



## Hidrogenación de Aromáticos en la Catálisis del Complejo $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{TPPDS})_2$ en Medio Bifásico Orgánico/Agua

Guzmán Angie\*, Suárez Trino<sup>1</sup>, León Gustavo<sup>1</sup>, Fontal Bernardo<sup>1</sup>, Reyes Marisela<sup>1</sup>, Bellandi Fernando<sup>1</sup>, Contreras Ricardo<sup>1</sup>, Cancines Pedro<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Organometálicos, Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Mérida 5101-Venezuela. Teléfono 0058-0274-2401380 Fax 0058-0274-2401286. E-mail: suarez@ula.ve

### Resumen

En este trabajo se presentan los resultados de la hidrogenación de compuestos aromáticos como el tolueno, benceno y *m*-xileno en un sistema bifásico heptano/agua, utilizando como precursor catalítico el complejo  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{TPPDS})_2$  (TPPDS = trifenilfosfinadisulfonada). Tanto el ligando como el complejo se sintetizaron y se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas convencionales (RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, FTIR y SM). Los parámetros óptimos experimentales encontrados, utilizando tolueno como sustrato patrón, fueron: 105°C, 1400 psi de hidrógeno, relación sustrato/catalizador 600:1 durante 4 horas de reacción. La conversión del tolueno aumenta con la temperatura, la presión de hidrógeno y con la fuerza iónica del medio. La variación del pH influye en la estabilidad de la especie activa para la catálisis ya que a pH 2 y 10 la velocidad de la reacción aumenta debido a la posible formación de partículas metálicas de rutenio. La prueba de la gota de mercurio muestra tendencia a inhibir la actividad catalítica del precursor para la hidrogenación bajo estas condiciones de trabajo. El precursor catalítico se reutilizó durante cuatro ciclos consecutivos sin pérdida aparente de la actividad en presencia de un exceso de ligando.

### Abstract

In this work the results obtained for hydrogenation of aromatic compounds like toluene, benzene and *m*-xylene in a two-phase system heptane/water, using as catalytic precursor, the  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{TPPDS})_2$  (TPPDS = triphenylphosphinedisulfonate) complex. The complex was synthesized and characterized by conventional spectroscopic techniques (RMN-<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, FTIR and MS). The experimental optimal parameters found, using toluene as reference substrate, were: 105°C, 1400 psi of hydrogen, s/c relation 600:1 during 4 hours of reaction. Toluene conversion increases with temperature, hydrogen pressure and with ionic strength. pH variation influences the stability of the active species, at pH 2 and 10 the speed of the reaction increases due to possible metallic particle formation. The test of the drop of mercury shows a tendency to inhibit the catalytic hydrogenation activity under these reaction conditions. The catalytic precursor was reused during four consecutive cycles with little activity loss in the presence of excess ligand.

## Introducción

En los últimos años la catálisis bifásica ha tenido un gran auge en la industria moderna ya que combina las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea, permitiendo alta actividad y selectividad del precursor catalítico, fácil recuperación del mismo, simplificación de la ingeniería de reactores y plantas industriales debido al uso de condiciones de baja severidad, además es beneficiosa para el ambiente [1]. El avance más importante, a nivel industrial, de la catálisis bifásica se introdujo en 1984 cuando Rhône-Poulenc/Ruhrchemie logró hidroformilar propeno a butiraldehído [2], así como la producción de L-Dopa realizado por Monsanto [3]. Es por esto que se ha despertado el interés de muchos científicos en el desarrollo de sistemas catalíticos bifásicos que puedan ser rentables y eficientes.

En otro orden de ideas, es bien conocido que la hidrogenación catalítica es una técnica ampliamente empleada para mejorar la calidad de los productos de refinación del petróleo[4,5]; las fracciones más pesadas de petróleo son ricas en compuestos aromáticos y organosulfurados, lo cual genera productos de baja calidad y emisiones contaminantes al ambiente [6]. En el marco de la catálisis bifásica, en los últimos años se han desarrollado muchos trabajos de investigación en la búsqueda de sistemas catalíticos que permitan reducir las cantidades de dichos compuesto en los combustibles líquidos, como la gasolina y el diesel, mediante reacciones de hidrogenación [7,8,9]. Tanto los compuestos aromáticos como los organosulfurados envenenan los convertidores catalíticos de los automóviles, además permiten la formación de depósitos en los motores y son agentes causantes de la formación de óxidos de nitrógeno y azufre los cuales precipitan como lluvia ácida. El contenido de olefinas en los combustibles también debe ser controlado ya que permiten la formación de ozono troposférico que es contaminante [4].

En esta línea de investigación, nuestro grupo ha encontrado que complejos de rutenio que tienen como ligados solubles TPPMS ó DMSO (DMSO = dimetilsulfóxido), son activos para la hidrogenación de olefinas livianas bajo condiciones de reacción moderadas en sistemas bifásicos orgánico/agua o líquido iónico/agua [10,11,12,13].

Con miras a ampliar esta línea de investigación se desarrolló el presente trabajo, en el se muestran los resultados obtenidos para la hidrogenación de compuestos aromáticos empleando como precursor catalítico el complejo  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{TPPDS})_2$  (TPPDS = trifenilfosfinadisulfonada).

## Método

Tanto el ligando como el complejo se sintetizaron por métodos reportados [11,14]. Las pruebas catalíticas se realizaron en un microreactor tipo Parr de acero equipado con una camisa de vidrio de 300 ml, unidad de calentamiento, control de temperatura, control de agitación mecánica y una válvula de muestreo. Las condiciones de trabajo empleadas fueron: 20 mL de heptano, 20 mL de agua, 1 mL del sustrato (tolueno y demás sustratos orgánicos) y aproximadamente 17 mg de catalizador (manteniendo una relación sustrato:catalizador 600:1), 1000 psi de presión, 105 °C de temperatura durante 4 horas de reacción. La reacción fue seguida por cromatografía de gases determinando el porcentaje de conversión en función del área de los picos con el paso del tiempo.

## Resultados y Discusión

La hidrogenación de tolueno se realiza eficientemente en medio bifásico heptano/agua utilizando como precursor catalítico el complejo  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{TPPDS})_2$ . las condiciones óptimas de trabajo encontradas experimentalmente son: 105°C, 1400 psi de hidrógeno,

relación sustrato/catalizador 600:1 durante 4 horas de reacción, donde se observa un porcentaje de conversión del 83% y como único producto de hidrogenación el metilciclohexano. El precursor catalítico muestra aumento del porcentaje de conversión con el aumento de la temperatura del sistema de reacción, entre 55°C y 155°C y la presión de hidrógeno, entre 400 y 1400 psi. Este es estable térmicamente hasta 125°C, a 155°C se observó disminución del producto formado posiblemente debido a la descomposición del mismo. Al aumentar la relación sustrato/catalizador entre 300:1 y 700:1, manteniendo la cantidad de sustrato constante, hay un aumento del porcentaje de conversión teniendo un máximo en 600:1 y un mínimo en 700:1, posiblemente este descenso se deba a la saturación del sitio activo de las moléculas del complejo presentes en solución. Debido a limitaciones técnicas las demás pruebas catalíticas se realizaron a 1000 psi de hidrógeno.

Al estudiar el efecto de la adición de electrolitos al medio de reacción se encuentra que el porcentaje de metilciclohexano formado en función del tiempo se ve afectado directamente. En las figuras 1, 2 y 3 se observa que con la presencia de sales el porcentaje de conversión aumenta significativamente al igual que la velocidad de la reacción. Este comportamiento sugiere que, bajo las condiciones de trabajo, en el sistema de reacción la catálisis puede estar ocurriendo en forma micelar. Los iones en solución pueden estabilizar los agregados micelares formados durante la agitación de la mezcla de reacción, minimizando las repulsiones entre los grupos polares del complejo, de esta forma la interacción del sustrato con la solución catalítica ocurre de manera más efectiva.

También se observa que al aumentar la fuerza iónica del medio, de 0.2 a 0.4, se incrementa el porcentaje de metilciclohexano formado. Sin embargo, a 0.6 se observa que el aumento no es tan pronunciado, posiblemente cuando la concentración de iones es muy grande en la solución se desestabilizan los agregados micelares, causando variación en la concentración micelar crítica, y por lo tanto la interacción entre las fases no es tan efectiva. Cuando la fuerza iónica es igual a 0.4 y 0.6, la reacción que se ve favorecida por la presencia de  $K_2SO_4$ , este comportamiento es contrario al esperado. Estudios previos reportan que en presencia de electrolitos que tienen iones pequeños el porcentaje de conversión se ve favorecido [11].

Para las sales de cloruro cuando se encuentran a altas concentraciones, en las figuras 1, 2 y 3, se observa un ligero aumento en la velocidad de la reacción. El tamaño de los iones sodio y potasio puede estar afectando este parámetro cinético ya que los iones más pequeños puede moverse más rápido y acomodarse mejor para minimizar las repulsiones entre los grupos polares del precursor catalítico. Mientras que cuando la fuerza iónica es 0.2 el sistema se comporta de forma diferente, posiblemente en este punto la concentración de los iones en solución no esté favoreciendo los efectos mencionados para los casos anteriores.

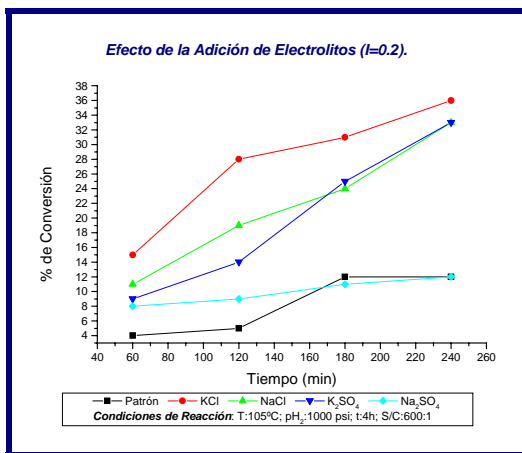


Figura 1. Efecto de la Adición de Electrolitos (I=0.2).

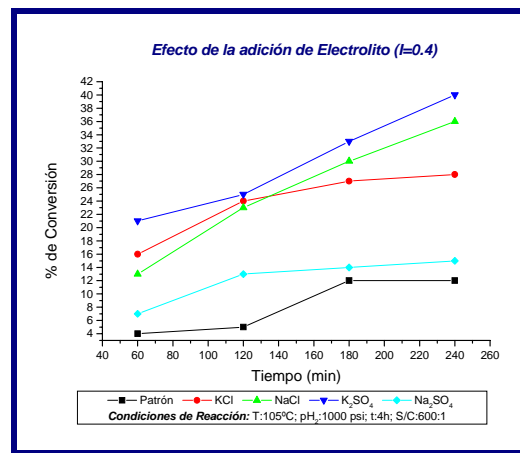


Figura 2. Efecto de la Adición de Electrolitos (I=0.4).

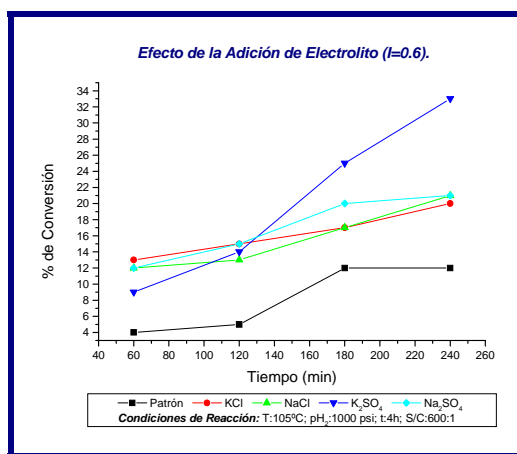
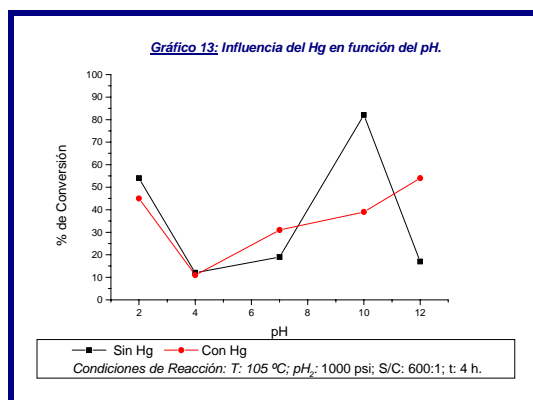


Figura 3. Efecto de la Adición de Electrolitos (I=0.6).

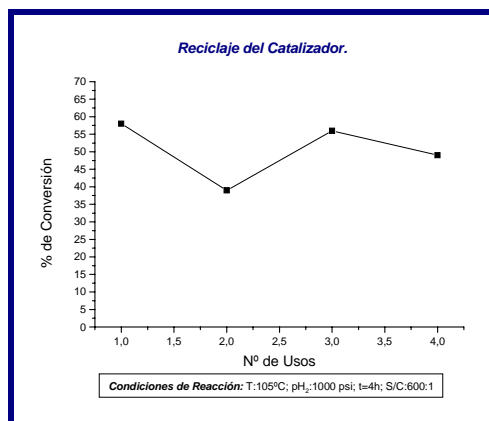
Además del estudio del efecto de la presencia de electrolitos en el medio de reacción, se realizaron pruebas del efecto del pH y se establece una comparación con el sistema en presencia de un exceso de mercurio. En la figura 4 se observa que cuando el medio acuoso es ácido hay un máximo de conversión a pH 2 y que la reacción de hidrogenación se inhibe en presencia del mercurio, el porcentaje de producto formado cambia de 54 %. En medio alcalino no se aprecia un comportamiento común, a pH 10 se observa un brusco aumento en la conversión del tolueno la cual decae en presencia del mercurio. Este comportamiento sugiere que a pH 2 y 10 puede favorecerse la formación de partículas de rutenio metálico que pueden estar favoreciendo la catálisis de forma heterogénea.

El aumento en el período de inducción es otra evidencia de que la catálisis está ocurriendo de forma heterogénea [15,16,17]. Los cambios en el pH alteran tanto efectos eléctricos como químicos en el sistema de reacción.

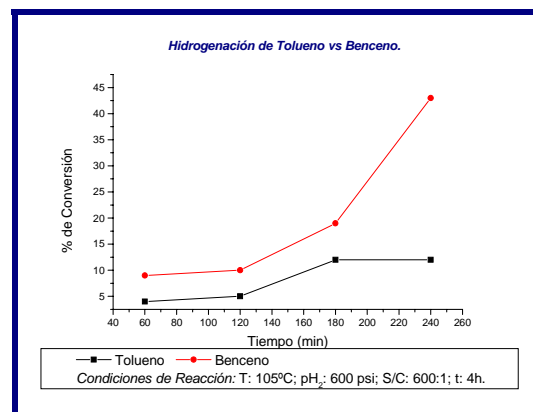


**Figura 4.** Efecto de la variación de pH en presencia de Hg en función del Tiempo.

Por otro lado se encuentra que la solución catalítica puede ser reutilizada durante cuatro ciclos consecutivos sin pérdida aparente de la actividad en presencia de un exceso de ligando en una relación molar ligando:catalizador 3:1 (figura 5). Los espectros UV-V de la solución catalítica, al final de cada ciclo, revelaron la presencia de bandas de absorción debidas a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  características de compuestos aromáticos, o mejor conocidas como bandas bencenoides y las bandas de transferencia de carga debidas a transiciones  $d \rightarrow \pi^*$  entre el metal y los ligandos. Estos resultados permiten verificar que el complejo organometálico es estable en solución acuosa, en presencia de un exceso de ligando, aun después de varios reciclajes y que permanece activo para la hidrogenación de tolueno.



**Figura 5.** Reciclaje del Catalizador.



**Figura 6.** Hidrogenación de Tolueno vs Benceno.

Finalmente se encuentra que el complejo es activo par la hidrogenación de benceno a ciclohexano obteniéndose 43% de conversión después de cuatro horas de reacción y el *m*-xileno es transformado a 1,3-dimetilciclohexano con 20% de conversión. En la figura 6 se observa que la velocidad de reacción para la reacción con benceno es mayor que con tolueno, posiblemente el grupo metilo del tolueno genera un impedimento estérico durante el ciclo catalítico favoreciendo cinéticamente el compuesto menos impedido.

## Conclusiones

El complejo  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{TPPDS})_2$  es activo para la hidrogenación de tolueno, benceno y *m*-xileno bajo condiciones de reacción moderadas (T: 105°C,  $\text{pH}_2$ : 1000 psi, S/C: 600:1 y t: 4h) en sistema bifásico heptano/agua.

La adición de sales al medio de reacción aumenta el porcentaje de producto hidrogenado favoreciendo la interacción entre la fase acuosa y la fase orgánica en presencia de electrolitos 1:1 como 1:2, variando la fuerza iónica del medio de reacción. La variación del pH influye en la estabilidad de la especie activa para la catálisis.

La solución catalítica puede ser reutilizada durante cuatro reacciones consecutivas sin pérdida aparente de la actividad en presencia de un exceso del ligando.

## Agradecimiento:

Al CDCHT-ULA por su financiamiento en la ejecución del proyecto (C-115-02-08-AA)

## Referencias

1. D. Páez. *Catálisis Homogénea en agua: Perspectiva Industrial. Visión Tecnológica*, Departamento de Procesos, Intevep, S.A. 4, (2) (1997) 147.
2. B. Cornils, W. A. Herrmann, R.W. Eckl. *Industrial Aspects of Aqueous Catalysis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 116 (1997) 27-33.
3. D. Vineyard, W. Knowles, M. Sabacky, G. Bachman. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1997) 5946.
4. F. Benito. *Fuel Oil. Almacenamiento, combustión y contaminación atmosférica*. Edición Original. Editorial Blume, Barcelona (España), 1969.
5. L. Suárez. *Efecto de los Compuestos Polares en las Propiedades de un Combustible Jet Venezolano*. Trabajo Especial de Grado para la Licenciatura en Química. ULA, Mérida (Venezuela), 2000.
6. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, y A. A. Williams. *J. Chem. Soc.*, (1958) 276.
7. H. Ding, B. Hanson. *Spectator cations and catalysis with sulfonated phosphines. The role of cations in exterminating reactions selectivity in the aqueous phase hydroformylation of olefins*. J. of Molecular Catalysis. A: Chem. 99 (1995) 131 – 137.
8. L. Plasseraud, G. Sus-Fink. *Catalytic Hydrogenation of Benzene Derivatives under Biphasic Conditions*. J. of Organometallic Chemistry 539 (1997) 163 – 170.
9. J. Kovács, T. Todd, J. Reibenspies, f: Joó. *Water-Soluble Organometallics Compounds. 9<sup>l</sup>. Catalytic Hydrogenation and Selective Isomerizations of Olefins by Water-Soluble Vaska's Complexes*. Organometallics 19 (2000) 3963 – 3969.
10. B. Fontal, A. Anzellotti, M. Reyes, F. Bellandi, T. Suarez, P. Cancines. *Catalytic Activity of  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$  in Biphasic and Homogeneous Systems*. Catalysis Letter 59 (1999) 187-190.
11. T. Suárez, G. León, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras, P. Cancines. *Síntesis, Characterization and Biphasic Catalysis with  $\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{Cl})(\text{TPPMS})_2$* . React. Kinet. Catal. Lett. 76 (2002) 161-167.
12. T. Suárez, D. Paredes, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras, P. Cancines. *Biphasic Catalysis with  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{TPPMS})_3$* . Transition Metal Chemistry 28 (2003) 217-219.
13. T. Suárez, G. León, B. Castillo, B. Fontal, M. Reyes, F. Bellandi, R. Contreras, P. Cancines. *React. Kinet. Catal. Lett.* Aprobado para su publicación.
14. M. J. Williams, T. Torpe, S. Brown, J. Crosby, S. Fitzjohn. "A practical synthesis of a disulfonated phosphine and its application to biphasic catalysis". Tetrahedron Letters, **41**, 4503-4505, 2001.
15. Y. Lin, R. Finke. *A more General Approach to distinguishing "Homogeneous" from "Heterogeneous" Catalysis: Discovery of Polyoxoanion- and  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  - Stabilized, Isolable and Redissolvable, High-Reactive  $\text{Ir}_{-190-450}$  Nanocluster Catalysts*. Inorg. Chem. 33 (1994) 4891 – 4910.
16. L. Lewis. *Chemical Catalysis by Colloids and Clusters*. Chem. Rev. 93 (1993) 2693 – 2730.
17. J. Widergren, R. Finke. *A review of de problem of distinguishing true Homogeneous Catalysis from soluble or ether metal-particle Heterogeneous Catalysis under reducing conditions*. J. of Molecular Cat. A: Chem. 198 (2003) 317 – 341.