuentes de energía que directamente o indirectamente vienen de la energía que nos llega del sol, y que la transforman libre de emisiones de CO₂ para su utilización. Ejemplo de algunas de éstas son: la energía eólica, la fotovoltaica, la solar termoeléctrica, la hidráulica, etc.

Pero todas estas fuentes de energía que dependen indirectamente o directamente del sol, tienen una propiedad intrínseca que las caracteriza, como es el que su disponibilidad está condicionada a que se disponga en ese momento del recurso renovable del que deriva, por ejemplo, la energía eólica de que exista viento, la energía fotovoltaica de que exista irradiación solar, etc. Por ello, si se está pensando en pasar de una sociedad que basa buena parte de su desarrollo en recursos fósiles, a otra sociedad basada 100% en fuentes de energía renovables, ha de existir un sistema de almacenamiento intermedio de energía, para poder cubrir las demandas energéticas en los momentos en los que no existe recurso renovable.

III. HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA DEL FUTURO.

En un planeta víctima de la contaminación ambiental de origen humano, donde reinan los combustibles fósiles, ha llegado el momento de actuar con determinación para revertir o minimizar el daño causado. La urgente necesidad actual por reducir el nivel de los gases contaminantes presentes en la atmósfera, principales causantes del efecto invernadero, el recalentamiento global, la variación de los regímenes climatológicos y la contaminación ambiental que afectan seriamente la humanidad, ha generado el interés de los Centros de Investigación e instituciones académicas la búsqueda de nuevas soluciones que

contribuyan al saneamiento de la capa de ozono y del planeta Tierra, sin alterar la producción de energía por considerar que esto influiría enormemente sobre el desarrollo económico, cultural, investigativo y tecnológico del mundo entero.

Los beneficios e intereses que residen en el desarrollo de las energías alternativas o renovables como solución energética van más allá de la reducción de costos. También se presenta el hecho de que su mayor uso brinda la oportunidad única de reducir la dependencia con los combustibles fósiles, por un lado, y de disminuir la contaminación ambiental, por otro, ya que ha sido debidamente comprobado que estas formas de energía causan un efecto notablemente menor o casi nulo sobre el medio ambiente.

Una provechosa solución, que ha sido trabajada durante años por estos académicos y científicos, reside en ampliar la base energética utilizando un combustible con el cual se eliminen o reduzcan notablemente las emisiones de contaminantes a la atmósfera. Este combustible, que se ha convertido en el máximo aliado de científicos y organizaciones ecológicas del mundo y responde a los dilemas ambientales que padecemos en la actualidad, es el hidrógeno.

La generación de combustible por recolección de energía solar cada vez es más reconocida como un recurso clave para satisfacer los requerimientos energéticos del futuro. Cada vez más encontramos estudios buscando de mejorar el rendimiento de generación de hidrógeno lo que confirma que efectivamente se considera la gran alternativa energética del futuro.

IV. USOS Y APLICACIONES DEL HIDRÓGENO.

El hidrógeno representa una fuente de energía limpia, la cual puede utilizarse eficientemente en células de combustible generando electricidad y agua como únicos subproductos. Sin embargo, la generación de hidrógeno a partir de recursos renovables bajo condiciones suaves y almacenamiento eficaz del hidrógeno de una manera segura y reversible constituye un reto importante.

El hidrógeno además de ser una fuente de energía alternativa que puede utilizarse inicialmente, como combustible en algunos prototipos de vehículos, autobuses de transporte urbano e incluso plantas industriales o baterías de teléfonos móviles, también puede participar en el incremento de la producción de alimentos, considerando que el riego y los fertilizantes son en buena medida el resultado del dominio energético dentro del bagaje cultural evolutivo de la humanidad, hechos que han posibilitado el incremento vertiginoso de la población global.

Está demostrado que el elevado nivel de consumo energético per cápita en los países desarrollados resulta perjudicial para el interés común de la sociedad y para el medio ambiente.

La utilización de hidrógeno como combustible es una tecnología que puede ser una de las alternativas energéticas al petróleo, y que además permitiría aminorar significativamente el impacto ambiental generado por el uso indiscriminado de combustibles fósiles.

La siguiente figura muestra un diagrama de un proceso de generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del NaNH_4 estabilizado en medio básico y utilizando un catalizador para la generación de hidrógeno en el cual se visualiza la generación del H_2 a escala industrial donde se genera NaBO_2 , H_2 , H_2O y electricidad.

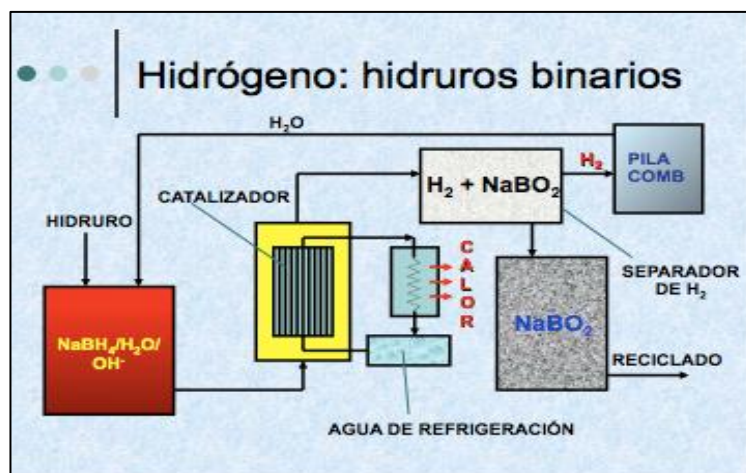


Figura 1. Proceso de generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis de NaBH_4 .

Una alternativa en la generación de hidrógeno resulta ser el uso de energía solar a través de una celda fotovoltaica que como se visualiza en la figura 2 como consecuencia de la electrólisis del agua se genera hidrógeno y a través de una celda de combustible se genera como únicos productos electricidad y agua.

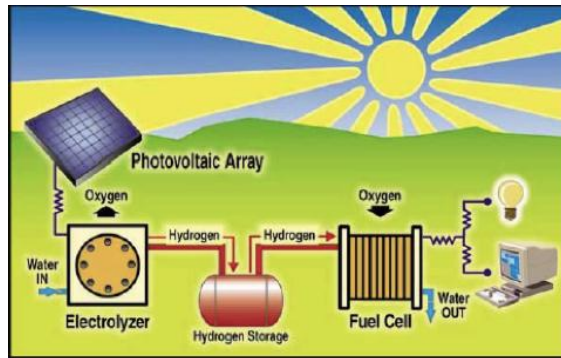


Figura 2. Conversión de energía solar en hidrógeno para la generación de energía limpia y renovable².

A pesar de que Venezuela es un país productor de petróleo, es prioritario desarrollar nuevas tecnologías de energía alternativa, a fin de minimizar el impacto que sobre las generaciones futuras tendrá el agotamiento del petróleo como principal fuente de energía, debido a que es un recurso natural NO renovable y que tiene un alto y sostenido consumo.

En Venezuela la búsqueda de una fuente de energía más limpia, forma parte del plan estratégico de la nación enmarcada dentro del proyecto Simón Bolívar que contempla entre otras áreas desarrollar nuevas tecnologías para la generación de energía. Sin embargo, hasta ahora en Venezuela no se han reportado investigaciones ni se han consolidado tecnologías en esta área.

Tomando en consideración lo anteriormente planteado es conveniente señalar cuales son las ventajas del uso del hidrógeno como alternativa energética:

Seguridad: Los sistemas de hidrógeno tienen un historial de seguridad importante. En muchos casos, el hidrógeno resulta más seguro que el combustible que está siendo reemplazado. Además de disiparse rápidamente en la atmósfera, si se fuga, el hidrógeno, en contraste con los otros combustibles, no es tóxico en absoluto.

Alta eficiencia: Las celdas de combustible convierten la energía química directamente a electricidad con mayor eficiencia que ningún otro sistema de energía.

Funcionamiento silencioso: En funcionamiento normal, la celda de combustible es absolutamente silenciosa.

Larga vida y poco mantenimiento: Aunque las celdas de combustible todavía no han comprobado la extensión de su vida útil, probablemente tendrán una vida significativamente más larga que las máquinas que reemplacen.

Modularidad: Se pueden elaborar las celdas de combustible en cualquier tamaño, tan pequeñas como para impulsar un pequeño carro, para tareas domésticas o tan grandes como para generar energía para una comunidad entera. Esta modularidad permite aumentar la energía de los sistemas según los crecimientos de la demanda energética, reduciendo drásticamente los costos iniciales³.

V. QUÍMICA ORGANOMETÁLICA. ASPECTOS BÁSICOS.

En química se denomina complejo a una entidad molecular que se encuentra formada por una asociación de átomos y/o moléculas, que involucra a dos o más componentes unidos por un tipo de enlace químico que normalmente es un poco más débil que un enlace covalente típico. El término complejo se utiliza principalmente para describir a aquel tipo de estructura molecular que usualmente se encuentra formada por un átomo central, el cual es con frecuencia un catión metálico, que se encuentra enlazado a un arreglo ordenado de otros grupos de átomos ó moléculas que lo rodean llamados ligandos. Esta última acepción es también conocida como complejo de coordinación.

Un compuesto de coordinación está formado generalmente por un ión denominado complejo (lo que hace clara e intencionada referencia a la complicada estructura del mismo) y uno o varios contraiones (iones de carga opuesta a la del ión complejo). El interés de los compuestos de coordinación reside generalmente en las propiedades químicas y físicas del ión complejo, que además de tener unas propiedades químicas muy importantes, suele presentar propiedades físicas de gran interés, como un intenso color característico de cada complejo, una estructura cristalina bien definida e importantes propiedades magnéticas.

Un ión complejo es un sistema cargado formado por un catión metálico central (generalmente un metal de la serie de transición, con una capa electrónica d parcialmente llena) y una esfera de coordinación formada por iones o por moléculas (CN^- , OH^- EDTA), átomos ionizados (F^- , Cl^-) o moléculas neutras como el agua, amoníaco, monóxido de carbono. A las especies que forman la esfera de coordinación en el complejo se les denomina *ligandos*. Dado que el átomo central es un catión metálico que va a tener una cierta tendencia a captar electrones, se puede entender la unión del catión metálico

central y los ligandos como debida a la formación de un enlace covalente coordinado, en el que los ligandos y el catión metálico comparten pares electrónicos aportados por los ligandos.

La química organometálica estudia los compuestos que tengan al menos un enlace metal-carbono, y el metal puede ser un elemento del grupo principal o un metal de transición⁴ como por ejemplo los complejos que se muestran en la siguiente figura.

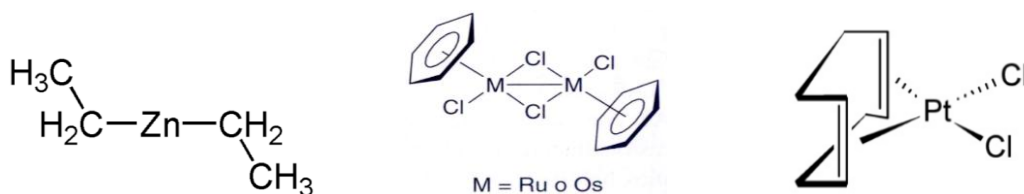


Figura 3. Ejemplos de complejos con diferentes centros metálicos

Una de las aplicaciones más importantes de los compuestos de metales de transición es la catálisis, es decir, por sus propiedades suelen modificar la velocidad de algunas reacciones. Esto es debido a su amplia disponibilidad de orbitales d o f, los cuales proveen el sitio donde puede llevarse a cabo la reacción⁵; por lo tanto, el fin es obtener nuevos compuestos que faciliten y disminuyan los costos energéticos y operativos para la transformación de materia prima.

También se puede observar como en los organismos vivos los complejos juegan un papel fundamental, un ejemplo es el mecanismo de funcionamiento de los glóbulos rojos, donde el grupo hemo (Figura 4), es un complejo de hierro que, al oxidarse forma un nuevo

complejo que es capaz de transportar el oxígeno que las células del organismo necesitan para vivir^{6,7}.

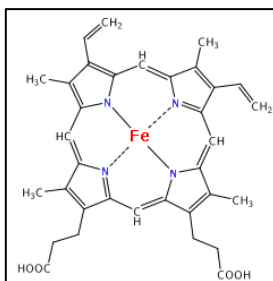


Figura 4. Estructura del grupo hemo. Complejo de hierro presente en la hemoglobina.

VI. QUÍMICA DEL HIERRO

El hierro es el segundo metal más abundante en el planeta después del aluminio, se presume incluso de su abundancia en el universo debido a que se ha encontrado compuestos de este en meteoritos. Es conocido desde tiempos remotos en los que se usaba para la confección de herramientas y artefactos primitivos. Se encuentra en la naturaleza formando parte de numerosos minerales, entre ellos muchos óxidos, y raramente se encuentra libre. El hierro puro es un metal no muy duro de color blanco y brillante, bastante reactivo que se oxida con facilidad y se disuelve fácilmente en ácidos minerales diluidos. Posee diversos estados de oxidación pero los más comunes son 2+ y el 3+.

Los compuestos de estado de oxidación 2+ suele ser estabilizado por la presencia de ligandos aceptores π , tales como fosfinas, arsinas, piridinas, entre otros. Esta propiedad se fundamenta en que los ligandos se comportan como dadores σ (base schiff) interactuando con los orbitales de baja energía vacíos del metal y como aceptores π por

la interacción de los orbitales llenos del metal con los orbitales antienlazantes de baja energía del ligando.

Una de las características de los complejos organometálicos es que cuando son diamagnéticos pueden caracterizarse por las mismas técnicas espectroscópicas de los ligandos orgánicos como son RMN (^1H , ^{13}C , ^{31}P), IRTF, Masa (m/z), sin embargo la presencia de 1 o más electrones desapareados conduce a paramagnetismo limitando la caracterización a espectros de UV, IRTF, Masa, EPR e IPC.

VII. NATURALEZA DE LOS LIGANDOS

Ligandos dadores σ y aceptores π son ligandos que estabilizan estados de oxidación bajos. Al ser bajo, el metal ha perdido pocos electrones, con lo que todavía tiene electrones en sus orbitales d de valencia para ceder interacción π al ligando. El metal y el ligando deben tener simetría adecuada para la estabilización.

El estudio de las fosfinas como ligandos ha tenido varias etapas; en un principio se trabajaban fosfinas terciarias como ligandos, sin embargo, con la introducción del efecto quelato, su estudio se ha orientado a la utilización de oligofosfinas, es decir, fosfinas polidentadas.

Los compuestos derivados del fósforo trivalente constituyen importantes ligantes de enlace π . Las fosfinas terciarias del tipo PR_3 son muy importantes ya que constituyen uno de los pocos tipos de ligandos en los que las propiedades electrónicas y estéricas pueden ser ampliamente modificadas de manera sistemática y predecible cambiando R. Otra propiedad de gran importancia es que las fosfinas pueden estabilizar una gran

variedad de ligandos de gran interés para el químico organometálico formando complejos del tipo $(R_3P)_nM-L$.

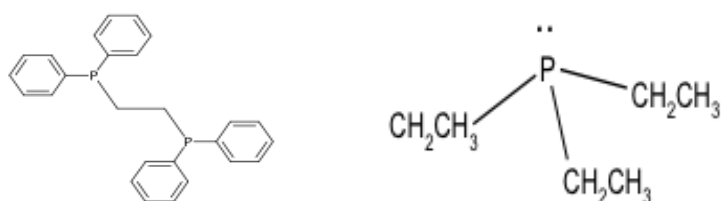


Figura 5. Ejemplos de compuestos derivados del fósforo que funcionan como ligandos estabilizadores de un centro metálico

Al igual que el NH_3 , las fosfinas tienen un par de electrones solitario sobre el átomo central, que puede ser cedido al metal y la magnitud tanto de la donación del par aislado del átomo P como la retrodonación depende de la naturaleza de los grupos fijos unidos al fósforo. Para el PH_3 y PR_3 la capacidad del aceptor π es muy baja, pero resulta importante con la presencia de grupos más electronegativos.

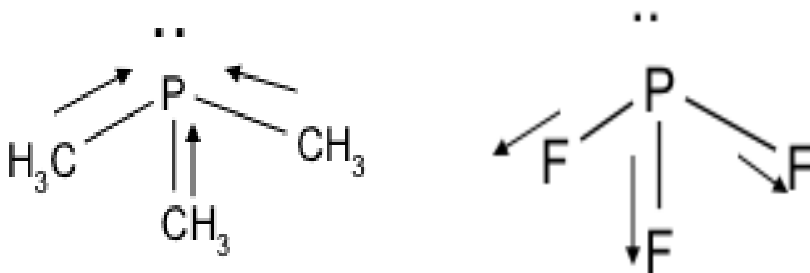


Figura 6. Ejemplos de fosfinas terciarias con grupos que poseen diferente electronegatividad

Los ligandos monodentados poseen un solo átomo donador y pueden ocupar un solo sitio de una esfera de coordinación. Ciertos ligandos tienen dos o más átomos donadores que se pueden coordinar simultáneamente a un ion metálico, por lo que ocupan dos o

más sitios de coordinación. A éstos se les llama ligandos polidentados. Debido a que parecen sujetar al metal entre dos o más átomos donadores, los ligandos polidentados también se conocen como agentes quelantes como las fosfinas que usamos en esta investigación que se pueden ver en la figura 29 y la figura 33.

VIII. COMPLEJOS DE HIERRO CON LIGANDOS FOSFINA

Entre los metales del grupo 8, el hierro, ha sido uno de los centros metálicos más controversiales, ya que el descubrimiento a principios de los años 50 del díciclopentadienilhierro (II) (ferroceno)^{8,9} marcó el inicio de una revolución en la química de coordinación, generándose los novedosos complejos denominados organometálicos.

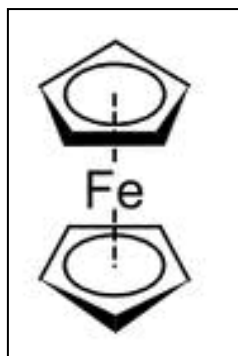


Figura 7. Estructura de díciclopentadienilhierro II (ferroceno). T.J. Kealy. 1951.

La importancia del ferroceno y sus derivados en el campo de la química, se debe a sus propiedades, estabilidad tanto cinética como termodinámica y al gran número de aplicaciones. Sin embargo, este no es el único tipo de compuestos de hierro que muestra

estas propiedades, complejos con otro tipo de ligandos, muestran estabilidades y reactividades similares, como es el caso de los complejos derivados de ligandos fosfínicos, los cuales ocuparan nuestra atención por ser el eje central del presente proyecto de investigación.

Rathke y Muetterties^{10,11} trabajaron con fosfitas y fosfinas de hierro en sus estados de oxidación (0) y (II) como se muestra en la figura 8, y establecieron el primer ejemplo de adición oxidativa de un enlace C-H en un complejo metálico con ligando trialquilfosfínico, en este se evidenciaba un leve equilibrio entre las formas estructurales de los estados de oxidación.

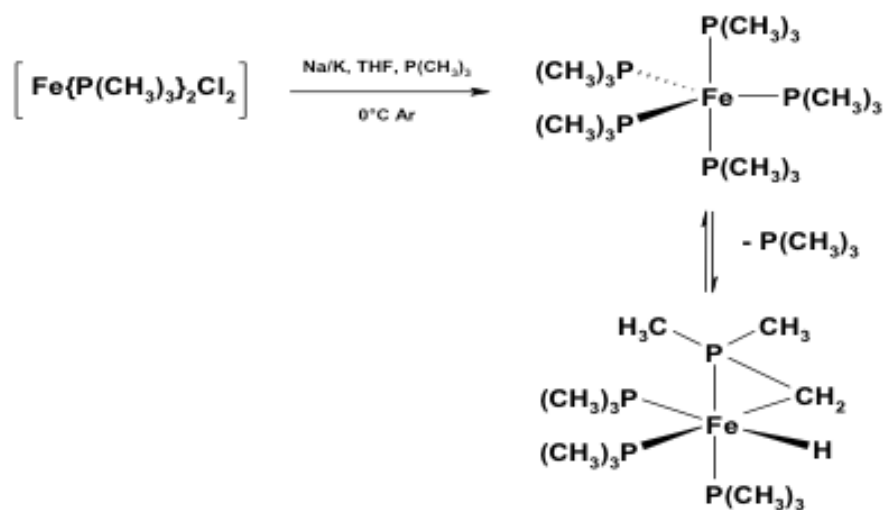


Figura 8. Adición oxidativa de enlace C-H. Rahke y Muetterties^{10,11}. 1974.

En 1985 Antberg y Dalhlenburg¹² reportaron la síntesis del complejo diamagnético de Hierro (II) de geometría octaédrica con la fosfina terciaria polidentada $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_3$ (Figura 9)

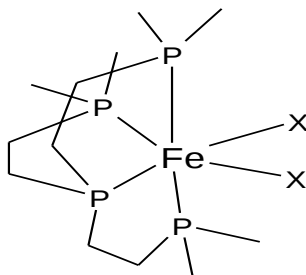


Figura 9. Complejos diamagnético de hierro (II) con fosfinas terciarias polidentadas.
Antberg¹² y Dalhlenburg. 1985.

En general la química de los complejos de coordinación de este tipo de ligandos ha sido de interés en los últimos años debido a su aplicación en reacciones de catálisis pues este tipo de compuestos ofrece un buen control selectivo en ciertas reacciones.

En este campo los estudios realizados con este tipo de ligandos unidos al hierro se pueden encontrar reportes como el de Bakac y colaboradores¹³, quienes obtuvieron varios complejos monoméricos de hierro (II) como los mostrados en la figura 10, los cuales representan los primeros ejemplos caracterizados estructuralmente.

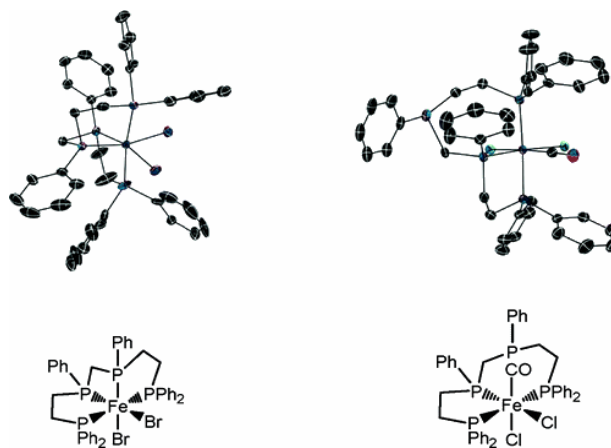


Figura 10. Complejos monoméricos de hierro (II) sintetizados por Bakac y col.¹³. 2011.

También se encuentran reportadas estructuras dinucleares de hierro con complejos fosfina como es el caso de Field y colaboradores¹⁴ en 2010, quienes sintetizan complejos de hierro con fosfinas tetradentadas, unida a través de un puente de nitrógeno, los cuales generaron cristales en dos de los compuestos y su caracterización por Rayos X (Figura 11).

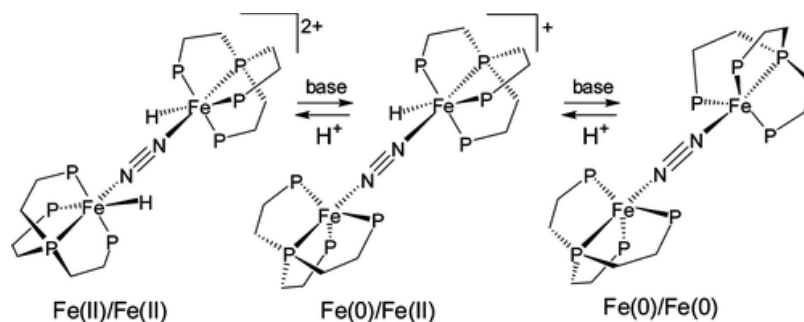


Figura 11. Complejos con fosfinas tetradentadas y puentes de nitrógeno sintetizadas por Field y col.¹⁴. 2010.

Por otra parte Huttner¹⁵ y colaboradores utilizaron un complejo de hierro (II) con la fosfina tridentada $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)_3$, donde la finalidad de esta unidad tridentada fue bloquear tres sitios de coordinación, con el objeto de permitir la construcción de un tetraedro supramolecular. La preparación del ensamblaje se muestra en la siguiente figura.

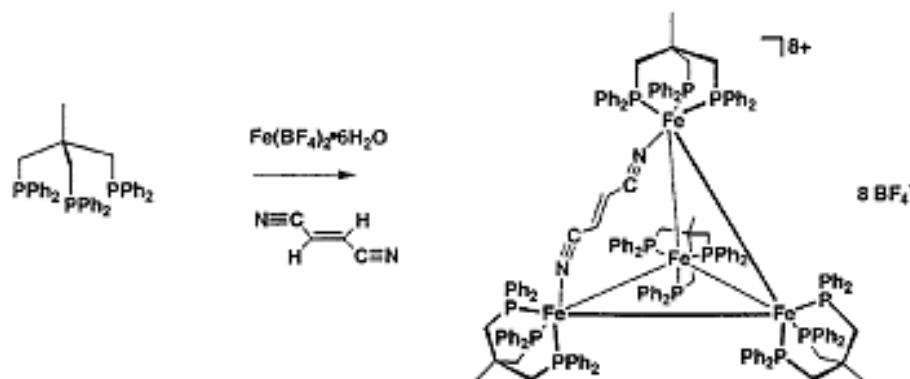


Figura 12. Complejo de Fe(II) con fosfinas tridentadas. Huttner y colaboradores¹⁵. 1996.

El producto aislado fue caracterizado por la espectroscopia RMN, así como por difracción de rayos X. Un rasgo interesante de la estructura de cristal indica que el anión tetrafluoroborano se encuentra encapsulado dentro de la cavidad tetraédrica de ensamble.

IX. CATÁLISIS CON COMPLEJOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN EN LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.

Una de las utilidades más estudiadas con complejos de metales de transición es la catálisis. Debido a la gran variedad de metales de transición que nos ofrece la tabla periódica se pueden encontrar diversas utilidades catalíticas. En específico dirigiremos

nuestra atención a estudios catalíticos realizados con los metales del grupo 8, entre estos, uno de los más estudiados por su gran abundancia y propiedades características es el hierro, encontrando estudios catalíticos en reacciones como la polimerización¹⁶, hidrosilación¹⁷, activación de nitrógeno¹⁸, hidrogenación de alquenos¹⁹, simuladores biológicos²⁰, catálisis en síntesis orgánica²¹, etc.

Debido a que nuestra investigación se basará en la actividad catalítica de complejos de hierro en la generación de hidrógeno, realizaremos una inspección de los trabajos en esta reacción en particular. En los años 50 Hyde²² y colaboradores (Figura 13) comenzaron sus experimentos en esta área probando que con la hidrólisis del borohidruro de sodio se liberan 4 moles de hidrógeno por cada mol del compuesto de partida a temperatura ambiente y en sus ensayos consiguieron que la reacción se aceleraba con el aumento de la temperatura o por la adición de sustancias ácidas obteniendo óxido bórico y el hidrógeno esperado.



Figura 13. Hidrólisis del NaBH₄. Hyde y colaboradores. 1953.

Más adelante se reportan nuevos estudios en generación de hidrógeno pero esta vez por Saba²³ y colaboradores, quienes reportan nuevos descubrimientos describiendo aspectos desconocidos hasta ese momento sobre la hidrólisis del borohidruro de sodio.

Realizaron la hidrólisis en agua pesada como se muestra en la figura 14, y el análisis del gas reportado varió significativamente sobre todo por el efecto del isótopo deuterio en el solvente reportando que los cambios en la composición isotópica se debían a que el ion borohidruro catalizado reaccionaba y que las cantidades micro molares de metal pesado cambiarían la composición del gas.

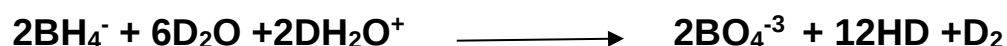


Figura 14. Esquema de reacción de la hidrólisis del borohidruro de sodio catalizada en agua pesada²³. Saba y colaboradores. 1964.

A pesar de que los primeros estudios en generación de hidrógeno se remontan a la mitad del siglo XX, es en la última década de este siglo cuando se comienza a experimentar en la misma rama pero utilizando como catalizadores metales de transición, obteniendo resultados interesantes tanto en catálisis homogénea como en catálisis heterogénea.

En 2009 por Davis y colaboradores²⁴ reportaron algunos métodos catalíticos en generación de hidrógeno que implican el uso de cloruros y óxidos metálicos en la metanólisis del borohidruro de sodio y su evaluación cinética. Entre los cloruros de metales ensayados, el de cobalto mostró la máxima actividad al igual que el óxido de cobalto y litio recubierto de platino. La actividad del cloruro y el óxido de cobalto fue examinada sobre muchos ciclos y ambos tuvieron un descenso en la actividad catalítica después del primer ciclo. Sin embargo, la velocidad de generación de hidrógeno se mantuvo estable en los ciclos subsecuentes.

Si bien en la última década han sido diversos los estudios en la misma área, hay que resaltar los proyectos más interesantes como el realizado en 2008 por Sun y colaboradores²⁵ (Figura 15). La investigación se basó en la transferencia de un electrón conducido por luz visible en un sistema de tres componentes que incluía un complejo polipiridínico de rutenio, un complejo dinuclear de hierro bioinspirado y ácido ascórbico, todos como dador de electrónes y protones en CH₃CN/H₂O.

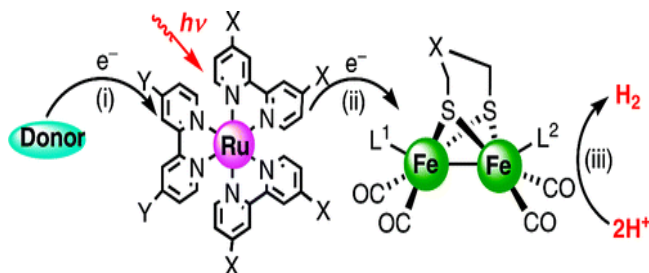


Figura 15. Transferencia de un electrón conducido por luz visible. Sun y colaboradores²⁵. 2008.

Ellos observaron que bajo condiciones óptimas, el número total de frecuencia de repetición para la generación de hidrógeno aumentaba a medida que pasaba el tiempo de reacción. El hecho de que este estudio tenga resultados positivos y que el catalizador de hierro que se utiliza sea bioinspirado, nos hace concluir que en la naturaleza se encuentran los sistemas perfectos y adecuados para optimizar cualquier reacción.

Dentro de los trabajos que se han realizado recientemente mencionamos el de Ludwig, Beller²⁶ y colaboradores (Figura 16) donde partieron de ácido fórmico (HCO₂H) para generar hidrógeno y la reacción fue optimizada por el uso de un catalizador formado *in situ* partiendo de Fe₃(CO)₁₂ siendo posible bajo irradiación de luz visible y a temperatura ambiente obteniendo como resultado una mezcla de dos gases, el hidrógeno y dióxido

de carbono. Lo que nos lleva a pensar que no solo viene una inversión de tiempo en el proceso de separación de ambos gases sino que el CO_2 es uno de los causantes del calentamiento global se supone que acentúa el fenómeno conocido como efecto invernadero, reduciendo la emisión de calor de la Tierra al espacio y provocando un mayor calentamiento del planeta.

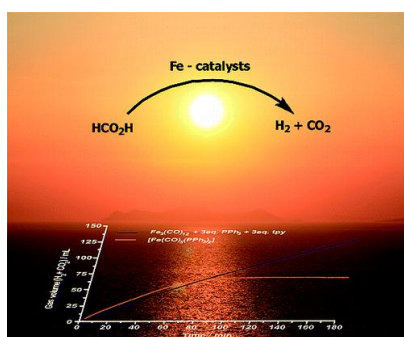


Figura 16. Descomposición de Ácido Fórmico catalizada por hierro²⁶. Ludwig, Beller y colaboradores. 2010.

Otro estudio realizado en 2011 por Wai Yip Fan y colaboradores²⁷ en la Universidad Nacional de Singapore dio como resultado que se puede generar hidrógeno gaseoso a partir de la hidrólisis de silanos utilizando como catalizador un complejo dimérico de Ru(II) encontrando el TOF aumentado en 10^4 a temperatura ambiente (Figura 17). Deuteración y estudios espectrométricos han establecido que el gas de hidrógeno se origina de un átomo de hidrógeno del agua y otro del Silano proponiendo la siguiente reacción:

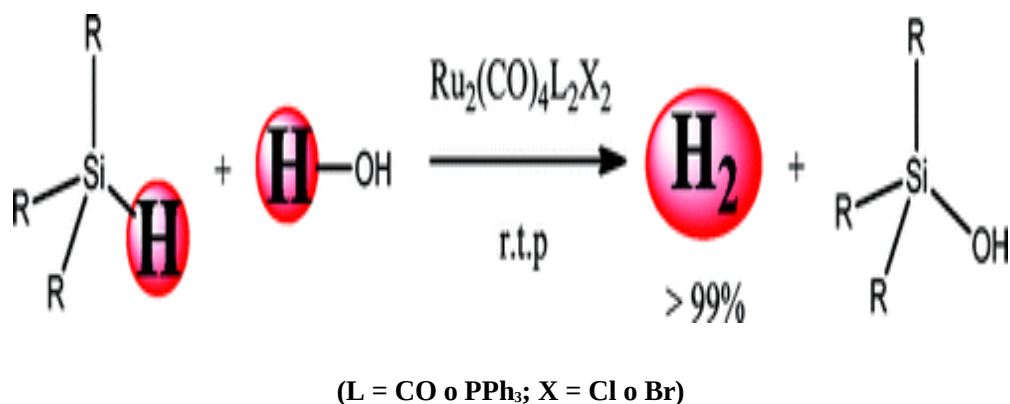


Figura 17. Hidrólisis de Silanos catalizada por complejos de Ru(II). Wai Yip Fan y colaboradores²⁷. 2011.

Bartelmess y colaboradores²⁸ reportaron en 2014 los complejos BODIPY-cobaloximas 2-5 activos fotocatalíticamente en generación de hidrógeno conducido o estimulado por luz.

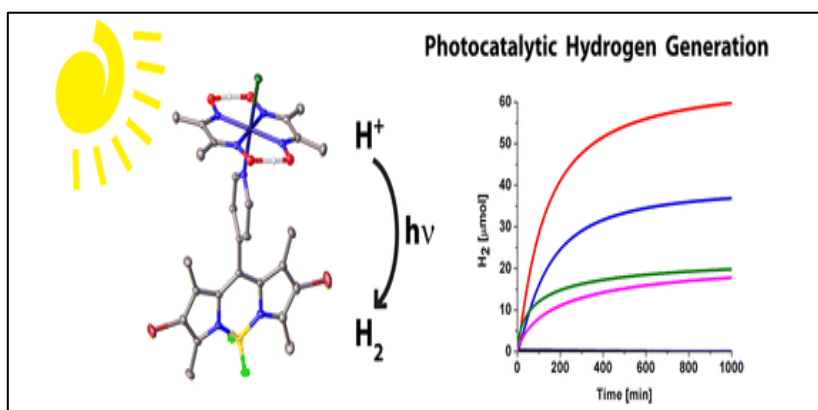


Figura 18. Generación de hidrógeno estimulado por luz. Bartelmess y colaboradores²⁸. 2014.

También hemos encontrado trabajos interesantes donde la generación de hidrógeno proviene del agua catalizada con un complejo organometálico y estimulada o conducida

por luz o corriente eléctrica como es el caso de Tong y colaboradores²⁹ (Figura 19) quienes en 2014 publicaron una comunicación donde se evidencia la producción de Hidrógeno a partir de la preparación de un complejo octaédrico de Co con un ligando polipiridinico soportando dos cloros axiales soluble en agua.

En este estudio se demuestra que hay diferencias considerables en la velocidad de generación de hidrógeno dependiendo del fotocatalizador utilizado y esta diferencia está relacionada directamente con la presencia de diferentes halógenos como Iodo, bromo y cloro en el complejo metálico usado como fotocatalizador.

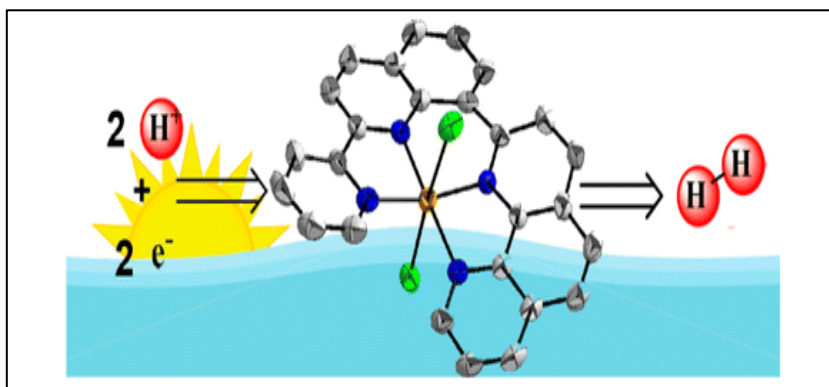


Figura 19. Hidrólisis del agua catalizada por un complejo organometálico de Co. Tong y colaboradores²⁹. 2014

En DMF muestra ondas redox bien definidas, sin embargo en un buffer de pH 7 la tercera onda es oscurecida por una corriente catalítica que efectivamente indica generación de H_2 que aparece para envolver un proton acoplado en el momento de la transferencia electrónica. Este complejo de Co en solución acuosa de pH 4 junto a otro complejo de Ru y ácido ascórbico como dador de electrones en presencia de luz azul produce hidrógeno con un $\text{TOF} = 586 \text{ h}^{-1}$.

El uso de metales de transición en reacciones para generar hidrógeno se extiende desde el uso de óxidos, sales, complejos, complejos soportados hasta nanopartículas.

Chen y colaboradores³⁰ en 2007 (Figura 20) utilizaron esferas huecas de medidas micrométricas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ ($x=0-0.12$) como catalizadores en generación de hidrógeno a partir de amino borano NH_3BH_3 . Este es un ejemplo de generación de hidrógeno donde a pesar de no usar complejos de hierro, usan nanopartículas de metales de transición.

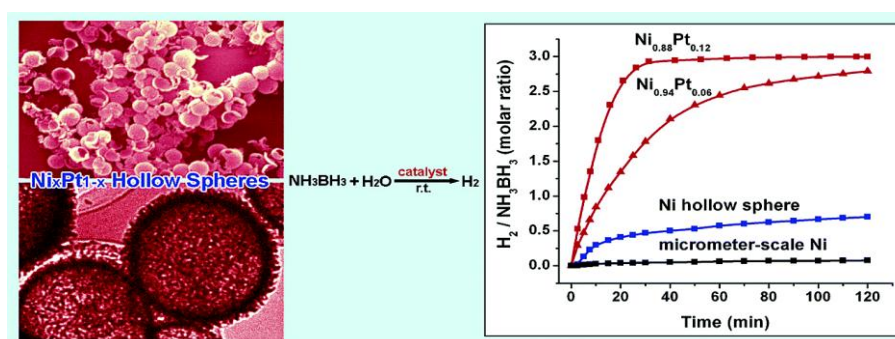


Figura 20. Generación de hidrógeno a partir de amino borano NH_3BH_3 usando esferas huecas de medidas micrométricas de $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ como catalizadores. Chen y colaboradores³⁰. 2007.

El gráfico muestra la rapidez de la generación de hidrógeno en presencia del catalizador $\text{Ni}_{0.88}\text{Pt}_{0.12}$ en comparación con los otros tamaños de esferas de esa aleación. La investigación concluyó en que dichas estructuras huecas exhiben una actividad catalítica favorable para la hidrólisis y la termólisis del compuesto de partida y llegaron a la conclusión de que su catálisis en este tipo de estructuras de aleación $\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x$ tiene aplicaciones al menos pequeña escala para almacenamiento y suministro de hidrógeno.

Otro estudio interesante en catálisis heterogénea para generación de hidrógeno a partir de amino borano es la realizada en 2009 por Xu y colaboradores³¹ (Figura 21) donde sintetizan nanopartículas de Ni para usarlos como catalizadores en presencia o no de almidón. En este estudio se demostró que ambos tipos de nanopartículas de Ni poseen alta actividad catalítica para generación de H_2 a partir de solución acuosa de amino borano. Sin embargo, la actividad catalítica de las nanopartículas de Ni sin almidón decrece notablemente en contraste con el catalizador con almidón cuya actividad se mantiene casi intacta después de 240 horas.

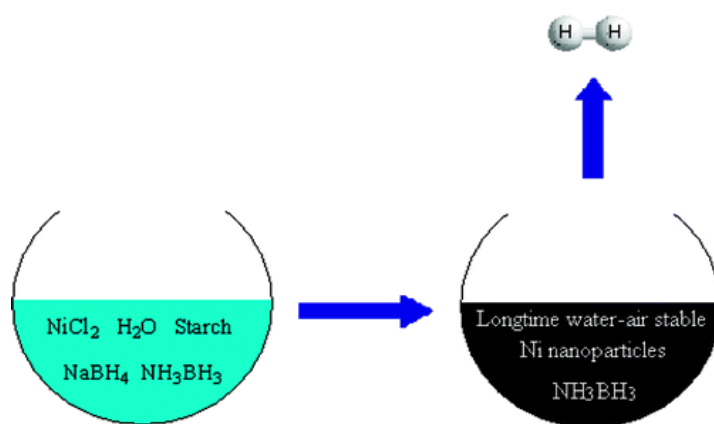


Figura 21. Generación de hidrógeno a partir de amino borano catalizado por nanopartículas de hidrógeno. Xu y colaboradores³⁴. 2009.

Los estudios revelaron que la superficie del catalizador en solución de almidón es de Ni metálico incluso después de 240 horas mientras que en agua pura el Ni se oxida. Esto los hizo concluir que el almidón permite que las nanopartículas de Ni se mantengan en solución protegidas de la oxidación del aire y que la eficiencia y el bajo costo de este experimento son un buen punto de partida en el desarrollo del estudio del NH_3BH_3 como material de suministro y almacenamiento de hidrógeno.

Por diferentes estudios, el NaBH_4 ha sido considerado el material de almacenamiento de hidrógeno más atractivo en aplicaciones de células de combustible portátil ya que representa un medio seguro y práctico en la producción de hidrógeno. Por otro lado y también gracias a los estudios que se han realizado desde hace más de 2 siglos, las zeolitas están consideradas entre los mejores catalizadores que existen. Todo esto por varias razones que van desde su flexibilidad, la variedad de sitios activos y otra muy importante es que algunas de ellas pueden confinar los reactivos en su interior como el caso Ozkar y colaboradores³² (Figura 22) se experimentó la hidrólisis del boro hidruro de sodio en la generación de hidrógeno usando nanoclusters de $\text{Ru}(0)$ confinado en zeolita.

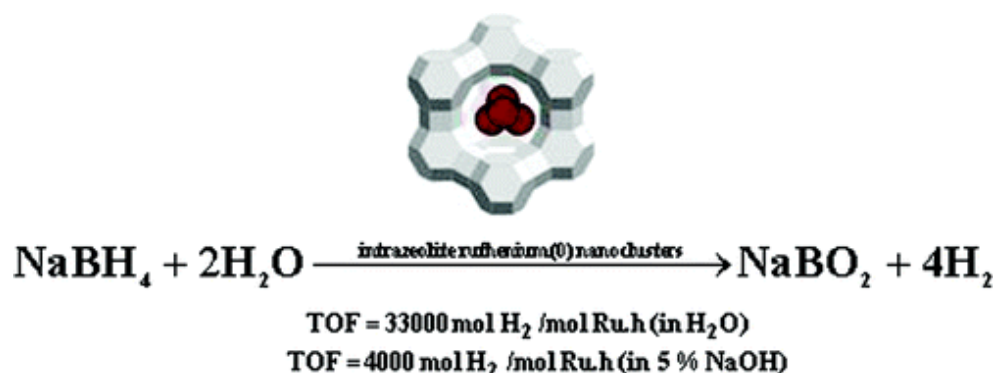


Figura 22. Hidrólisis del borohidruro de sodio en la generación de hidrógeno usando nanoclusters de $\text{Ru}(0)$ confinado en zeolita. Ozkar y colaboradores³². 2009.

De los estudios más recientes usando nanopartículas como catalizadores, en 2015 H. Yen y colaboradores³³ (figura 23) estudiaron el rol de las interacciones sobre un soporte metálico, el tamaño de partículas y la sinergia metal-metal en nanocatalizadores de CuNi para generación de hidrógeno.

Las propiedades catalíticas de nanomateriales bimetálicos a menudo difieren significativamente dependiendo de los elementos que lo constituyen debido a modificaciones de la superficie geométrica y la estructura electrónica así como tiene una influencia significativa en la reactividad.

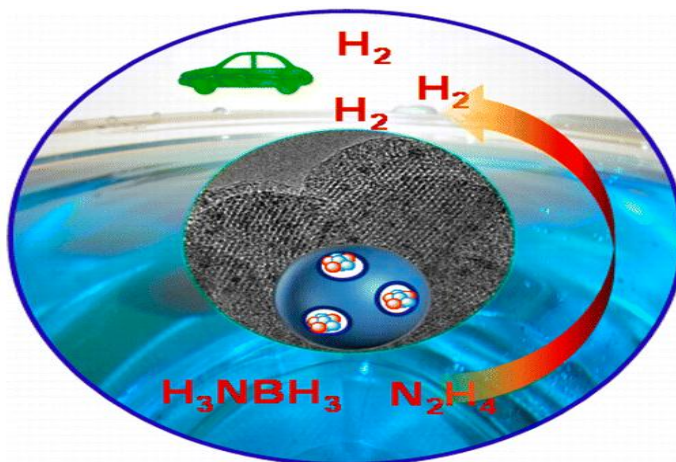


Figura 23. Nanocatalizadores de CuNi para generación de hidrógeno. Yen y colaboradores³³. 2015

En este trabajo se reporta un método simple para la síntesis de catalizadores de CuNi altamente dispersados sobre carbón mesoporoso o nanoesferas de sílica usando precursores de nitrato-metal de bajo costo. Estos nanocatalizadores mostraron una excelente actividad en la hidrólisis de amina borano y por consiguiente la generación de hidrógeno.

Por este y estudios anteriores queda demostrado que el uso de este tipo de nanomateriales bimetálicos soportados es una estrategia interesante e importante en el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor actividad y selectividad. Debido a que la catálisis ocurre en la superficie hay un interés en producir catalizadores de alta dispersión basados en nanopartículas metálicas. La composición química y tamaño de las

partículas metálicas, que tienen una influencia significativa en las propiedades catalíticas del material bimetálico soportado pueden controlarse fácilmente por el ajuste de la carga metálica y el radio de los precursores del metal.

En el presente proyecto planteamos la generación de hidrógeno gaseoso bajo condiciones suaves de reacción utilizando la hidrólisis del borohidruro de potasio en presencia de catalizadores homogéneos como se muestra en la siguiente ecuación:

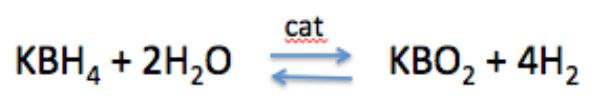


Figura 24. Esquema de reacción de generación de hidrógeno a utilizar en esta investigación.

OBJETIVOS

I. OBJETIVO GENERAL

Estudiar la actividad de complejos de hierro como catalizadores en la generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis de borohidruro de potasio.

II. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar los complejos de hierro.
- Caracterizar los complejos de hierro obtenidos mediante técnicas espectroscópicas adecuadas, tales como: Espectroscopia de ^{31}P , Espectrometría de Masa, Espectroscopia IR, Espectroscopia Mossbauer y Rayos X en caso de obtener cristales). EPR.
- Evaluar la actividad de los complejos de hierro obtenidos como catalizadores en la reacción de generación de hidrógeno a partir de borohidruro.
- Establecer las condiciones óptimas que puedan afectar la catálisis, tal como: la temperatura, pH de la solución, concentración del sustrato, cantidad de catalizador y evaluación de su actividad.

-

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

I. GENERALIDADES

Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte (N_2 ó Ar), empleando técnicas experimentales tipo Schlenk³⁴ para el manejo de compuestos sensibles al aire.

El nitrógeno (N_2) ó Argón (Ar) fueron suministrado por BOC-GASES C.A., fue secado y desoxigenado haciendo pasar el gas por una columna rellena con catalizador Deoxo de la BASF (a una temperatura entre 150–180°C) y luego por ácido sulfúrico, sulfato de calcio, hidróxido de sodio, pentóxido de fósforo y sulfato de magnesio.

Los solventes utilizados como tolueno, éter dietílico, cloroformo, diclorometano, entre otros, fueron secados por métodos convencionales³⁵.

Los reactivos utilizados como las fosfinas (TRIPHOS-I), (TRIPHOS-II), la sal de hierro de partida ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) y KBH_4 , fueron adquiridos comercialmente por Aldrich Chem. Com.

La caracterización de los productos sintetizados, así como de los reactivos utilizados se llevo a cabo por Espectroscopia Infrarroja, Resonancia Magnética Nuclear de Protones y de Fósforo, Espectrometría Mossbauer y Espectrometría de masas.

Los espectros de infrarrojo fueron realizados en Csl, utilizando un espectrómetro con transformadas de Fourier, marca Thermo Nicolet modelo Nexus 470 ESP (UCV), utilizando celdas para muestras sólidas. Las frecuencias de las bandas IR se reportan en cm^{-1} , clasificadas como bandas de vibración de tensión (ν), simétrica (s) o asimétrica (as) vibración de deformación (δ) y esqueléticas (ρ) y sus intensidades se indican como débil (d), muy débil (md), media (m), fuerte (f) y muy fuerte (mf).

Los espectros de RMN ^1H fueron realizados en solución de tetrahidrofurano- d_8 , CDCl_3 ó CD_2Cl_2 , en un equipo marca BRUKER modelo AM300 (IVIC). Los desplazamientos químicos para los compuestos se reportan en ppm y las multiplicidades como (s) singlete, (d) doblete, (dd) doblete de doblete, (t) triplete, (c) cuarteto y (m) multiplete.

Los espectros de masa fueron tomados en una mezcla de cloroformo y metanol al 50% y/o acetonitrilo-tetrahidrofurano bajo la técnica ESI (Electrospray), en un equipo marca Termo Finnigan modelo TSQ Quantun (IVIC), reportando los picos de fraccionamiento identificados en m/z .

II. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

II.1 Síntesis del complejo cloruro de di{(bisdifenilfosfino)fenilfosfino}-μ-tricloro dihierro(II) [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-I)₂]Cl₂

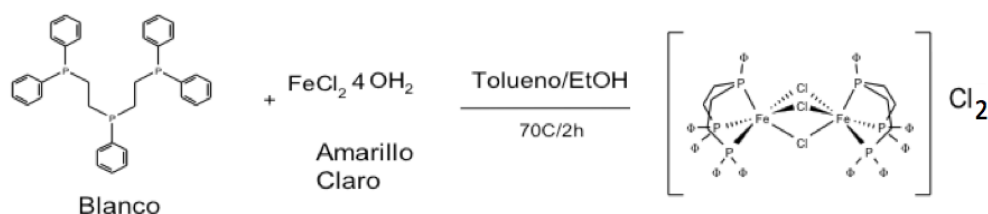


Figura 25. Síntesis del complejo [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-I)₂]Cl₂ (PAS-I)

La metodología empleada para la síntesis del complejo fue la reportada por Dahlemburg²². En un balón de 100 mL se disolvió FeCl₂·4H₂O (0,2417g ; 0,0012mol) en 50 mL de tolueno y 10 mL de etanol en y luego se agregaron con 0,8953 g (0,00167 mol) de TRIPHOS-I, esta mezcla fue calentada a temperatura de reflujo y bajo agitación constante durante 3 horas.

Se observó un cambio inmediato de color amarillo a verde intenso con la adición de la fosfina, seguida a los pocos minutos de la formación de un sólido de color amarillo. Concluido el tiempo de reacción, este sólido fue separado por filtración a través de una cánula plástica y, posteriormente, fue lavado con tolueno y éter. Una vez seco el sólido se tornó de color verde claro, se obtuvo con un rendimiento del 90,3%.

II.2 Síntesis del complejo cloruro de di{(1,1,1-tris(difenilfosfinometil) etano)}-μ-tricloro dihierro(II) [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-II)₂]Cl₂

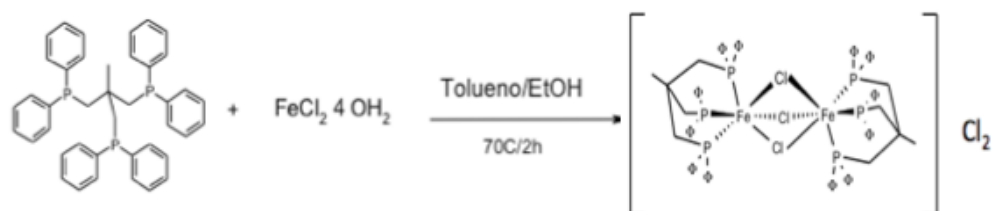


Figura 26. Síntesis del complejo [Fe₂(μ-Cl)₃(TRIPHOS-II)₂]Cl₂ (PAS-II)

La síntesis del complejo fue realizada por la metodología reportada por Dahlemburg²². El FeCl₂·4H₂O (0,2584 g; 0,00129 mol) y (0,8398g; 0,00134 mol) la TRIPHOS-II se mezclaron en 50 mL de tolueno y 10 mL de etanol, y la solución resultante fue calentada a reflujo y bajo agitación constante durante 3 horas.

Al culminar el tiempo de reacción se observó la formación de un precipitado verde claro, que fue separado por filtración a través de una cánula plástica y, posteriormente, fue lavado con tolueno y éter, secado bajo vacío, obteniendo un sólido verde-marrón con un 85,7% de rendimiento.

La síntesis de ambos catalizadores se llevó a cabo en un montaje como se ilustra a continuación

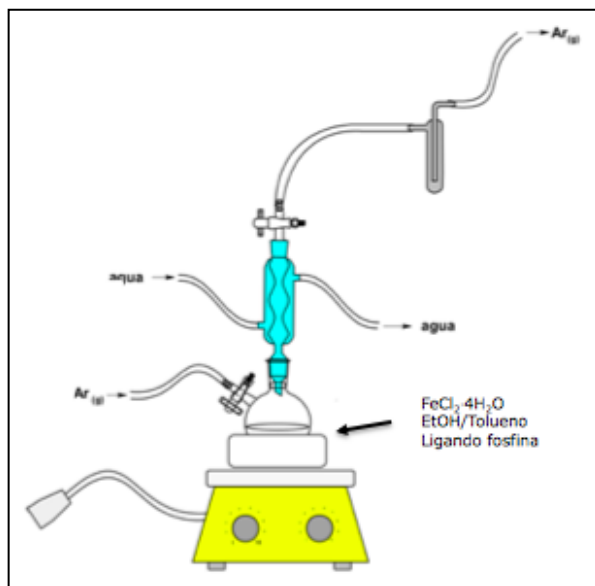


Figura 27. Ilustración del montaje utilizado en la síntesis de ambos complejos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) y $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-II)

III. CALIBRACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La actividad catalítica se midió por el rendimiento en la generación de hidrógeno que consistía en colocar en el reactor 10mL de agua tridestilada con una cantidad específica de catalizador. Todo ese procedimiento en atmósfera inerte y agitación constante por 1 minuto aproximadamente.

Por último se agregó el borohidruro y se tapó herméticamente para comenzar la hidrólisis y medir el volumen de gas generado por el desplazamiento de los niveles de agua en el sistema de vasos comunicantes a través del tiempo.

IV. GENERACIÓN DE HIDRÓGENO

El volúmen de hidrógeno generado en cada hidrólisis se midió en un gasómetro basado en el método de desplazamiento de agua a escala de laboratorio.

Este sistema para medir el hidrógeno generado estaba compuesto por tres partes fundamentales que son: Un baño termostático, un reactor y un gasómetro como se muestra en la siguiente figura.

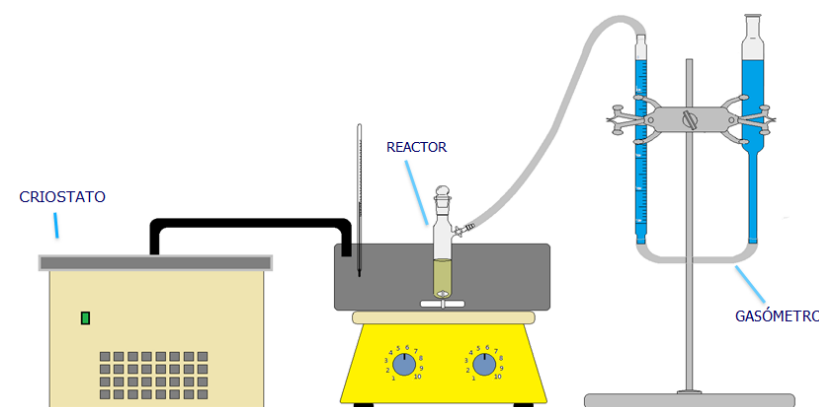


Figura 28. Ilustración del montaje para la medición del H_2 generado en la hidrólisis del KBH_4 .

Baño termostático: el reactor se encontraba en un baño de agua con agitación constante gracias a una plancha de calentamiento y temperatura definida por la ayuda de un criostato. Dicha temperatura era monitoreada por un termómetro convencional.

Reactor: recipiente de vidrio de 30mL Pyrex con boca hembra y tapón esmerilado y llave para entrada de gas, provisto de un agitador magnético de media pulgada.

Gasómetro: sistema de vasos comunicantes en forma de U donde se podía medir el volumen de hidrógeno generado. Como se muestra en la figura 28.

Se evaluó la capacidad de generación de hidrógeno considerando varias variables.

En un primer caso se estudió el comportamiento de los complejos sintetizados cuyos datos se resumen en el anexo 1, figura 54.

Seleccionado el complejo $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$ (PAS-I) se evaluó el efecto de la concentración como se muestra en el anexo 2, figura 55.

En una relación 1/1000 se determinó el efecto de la presencia de KOH y se resume en el anexo 3, figura 56.

Se estudió el efecto de la concentración de borohidruro de potasio y los resultados se presentan en el anexo 4, figura 57.

Por último se evaluó el efecto de la temperatura cuyas determinaciones se muestran en el anexo 5, figura 58.

Todos los estudios se hicieron por triplicado y la evolución de la reacción fue controlada hasta que la variación entre las medidas era pequeña.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

I. CARACTERIZACIÓN DE LOS LIGANDOS FOSFINA

I.1 Caracterización del bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina (TRIPHOS-I)

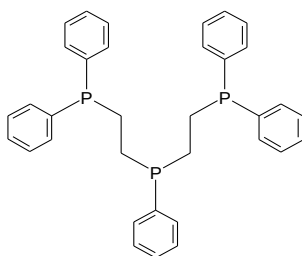


Figura 29. Estructura del ligando Bis(2-difenilfosfinoetil)fenil fosfina (TRIPHOS-I).

El ligando TRIPHOS –I (Figura 28) muestra en el espectro de infrarrojo (Figura 30) en la región comprendida entre 3068cm^{-1} y 3000cm^{-1} las bandas características de la $\nu\text{Csp}^2\text{-H}$ de los anillos aromáticos. Entre 2925cm^{-1} y 2800cm^{-1} se observan las bandas, de mediana intensidad asignables a la frecuencia de estiramiento $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$ de los grupos metileno. Los sobretonos o bandas de combinación aparecen entre 1953cm^{-1} y 1700cm^{-1} , mientras que las vibraciones esqueléticas de los enlaces $\nu\text{C}=\text{C}$ anillos se encuentran entre 1650 y 1584cm^{-1} . Las $\nu\text{P-CH}_2$ y $\nu\text{P-}\Phi$ aparecen como bandas agudas de intensidad mediana y fuerte a 1481cm^{-1} y 1434cm^{-1} , respectivamente. En la región comprendida entre 1100cm^{-1} y 1000cm^{-1} , se encuentran varias bandas de mediana intensidad correspondientes a la flexión C-H en el plano de los anillos aromáticos, así como a las bandas de oscilación ρCH_2 de los grupos metileno. Las bandas intensas entre 748cm^{-1} y 695cm^{-1} se atribuyen del patrón de monosustitución sobre los grupos fenilo y son señales típicas de trifenil y alquil- difenilfosfinas. Las dos bandas agudas, de intensidad media entre 505cm^{-1} y 478cm^{-1} , se atribuyen a la flexión C-C anular fuera del plano y a la flexión $\delta\text{Csp}^2\text{-H}$ fuera del plano de los anillos fenilo^{36,37}.

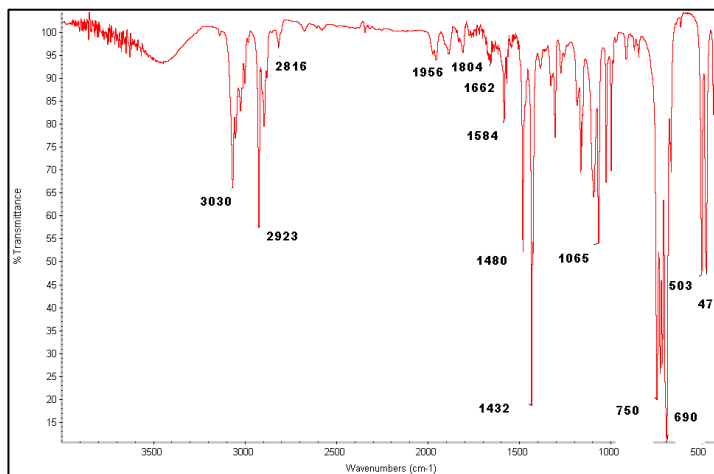


Figura 30. Espectro de IRFT del ligando TRIPHOS-I, tomado en pastilla de CsI.

El espectro de RMN ^{31}P tomado en CDCl_3 (Figura 31) presenta dos señales, con una relación de intensidades 2:1. La primera aparece como un doblete centrado a -11,60 ppm ($J = 29 \text{ Hz}$) con integración igual a 2 P, assignable a las fósforo terminales. La segunda señal es un triplete ($J = 29 \text{ Hz}$), el cual integra para 1 P y se atribuye al átomo de fósforo central.

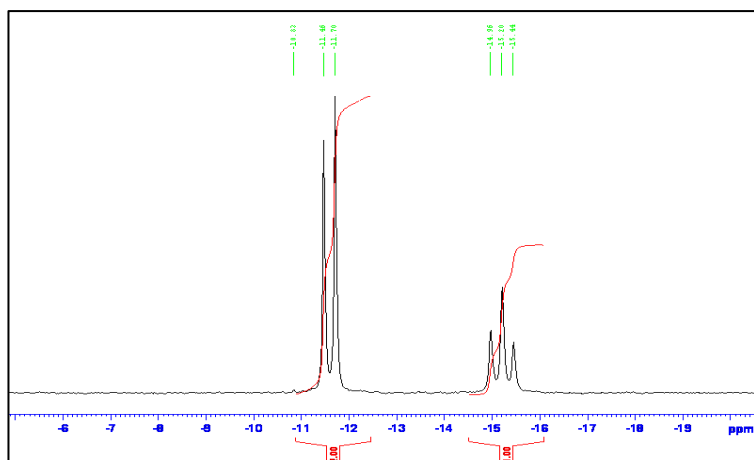


Figura 31. Espectro de RMN ^{31}P del ligando TRIPHOS-I, tomado en CDCl_3 .

En el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H , tomado en CDCl_3 (Figura 32) encontramos tres señales con integración relativa 25:4:4. La primera un multiplete entre 7,36 - 7,25ppm, que integra para 25 H, atribuido a los protones de los anillos aromáticos. Una segunda señal multiplete entre 2.06 – 1.83 ppm, con integración para 4 H, asignable a los grupos metilenos unidos a los átomos de fósforo terminales. La última señal multiplete entre 1.76 y 1.54 ppm, con integración de 4 H, es originada por los grupos CH_2 unidos al fósforo central.

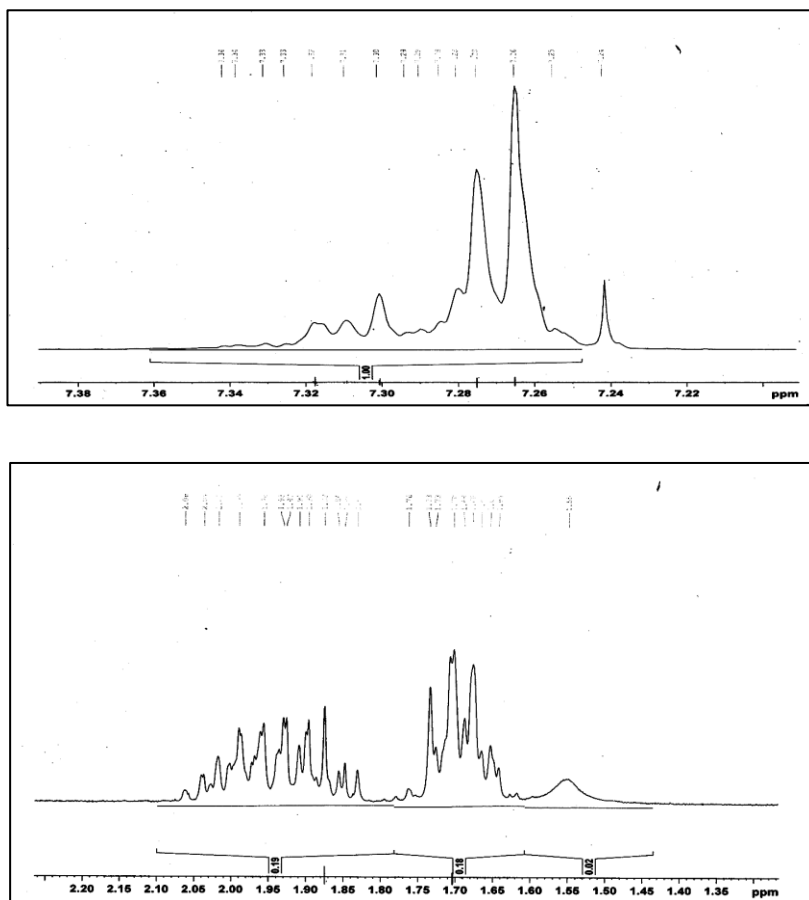


Figura 32. Espectro de RMN ^1H del ligando TRIPHOS-I, tomado en CDCl_3 .

I.2 Caracterización del 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (TRIPHOS-II)

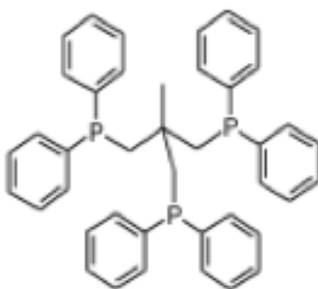


Figura 33. Estructura del ligando 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (TRIPHOS-II).

El ligando TRIPHOS-II (Figura 33) muestra en el espectro de IRFT (Figura 34), presenta una serie de bandas débiles entre 3067cm^{-1} y 3000cm^{-1} correspondientes las frecuencias de alargamiento de los enlaces carbono hidrógeno en los anillos aromáticos $\nu\text{Csp}^2\text{-H}$, mientras las bandas correspondientes al estiramiento $\nu\text{Csp}^3\text{-H}$ se encuentran a partir de 2896cm^{-1} . Entre 1955cm^{-1} y 1758cm^{-1} se hallan las bandas de combinación o sobretonos. En la región comprendida entre 1665 y 1571cm^{-1} se distinguen varias bandas agudas de intensidad débil correspondientes a las $\nu\text{C}=\text{C}$. Las frecuencias de $\nu\text{P-CH}_2$ y $\nu\text{P-}\emptyset$ se encuentran en las bandas ubicadas a 1479cm^{-1} y 1433cm^{-1} , respectivamente. Entre 1370cm^{-1} y 900cm^{-1} se observa una serie de bandas correspondientes a la flexión C-H en el plano de los anillos aromáticos, así como a las bandas de oscilación ρCH_2 de los grupos metileno. Las bandas intensas entre 729 y 691cm^{-1} se asignan al patrón de monosustitución sobre los grupos fenilo y son señales típicas de trifenil y alquil- difenilfosfinas. En tanto aquellas también intensas a 526 y 475cm^{-1} son atribuidas a la flexión C-C anular fuera del plano y a la flexión $\delta\text{Csp}^2\text{-H}$ fuera del plano de los anillos fenilo.

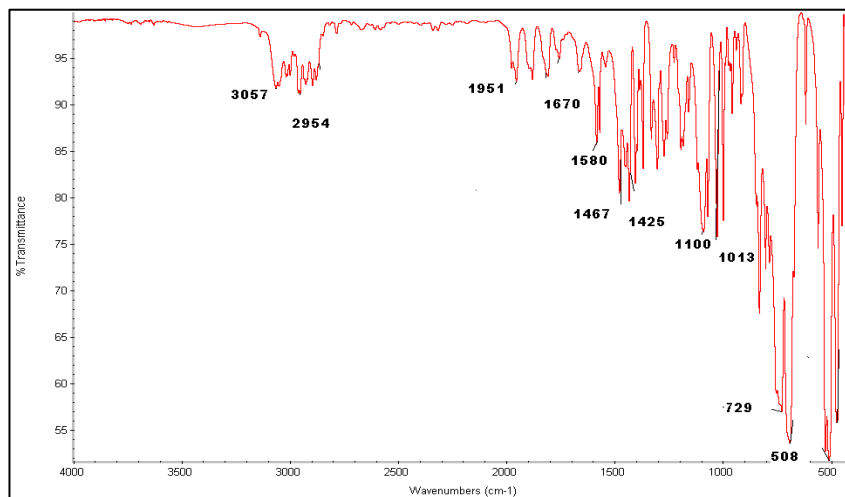


Figura 34. Espectro de IRFT del ligando TRIPHOS-II, en Csl.

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^{31}P (Figura 35) tomado en CDCl_3 , muestra una señal sínglete a -24.70 ppm, correspondiente a los tres átomos de fósforo químicamente equivalentes.

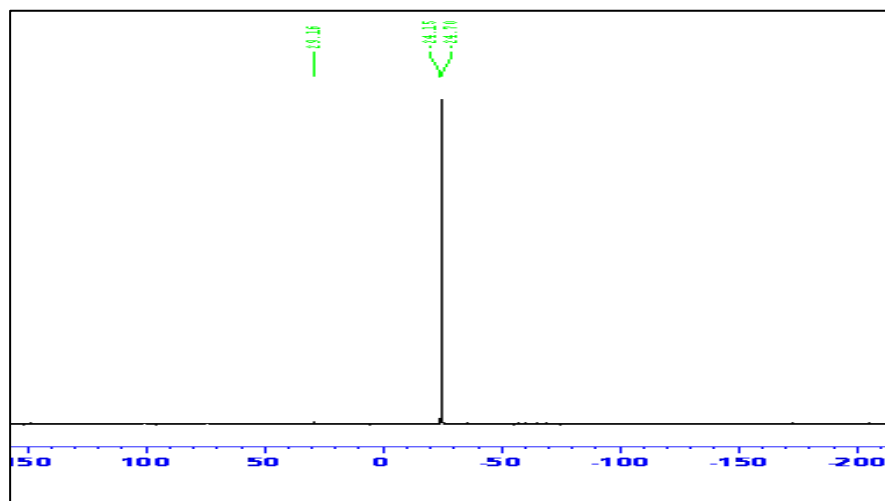


Figura 35. Espectro de RMN ^{31}P del ligando TRIPHOS-II, tomado en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^1H tomado en CDCl_3 (Figura 36), se distinguen tres grupos señales con integración relativa 30:6:3, la primera ubicada en la región aromática, entre 7.40-7.20ppm correspondiente a dos señales multiplete con integración para 30 H, asignables a los protones de los fenilos. El doblete en 2.45 ppm que integra para 6 H y corresponde a los grupos metileno. Una señal singlete en 0.93 ppm con integración para 3 H se asigna a los protones del grupo metilo.

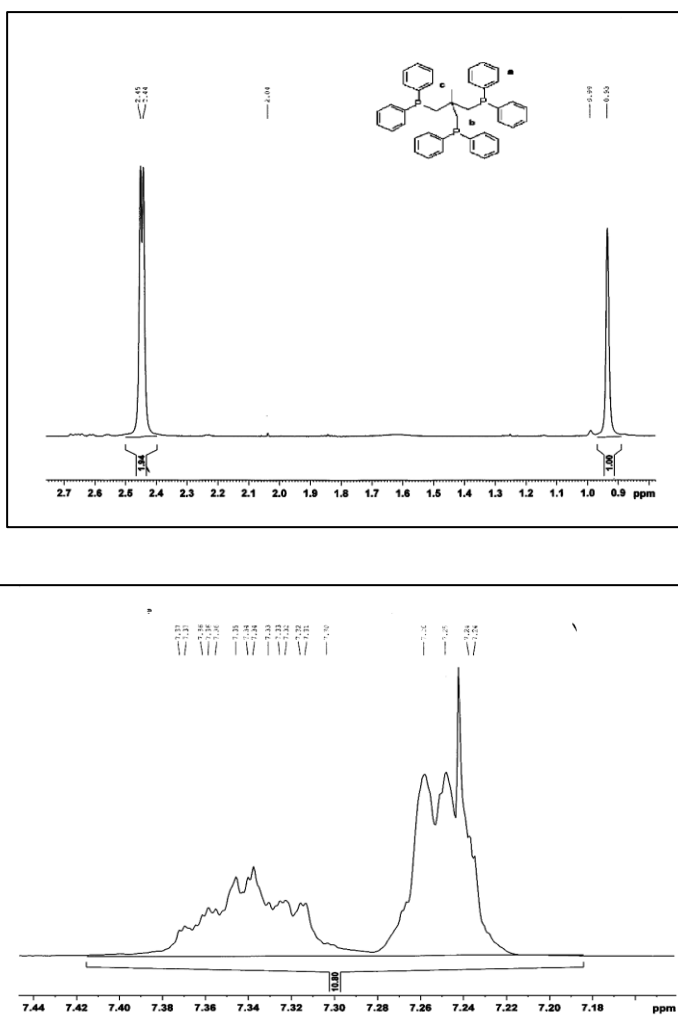


Figura 36. Espectro de RMN ^1H del ligando TRIPHOS-II.

El espectro de IRFT (Figura 38) muestra bandas débiles alrededor de 3065cm^{-1} correspondientes a la vibración de los enlaces $\nu\text{C-H sp}^3$, bandas de combinación entre 1960cm^{-1} y 1810cm^{-1} , alargamiento de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ ($1627\text{-}1589\text{cm}^{-1}$) y las bandas características de las vibraciones carbono-fósforo en 1432cm^{-1} para $\nu\text{P-}\phi$ y 1481cm^{-1} para P-CH_2 . Las bandas intensas entre 737cm^{-1} y 691cm^{-1} se atribuyen del patrón de monosustitución sobre los grupos fenilo y son señales típicas de trifenil y alquil-difenilfosfinas. Las dos bandas agudas, de intensidad media entre 512cm^{-1} y 469cm^{-1} , se atribuyen a la flexión C-C anular fuera del plano y a la flexión $\delta\text{Csp}^2\text{-H}$ fuera del plano de los anillos fenilo.

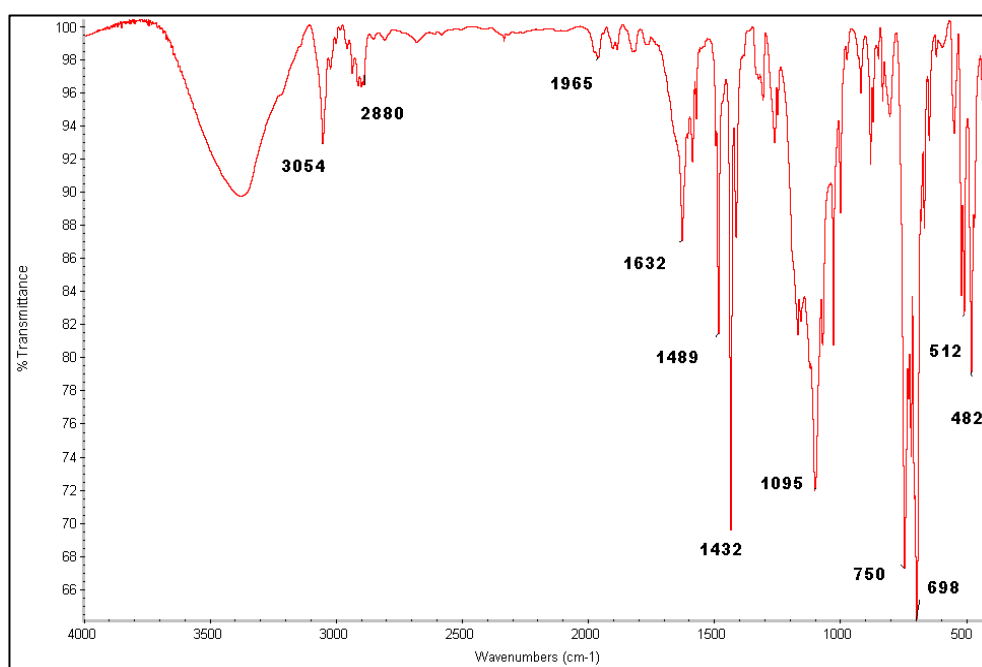


Figura 38. Espectro de IRFT del $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$

El espectro de masas tomado en una mezcla metanol-cloroformo 1:1 (Figura 39) no muestra el pico correspondiente al ión molecular de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ PM=1358 uma, no obstante presenta un patrón de fraccionamiento que pudiera corresponder a la especie dinuclear, en analogía al compuesto de rutenio $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ reportado en 1993 por Venanzi y colaboradores³⁹. El pico a $m/z = 1130$ coincide con la masa del ión $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]^{2+}$ con la pérdida de dos grupos fenilos. La señal centrada en $m/z=761$ podría estar representado por el fragmento $[\text{Fe}(\mu\text{-Cl}_2)(\text{TRIPHOS-I})(\text{FePCH}_2\text{CH}_3)]$. Otros picos a $m/z= 657$ y 627 se corresponden con los fragmentos $[\text{FeCl}_2(\text{TRIPHOS-I})]$ y $[\text{FeCl}(\text{TRIPHOS-I})]$ respectivamente.

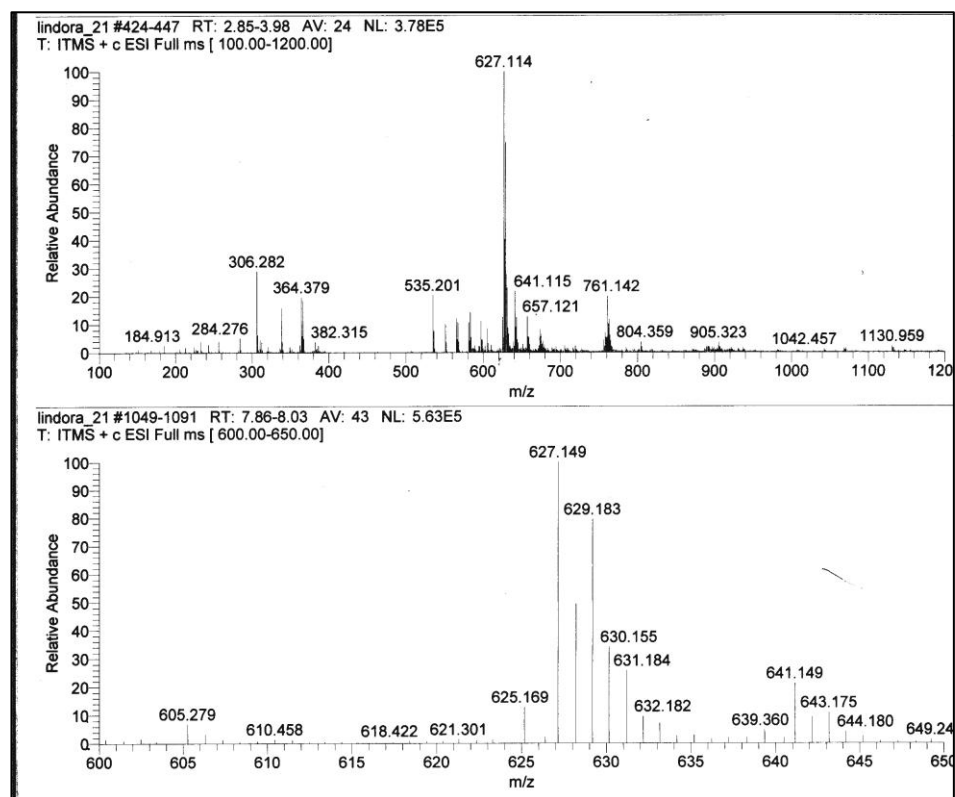


Figura 39. Espectro de Masas del $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$

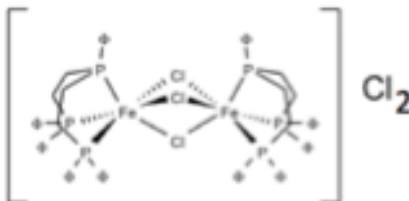
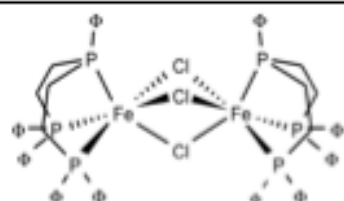
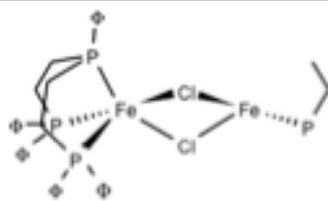
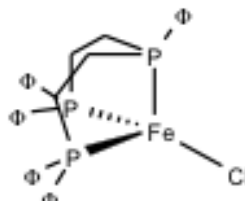
Masas		
	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$	1322 No observado
	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2] \cdot 2\Phi$	1130.953
	$[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-I})\text{PCH}_2\text{CH}_3]$	761
	$[\text{FeCl}_2(\text{TRIPHOS-I})]$	657.121
	$[\text{FeCl}(\text{TRIPHOS-I})]$	627.11

Figura 40. Estructuras propuestas para los fragmentos observados en el espectro de masas del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$.

Con el fin de identificar el estado de oxidación del hierro en este complejo se empleó la técnica de espectroscopía Mossbauer a temperatura ambiente. Su espectro (Figura 41) fue ajustado mediante mínimos cuadrados, tomando el parámetro (DI) desplazamiento isométrico y (QS) Acoplamiento Cuadrupolar Eléctrico para cada subespectro, considerando los desplazamientos isométricos frente al hierro metálico.

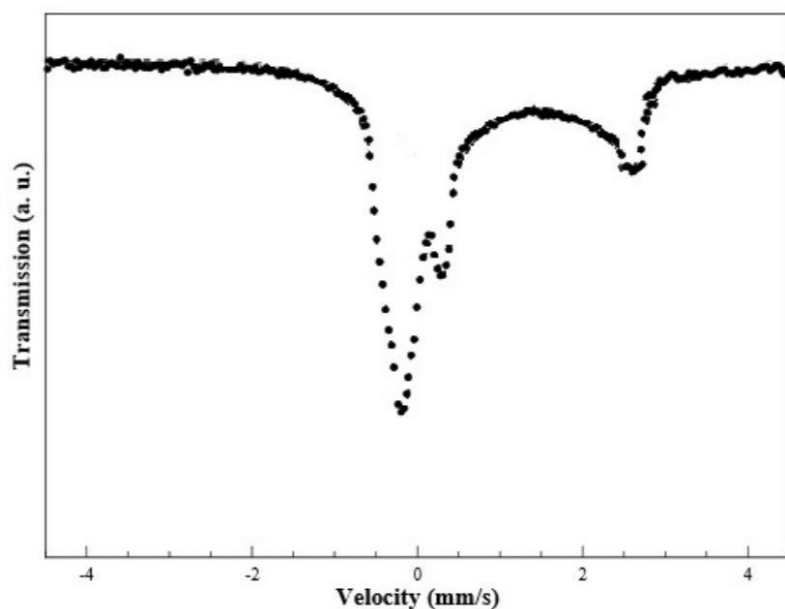


Figura 41. Espectro de Mossbauer para el complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$.

Con el mismo pudimos corroborar la presencia de los estados de oxidación del hierro +2 y +3 a través de los corrimientos isométricos se confirma la suposición de un compuesto de valencia mixta.

Los datos espectroscópicos reportados permiten sugerir un complejo dinuclear con puente de cloro como se muestra en la siguiente figura.

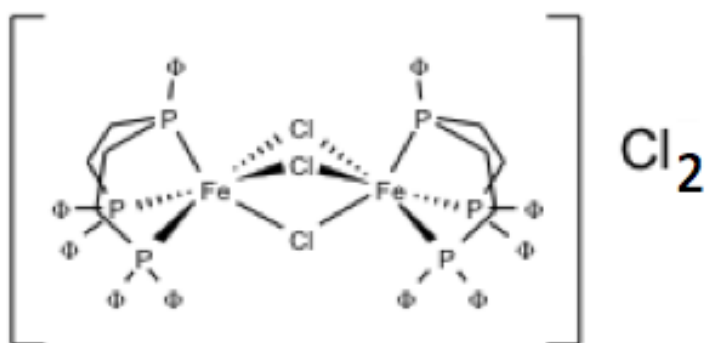


Figura 42. Estructura propuesta $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ o PAS-I

II.2 Caracterización de $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ o PAS-II

Este complejo fue sintetizado de acuerdo a la metodología empleada por Dahlenburg¹¹, al hacer reaccionar el $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con la TRIPHOS-II en una solución tolueno-etanol a 70°C. El sólido obtenido es insoluble en la mayoría de los solventes convencionales y muy sensibles al aire. El espectro de RMN ^1H (Figura 43) tomado en tetrahidrofurano deuterado no aporta datos útiles en cuanto su estructura, además las señales presentes observadas en el espectro de RMN ^1H conducen a pensar que el compuesto es paramagnético.

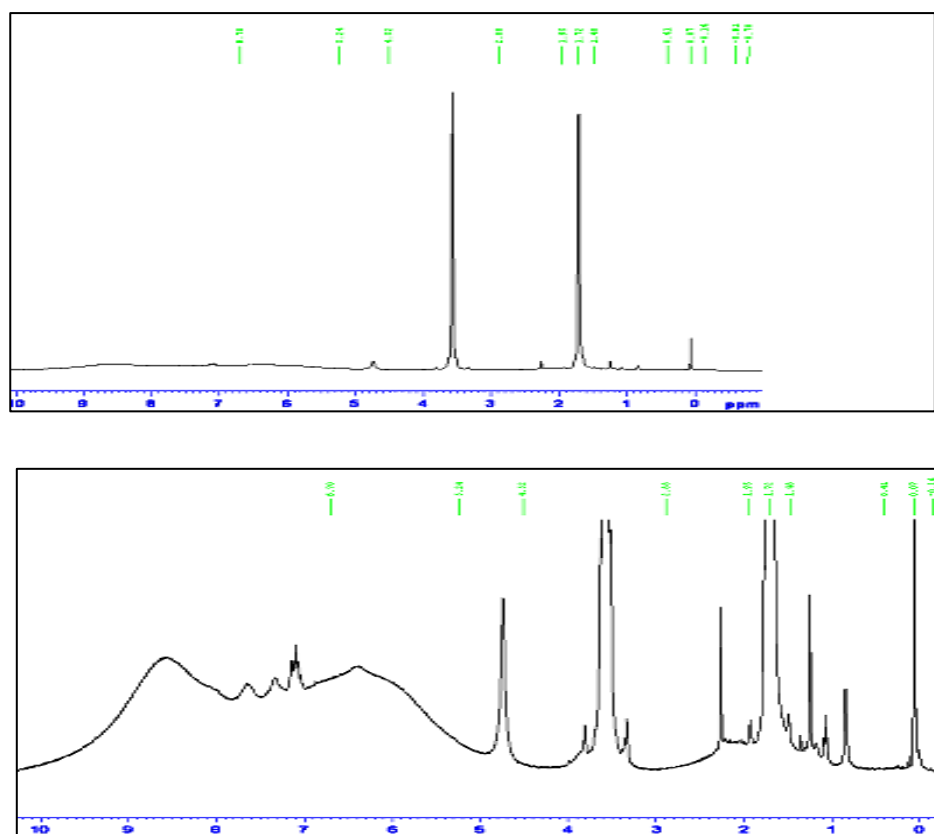
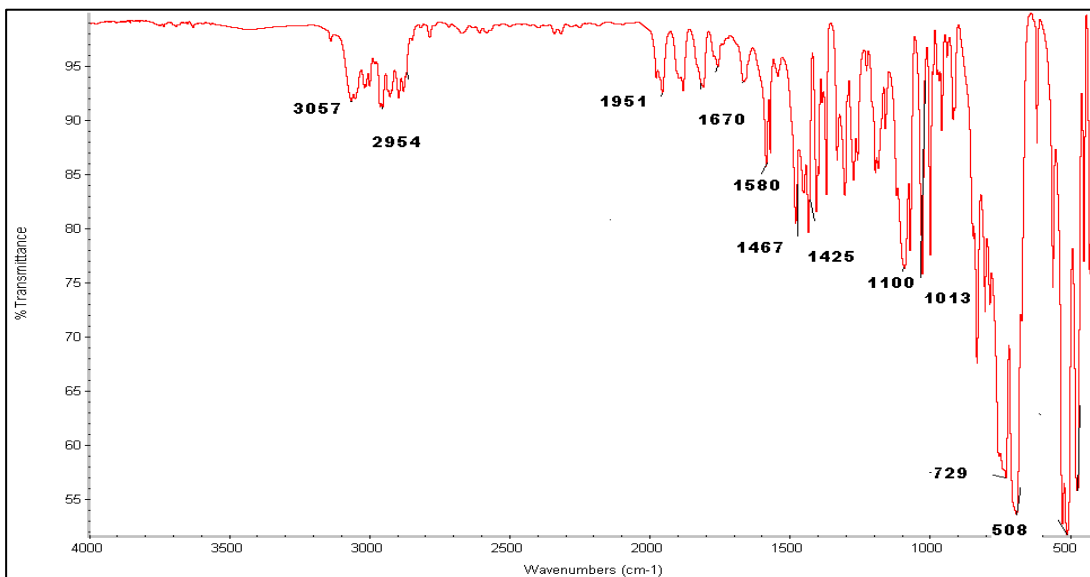
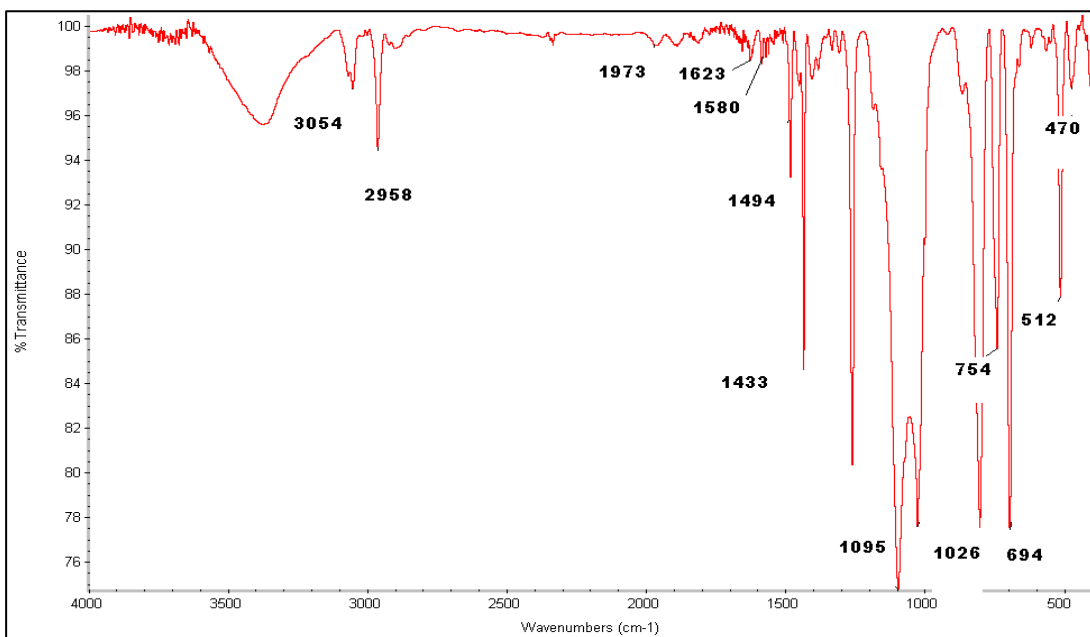


Figura 43. Espectro de RMN ^1H del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$.

Al comparar los espectros IRTF (Figura 44) del complejo de hierro con el mostrado por el ligando libre (Figura 34) determinado en el mismo rango de frecuencia se observan variaciones tanto en la posición como en las intensidades relativas. En 3057cm^{-1} se observa una banda de intensidad media asignable a la frecuencia de alargamiento de los enlaces $\nu\text{ C-H sp}^2$, en 2958cm^{-1} se encuentran las bandas débiles correspondientes a la vibración de los enlaces C-H sp^3 , mientras que el patrón de sustitución o bandas de combinación aparece entre $(1965\text{-}1800)\text{cm}^{-1}$. La frecuencia de alargamiento de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ aparece como dos bandas débiles a 1622cm^{-1} y 1573cm^{-1} . Las dos bandas agudas de gran intensidad en 1485cm^{-1} y 1434cm^{-1} corresponden a las frecuencias de flexión de los enlaces carbono-fósforo en los grupos fenilo y cadena alifática respectivamente. En 1093cm^{-1} y 1026cm^{-1} bandas de intensidad media asignables a la frecuencia de oscilación de los enlaces $\delta(\text{C-H})\rho\text{ CH}_2$. Las bandas intensas entre 740cm^{-1} y 695cm^{-1} se atribuyen del patrón de monosustitución sobre los grupos fenilo y son señales típicas de trifenil y alquil-difenilfosfinas. Las dos bandas agudas, de intensidad media entre 513cm^{-1} y 474cm^{-1} , se atribuyen a la flexión C-C anular fuera del plano y a la flexión $\delta\text{Csp}^2\text{-H}$ fuera del plano de los anillos fenilo.



a. Espectro de IRFT del ligando TRIPHOS-II, en CsI



b. Espectro de IRFT del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$

Figura 44. Comparación de los espectros IRTF de (a) ligando TRIPHOS-II y (b) complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$.

En el espectro de masas (Figura 45) se observan picos relativamente abundantes con masas correspondientes a los materiales de partida, y un patrón de oxidación para todas las especies presentes, entre las cuales encontramos el pico correspondiente al complejo pentacoordinado $[\text{FeCl}_2(\text{TRIPHOS-II})]$ a 747.22 m/z.

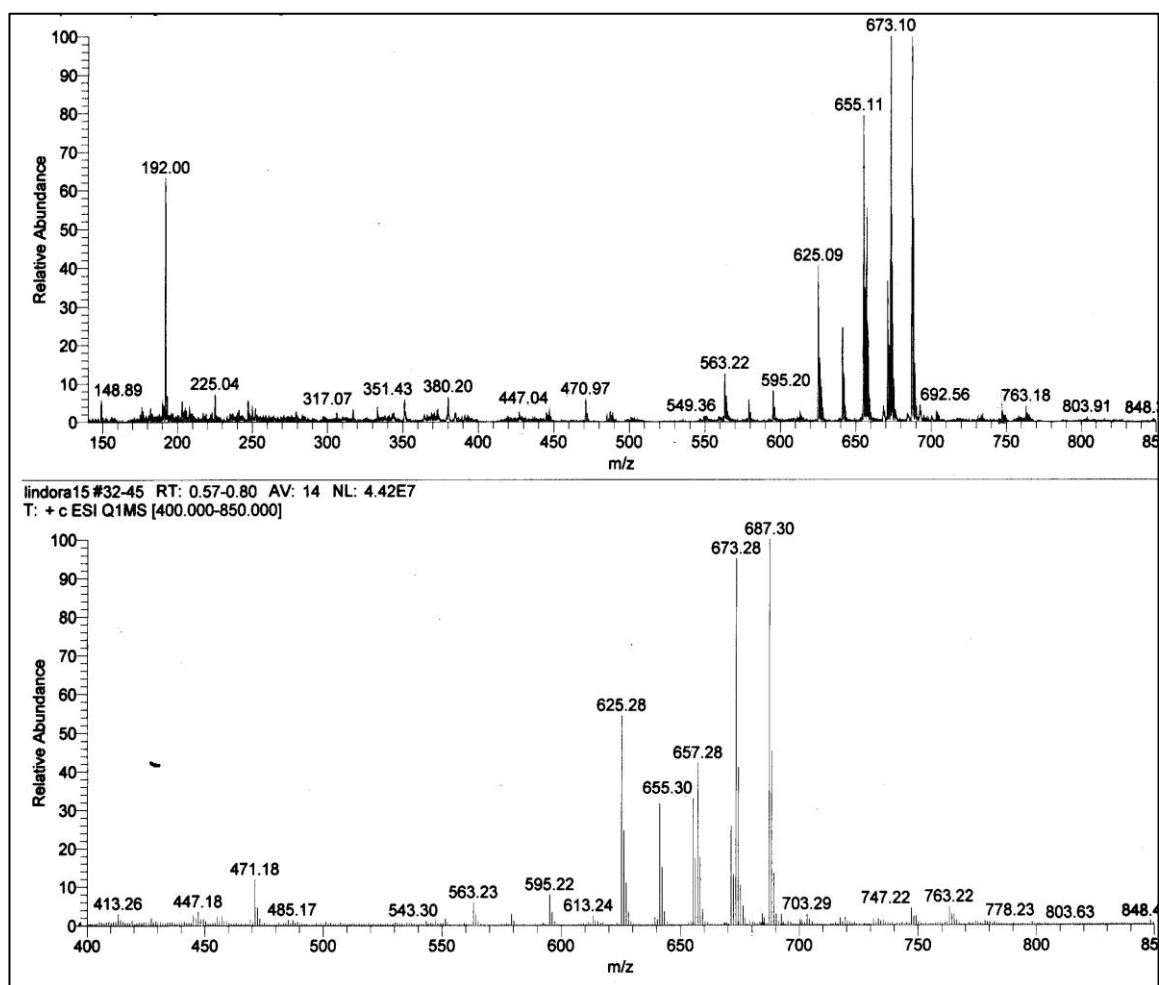


Figura 45. Espectro de Masas del $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$

Si bien en la literatura conseguimos referencias análogas a este estudio como el trabajo realizado por Davies⁴¹ y colaboradores en 1980 y el de Huttner¹⁶ y colaboradores en 1996, donde reportan la reactividad del TRIPHOS-II frente a complejos como $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, ninguno de ellos reporta la caracterización de los complejos obtenidos, sin embargo, también se encuentran trabajos similares como el reportado en por Venanzi y colaboradores⁴² donde proponen un sistema dinuclear con puente de cloro y ligandos organofosforados cuya fórmula y composición es $\text{RuCl}_2(\text{TRIPHOS-I})$, basándose en los espectros de IR y RMN obtenidos y tomando en consideración esos resultados proponemos la siguiente estructura.

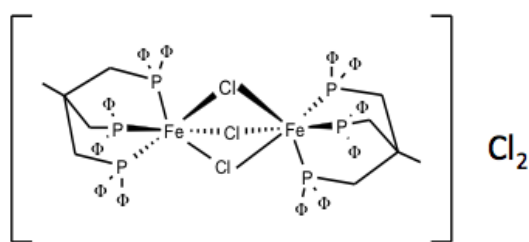


Figura 46. Estructura propuesta para el $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ o PAS-II

III. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE LA CATÁLISIS

III.1 EFECTO DEL TIPO DE CATALIZADOR

Para analizar el tipo de catalizador se midió el rendimiento de la generación de hidrógeno con los complejos sintetizados $\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2\text{Cl}_2$ (PAS-I) y $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-II) y se compararon los resultados con el rendimiento de la hidrólisis sin catalizador. Los datos de estas mediciones están en el anexo 1 y su evolución se muestra en la siguiente figura.

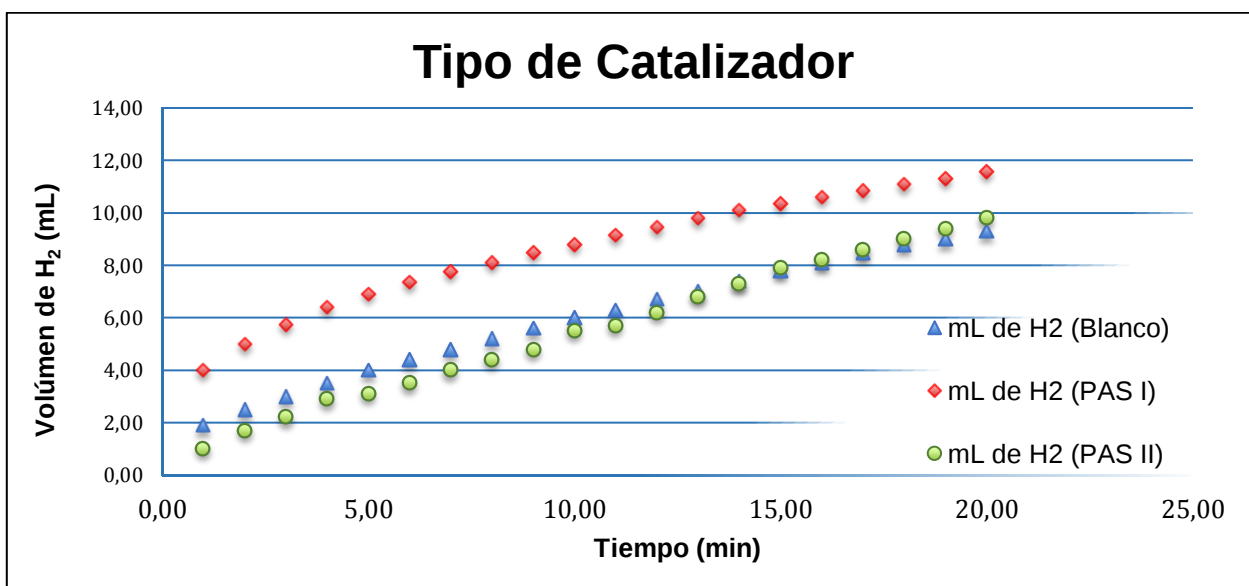


Figura 47. Efecto de los catalizadores PAS-I y PAS-II en la hidrólisis del borohidruro de potasio. Relación 1/1000 de PAS-I y PAS-II con respecto a 0,25% de KBH_4 a $24,7^\circ\text{C}$ y 697mmHg.

Del gráfico se puede inferir que PAS-I presenta actividad catalítica, lo que no sucede con PAS-II y esto puede estar relacionado con la disposición espacial del centro metálico y los ligandos (Figura 48).

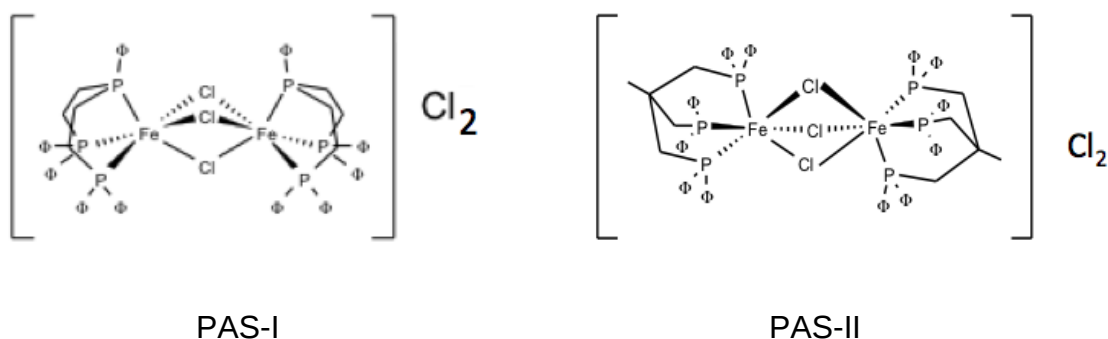


Figura 48. Estructuras de los catalizadores sintetizados PAS-I y PAS-II probados en la hidrólisis del KBH_4 .

En base a las estructuras de ambos catalizadores mostradas en la figura anterior, se puede apreciar que a pesar de que ambos ligandos actúan como quelatos en los complejos, para PAS-I, los fósforos terminales pueden mostrar labilidad mientras que para PAS-II, todos los fósforos coordinados son equivalentes, lo que conduce a un anclaje fuerte entre el ligando y el centro metálico. Esta particularidad debe afectar su reactividad siendo efectivamente PAS-I más activo que PAS-II.

III.2 EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL CATALIZADOR (PAS-I)

Al realizar las corridas de la generación de hidrógeno con el complejo PAS-I en diferentes relaciones del complejo/sustrato KBH_4 (1:250, 1:500, 1:1000) no se observaron cambios significativos en la cantidad de hidrógeno generado (Figura 49) por lo que se optó por utilizar la relación 1:1000 donde se usara menor cantidad de catalizador. Los valores de hidrógeno generado se reportan en el anexo 2.

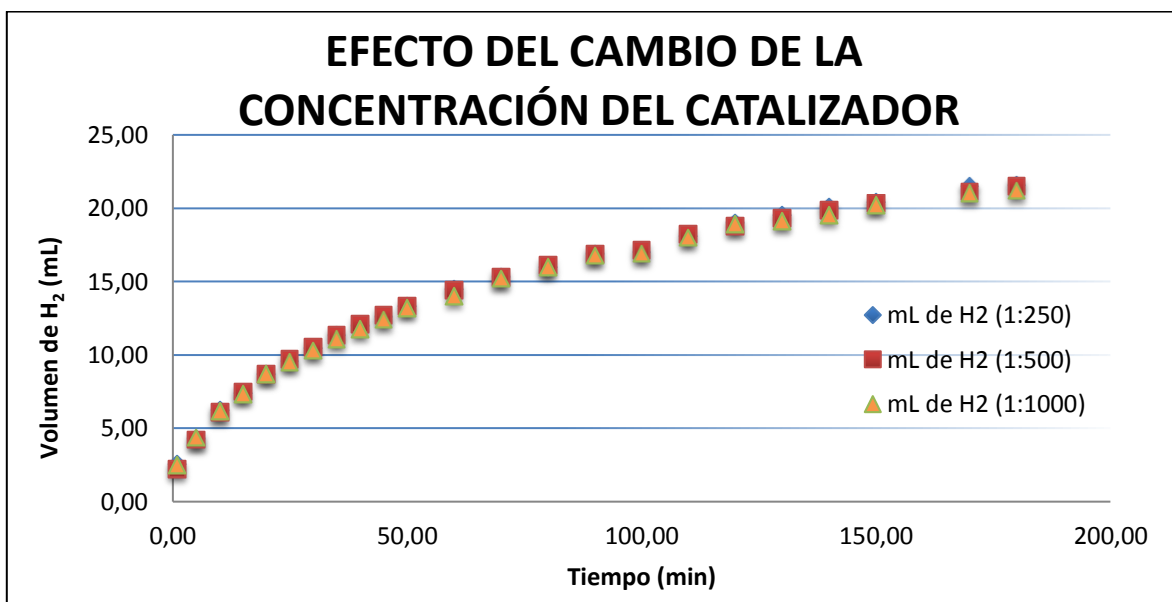


Figura 49 Efecto del catalizador en diferentes relaciones con respecto a 0,25% m/m de KBH_4 a 24,7°C y 697 mmHg.

III.3 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE KOH

En diferentes trabajos de investigación se ha comprobado que el NaOH y el KOH sirven para mantener estable el borohidruro a temperatura ambiente inhibiendo su hidrólisis. En nuestro caso hicimos corridas con niveles controlados de presión y temperatura usando soluciones de 1%*m/m*, 5%*m/m* y 10%*m/m* de KOH comparándolas con una hidrólisis sin KOH (Figura 50). Los valores de hidrógenos generados se resumen en el anexo 3.

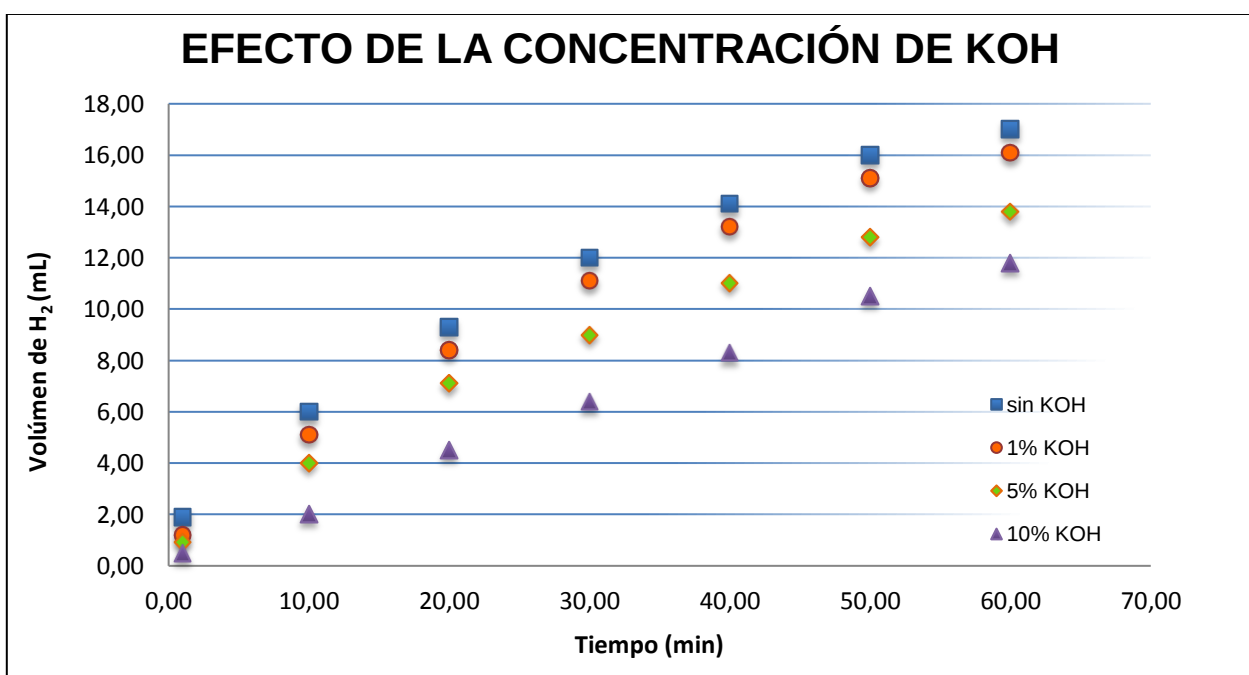


Figura 50. Efecto de la concentración de KOH en la hidrólisis del borohidruro de potasio utilizando PAS-I en relación 1/1000 con respecto a 0.25%*m/m* de KBH₄ en función del tiempo a 24,4°C y 695mmHg.

De la gráfica se desprende que el medio básico disminuye la velocidad de reacción y en la literatura se ha encontrado resultados análogos, tal como lo reportado por Sahin y colaboradores⁴⁰ donde al evaluar el efecto de la concentración de OH⁻ en la hidrólisis de borohidruro se encontró que se inhibía la reacción. En nuestro caso la velocidad de generación de hidrógeno por la hidrólisis del borohidruro disminuye con el aumento de la concentración de KOH en las diferentes corridas. Si bien podemos suponer que la concentración de OH⁻ puede desplazar la hidrólisis hacia la izquierda según la siguiente ecuación:



Figura 51. Ecuación de hidrólisis del KBH₄ y del KBO₂.

el hecho de observar que aún hay hidrólisis nos hace pensar que la concentración de aniones OH⁻ generada por el aumento de la concentración de KOH en la solución, competirá con la transferencia de aniones BH₄⁻ de manera que la superficie del catalizador en la solución esté ocupado significativamente por OH⁻ más que por BH₄⁻ que son los responsables de la generación de hidrógeno.

Otro aspecto que avala esta suposición es sustentada por la capacidad que tiene el Fe para reaccionar con OH⁻ y generar oxihidróxidos de hierro lo que pueda justificar que se inhiba la actividad del complejo como catalizador.

III.4 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE KBH_4

Usando la misma temperatura de 25 C y concentración de catalizador se hizo la hidrólisis con probando con diferentes concentraciones de KBH_4 (Figura 52). En el anexo 4 se resume los valores promedios de volumen de hidrógeno generado.

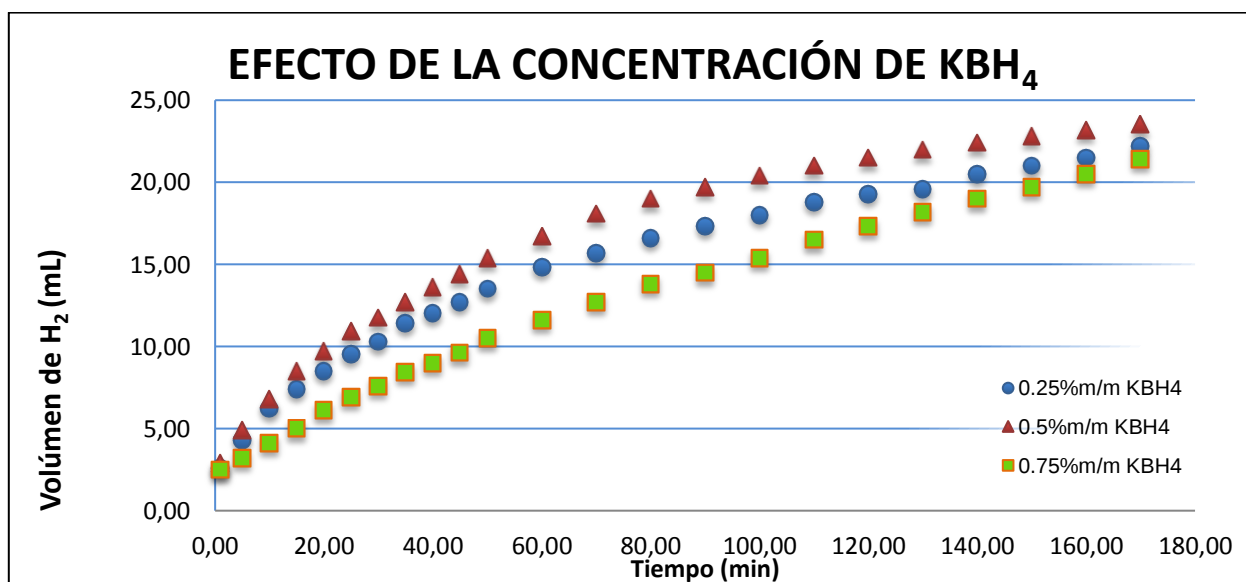


Figura 52. Efecto de la concentración de KBH_4 en la generación de H_2 por la hidrólisis del borohidruro de potasio en función del tiempo. PAS-I en relación 1/1000 con respecto al borohidruro de potasio a 24,7°C y 697mmHg..

Se observó que de 0,25% m/m a 0,5% m/m de KBH_4 hubo un incremento en la velocidad de generación de H_2 . Lo que puede inducirnos a pensar que a mayor concentración de borohidruro mayor será la velocidad de generación de H_2 . Sin embargo, cuando se utilizó

una solución 0.75% m/m de KBH_4 se observó una disminución en la velocidad de la hidrólisis del borohidruro llevándonos a la conclusión de que un incremento en la concentración del borohidruro no necesariamente asegura que la velocidad de generación de hidrógeno será mayor. En este caso este hecho interesante puede explicarse basándose en la solubilidad que tienen los productos de la hidrólisis del borohidruro como el metaborato de potasio que es el principal producto de la hidrólisis del borohidruro y si se encuentra en suspensión dentro de la solución podría afectar significativamente la transferencia de masa del KBH_4 al catalizador cubriendo o bloqueando los sitios activos para la catálisis como sucedió en el estudio catalítico que hicieron en 2008 Liu y colaboradores⁴¹ donde luego de varios experimentos cambiando la concentración de KBH_4 determinaron que si bien el rendimiento de generación de hidrógeno es independiente de la concentración de borohidruro, la velocidad de producción de hidrógeno si varía dependiendo de la cantidad de borohidruro, confirmando los resultados obtenidos en este trabajo, sin embargo se aprecia que existe una relación óptima BH_4^- vs catalizador a una temperatura de 25°C que es 0,5% m/m BH_4^- .

III.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Se experimentó la hidrólisis del borohidruro variando solo la temperatura (25°C, 30°C y 35°C) y los resultados obtenidos demuestran que la velocidad de generación de hidrógeno puede modificarse con cambios en la temperatura (Figura 53). El volumen de hidrógeno promedio generado se reporta en el anexo 5.

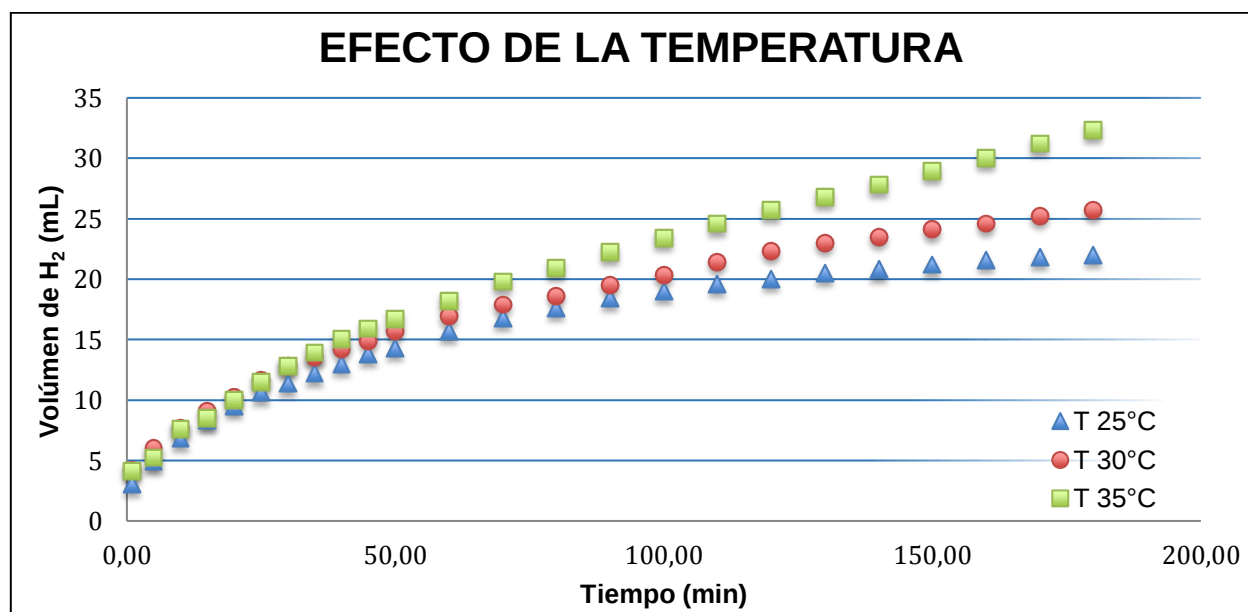


Figura 53. Efecto de la temperatura en la hidrólisis del borohidruro de potasio en presencia del catalizador PAS-I en relación 1/1000 y 0.5%*m/m* de KBH₄ a 697mmHg.

En nuestro caso los resultados indican que a mayor temperatura la velocidad de generación de H₂ también es mayor. Un caso similar lo reportaron Liu y colaboradores⁴⁴ donde determinaron una dependencia lineal entre la cantidad de hidrógeno generado y el tiempo de reacción a diferentes temperaturas demostrando que la reacción de hidrólisis

del borohidruro es de orden cero por lo menos en el rango de temperaturas que se usaron en dicho estudio. Con estos antecedentes y nuestros resultados podemos inferir que en el rango de temperaturas utilizadas en este estudio la energía de activación de la hidrólisis del borohidruro se hace menor cuando aumentamos la temperatura y eso se traduce en un aumento de la velocidad de generación de hidrógeno.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron los complejos cloruro de di{(bisdifenilfosfino)fenilfosfino}- μ -tricloro dihierro(II) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) y cloruro de di{(1,1,1-tris(difenilfosfinometil) etano)}- μ -tricloro dihierro(II) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-II). Estos compuestos se caracterizaron mediante RMN, IRFT y Masas y fueron comparados con resultados previos obtenidos en el laboratorio.

Se observa que el complejo (PAS-I) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ muestra mayor actividad que (PAS-II) $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ bajo las mismas condiciones de reacción.

Se encontró que el uso de KOH, que en la literatura se considera un estabilizador del borohidruro en solución para minimizar la hidrólisis, para el caso de complejos de hierro, inhibe la generación de hidrógeno en presencia del catalizador.

Al aumentar la concentración de KBH_4 se encuentra que disminuye el volumen de hidrógeno generado. Cuando se experimentó con diferentes concentraciones de KBH_4 se encontró una dependencia de la hidrólisis con respecto a la cantidad de borohidruro en el tiempo encontrándose que la concentración 0.5% resulta ser la más activa.

Se demostró que un aumento en la temperatura afecta notablemente la velocidad de la generación de H_2 para las mismas condiciones de catálisis.

En resumen, el complejo PAS-I, a 35°C , 0,5% m/m y una proporción de 1/1000 bajo agitación en el tiempo, puede ser utilizado como catalizador en la generación de hidrógeno para la hidrólisis del borohidruro de potasio.

Para finalizar, es recomendable hacer estudios posteriores a fin de establecer el TOF, su tiempo de vida media y la reusabilidad del sistema catalítico.

ANEXOS

I. TABLAS DE DATOS OBTENIDOS EN LAS CATÁLISIS.

ANEXO 1. Estudio de la actividad catalítica de los complejos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) y $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-II) en la reacción de generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del borohidruro de potasio.

Temperatura: 24,7°C. Presión: 697mmHg

Concentración de KBH_4 : 0,25% m/m

Relación de los catalizadores PAS-I y PAS-II: 1/1000

tiempo (min)	mL de H_2 (Blanco)	mL de H_2 (PAS I)	mL de H_2 (PAS II)
1.00	1.90	4.00	1.00
2.00	2.50	5.00	1.70
3.00	3.00	5.75	2.20
4.00	3.50	6.4	2.90
5.00	4.00	6.9	3.10
6.00	4.40	7.35	3.50
7.00	4.80	7.75	4.00
8.00	5.20	8.1	4.40
9.00	5.60	8.5	4.80
10.00	6.00	8.8	5.50
11.00	6.30	9.15	5.70
12.00	6.70	9.45	6.20
13.00	7.00	9.8	6.80
14.00	7.40	10.1	7.30
15.00	7.80	10.35	7.90
16.00	8.10	10.6	8.20
17.00	8.50	10.85	8.60
18.00	8.80	11.1	9.00
19.00	9.00	11.3	9.40
20.00	9.30	11.55	9.80

Figura 54. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad de los complejos $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) y $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-II})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-II)

ANEXO 2. Estudio de la actividad catalítica del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) en relaciones 1:250, 1:500 y 1:100 con respecto al KBH_4 .

Temperatura: 24,7°C. Presión: 697mmHg

Concentración de KBH_4 : 0,25% m/m

Tiempo (min)	mL de H_2 (1:250)	mL de H_2 (1:500)	mL de H_2 (1:1000)
1.00	2.55	2.2	2.5
5.00	4.30	4.2	4.35
10.00	6.20	6.1	6.15
15.00	7.40	7.5	7.35
20.00	8.70	8.7	8.7
25.00	9.60	9.7	9.5
30.00	10.45	10.55	10.3
35.00	11.35	11.35	11.1
40.00	12.00	12.1	11.75
45.00	12.60	12.7	12.4
50.00	13.35	13.3	13.2
60.00	14.50	14.4	14
70.00	15.35	15.3	15.2
80.00	15.95	16.1	16
90.00	16.90	16.85	16.75
100.00	17.00	17.15	16.90
110.00	18.10	18.2	18.00
120.00	19.00	18.8	18.90
130.00	19.50	19.3	19.10
140.00	20.10	19.85	19.50
150.00	20.40	20.3	20.20
170.00	21.50	21.1	21.00
180.00	21.60	21.5	21.20

Figura 55. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) al variar la proporción del catalizador.

ANEXO 3. Actividad catalítica del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) en la reacción de generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del borohidruro de potasio variando el pH de la solución.

Temperatura: 24,4°C. Presión: 695mmHg

Concentración de KBH_4 : 0,25% m/m

Relación de catalizador: 1/1000

Tiempo (min)	sin KOH	1% KOH	5% KOH	10% KOH
1.00	1.90	1.2	0.9	0.5
10.00	6.00	5.1	4	2
20.00	9.30	8.4	7.1	4.5
30.00	12.00	11.1	9	6.4
40.00	14.10	13.2	11	8.3
50.00	16.00	15.1	12.8	10.5
60.00	17.00	16.1	13.8	11.8

Figura 56. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) al variar la concentración de KOH.

ANEXO 4. Actividad catalítica del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) en la reacción de generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del borohidruro de potasio variando la concentración de KBH_4 .

Temperatura: 24,4°C. Presión: 695mmHg

Relación de catalizador: 1/1000

Tiempo (min)	0.25% <i>m/m</i> KBH_4	0.5% <i>m/m</i> KBH_4	0.75% <i>m/m</i> KBH_4
1.00	2.55	2.9	2.5
5.00	4.30	4.9	3.2
10.00	6.20	6.8	4.1
15.00	7.40	8.5	5
20.00	8.50	9.7	6.1
25.00	9.50	10.9	6.9
30.00	10.30	11.75	7.6
35.00	11.40	12.7	8.45
40.00	12.00	13.6	9
45.00	12.70	14.4	9.6
50.00	13.50	15.4	10.5
60.00	14.80	16.7	11.6
70.00	15.70	18.1	12.7
80.00	16.60	19	13.8
90.00	17.30	19.7	14.50
100.00	18.00	20.4	15.40
110.00	18.80	21	16.50
120.00	19.30	21.5	17.30
130.00	19.60	22	18.20
140.00	20.50	22.4	19.00
150.00	21.00	22.8	19.70
160.00	21.50	23.2	20.50
170.00	22.20	23.5	21.40
180.00	22.90	23.9	22.10

Figura 57. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) al variar la concentración de KBH_4 .

ANEXO 5. Actividad catalítica del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) en la reacción de generación de hidrógeno a partir de la hidrólisis del borohidruro de potasio variando la temperatura de la reacción.

Concentración de KBH_4 : 0.5% m/m

Presión: 695mmHg

Relación de catalizador: 1/1000

Tiempo (min)	T 25°C	T 30°C	T 35°C
1.00	3	4.2	4.1
5.00	4.9	6	5.2
10.00	6.8	7.7	7.6
15.00	8.3	9.1	8.5
20.00	9.5	10.2	10
25.00	10.6	11.6	11.5
30.00	11.35	12.8	12.8
35.00	12.2	13.5	13.9
40.00	13	14.2	15
45.00	13.8	14.9	15.9
50.00	14.3	15.7	16.7
60.00	15.7	16.9	18.2
70.00	16.8	17.9	19.8
80.00	17.6	18.6	20.9
90.00	18.4	19.50	22.2
100.00	19	20.30	23.4
110.00	19.6	21.40	24.6
120.00	20	22.30	25.7
130.00	20.5	23.00	26.8
140.00	20.8	23.50	27.8
150.00	21.2	24.10	28.9
160.00	21.6	24.60	30
170.00	21.8	25.20	31.2
180.00	22	25.70	32.3

Figura 58. Cantidad de hidrógeno generado por la actividad del complejo $[\text{Fe}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TRIPHOS-I})_2]\text{Cl}_2$ (PAS-I) al variar la temperatura.

BIBLIOGRAFÍA

-
- ¹ Prades C.A., (2006), *Hidrógeno Hoy: Una Alternativa Energética y Ambiental*, Ciudad de Buenos Aires, República Argentina, Cathedra Jurídica.
- ² Aguer M., (2005), *EL HIDRÓGENO Fundamento de un futuro equilibrado*, Madrid, España, Ediciones Díaz de Santos, S.A.
- ³ http://rfmarq-arquitecturasostenible.blogspot.com/2010_04_01_archive.html
- ⁴ Butler I, Química Inorgánica. Principios y aplicaciones. Addison-Wesley Iberoamericana, S.A. 1992.
- ⁵ Parshall, G. *Homogeneous Catalysis*. Wiley- Interscience, New York, 1980
- ⁶ J.E. Baldwin y J.Huff, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) pp 5757
- ⁷ J.P. Collman, R.R. Gagne, T.R. Halbert, J.C Marchon, y C.A. Reed, *J. Am. Chem Soc.* 95 (1973) pp7868
- ⁸ T.J. Kealy, P.L.Pauson, *Nature*, 168 (1951) pp 1039.
- ⁹ S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F.Tremaine, *J.Chem. Soc.* (1952) pp632.
- ¹⁰ E. L. Muttart y J.W. Rathke, *J. Chem. Soc. Chem., Chem. Commun*, (1974),pp 850
- ¹¹ E. L. Muttart y J.W. Rathke, *J. Chem. Soc. Chem.* 97 (1975) pp3272
- ¹² M. Antberg, L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta.* 104 (1985)pp 51
- ¹³ A. Bakac y col., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50 (7), pp 3010–3016
- ¹⁴ L. Field y col., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49 (19), pp 9086–9093
- ¹⁵ G. Huttner y col. *Angew. Chem.,Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 2808.
- ¹⁶ M. Kamigaito y col., *Macromolecules*, 2011, 44 (7), pp 1927–1933
- ¹⁷ H. Nakazawa y col., *Organometallics*, Article ASAP
- ¹⁸ D. Milstein y col., *Organometallics*, Article ASAP
- ¹⁹ E. Grant, M. E. Miller. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109 (26), pp 7951–7960
- ²⁰ F.A. Armstrong y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134 (17), pp 7553–7557
- ²¹ K. N. Fan y col., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47 (16), pp 5918–5923
- ²² E. Hyde y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75 (1), pp 215–219

-
- ²³ A. Saba y col., *Inorg. Chem.*, 1964, 3 (3), pp 460–461
- ²⁴ R. Davis y col., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48 (11), pp 5177–5184
- ²⁵ L. Sun y col., *Inorg. Chem.*, 2008, 47 (7), pp 2805–2810
- ²⁶ R. Ludwig, M. Beller y col., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132 (26), pp 8924–8934
- ²⁷ W. Y. Fan y col., *Organometallics*, 2011, 30(15), pp 4008-4013.
- ²⁸ J. Bartelmess y col., *Inorg. Chem.* 53,(9),2014, pp 4527-4534.
- ²⁹ [dx.doi.org/10.1021/ja501257d](https://doi.org/10.1021/ja501257d) | *J. Am. Chem. Soc.*
- ³⁰ J. Chen y col., *Inorg. Chem.*, 2007, 46 (3), pp 788–794
- ³¹ Q. Xu y col., *Inorg. Chem.*, 2009, 48 (15), pp 7389–7393
- ³² S. Oskar y col., *Langmuir*, 2009, 25 (5), pp 2667–2678
- ³³ H. Yen y col., *ACS Catalysis*, 2015,
- ³⁴ Shriver, *The Manipulation of Air sensitive Compounds*, New York, 1969.
- ³⁵ D. D. Perrin, W. L. F. Armerego, D. R. Perrin., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- ³⁶ Povchert C., *The Aldrich Library of Infrared Spectral*, Edition III, Editorial Aldrich Company INC., 1981.
- ³⁷ Silverstein R. M., Webster F. X., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Sixth Edition, (1991).
- ³⁸ S. G. Davies, H. Felkin, O. Watts, *J.C.S. Chem. Comm.* (1980) 159
- ³⁹ L. Venanzi, H. Rüegger, Q. Jiang, A. Albinati, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 4940.
- ⁴⁰ O. Sahin y colaboradores, *J. of Energy Institute* (2015) 1-8.
- ⁴¹ C. Liu y colaboradores. *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 2153-2163.