

COMUNICACION CIENTIFICA ORIGINAL

Obtención de Hidroquinona Utilizando Complejos del Tipo RhL_2XY Como Entidades Catalíticas en Fase Homogénea

A. Cabrera*, J. Mondragón**, F. Torres* y J. Gómez Lara*

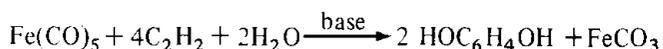
* Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, México, D. F.

** FES Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México.

Resumen: Se lleva a cabo la reacción de hidroformilación de acetileno utilizando el sistema H_2/CO como fuente de hidrógeno en presencia de complejos cuadrado plano de rodio como precursores en la síntesis de hidroquinona, encontrándose que la reacción es dependiente de la temperatura, concentración de catalizador y tipo de ligantes empleados.

INTRODUCCION

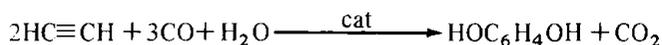
La obtención de hidroquinona a partir de la hidroformilación estequiométrica de acetileno, fue observada ya por Reppe¹, según la reacción siguiente:



que se efectúa entre 50 y 80^o y de 20 a 25 atm. A su vez, los acetilenos sustituidos producen alquilhidroquinonas. Posteriormente, se ha informado de otros sistemas catalíticos que emplean diversos complejos carbonílicos,^{2,3} casi todos ellos sujetos a patentes.⁴

A pesar de que se han aislado algunos posibles intermediarios,⁵ el mecanismo⁶ de la reacción no ha sido aclarado del todo. Al respecto se han postulado varias posibilidades pero aún falta por comprobar un buen número de pasos e intermediarios.

En este trabajo se informa de la utilización de compuestos de fórmula general RhL_2XY como catalizadores en fase homogénea en donde $X = Cl$, $Y = CO$ y $L =$ las siguientes fosfinas triarílicas; trifenilfosfina tri orto y tri para para toliil fosfina, tri orto y tri para anisil fosfina. Estas variaciones permitieron comparar los posibles efectos estructurales de los diferentes catalizadores sobre la reacción siguiente:



PARTE EXPERIMENTAL

Las fosfinas usadas como ligantes fueron preparadas según informes previos hechos por Mann y Chaplin y su es-

tructura corroborada por espectroscopía en el infrarrojo. Los compuestos del tipo RhL_2XY fueron sintetizados de acuerdo a técnicas conocidas y su estructura se comprobó por comparación de unos espectros en el infrarrojo, los cuales fueron determinados en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Perkin Elmer 293 B.

Las muestras gaseosas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Varian Aerograph 1400 con detector de conductividad térmica, utilizando nitrógeno como gas acarreador. La separación de la mezcla H_2 , CO , CO_2 se hizo en una columna de acero inoxidable de 3 metros y 1.27 cm. de diámetro, empacada con Porapak Q de tamiz 80/100 y a una temperatura constante de 90^o. La determinación cuantitativa de CO_2 en la mezcla se hizo mediante una curva de calibración dentro del intervalo de concentraciones manejado.

PRUEBAS CATALITICAS

En un reactor PARR de Alta presión, de 1 l de capacidad, provisto de agitación de bamboleo, se colocaron 5×10^{-3} moles de catalizador en 65 g de tetrahydrofurano, agregando 0.111 moles de H_2O . A continuación se inyectaron 0.111 moles de acetileno y se ajustó la presión con monóxido de carbono a 520 PSI. La mezcla se llevó a la temperatura seleccionada (140 - 190^o) durante períodos de tiempo de hasta 6 horas, la presión alcanzada en este intervalo de temperaturas fue de 960 - 1200 PSI.

El producto de la reacción es un líquido de color café rojizo, un sólido negro (carbón) y una mezcla gaseosa de CO , H_2 y CO_2 . La fase líquida fue extraída de benceno y tetracloruro de carbono, eliminando el disolvente por evaporación. El residuo fue sublimado en vacío, obteniéndose un producto cristalino el cual, por análisis funcional y espectros-

copía (IR, ^1H RMN y espectrometría de masas), mostró ser hidroquinona.

Los resultados obtenidos para la serie de las 5 entidades catalíticas a 3 diferentes temperaturas y concentraciones de catalizador se muestran en la Tabla 1. El hidrógeno requerido para la reacción es generado por medio de la reacción de desplazamiento agua-gas, a partir de RhL_2XY como precursores.

Por otro lado, el CO_2 obtenido fue detectado en una relación molar respecto a hidroquinona cercana a la unidad.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados obtenidos en términos de ciclos (turn over) son comparables a los obtenidos por Pino² (Tabla 1), pero en condiciones diferentes.

TABLA 1
RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS CATALITICOS EN
TERMINOS DE PRODUCCION DE HIDROQUINONA.

CATALIZADOR	LIGANTE	CICLOS ^a				
		170°C ^b	190°C ^b	140°C ^c	170°C ^c	190°C ^d
L_2RhCOCl	L					
Rh-1	trifenilfosfina	648	---	4.50	---	
Rh-2	tri-p tolii fosfina	*	*	36.50	---	
Rh-3	tri-o tolii fosfina	16.50	---	28	8	
Rh-4	tri-p-anisil fosfina	336	88	10	95	
Rh-5	tri-o-anisil fosfina	72.50	---	62	71	

$[\text{Ru}(\text{CO})_4]^3$ 202

- a m mol de hidroquinona producida por m mol de catalizador agregado y por tiempo (ciclos).
 b C_2H_2 y H_2O (0.111 moles), C(520 PSI), 65 g de tetrahydrofurano, catalizador 5×10^{-2} m moles. En todas las pruebas el tiempo de reacción fue de 6 horas.
 c Catalizador 2.5×10^{-2} m moles, iguales condiciones.
 d Referencia 2 C_2H_2 y H_2O (0.109 moles), CO (53 atm), 65 g de tetrahydrofurano, catalizador 0.1564 m moles. No se detectó hidroquinona.
 * Se detectó una cantidad mínima de producto.

La hidroquinona se forma como subproducto de un aparente polímero (no estudiado) y de un producto de descomposición (carbón).

Para los catalizadores Rh-4 y Rh-5 se observa que a concentraciones altas (2.5×10^{-2} m moles) se eleva el rendimiento de hidroquinona al aumentar la temperatura mientras que a concentraciones bajas (5.0×10^{-2} m moles) este incremento disminuye el rendimiento para ambos.

El hecho de que la conversión de hidroquinona disminuya a medida que la concentración de catalizador aumenta para Rh-4 en los experimentos estudiados, se encuentra en desacuerdo con informes previos³ donde se obtiene una ma-

yor cantidad de hidroquinona a mayor cantidad de catalizador. La diferencia es que en dicho informe se utilizan carbonilos metálicos como catalizadores, que al mismo tiempo son la fuente de CO, en tanto que en lo aquí descrito, el CO es adicionado y mantenido a presión.

En el caso de Rh-1, Rh-3, Rh-4 y Rh-5, puede verse una dependencia de la temperatura para una misma concentración de catalizador, ya que la producción de hidroquinona disminuye notablemente de 170 a 190°. Probablemente la alta temperatura aumenta tanto la polimerización, como la descomposición del sustrato.

Los mecanismos propuestos para este tipo de reacción (hidroformilación, oligomerización y polimerización) implican primero una coordinación del sustrato sobre el complejo con un consecuente cambio de geometría e inclusive de estado de oxidación en el metal central.

En el caso de la hidroformilación se postula enseguida una inserción de CO^9 en el enlace formado entre el metal y el carbono.

En el caso que nos ocupa es probable que exista una competencia entre esta inserción de CO y la coordinación de otra molécula de sustrato.

La inserción llevaría finalmente a una hidroformilación, mientras que la coordinación de una nueva molécula produciría un primer paso en una polimerización.

Las probabilidades de que una reacción domine sobre la otra, dependerán en gran medida de las condiciones de temperatura, así como de las actividades catalíticas y concentraciones, según se desprende del análisis de los resultados obtenidos, es decir, a mayor temperatura y concentración de catalizador, domina en mayor grado la polimerización así como la descomposición, mientras que a temperaturas menores y menor concentración de catalizador, aumenta la producción de hidroquinona para el sistema estudiado.

BIBLIOGRAFIA

- W. Reppe and H. Vetler. *Liebigs Ann. Chem.* **582**, 133 (1953).
- P. Pino, G. Bracca, G. Sbrana, A. Cuccuru. *Chem. Ind.* **49**, 1732 (1968).
- W. Reppe, N. V. Kutepow, A. Magin. *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 727 (1969).
- Chem. Abstr.* **69**: P10237w (1968);
69: P96232a (1968);
71: P91079w (1969);
72: P36330h (1970).
- G. G. Parshall. *The application and chemistry of catalysts by soluble transition metal complexes*. p. 161-163, 1980.
- J. J. Bonnet, R. Mathiew. *Inorg. Chem.* **17**, 1973 (1978).
- F. G. Mann, E. J. Chaplin. *J. Chem. Soc.* **139**, 527 (1937).
- D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson. *Inorganic Synthesis XI*, 99-101 (1969).
- A. Nakamura, M. TsuTsu. *Principles and Applications of Homogeneous Catalysis*. p. 131 (1980).

