

CATALIZADORES ORGANOMETÁLICOS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

ORGANOMETALLIC CATALYSTS CHEMICAL INDUSTRY



¹Alfonso Enrique Ramírez Sanabria, ²Johny Roberto Rodríguez Pérez

¹Programa de Química, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia.

²Escuela de Ciencias Básicas Tecnología e Ingeniería, Universidad Nacional Abierta y a Distancia – UNAD, Bogotá, D.C., Colombia

¹aramirez@unicauca.edu.co

²rodrijohny@gmail.com

Recibido: 27/04/2014 • Aprobado: 22/05/2014

RESUMEN

Los procesos catalíticos son cada vez más importantes en la industria. Gran número de productos químicos incluyen dentro de su producción reacciones catalizadas. La catálisis se entiende como un proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una especie química denominada catalizador. El presente trabajo recopila cinco procesos industriales en los cuales son empleados catalizadores organometálicos en fase homogénea. Busca resaltar la importancia que tienen los complejos organometálicos como catalizadores, para la industria de química fina y farmacéutica. Se detallan aspectos mecanísticos en los que se puede ver el papel del centro metálico en las propiedades catalíticas del sistema, así como en la estructura del producto final.

Palabras clave: *catálisis homogénea, industria química, química organometálica.*

ABSTRACT

Catalytic processes are ever more important in the industry; many chemicals include within their production catalyzed reactions. Catalysis is meant as a process in which the speed of a chemical reaction is increased due to participation of a chemical species as a catalyzer. In this work we want to present to public five industrial processes that use organometallic complex in homogeneous phase. The propose is show the relevance of organometallic chemistry in industry, fine chemistry or pharmaceutical. Mechanistic details show the role of metallic center in the final properties of products.

Keywords: *chemical industry, homogeneous catalysis, organometallic chemistry.*



I. INTRODUCCIÓN

En la historia de la catálisis se resaltan seis grandes etapas, y en tres de ellas se relaciona el empleo de catalizadores en la industria, a saber: el nacimiento de la catálisis industrial; la catálisis y la industria del petróleo y el auge académico y económico de la catálisis [1], [2].

La catálisis industrial surge debido al aumento de la población y de la necesidad de productos y servicios que mejoren la calidad de vida de las personas, esto, impulsado por la comunidad académica e industrial, que comenzó a traducirse, desde el punto de vista económico, en varias aplicaciones industriales atractivas. Esta época coincidió con lo que se llamó la segunda revolución industrial o el gran capitalismo, el cual se caracterizó por el surgimiento de nuevas y mejores técnicas de producción. Grandes industrias surgieron en torno a los productos químicos, combustibles y farmacéuticos de buena calidad, de

modo que los materiales y productos podrían ser elaborados en cantidades suficientes y a un costo razonable; además, que permitían minimizar la formación de subproductos, lo que trajo evidentes ventajas económicas [3].

Un ejemplo de cómo la catálisis ha contribuido al desarrollo de la sociedad, tiene que ver con los combustibles de origen fósil. El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos que se pueden separar de acuerdo con sus puntos de ebullición, gas natural, gasolina, querosene, aceites lubricantes, grasas, ceras, asfaltos, etc. En la figura 1 se evidencian algunos de los productos derivados del petróleo. A las fracciones más pesadas se les aplica procesos catalíticos de fraccionamiento co- “*cracking*” y “*reformado*” [4]. Además, se pueden realizar reacciones de alquilación y polimerizaciones, que son síntesis químicas mediadas por catalizadores [5].

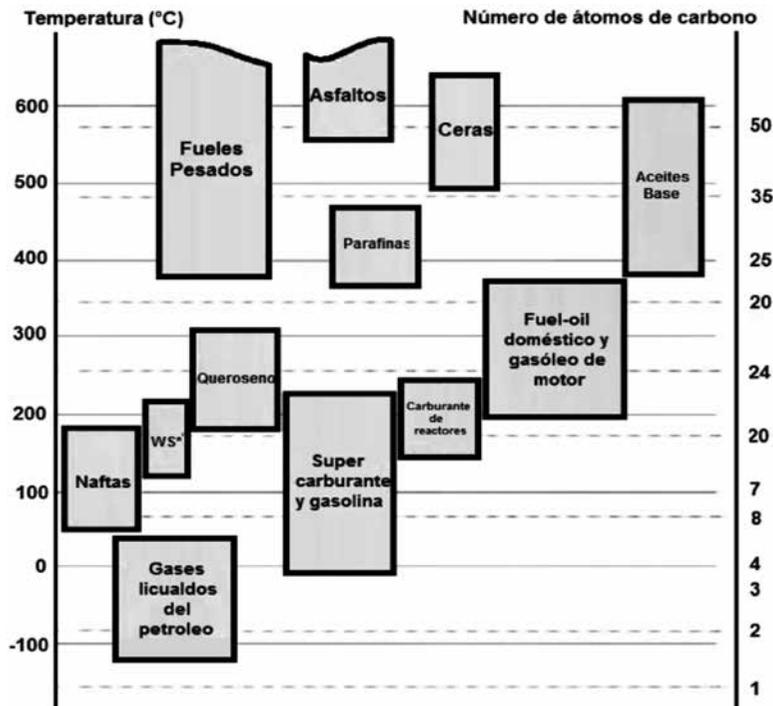


Fig. 1 Productos derivados del petróleo de acuerdo a su intervalo de destilación y del número medio de átomos de carbono [4]

En la actualidad, la mayoría de las reservas de fuentes de carbono, como el petróleo, el carbón y el gas natural, son usadas para la producción de energía y solo una pequeña fracción se dispone para la producción de químicos que emplea la industria.

La industria que emplea estas fuentes de carbono es llamada petroquímica. Adicionalmente, es posible convertir las fuentes de carbono en una mezcla de CO y H₂ (conocido como gas de síntesis). El hidrógeno es empleado, por ejemplo,

en la síntesis del amoníaco, en la deshidrosulfuración de los crudos y en los procesos de catálisis homogénea, así como en los procesos de hidrogenación selectiva [6]. Pero en términos de tonelaje total, las contribuciones de los procesos por catálisis homogénea en la industria son mucho menores que los heterogéneos.

En la figura 2 se encuentran los principales bloques de construcción básicos para obtener productos derivados tanto por catálisis heterogénea como por catálisis homogénea.

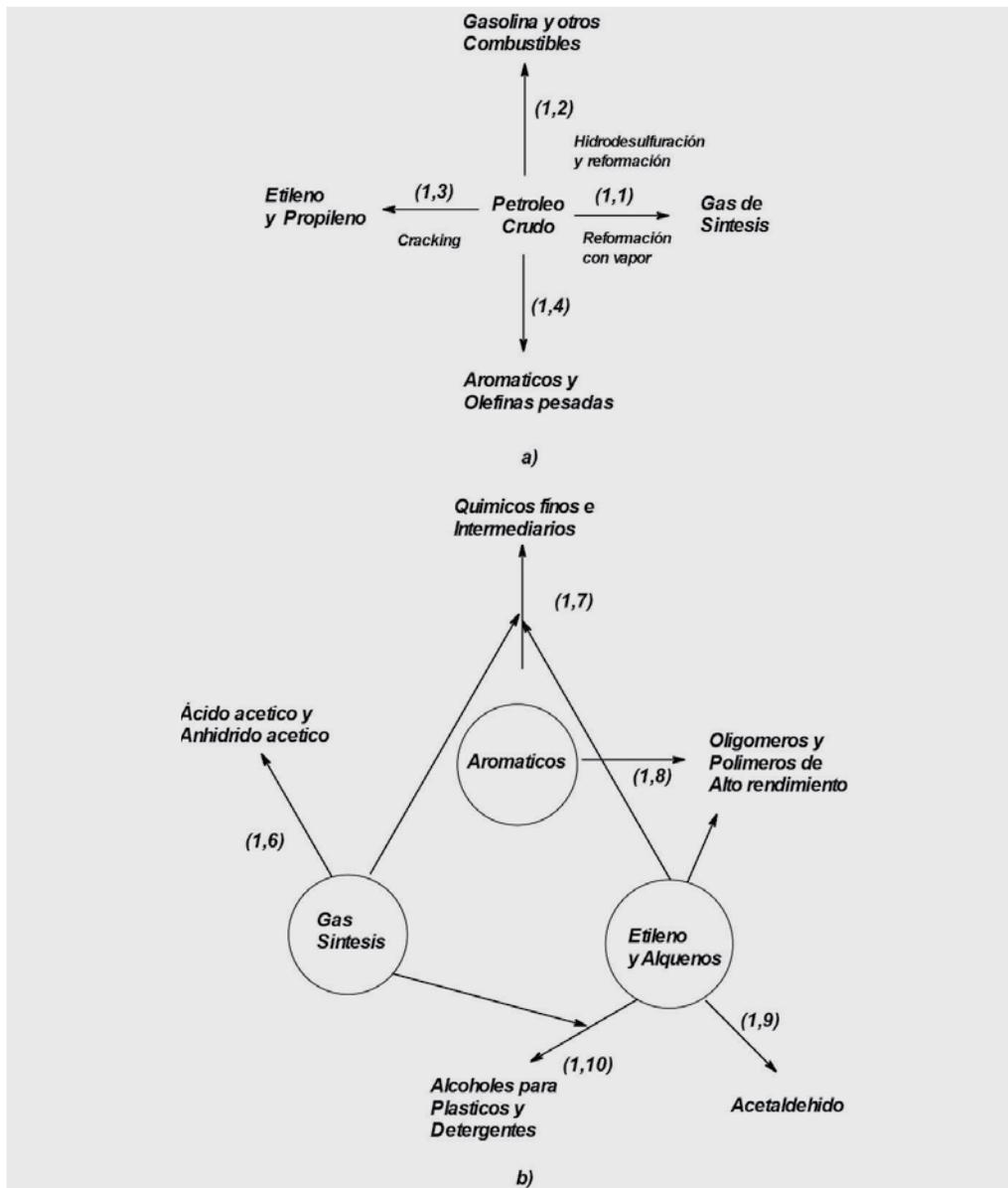


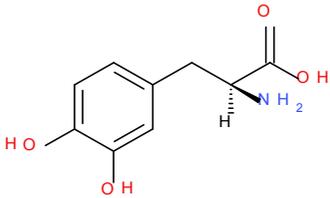
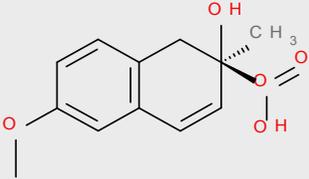
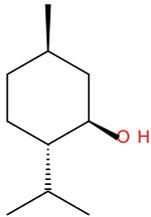
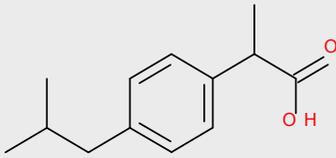
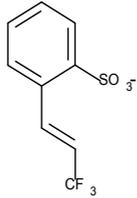
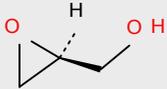
Fig. 2 Bloques de construcción básicos para obtener productos derivados por (a) catálisis heterogénea (b) catálisis homogénea.[7]

La figura permite tener una mejor idea de que, aunque hay un número menor de operaciones que se ejecutan por catálisis heterogénea, las toneladas de estas superan ampliamente las toneladas de producto que se obtienen por vía homogénea, aunque esta última posea un mayor número de

operación, principalmente en la obtención de intermediarios, en productos de la química fina y en productos farmacéuticos, entre otros [7]. Algunos de los productos obtenidos por catálisis homogénea se presentan en la tabla 1.

TABLA I.

ALGUNOS COMPUESTOS INDUSTRIALES OBTENIDOS POR CATÁLISIS HOMOGÉNEA. [7]

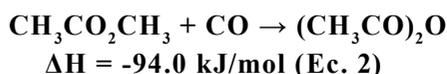
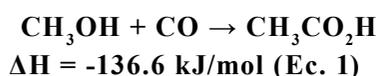
Estructura Química	Nombre y Uso	Proceso Industrial
	<p>L-DOPA Medicamento empleado en el tratamiento del Parkinson.</p>	<p>Hidrogenación asimétrica.</p>
	<p>NAPROXENO Medicamento anti-inflamatorio.</p>	<p>Hidroformilación asimétrica.</p>
	<p>L-MENTOL Saborizante</p>	<p>Isomerización asimétrica.</p>
	<p>IBUPROFENO Medicamento analgésico.</p>	<p>Carbonilación</p>
	<p>Intermediario en la producción del herbicida Prosulfuron.</p>	<p>Reacción de Heck (acoplamiento C-C).</p>
	<p>R-GLICIDOL Componente de medicamentos empleados en tratamientos cardíacos.</p>	<p>Epoxidación asimétrica.</p>

II. EVALUACIÓN DE ALGUNOS PROCESOS QUE MUESTRAN EL EMPLEO DE CATALIZADORES HOMOGÉNEOS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

A continuación, se revisarán algunos procesos que evidencian el empleo de catalizadores homogéneos con el propósito de ilustrar su importancia en la industria y dar a conocer cómo actúan.

A. Síntesis de ácido acético

La síntesis de ácido acético se realiza por el proceso de carbonilación del metanol (Ec.1). La reacción puede ser extendida a la carbonilación de acetato de metilo a anhídrido acético (Ec.2) (método desarrollado por Eastman Kodak), de propino a metacrilato de metilo (comercializado por la Shell) y de cloruro de benzoilo a ácido fenilacético (carbonilación de Montedison). La compañía Hoechst reportó un nuevo proceso de carbonilación para la síntesis de Ibuprofeno [8].



La obtención de ácido acético por carbonilación del metanol es actualmente realizada por las compañías BASF y Monsanto, pero el subproducto principal en cada una es diferente. El primero es un proceso en fase líquida tipo Fischer-Tropsch que conduce a la formación de alquil acetatos, metano, etc. El proceso Monsanto es una reacción tipo gas de agua “water-gas shift” [9]; una comparación más detallada se presenta en la tabla 2.

TABLA II
COMPARACIÓN DEL PROCESO INDUSTRIAL DE CARBONILACIÓN POR MONSANTO VERSUS BASF. [7]

Parámetro	BASF	Monsanto
Concentración del metal.	10 ⁻¹ mol/L de Cobaltow	10 ⁻³ mol/L de Rodio
Temperatura (°C.)	230	180-190
Presión (atm).	500-700	30-40
Selectividad (%) Metanol.	90	>99
Selectividad (%) CO.	70	90
Subproductos	CH ₄ , acetato de glicol, hidrocarburos oxigenados.	CO ₂ , H ₂
Efecto del hidrógeno.	Aumenta la cantidad de sub-productos.	Ninguno
Promotor CH ₃ I	Esencial	Esencial

1) Ciclo catalítico del proceso Monsanto. En la figura 3 se presenta el ciclo catalítico del proceso Monsanto. En este se pueden emplear varias sales de Rh como pre-catalizadores en presencia de I₂ y CO. En el ciclo se incluyen las reacciones de adición-oxidativa (2), (3) y de eliminación reductiva (4) y (1) (Figura 3a).

Tanto (1) como (3) son complejos de 16 electrones, mientras que (2) y (4) son complejos de 18 electrones. La estequiometría global de la reacción es 4:1, metanol: CO. El yoduro de acetilo es el producto del primer ciclo catalítico el cual es hidrolizado por el agua generada por la reacción del metanol con HI (figura 3b).

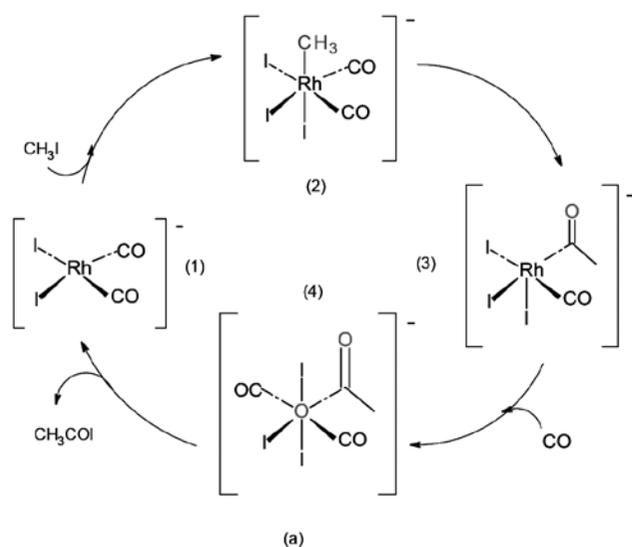


Fig. 3 Ciclo catalítico proceso Monsanto. [7]

En este ciclo, el paso que determina la velocidad de la reacción es la adición oxidativa CH_3I a (1), la cual sigue un mecanismo tipo $\text{S}_{\text{N}}2$, ya que la carga negativa en (1) aumenta su nucleofilicidad y reactividad hacia el CH_3I ; lo anterior ha sido determinado por espectroscopia de IR *in situ*.

2) Ciclo catalítico del proceso BASF. En la figura 4 y en las ecuaciones 3 (Ec.3) y 5 (Ec.5) se presenta el ciclo catalítico del proceso BASF. El anión tetracarbonilo de cobalto (6) se forma a partir del yoduro de cobalto a través de las reacciones (Ec.3) y (Ec.5).

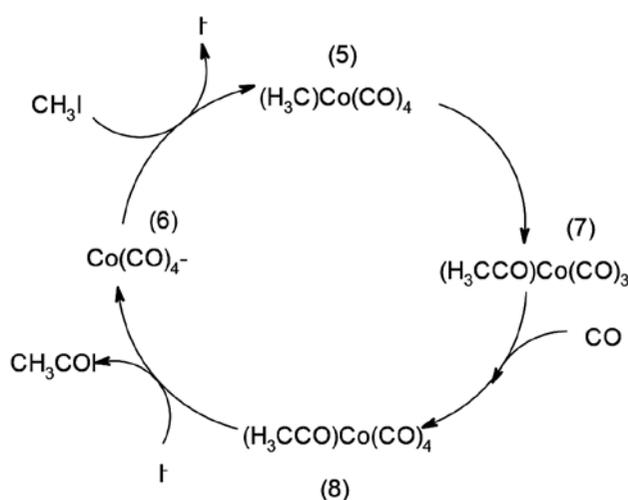
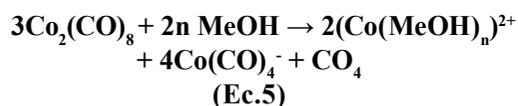
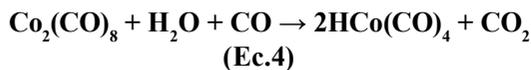
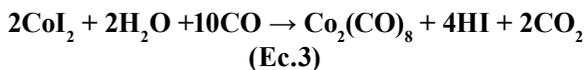


Fig. 4 Ciclo catalítico proceso BASF. [7]

El ataque nucleofílico de (6) sobre CH_3I produce (5) y I^- , y la conversión de (5) en (7) es un ejemplo de una inserción de un carbonilo a un enlace metal - alquilo. Otro grupo CO se adiciona sobre la especie de 16 electrones (7) para dar (8), la cual a su vez reacciona con I^- para eliminar yoduro de acetilo.

Al comparar los dos ciclos se encuentra una gran diferencia entre ellos. Los pasos de adición oxidativa y de eliminación reductiva no hacen parte del ciclo con Cobalto, mientras que, para el ciclo con Rodio, estos pasos desempeñan un papel fundamental. Para el proceso con Cobalto son fundamentales la presión de CO y la concentración de metanol.

B. Reacciones de hidrogenación en la síntesis de L-DOPA [10].

Antes de avanzar en el mundo de la catálisis asimétrica, se deben estudiar las generalidades del proceso de hidrogenación de dobles enlaces. La adición de hidrógeno (H_2) a un grupo $\text{C}=\text{C}$ genera una saturación del enlace, lo cual requiere de la activación del H_2 , y para ello existen tres vías:

- Adición oxidativa.
- Activación heterolítica.
- Activación homolítica.

La adición oxidativa es la vía más empleada en catálisis homogénea siendo el catalizador de Wilkinson el mejor ejemplo. El ciclo catalítico idealizado de esta vía se muestra en la figura 5. En este, la adición de H_2 da un dihidruro que guía a la labilización de un ligando PPh_3 (efecto trans) para generar un sitio en el cual se enlaza el doble enlace [10]. El alqueno forma un intermediario alquilo el cual es irreversiblemente atrapado por eliminación reductiva con el segundo hidruro para dar un alcano.

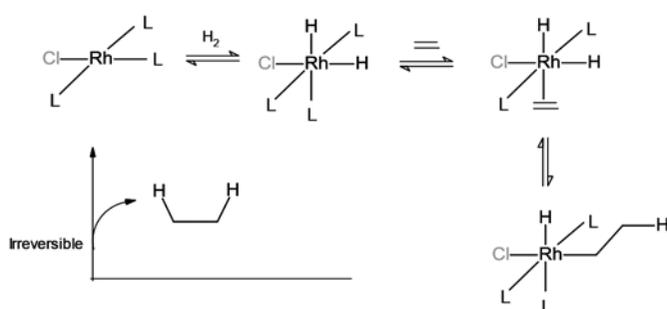


Fig. 5 Ciclo catalítico para reacción de hidrogenación con Catalizador de Wilkinson. [10]

La reversibilidad de la reacción hace que la adición oxidativa de H_2 al d^8 $RhClL_2$ tri-coordinado genere el d^6 RhH_2ClL_2 penta-coordinado lo cual hace que esta reacción sea más rápida que la eliminación reductiva. La Figura 5 corresponde al mecanismo hidruro en el cual el H_2 se adiciona antes a la olefina. Algunas veces la olefina se adiciona primero y este camino se conoce como mecanismo olefínico, como en el caso del catalizador $[Rh(dpe)(MeOH)_2]BF_4$ [10].

1) Efecto director. El catalizador de iridio, mostrado en la Figura 6a, permite explicar un fenómeno que es muy útil en las aplicaciones de síntesis orgánica. Cuando el H_2 se adiciona en una de las caras del sustrato, hay un grupo coordinante (ej., $-OH$, $-COMe$, $-OMe$) en una fase (Figura 6b), en la que la carga neta positiva le provee un metal lo suficientemente duro que permite el enlace al grupo director y, como en el caso de IrL_2^+ que es un fragmento de 12 electrones, tenga aún sitios vacantes que permitan el enlace tanto con el H_2

como con el alqueno para dar el intermediario A. De los cuatro posibles isómeros geométricos de cetona saturada, solo uno se forma y el H_2 sufre una adición *cis* al grupo director.

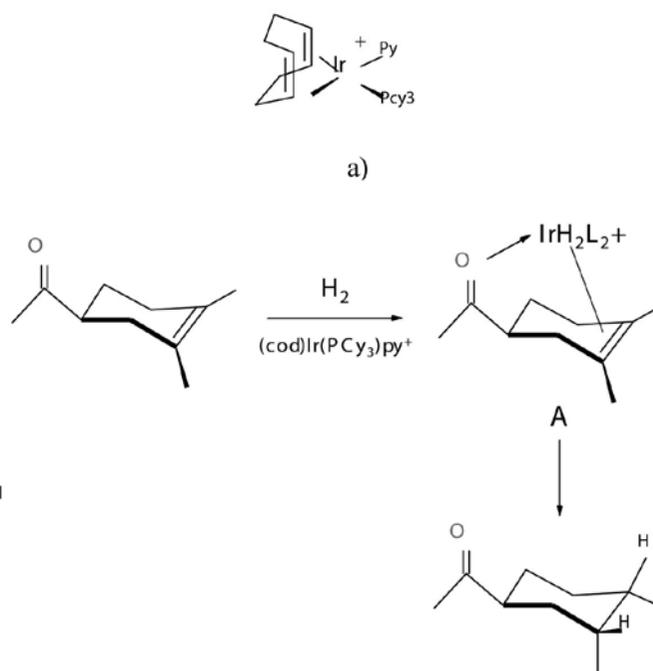


Fig. 6 (a) Catalizador de Ir.
(b) Efecto director en una fase. [10]

2) Catálisis asimétrica. Cualquier alqueno tiene la propiedad de ser proquiral, lo que significa que las dos caras del doble enlace son diferentes y por ello si el H_2 se adiciona por una de las caras se forma uno de los enantiómeros, y si se adiciona por la otra se formará el otro enantiómero; esto se puede apreciar en la figura 7. Es por esto, que en las reacciones de hidrogenación se puede hacer síntesis asimétrica, la cual es muy importante en la fabricación de fármacos.

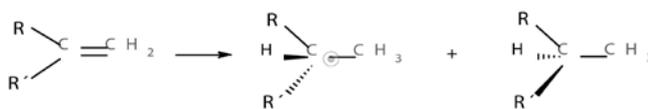


Fig. 7 Proquiralidad en los alquenos. [10]

[11] desarrollaron los catalizadores tipo " RhL_2^+ ", los cuales tienen una alta aplicabilidad en catálisis asimétrica. Para la hidrogenación asimétrica,

se obtiene un exceso enantiomérico 95-99 % [e.e. = $100 \times (\text{cantidad del isómero principal} - \text{cantidad del isómero en menor proporción}) / \text{total de ambos isómeros}$]. Un ejemplo de ello se muestra en la figura 8, en la que el primero de los alquenos puede sufrir inducción asimétrica y el segundo, no [10].

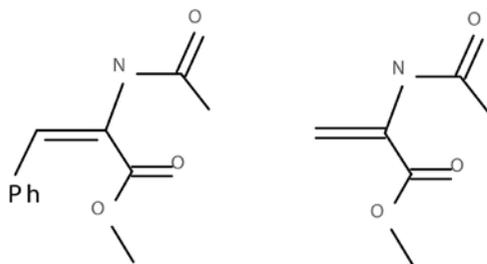


Fig. 8 Inducción asimétrica diferente en alquenos. En el alqueno de la izquierda (presencia del grupo Ph) es posible inducir mientras que en el de la derecha no es posible. [10]

Una de las mejores formas de tener catalizadores quirales es emplear ligandos como el BINAP 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo [12], (Figura 9). Este ligando tiene un eje de simetría C_2 lo cual sería comparable a un tornillo helicoidal, que puede, por supuesto, ir hacia la derecha o a la izquierda (Figura 9b).

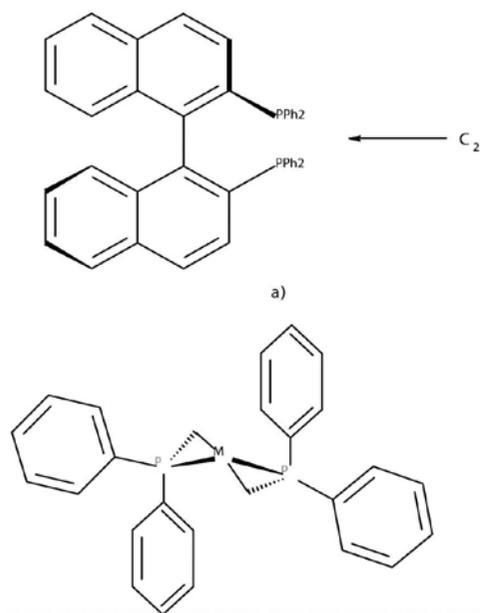


Fig. 9 (a) Ligando BINAP. (b). Catalizador quiral con ligandos BINAP. [10]

3) Primera síntesis industrial por catálisis asimétrica [13]. Partiendo de un sustrato tipo precursor enamida de α -aminoácidos, [14] desarrolló una síntesis industrial de la L-DOPA, fármaco empleado en el tratamiento del Parkinson. [15] de la compañía Monsanto descubrieron que un complejo catiónico de rodio con ligandos DiPAMP (Etano-1,2-diilbis[(2-metoxifenil) fenil fosfano]): $[\text{Rh}(\text{R,R})\text{-DiPAMP}(\text{COD})]^+\text{BF}_4^-$, cataliza la reacción de hidrogenación con una alta enantio-selectividad y una posterior hidrólisis ácida genera la L-DOPA, lo cual se observa en la figura 10. El proceso Monsanto opera desde 1974 y contribuyó con el avance de la catálisis asimétrica.

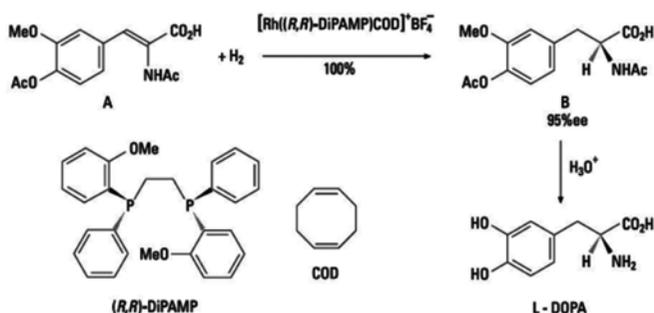


Fig. 10 Síntesis Monsanto de L-DOPA usando catálisis asimétrica [16]

C. Reacciones de acoplamiento [17]

Los complejos organometálicos empleados como catalizadores homogéneos han permitido la formación de enlaces tipo carbono-carbono o carbono-heteroátomo, los cuales son los que se buscan en la síntesis orgánica. De allí que estas reacciones sean ampliamente empleadas en la industria; se conocen como reacciones de acoplamiento y los trabajos pioneros corresponden a Tsuji y Trost [18]

Las reacciones son catalizadas por complejos de Paladio y generalmente involucran la reducción inicial del Pd(II) a Pd(0), seguida por una adición oxidativa del R-X para generar un intermediario R-Pd(II), en donde R corresponde a un grupo alquilo. Entre ellas se resaltan:

1) Reacción Tsuji-Trost. En esta reacción, un acetato de alilo es adicionado oxidativamente al catalizador de Pd (0) para dar el complejo π -alilo, el cual sufre un ataque nucleofílico por parte del carbanion generado por la desprotonación de un metileno activado y esto genera el producto acoplado. En la figura 11 se evidencia este proceso.

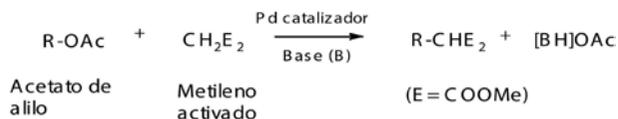


Fig. 11 Reacción Tsuji-Trost

2) Reacción Mizoroki-Heck. En esta reacción las especies Pd-R sufren una inserción con el alqueno y seguidamente se da una eliminación que genera el producto. Una base, como NaOAc, es necesaria para reciclar el paladio por remoción de HX [19]. La reacción general se observa en la figura 12 mientras que el mecanismo se muestra en la figura 13.

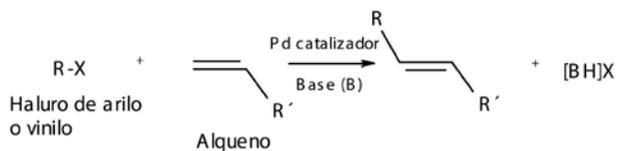


Fig. 12 Reacción Mizoroki-Heck

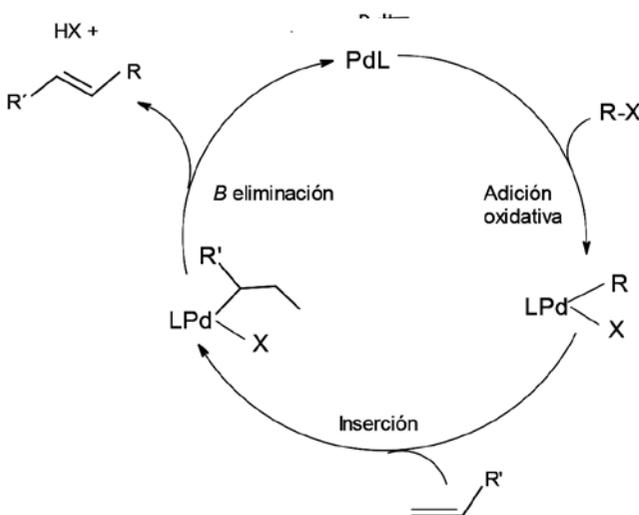


Fig. 13 Mecanismo de la reacción

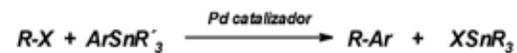
Mizoroki-Heck. [17]

Existen otras tres reacciones de acoplamiento: Miyaura-Suzuki, Stille y la aminación Buchwald-Hartwig, en las que la adición oxidativa de R-X sucede, pero el grupo aniónico X es reemplazado por un grupo nucleofílico proveniente del sustrato, ya sea un grupo arilo o un grupo NR_2 . En el último paso, la eliminación reductiva genera el producto. En la figura 14 se observan las reacciones generales citadas en [17].

Reacción de Miyaura-Suzuki



Acoplamiento de Stille



Aminación de Buchwald-Hartwig



R-X = Haluro de alilo o vinilo

Ar-X = Haluro de arilo

Fig. 14 Reacciones de acoplamiento

El mecanismo de reacción se muestra en la figura 15. En esta aparecen los pasos principales propuestos para estas reacciones en los que los estados de oxidación para el Pd son generalmente Pd(0)/(II), aunque son posibles Pd(II)/(IV).

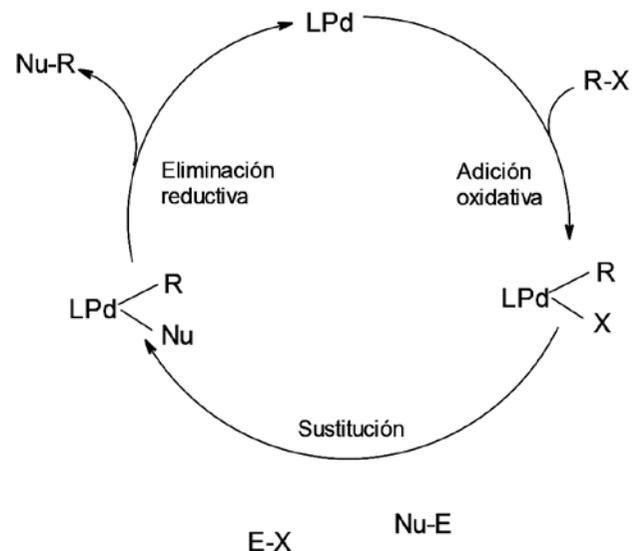


Fig. 15 Mecanismo para reacciones de acoplamiento. [17]

D. Reacciones de oxidación: [20]

Los compuestos del tipo órgano-cobre cumplen un papel importante en las transformaciones sintéticas orgánicas empleando sales simples de cobre II, principalmente en reacciones de oxidación. El ejemplo más sobresaliente es la oxidación de alquenos, proceso Wacker, en el que las sales de cobre intervienen en la reoxidación *in situ* del Pd (II) con oxígeno molecular. Otra aplicación industrial es la oxiclорación de etileno para producir 1,2-dicloroetano (los catalizadores son complejos organometálicos basados en cloruros mixtos: cuproso y cúprico) [21].

Un ejemplo industrial de este tipo de reacciones es la obtención de ciclohexanona por oxidación del ciclohexano. La ciclohexanona es el reactivo de partida para la producción de ácido adípico y caprolactama que son compuestos empleados en la síntesis del nailon 6,6 y 6, respectivamente. También se ha reportado un sistema más activo para la oxidación del ciclohexano. La reacción de la trietanolamina con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en presencia de NaOH y diferentes tipos de carboxilatos aromáticos más NaN_3 o NaBF_4 generan una familia de complejos multinucleares de cobre con diferentes características estructurales (Figuras 16a y 16b). Estos complejos muestran una excelente actividad empleando acetonitrilo como solvente y H_2O_2 como agente oxidante [20]

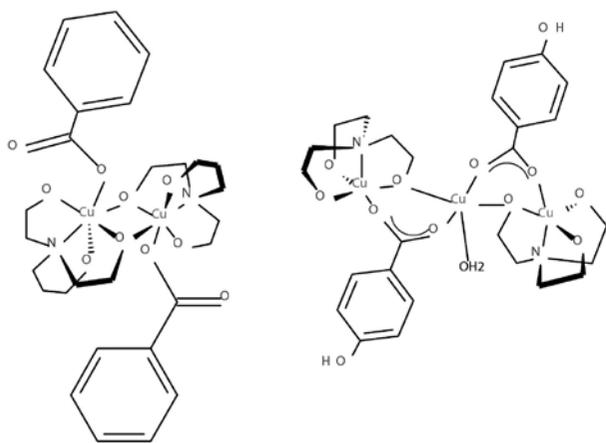


Fig. 16 Complejos multinucleares de Cu para la oxidación de ciclohexano. [20]

Otra reacción de oxidación importante en la industria es la oxidación de sulfuros. Los sulfuros están presentes en los efluentes de los procesos en la industria de curtiembres de cueros vacunos, siendo un problema grave de contaminación y, por ello, el interés en oxidarlos totalmente a SO_2 . Por otro lado, la oxidación selectiva de estos sulfuros permite obtener sulfóxidos y sulfonas que son de importancia en el ámbito farmacológico, como es el caso de la dapsona (4,4'-diaminofenil sulfona), un poderoso antibiótico contra la malaria [22].

La figura 17 muestra la oxidación del metil-fenil-sulfuro con H_2O_2 , en la cual se adiciona un co-catalizador, Tempo (1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina). En esta reacción solo se generan trazas de la sulfona.

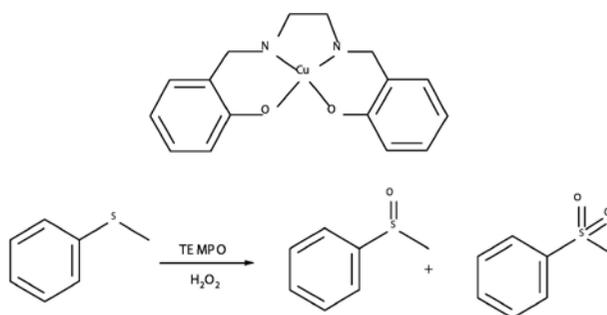


Fig. 17 Complejos de Cu para la oxidación de sulfuros aromáticos. [20]

La oxidación de aminas permite la obtención de iminas ($\text{C}=\text{N}$) y nitrilos (CN), sustancias de gran importancia por constituirse en intermediarios de síntesis en la producción de fármacos y otros productos de química fina, como es el caso de la producción de compuestos N-heterocíclicos, tales como, los alcaloides que se emplean como fármacos en el tratamiento de enfermedades mentales y los analgésicos [23]. Un ejemplo de catalizador utilizado en estas reacciones corresponde a complejos trinucleares y dinucleares que emplean el ligando selenobifenol HL^{Se} HLSe [17] (Figura 18).

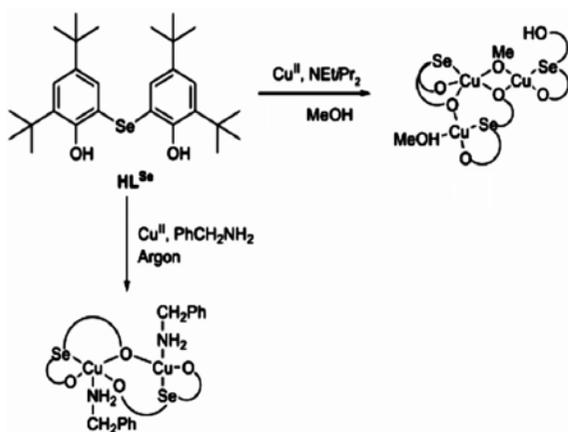


Fig. 18 Complejos de tri- y dinucleares de Cu para la oxidación de aminas. [20]

Cuando se emplea benzilamina como sustrato, solo se obtiene benzilidienbenzilamina, la base de Schiff producto de la condensación del benzaldehído y la benzilamina. Productos similares tipo base de Schiff son observados con α -fenilbenzilamina y ciclohexilamina. El mecanismo puede verse en la figura 19.

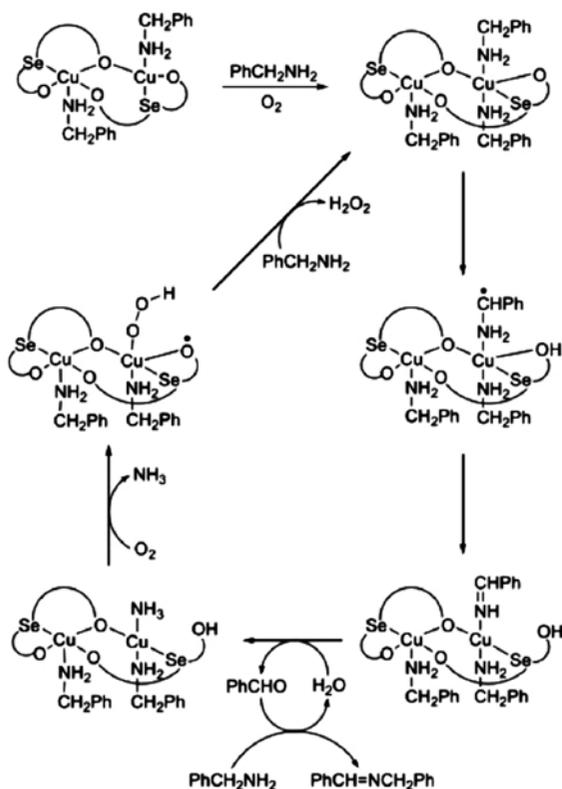


Fig. 19 Mecanismo catalítico para la oxidación de benzilamina empleando complejos de dinucleares de Cu. [20]

E. Polimerizaciones

Uno de los descubrimientos más importantes en la química con implicaciones en la industria química en el último siglo es el desarrollo de los catalizadores Ziegler-Natta empleados en la polimerización de olefinas. Los catalizadores tienen como base al tetracloruro de titanio (TiCl_4) y al cloruro de dietilaluminio $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}]$ como co-catalizador para la polimerización de etileno y la respectiva obtención de polietileno de alta densidad HDPE (por sus siglas en inglés *High Density Poly-Ethylene*).

Teniendo en cuenta la solubilidad del catalizador Ziegler-Natta este puede ser categorizado en:

1) Heterogéneos: predominan en el sector industrial y están basados en compuestos de titanio (o vanadio). Se usa en combinación con compuestos de órgano-aluminio como el tri-etilaluminio ($\text{TEA}=\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) como co-catalizadores.

2) Homogéneos: estos se basan en complejos de Ti, Zr o Hf. Se usan en combinación con un rango de diferentes compuestos de órgano-aluminio como co-catalizadores conocidos como metalloceno/metilaluminoxano (MAO) con ligandos multi-dentados de oxígeno y nitrógeno [24].

El polietileno –PE– es el polímero más popular y más ampliamente empleado. Su formación se da por la polimerización del etileno (monómero) a través de una reacción de inserción. A pesar de la sencillez de su estructura, su fabricación es bastante compleja pues este posee una alta velocidad de cristalización y una gran flexibilidad. Estas propiedades dependen de las diferentes formas en que pueda obtenerse el PE. En general, el PE de baja densidad LDPE (por sus siglas en inglés *Low Density Poly-Ethylene*) es preparado con catalizadores tipo Ziegler-Natta y el HDPE con ayuda de catalizadores del tipo metallocenos.

La figura 20 representa el mecanismo para la polimerización de olefinas. El tratamiento de una

solución de tolueno y di cloruro de zirconoceno ($ZrCp_2Cl_2$) (Figura 20) (1) con MAO (metilaluminoxano) resulta en una rápida reacción de intercambio, la cual genera el complejo mono-metil Cp_2ZrCH_3Cl (2). El Cp_2 se refiere al ciclopentadienilo. El exceso de MAO guía a la generación de Cp_2ZrMe_2 (4) y a las especies par-ion $[Cp_2ZrCH_3]^+$ (5) junto con su contra-ion $[X-Al(Me)O]^-$ donde $X = Cl, Me$. El catión Cp_2ZrCH^+ (5) en presencia del complejo π (6) genera el producto de inserción (7) ($n = 1$). La reacción continua con una inserción paso a paso de etileno que produce el complejo catiónico alquil-zirconoceno (7) ($n = 2, 3... n$). La β -eliminación genera una cadena polimérica impar con un enlace doble $C=C$ (8). El hidruro catiónico zirconoceno (9) comienza la reacción de polimerización que es catalizada por un catión zirconoceno para dar una cadena polimérica impar (10) [25].

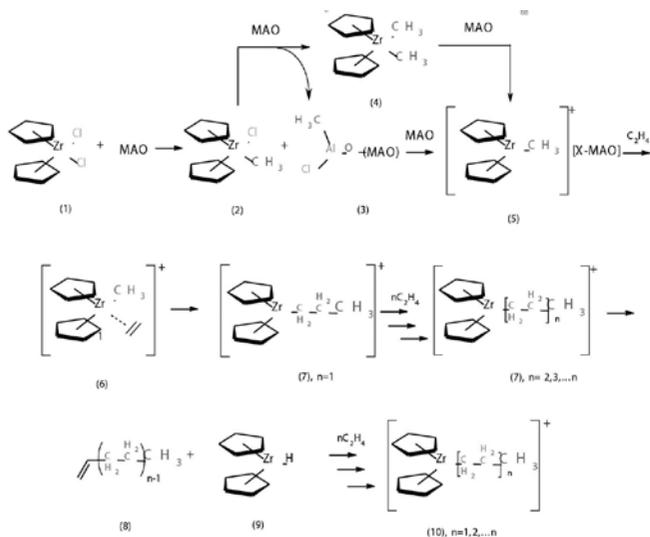


Fig. 20 Mecanismo catalítico propuesto para la polimerización de C_2H_4 con catalizadores Ziegler-Natta homogéneos tipo $ZrCp_2Cl_2/MAO$ ($Cp =$ ciclopentadienil; $Zr =$ zirconio; $MAO =$ metilalumoxano). [25]

A diferencia del etileno, el propileno es un monómero asimétrico, y por ello, el poli-propileno puede ser producido con diferentes configuraciones estereoquímicas, como, por ejemplo: isotáctico, sindiotáctico, atáctico, etc [26]. En la figura 21 se observan algunas de estas configuraciones.

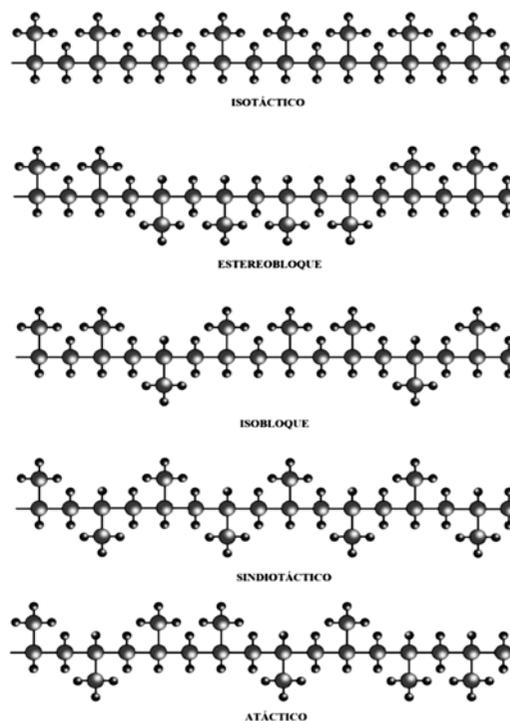


Fig. 21 Representación bidimensional del polipropileno (PP) con diferentes orientaciones del grupo metilo.

Desde un punto de vista comercial, el PP isotáctico tiene una estructura más ordenada y, por tanto, mayor punto de fusión y mayor cristalinidad, en comparación con las formas atáctica o sindiotáctica. Lo más importante es que la estructura del PP depende del tipo de metal en el catalizador.

En presencia de catalizadores homogéneos tipo metallocenos, la inserción primaria al hidruro metálico produce el PP n-propil iniciado PP [24], como se aprecia en la siguiente reacción (Figura 22).

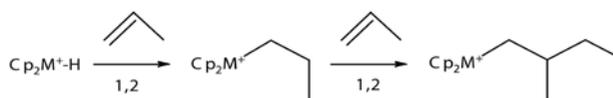


Fig. 22 Reacción de inserción primaria. [24]

En presencia de catalizadores homogéneos a base de hierro, las especies metal-metil son responsables de la formación de grupos terminales isobutilo y por ello se da un inusual mecanismo de inserción secundaria que se muestra en la siguiente reacción de la figura 23, [24].

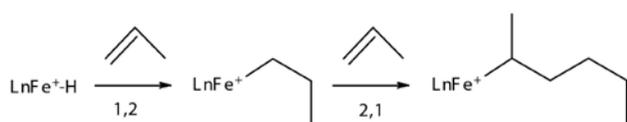


Fig. 23 Reacción de inserción primaria. [24]

III. CONCLUSIONES

Existe una amplia aplicabilidad industrial de los catalizadores homogéneos, a pesar de que muchos de los catalizadores empleados en la industria son heterogéneos. A pesar de esto, los complejos organometálicos han permitido ampliar el espectro de síntesis y la aplicabilidad de los productos por obtener, en particular en el área de la química farmacéutica y de la química fina como se evidenció a lo largo del escrito.

Por otro lado, de la evaluación de los cinco procesos abordados en este escrito, se evidencia la importancia de los catalizadores homogéneos en sectores como la química fina, la industria farmacéutica y la industria pesada. Como se demostró, la importancia de los complejos organometálicos como catalizadores definen en sí los procesos y la direccionalidad de los productos de reacción, así como la eficiencia de esta.

REFERENCIAS

- [1] A. E. Ramírez y J. Sandoval, "Tras las huellas de la catálisis", Popayan: Universidad del Cauca, 2014.
- [2] J. Smith, "History of catalysis", John Wiley & Sons, Encyclopedia of Catalysis, p. pp. 447-479. 2002, vol. 3.
- [3] J. Armor, "A history of industrial Catalysis", Catalysis Today, n° 163, pp. 3-9, 2011, vol. 3.
- [4] J. Wauquier, "El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación", Madrid: Diaz de Santos, 2004.
- [5] A. E. Ramírez, L. A. Vargas, N. E. Valderruten y M. P. Zuluaga, "Catálisis: una ciencia para una mejor calidad de vida," Boletín De La Vicerrectoría De Investigaciones, vol. pp. 9-11, 2008, vol 16.
- [6] D. Cole-Hamilton, "Homogeneous Catalysis--New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling," Science, n° 5613, pp. 1702-1706, 2003, vol. 299.
- [7] S. Bhaduri y D. Mukesh, "Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications", John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [8] A. Ahmadi, M. Danialia, S. Kazemia, S. Azamia y N. Alizadea, "Synthesis of Ibuprofen with Modified and Economical Process as an NSAID Drug", Journal of Applied Chemical Research, n° 3, pp. 91-95, 2014, vol 8.
- [9] H. Cheung, R. Tanke y P. Torrence, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [10] R. H. Crabtree, "The organometallic chemistry of the transition metals", John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [11] R. Schrock y V. Osborn, "What do we know about reactions mechanism? The electrospray ionization mass spectrometry approach", Journal of brazilian chemistry society, pp. 1827-1840, 2011, vol. 22.
- [12] Shaozhong Ge, R. Green y J. Hartwig, "Controlling First-Row Catalysts: Amination of Aryl and Heteroaryl Chlorides and Bromides with Primary Aliphatic Amines Catalyzed by a BINAP-Ligated Single-Component Ni(0) Complex," Journal American Chemistry Society, n° 4, p. 1617-1627, 2014, vol. 136.
- [13] «Nobel Prize,» 2011. [En línea]. Available: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/advanced-chemistryprize2001.pdf. [Último acceso: 10/10/2015]
- [14] W. S. Knowles. Asymmetric hydrogenations- the Monsanto L-Dopa process. Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions, 2004.
- [15] W.S. Knowles, M.J. Sabacky y B.D. Vineyard. "DIAMP: 1,2-bis [(phenyl-o-methoxyphenyl) phosphino]ethane" Journal Chemical Society Commun, p.10, 1972, vol. 2.
- [16] Ahlberg (2001). Asymmetric hydrogenation. [En línea]. Disponible en: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/advanced-chemistry-prize2001.pdf
- [17] J. L. Crawford, "Discovery, optimization and mechanisms of new transformations proceeding via catalytic carbon-hydrogen bond activation", Los Angeles: University of California, 2002.
- [18] B. Vulovic, F. Bihelovic, R. Matovic y R. Saicic, «Organocatalyzed Tsuji-Trost reaction: a new method for the closure of five- and six-membered rings.» Tetrahedron, n° 50, p. 10485-10494, 2009, vol. 65.
- [19] M. Oestreich, "The Mizoroki-Heck Reaction", John Wiley & Sons, Ltd, 2009.
- [20] J. M. Brown, P. H. Dixneuf, A. Furstner, L. S. Hegedus, P. Hofmann, P. Knochel, G. Van Koten, S. Murai y M. Reetz, "Organometallic Oxidation Catalysis Topics in Organometallic Chemistry", Springer, 2007.

- [21] F. Csende y S. Geza, "Approaches to the formation of condensed isoindoles," *Current Organic Chemistry*, nº 13, pp. 1261-1276, 2005, vol. 9.
- [22] V. Palermo, "*Síntesis y caracterización de heteropolímeros constituyendo materiales híbridos para su aplicación como catalizadores en la oxidación eco-compatible de sulfuros*," Buenos Aires: Universidad Nacional de la Plata, 2012.
- [23] F. Aguirre, "*Oxidación catalítica de benzilamina y derivados de iminas*," Universidad de Cantabria, 2014.
- [24] S. Ahmad, H. C. Mohammed, J. Shah, A. H. Mohd, K. Walter, V. A. Purushothaman y A. Y. Wageeh, "The influence of Ziegler-Natta and Metallocene catalysts on polyolefin structure, properties and processing ability," *Materials*, pp. 5069-5108, 2014, vol. 7.
- [25] L. S. Santos, "What do we know about reactions mechanism? The electrospray ionization mass spectrometry approach," *Journal of Brazilian Chemistry Society*, nº 10, pp. 1827-1840, 2011, vol. 22.
- [26] W. Kaminsky, "Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization," *Journal of chemical society, Dalton transactions*, nº 9, pp. 1413-1418, 1998.