

23 2ci

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



## "VALORACION CATALITICA DEL SISTEMA $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ EN FASE HOMOGENEA"

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**Q U I M I C O**  
P R E S E N T A  
MARTINE LORRAINE CHRIST DE NEYMET

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F. EXAMENES PROFESIONALES 1990  
FAC. DE QUIMICA



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

## I.- RESUMEN

## II.- OBJETIVOS

## III.- FUNDAMENTOS TEORICOS

- 1.Actividad catalítica del estaño
- 2.Actividad catalítica de compuestos organometálicos de cobalto
- 3.Sistema bimetalico  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$
- 4.Activación de carbonatos orgánicos y síntesis de acetales

## IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

- 1.Aparatos
- 2.Reactivos
- 3.Síntesis del precursor catalítico
- 4.Reacciones catalíticas

## V.- RESULTADOS Y DISCUSION

- 1.Influencia del volumen de carbonato
- 2.Influencia de la temperatura
- 3.Influencia de la presión de CO
- 4.Influencia de la concentración de catalizador
- 5.Perfiles cinéticos
- 6.Influencia de la naturaleza del carbonato

## VI.- CONCLUSIONES

## VII.- ANEXOS

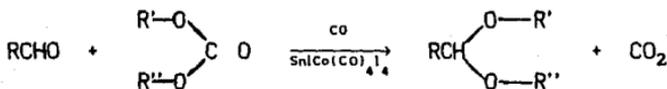
## VIII.- BIBLIOGRAFIA

I

**RESUMEN**

## RESUMEN

En el presente trabajo se valora la actividad catalítica como ácido-base de Lewis del sistema bimetalico  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  (I) en la activación de carbonatos orgánicos<sup>1</sup>. Utilizando el compuesto I como precursor catalítico, se llevó a cabo el estudio de la acetalización de hexanal con diferentes carbonatos :



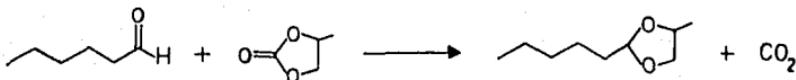
Se analizó el comportamiento de la reacción con carbonato de propileno (C.P.) en función de los siguientes parámetros: volumen de carbonato, presión de monóxido de carbono, temperatura de operación, relación molar catalizador / sustrato así como la influencia de la naturaleza del carbonato.

También se realizaron y compararon los perfiles cinéticos del proceso catalizado por  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  respectivamente.

## OBJETIVOS

## OBJETIVOS

- Sintetizar el compuesto (I):  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$
- Realizar la valoración catalítica de este sistema bimetalico en la reacción de acetalización de hexanal a partir de la activación de carbonato de propileno, C.P. :



- Analizar el desarrollo de la reacción en función de los varios parámetros
- Comparar el proceso con el catalizado por dicobalto octacarbonilo (cinéticas)
- Valorar la activación de diferentes carbonatos orgánicos en presencia de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  y de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

### III

## FUNDAMENTOS TEORICOS

## FUNDAMENTOS TEORICOS

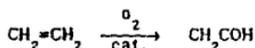
### 1. ACTIVIDAD CATALITICA DEL Sn

#### 1.1. Antecedentes

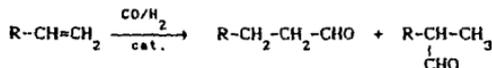
La participación de compuestos del estaño en síntesis orgánica se ha incrementado considerablemente en los últimos 30 años. Los derivados del alquil estaño se usan ampliamente en la industria de los polímeros<sup>2</sup>; como agentes estabilizantes en la obtención de PVC (poli cloruro de vinilo)<sup>3</sup>, pero sobre todo como co-catalizadores, logrando en casos como el del butadieno<sup>4</sup> una polimerización estereoespecífica en más del 70%. Los compuestos del estaño también catalizan reacciones de transesterificación<sup>5</sup>, de desplazamiento del gas de agua<sup>2</sup>, de obtención de alcoholes<sup>6</sup> y de carbonatos orgánicos cíclicos<sup>7,8</sup>.

Los procesos Wacker<sup>9</sup> y oxo<sup>10</sup> son transformaciones sumamente importantes para la industria química ya que constituyen una valiosa fuente para la obtención de materias primas: con el primero se produce acetaldehído a partir de etileno, mientras que con el segundo método se generan principalmente aldehídos a partir de la hidroformilación de alquenos en presencia de una mezcla de CO e H<sub>2</sub> (gas de síntesis).

## PROCESO WACKER:



## PROCESO OXO

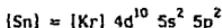


Ambos procesos son aplicaciones industriales de la catálisis homogénea por coordinación en los que participan activamente metales de transición como paladio<sup>9</sup> y cobalto<sup>11</sup>.

Cuando se llevaron a cabo estas reacciones empleando compuestos de platino (II), se observó<sup>12</sup> que su actividad catalítica aumentaba al agregar un derivado del estaño como es el  $\text{SnCl}_2$ . Lo anterior da lugar a la formación "in situ" de un complejo intermediario  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}]^{2-}$  que reacciona más fácilmente con la doble ligadura  $\text{C}=\text{C}$  del alqueno que el ión  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , generado en ausencia de  $\text{SnCl}_2$ . A partir de estudios realizados con  $^{19}\text{F}$  y espectros de RMN de complejos *m*-y *p*-fluorofenilo del  $\text{Pt}^{\text{II}}$  se logró establecer que tanto la naturaleza aceptora  $\pi$  de los iones  $\text{SnCl}_3^-$  como el importante "efecto trans" que presentan<sup>13</sup>, contribuyen a la activación del  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . La naturaleza electrónica del enlace Sn-Pt es por lo tanto la que determina el comportamiento catalítico del sistema, según dé lugar a un complejo activado de mayor o menor estabilidad.

## 1.2. Química de coordinación del Sn

El Sn pertenece a la familia IV de la tabla periódica puesto que su configuración electrónica basal es



Los elementos de esta familia C, Si, Ge, Sn y Pb, muestran un ligero carácter metálico que se acentúa marcadamente hacia los átomos más pesados. En efecto, el carbono y el silicio son no metálicos, el estaño y especialmente el plomo son metálicos, mientras que el germanio tiene un comportamiento químico intermedio.

La tendencia a la catenación, es decir a la formación de cadenas del mismo elemento, presenta una disminución según el orden  $C > Si > Ge \approx Sn > Pb$ , debido principalmente a la fuerza decreciente de enlaces C-C, Si-Si, Ge-Ge, Sn-Sn y Pb-Pb. Paralelamente, se observa una reducción en las energías de enlace covalente con otros átomos. El carbono es el elemento de este grupo que tiene la mayor energía de ionización, seguida por la del Si que es muy parecida a la del Ge; esto se atribuye principalmente al llenado de los orbitales  $3d^{10}$ . Del mismo modo, el llenado de los  $4f^{14}$  contribuye a la similitud entre las energías necesarias para ionizar al estaño y al plomo. Las electronegatividades de Pauling de los elementos de la familia IV son todas del orden de 1.8 excepto la del carbono que es de 2.5<sup>14</sup>.

Dado que todos ellos tienen una configuración electrónica del tipo  $ns^2np^2$  se puede pensar en la promoción de este estado  $ns^2np_x^1np_y^1$  al  $ns^1np_x^1np_y^1$ ; al traslaparse éstos generan 4 orbitales híbridos equivalentes  $sp^3$ . Se tiene entonces la posibilidad de formar compuestos cuyo elemento central tiene un número de coordinación igual a 4 y que presentan una geometría tetraédrica<sup>2</sup>. La hibridación  $sp^3$  es sumamente común en la química del carbono. A diferencia de éste el Si, Ge, Sn y Pb pueden también presentar números de coordinación 5, 6 ó incluso 8.

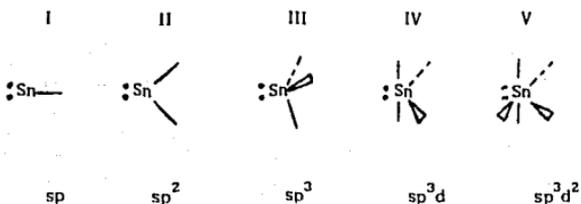
La tendencia al aumento de la estabilidad de compuestos de  $M^{II}$  en vez de  $M^{IV}$  (donde  $M = Ge, Sn$  ó  $Pb$ ) es un

ejemplo del llamado "efecto del par inerte" (existencia del estado de oxidación  $(n-2)$  cuando  $n$  es el número de electrones de valencia de un metal dado).<sup>14</sup> Sin embargo, la química de los compuestos organometálicos del estaño y del plomo es una notable excepción de dicho efecto puesto que en casi todos los complejos que forman estos metales tienen, un estado de oxidación  $M^{IV}$ . El  $Sn^{II}$  forma complejos cuya esereoquímica es bastante complicada y el  $Sn^{IV}$  tiende fácilmente a volverse penta y hexa coordinado. Esto se debe a que los orbitales  $d$  del estaño tienen una energía lo suficientemente baja para participar en la formación de enlaces.

La posibilidad del estaño de aumentar con cierta facilidad su número de coordinación tiene dos consecuencias importantes:

- la formación de aductos estables con ácidos de Lewis
- la activación en reacciones que involucran un ataque nucleofílico en el estaño

a) Los compuestos del estaño que reaccionan con ácidos de Lewis para formar aductos estables son principalmente los estanileno,  $R_2Sn$ , compuestos del  $Sn^{II}$ . Estos ocupan dos de los electrones  $p$  del metal para formar enlaces covalentes, mientras que los otros dos constituyen un par de electrones libres capaz de interactuar con un ácido de Lewis. Los orbitales vacíos  $p$  y  $d$  de baja energía del estaño generan orbitales aptos para la formación de complejos. Existen varias geometrías de hibridación<sup>2</sup>:



Las geometrías II, III y IV son las más importantes, aunque la III es la que prevalece en compuestos con metales de transición, mientras que la I y V no son comunes en la química del estaño-metal de transición.

La geometría y orientación de los orbitales de baja energía del estaño se prestan a la formación de enlaces  $\pi$ , por lo que los compuestos de  $\text{Sn}^{\text{II}}$  son típicos aceptores  $\pi$ .

b) Considerando el caso de una reacción de sustitución nucleofílica en el estaño del tipo:



es lógico pensar en la formación de un intermediario pentacoordinado,  $\text{Sn-X.N}$ . Se ha establecido que aunque la velocidad de reacción depende de la diferencia de energía libre entre los reactivos y el estado de transición, la energía de este último disminuye considerablemente al formarse el intermediario, favoreciendo así la reacción. Cabe señalar que las transformaciones que involucran un ataque nucleofílico de este tipo se facilitan por la formación de intermediarios coordinados que reducen la energía del estado de transición, aún siendo inestables, por lo que a veces no se les puede detectar en el medio de reacción<sup>4</sup>.

### 1.3. Compuestos del estaño con metales de transición: Sn-Mt

Dado que en el presente trabajo se pretendió valorar la actividad catalítica del sistema bimetalico  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ , enfocamos nuestra atención sobre los compuestos que presentan enlaces del tipo Sn-Mt, donde Mt = metal de transición.

La catenación del estaño da lugar a la formación de

compuestos de cadena cíclica o abierta, de fórmula general  $(R_2Sn)_x$  y  $Sn_xR_{x+2}$  con  $x \leq 9$ , respectivamente<sup>4</sup>. La reactividad de estos compuestos es muy alta aunque menor a la de los de los compuestos organoestanosos con metales alcalinos, que deben usarse recién preparados y siempre bajo atmósfera. inerte. El oxígeno atmosférico también oxida con relativa facilidad a los compuestos que tienen enlaces Sn-Mt, como el  $Sn[Co(CO)_4]_4$ , por lo que es necesario trabajar en condiciones anaeróbicas.

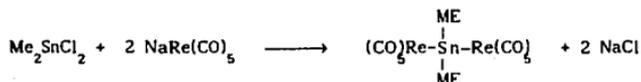
Dada su actividad catalítica<sup>1,14,15</sup> estos sistemas bimetalicos se han estudiado mucho en las últimas décadas. Una gran variedad de métodos espectroscópicos (IR, Raman, NMR, Mössbauer) se han empleado para analizar la estructura y la geometría de dichos compuestos. Sin embargo, no se tuvieron grandes avances desde el punto de vista estructural hasta que la cristalografía generó datos suficientes<sup>2,4</sup> indicando que la naturaleza del enlace Sn-Mt es tanto  $\sigma$  como  $\pi$ . En efecto, la coordinación con el metal de transición reduce la densidad electrónica del átomo de estaño, disminuyendo entonces la energía de sus orbitales vacíos que pueden formar un enlace  $\pi$  con cualquier sustituyente del Sn, incluso con el metal de transición. Análogamente se fortalece el carácter  $\pi$  del enlace Sn-Mt cuando se cambia uno de los ligantes del estaño por otro más electronegativo puesto que se disminuye la densidad electrónica del Sn.

La actividad catalítica de estos compuestos reside principalmente en el efecto labilizante de los sustituyentes del estaño, especialmente sobre el ligante en posición trans: esto promueve reacciones de inserción migratoria y proporciona sitios de coordinación vacíos en el metal de transición. La facilidad con que los complejos de  $Sn^{IV}$  llevan a cabo reacciones de adición oxidativa y las subsecuentes reacciones de eliminación reductiva, es una de las razones por la que los compuestos organoestanosos de metales de transición se usan ampliamente como catalizadores, aunque otro factor importante es sin duda, la gran variedad de estos compuestos.

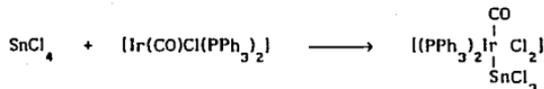
## 1.4. Síntesis de compuestos con enlaces Sn-Mt

A pesar de que la mayoría de los trabajos referentes a los compuestos con enlaces Sn-Mt se enfocan más hacia consideraciones de tipo estructural que sintético, se pueden ilustrar los principales métodos de preparación de dichos compuestos con los siguientes ejemplos<sup>14</sup>:

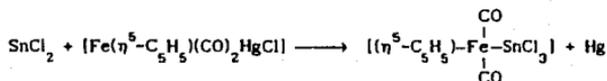
## 1) Reacciones de metátesis



## 2) Adición oxidativa



## 3) Eliminación



## 4) Inserción



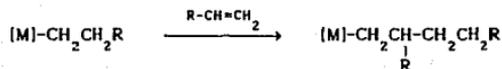
Cabe señalar que la estequiometría tiene un papel muy importante en este último tipo de reacciones como lo veremos más adelante en la síntesis de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ .

## 2. ACTIVIDAD CATALITICA DE COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE Co

### 2.1. Antecedentes

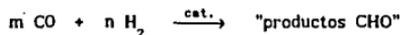
Los compuestos organometálicos de metales de transición son moléculas que tienen por lo menos un enlace entre un Mt y un átomo de carbono. Estos compuestos desempeñan un papel importante en la catálisis de reacciones orgánicas, llegando incluso a ser imprescindibles para que algunas de ellas se puedan llevar a cabo (14), como ejemplo se pueden citar:

#### 1) Polimerización estereoselectiva (catalizadores Ziegler-Natta)



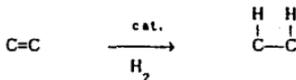
[M] = Metal

#### 2) Síntesis de Fischer-Tropsch



Los "productos CHO" formados por este proceso son alcanos, alquenos y alcoholes de cadena corta.<sup>1</sup>

#### 3) Hidrogenación con catalizadores de Wilkinson



#### 4) Procesos Wacker y Oxo (ver sección 1.1)

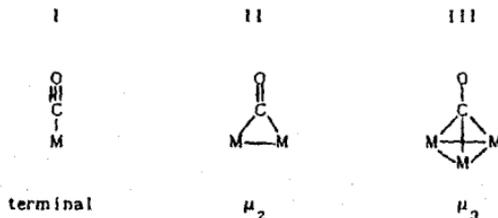
Varlos sistemas enzimáticos altamente selectivos también presentan enlaces carbono-metal de transición.

La actividad catalítica de los compuestos

en el producto correspondiente, regenerándose el complejo metálico: se tiene entonces un ciclo catalítico. Cabe señalar que el sistema que se agrega al medio de reacción no es forzosamente la entidad catalíticamente activa, sino un precursor de la misma, por lo que en ocasiones resulta muy difícil recuperar la especie catalítica tal y como se tenía antes de la reacción.

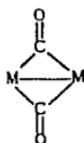
## 2.2. Carbonilos metálicos: Mt-CO

El monóxido de carbono es uno de los ligantes que se encuentra con mayor frecuencia en la química organometálica de los metales de transición. De hecho una de las propiedades más importantes del CO es su capacidad de formar complejos con los metales de transición, llamados carbonilos metálicos. Aunque el  $Ni(CO)_4$  se descubrió hace ya 100 años, la química organometálica de estos carbonilos empezó a desarrollarse hasta 1920<sup>18</sup>. Los compuestos del tipo  $M_x(CO)_y$  fueron los primeros que se estudiaron de manera sistemática. Al analizar las geometrías moleculares de los mismos se observó que el ligante carbonilo está coordinado al metal de transición a través del átomo de carbono. Existen 3 modos principales de coordinación del CO al Mt:

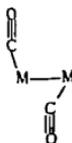


Sin embargo, cuando se tienen cúmulos metálicos con más de dos ligantes CO, se favorece la formación de las especies IV y V:

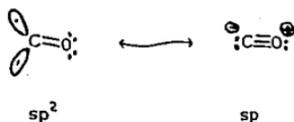
IV



V



Ambas estructuras se encuentran en resonancia de la manera siguiente:

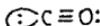


#### Hibridación del carbono

Se tiene entonces un par de electrones libres en el carbono que puede interactuar con un metal de transición como un ácido de Lewis, para dar el carbonilo correspondiente. El carácter ácido del metal de transición se debe a los orbitales d (híbridos  $d^xsp^y$ ) vacíos de su capa de valencia. La capacidad del CO (base de Lewis extremadamente débil) de formar estos carbonilos radica en que se tienen de hecho, dos tipos de enlace<sup>18</sup>.

El orbital  $sp$  del carbono que tiene el par de electrones libres puede traslaparse con uno de los orbitales híbridos del metal dando un enlace  $\sigma$  en el que el ligante dona su par electrónico al Mt. Se produce entonces un segundo enlace, o retrocoordinación  $\pi$ , a partir del traslape de un orbital d lleno del metal de transición hacia un orbital  $\pi$  de antienlace vacío del ligante CO.

ORBITAL CO


 orbital sp con el  
par de e- libres

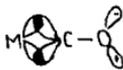
 orbital  $\pi^*$  de  
antienlace

ORBITAL M1


 orbital híbrido  
vacío  $d_{sp}$ ,  
 $0 \leq n \leq 4$ 

 orbital d con  
el par de e-  
libres

ENLACE FORMADO


 enlace  $\sigma$  dativo  
metal-carbono

 retrocoordinación  
 $\pi$  metal-carbono

En los derivados de carbonilos metálicos, la fuerza de la retrocoordinación  $\pi$  es muy variable, puesto que está determinada por la densidad electrónica en el metal que a su vez depende de la naturaleza de los demás ligantes.

Dada la naturaleza del enlace carbono-metal de transición, es lógico pensar que la sustitución de un ligante CO altera la actividad catalítica del carbonilo original. Dos ligantes en posición trans, compiten por los electrones de cierto orbital d del metal central. Cuando se tienen dos grupos carbonilo en esta situación, se debilitan ambos enlaces M-CO. Al cambiar un CO por un ligante de menor carácter aceptor  $\pi$ , se fortalece el enlace M-CO y se debilita el C-O.

Esta modificación altera las frecuencias de vibración de los carbonilos. A través de estudios de las frecuencias en el IR de compuestos del tipo  $L_3\text{Mo}(\text{CO})_3$  se determinó el orden de aceptor  $\pi$  de algunos ligantes:  $\text{NO} > \text{CO} > \text{P}\phi_3 > \text{PCl}_3 > \text{PCl}_2\text{R} > \text{PClR}_2 > \text{P}(\text{OR})_3 > \text{PR}_3 > \text{RCN} > \text{NH}_3$  (5). También se ha observado que la disminución de las frecuencias  $\nu_{\text{CO}}$  en compuestos  $\text{MCo}(\text{CO})_4$  cuando  $\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  y  $\text{Pb}$  puede reflejar un carácter  $\pi$  decreciente en el enlace  $\text{CO} \rightarrow \text{M}$  desde  $\text{M} = \text{Si}$  hasta  $\text{Pb}$ . Esto se explica en parte por el incremento del tamaño y de la energía

de los orbitales  $d$  vacíos de los elementos del grupo IV, conforme aumenta su número atómico.

### 2.3. Química organometálica del Co: Carbonilos de cobalto

Los compuestos organometálicos que tienen mayor importancia dentro de los procesos catalíticos en fase homogénea son los de Ru, Co, Rh, Ni, Pd y Pt, dado que pueden presentar sitios de coordinación insaturados relativamente estables<sup>4</sup>.

De este grupo, el cobalto es particularmente interesante porque forma una gran variedad de complejos que no sólo catalizan muchas reacciones de interés industrial, sino que lo hacen de modo específico<sup>19,20</sup> como en el caso del proceso Oxo.

La química organometálica del cobalto es extremadamente extensa, dado que todos los estados de oxidación desde (-I) hasta (III) forman un gran número de compuestos, aunque también se conocen algunos del Co(IV). La vitamina B<sub>12</sub> así como toda una gama de compuestos alquilo son complejos octaédricos del Co(III) cuyo número de coordinación es 6. Los compuestos organometálicos del Co(II) son menos comunes y por lo general se oxidan fácilmente.

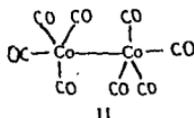
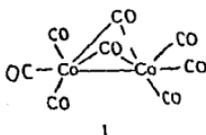
El cobalto en estado de oxidación (I) y (0) genera una gran variedad de complejos, con ligantes carbonilo y fosfina principalmente. La mayoría de los compuestos de Co(I) son pentacoordinados y presentan una geometría de bipirámide trigonal. Se ha observado<sup>21</sup> que aunque el cobalto tiene un número impar de electrones de valencia, los compuestos del Co(0) son generalmente polinucleares y diamagnéticos. En muchos casos, éstos presentan además del enlace Co-Co, puentes formados con ligantes carbonilo, como en el caso del dicobalto octacarbonilo, que se describe más adelante.

La química organometálica del cobalto (-I) genera de

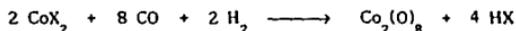
modo casi exclusivo, compuestos carbonílicos que tienen una geometría típicamente tetraédrica<sup>21</sup>. Estos complejos se preparan en condiciones fuertemente reductoras y por lo general son sustancias muy reactivas y sensibles al aire.

Gran parte de la química organometálica del cobalto es de hecho la de los compuestos carbonilos de dicho metal, dado que casi todos los complejos de Co(-I), así como gran parte de los de Co(0) y (I), tienen monóxido de carbono unido al metal. Se ha observado que los carbonilos de cobalto son mejores agentes catalíticos que los de otros metales, como por ejemplo Ru, Fe, Mo y Cr en la hidroesterificación de acetales<sup>22</sup>.

El cobalto forma 3 carbonilos puros cuyas estructuras en el estado sólido presentan diferentes tipos de puentes formados por los ligantes CO :  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ . Se ha observado que, en solución, el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  no sólo presenta la estructura puenteadada I, sino también la II:



El dicobalto octacarbonilo se prepara con buenos rendimientos<sup>18</sup> por el tratamiento de una sal de cobalto (comúnmente se usa el acetato o el carbonato) con gas de síntesis a 200 atm de presión y 160°C, según la reacción:



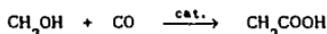
Este compuesto es sensible al aire y muestra una reactividad excepcional frente a los alquenos puesto que no sólo cataliza, como ya mencionamos, la reacción de hidroformilación (proceso Oxo), sino la de hidrogenación, carbonilación, hidrocarboxilación, hidrosililación<sup>23</sup>, hidroclanación<sup>24</sup> e isomerización<sup>25</sup> de los mismos. Se ha establecido que la especie activa en estas reacciones es el

$\text{HCo(CO)}_4$  formado<sup>26</sup> a partir del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ :

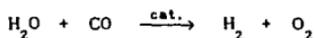


La utilización del dicobalto octacarbonilo como precursor catalítico se extiende a otras transformaciones industriales:

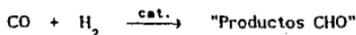
a) Proceso Monsanto<sup>15</sup>



b) Desplazamiento del gas de agua<sup>15</sup>



c) Proceso de Fischer-Tropsch<sup>16</sup>

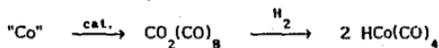


(ver sec.2.1.)

Dado que el campo de aplicaciones catalíticas del dicobalto octacarbonilo es muy amplio se han estudiado las propiedades catalíticas de algunos de sus derivados. Estos se pueden clasificar en 4 grupos principales:

### 1.- Carbonilos de cobalto no modificados

Como el dicobalto octacarbonilo  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  que, independientemente de la fuente de cobalto empleada<sup>25</sup> genera la especie activa  $\text{HCo(CO)}_4$ :



### 2.- Modificados

Los carbonilos modificados con fosfinas, como el  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{P}\phi_3$ , pueden aumentar notablemente la selectividad del proceso Oxo<sup>27</sup>.

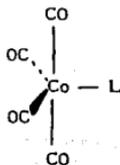
### 3.- Cúmulos

Como, por ejemplo  $\phi_3\text{Co}_3(\text{CO})_9$  y  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ . Al parecer estos compuestos se descomponen generando dicobalto octacarbonilo, que es entonces el verdadero precursor catalítico<sup>28,29</sup>.

### 4.- Sistemas bimetalicos

Son compuestos que además del cobalto tienen otro átomo metálico distinto. Se ha observado (31) que los de la familia VI, Cr/Co, Mo/Co y W/Co, mejoran la selectividad de transformaciones de alquenos, dando mayor proporción del producto lineal.

El compuesto que es objeto del estudio de este trabajo pertenece a esta última categoría de derivados de los carbonilos de cobalto, puesto que se tienen 4 ligantes CO unidos al átomo de cobalto, cuyo quinto sustituyente es el grupo  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ :



donde  $\text{L} = \text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$

### 3.SISTEMA BIMETALICO $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

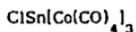
#### 3.1.Métodos de síntesis

Se han reportado varios métodos de síntesis del tetrakis(tetracarbonil)cobaltato de estaño; todos ellos parten de dicobalto octacarbonilo que reacciona con una "fuente" de estaño, que puede ser  $\text{SnCl}_2$ <sup>31</sup>,  $\text{SnCl}_4$ <sup>32</sup>,  $\text{Sn}(\text{Ar})_2$ <sup>33</sup> e incluso Sn metálico<sup>34</sup>. La reacción se lleva a cabo en THF o benceno, a temperatura ambiente y con desprendimiento de monóxido de carbono. El tiempo de reacción varía considerablemente de un método a otro (de 4 a 145 horas) y por lo general se obtienen mezclas de productos muy difíciles de separar<sup>35</sup>. Recientemente, se logró sintetizar el  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  al reducir electroquímicamente una solución de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en benceno/carbonato de propileno (C.P.), usando un ánodo de estaño<sup>20</sup>. Se obtuvo un 60% del producto puro, mientras que en las síntesis por vía química se tiene un rendimiento del orden del 50%. La naturaleza de los ligantes del estaño, las condiciones de reacción y especialmente la estequiometría, son factores determinantes en este último tipo de preparación del compuesto en estudio.

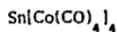
Dado que al disolver  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y  $\text{SnCl}_2$  en THF se forman sucesivamente los compuestos III, II y I, M. Bigorgne y A. Quintin<sup>31</sup> establecieron la óptima relación molar  $r = \frac{\text{moles } \text{Co}_2(\text{CO})_8}{\text{moles de } \text{SnCl}_2}$  para favorecer la obtención de I.



III



II

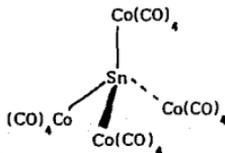


I

Para preparar este compuesto libre de los otros dos(II y III), basta que la relación  $r$  sea igual a 3. Esta es la técnica que se siguió en el presente trabajo para preparar el precursor catalítico,  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ .

P. Hackett y A.R. Manning<sup>36</sup> postularon que estas reacciones se llevan a cabo por inserción directa del  $\text{SnCl}_2$  en el enlace Co-Co, o bien por la ruptura de este enlace para dar el intermediario triclorado. Al reaccionar éste con más  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  se van formando sucesivamente los compuestos di y monoclorados, hasta llegar al sistema bimetálico  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ , sin cloro. Cuando se tiene un exceso del halogenuro de estaño en el medio de reacción, se obtiene únicamente el compuesto triclorado.

A partir del estudio de las vibraciones de los grupos carbonilo de estos derivados del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , se comprobó la existencia de transferencias de tipo  $\pi$  a través del átomo de estaño, es decir que se tienen enlaces  $\pi$  entre el Sn y el Co. También se llegó a determinar que, dada la simetría de la molécula de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ , las transferencias  $\sigma$  y  $\pi$  se anulan en cada enlace Sn-Co, por lo que todos los átomos de este compuesto tienen una carga nula<sup>31</sup>.



Sin embargo, la naturaleza polar de los enlaces estaño-cobalto es importante para determinar la capacidad catalítica del compuesto.

### 3.2. Aplicaciones catalíticas del $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

El tetrakis(tetracarbonil)cobaltato de estaño se ha empleado como precursor catalítico en las siguientes reacciones:

#### 1) Hidroformilación de alquenos<sup>25</sup>

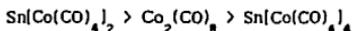
o proceso Oxo descrito anteriormente

#### 2) Isomerización de oxiranos<sup>25</sup>

Se obtienen principalmente aldehidos

#### 3) Hidrosililación de olefinas<sup>37</sup>

Se encontró el siguiente orden de actividades catalíticas:



#### 4) Obtención de silanos<sup>38</sup>

A partir del tratamiento de hidrosilanos con compuestos insaturados, en presencia de etanolamina.

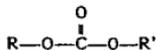
Se observó que al realizar la hidroformilación del 1-hexeno en presencia del compuesto I y utilizando C.P. como co-disolvente, se lleva a cabo la acetalización del aldehído, previamente formado<sup>20</sup>. Parece ser que el  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  es capaz de activar al carbonato orgánico dando entonces lugar a la acetalización. De este modo se tiene un nuevo método de síntesis de acetales: con el dicobalto octacarbonilo el rendimiento es de 4%, mientras que con el compuesto I es de 96%. Es en este contexto que realizamos la valoración catalítica del sistema bimetálico  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  para la obtención de acetales, a través de la activación de carbonatos orgánicos.

#### 4. ACTIVACION DE CARBONATOS ORGANICOS Y SINTESIS DE ACETALES

Como se describió anteriormente, el proceso oxo genera principalmente aldehidos, pero también puede dar alcoholes y otros productos secundarios. Si modificamos el precursor catalítico por el sistema bimetálico  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  en presencia de un carbonato orgánico, se tendría, a priori, la hidroformilación y la acetalización consecutivas de las olefinas evitando que se formen otros derivados de los alquenos, como alcoholes y ácidos carboxílicos. Para que esto sea posible, el compuesto I debe poder activar el carbonato correspondiente. A continuación se describen los principales métodos de activación de carbonatos y de síntesis de acetales.

##### 4.1. Activación de carbonatos orgánicos

Los carbonatos orgánicos son moléculas muy estables, cuya estructura es:



No obstante su hidrólisis se puede llevar a cabo en medio ácido (con  $\text{HCl}$  0.02 a 0.4 M)<sup>39</sup> o básico<sup>40</sup>. Los carbonatos orgánicos pueden reaccionar con metales activados, como litio, que en presencia de C.P. da propileno<sup>41</sup>.

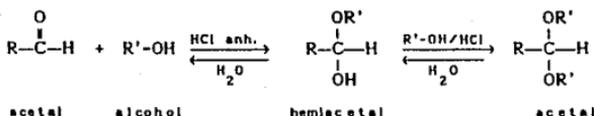
Recientemente, se ha reportado<sup>19</sup> que estos carbonatos también se pueden hidrolizar bajo condiciones "fuertes" (i.e. 150°C, 120 bar de  $\text{CO} + \text{H}_2$ , 16 horas) cuando se tiene un sistema catalítico que contiene un ácido de Lewis, como  $\text{SnCl}_2$  o  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ . Cabe señalar que el dicobalto octacarbonilo sólo no favorece la hidrólisis del carbonato de etileno<sup>1</sup>.

Se ha establecido<sup>42</sup> que los carbonatos cíclicos se hidrolizan más fácilmente que los abiertos, y que de los

cíclicos, los de anillos de 6 átomos son más reactivos que los de 5 <sup>47</sup>. El impedimento estérico es otro factor que inhibe la actividad de dichos compuestos, de modo que el cociente de la velocidad de hidrólisis del carbonato de etileno sobre la del de propileno es igual a 3/2, en disolventes apróticos. Cabe señalar que la velocidad de hidrólisis aumenta con la polaridad del medio de reacción <sup>39</sup>.

#### 4.2. Obtención de acetales

La preparación de acetales es el producto de la adición de 2 moléculas de alcohol a un aldehído, como lo indica la secuencia:



La formación del hemiacetal y , posteriormente la del acetal, se catalizan con trazas de ácidos fuertes, pero son muy sensibles a la humedad. Se ha reportado que el  $\text{KHSO}_4$  favorece la formación de acetales <sup>37</sup>.

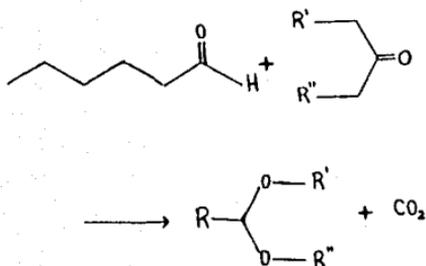
Esta síntesis también puede llevarse a cabo a partir de halogenuros de alquilo y de arilo <sup>43</sup> en presencia de un derivado de cobalto y gas de síntesis. En la literatura <sup>19</sup> se encuentran varios ejemplos de la utilización de complejos de cobalto como precursores catalíticos en reacciones de obtención de acetales, que bajo condiciones de hidroformilación, dan muy buenos rendimientos, i.e. más del 70%. Sin embargo, éstos

aumentan considerablemente al agregar una sal cuaternaria de amonio<sup>44</sup> o un promotor a base de yodo<sup>19</sup> en el medio de reacción.

Los acetales son compuestos orgánicos de gran interés puesto que constituyen una fuente importante de aldehídos, alcoholes (por hidrólisis) y acetatos (por carbonilación).

Dado lo anteriormente expuesto, resulta interesante establecer condiciones operativas para la obtención de acetales utilizando el sistema bimetalúico  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  como precursor catalítico.

En este trabajo se estudió la reacción de acetalización del hexanal, vía la activación de carbonatos orgánicos, según la reacción general:



## IV

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 1.- APARATOS

Dada la sensibilidad al aire de los precursores catalíticos empleados,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ , se realizaron todas las manipulaciones bajo atmósfera inerte, empleando técnicas basadas en el uso de aparatos de Schlenk y con la ayuda de una línea mixta de  $\text{N}_2$ /vacío, cuyo esquema se anexa en el capítulo VII.

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en un reactor PARR de alta presión de 300 ml, modelo S-4561, que cuenta con un sistema de agitación mecánica. Las mezclas de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases HEWLETT PACKARD 5890 acoplado a un detector de ionización de flama. (columnas: megaboro de metil silicón y capilar de metil 5 % fenil silicón).

Los espectros en el IR se registraron en un espectrómetro de infrarrojo NICOLET modelo FT 55X. Los análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas se efectuaron en un sistema HEWLETT-PACKARD 5985 GC/MS (columna capilar de 5% fenil metil silicón).

### 2.- REACTIVOS

#### 2.1. Purificación de disolventes

##### a) Tetrahidrofurano

El THF se deperoxida pasándolo por una columna empacada con alúmina. Se deja a reflujo 8 horas sobre KOH y luego se destila. El destilado se trata con sodio metálico, que se introduce como alambre, agregando benzofenona como indicador. Se

pone a reflujo el disolvente hasta que presente una coloración azul intensa. Cuando se necesita THF, se deja una hora a reflujo bajo  $N_2$  y se recupera en un colector previamente instalado entre el matraz y el refrigerante, del que se saca con una jeringa para su utilización.

#### b) Benceno

El benceno se purifica del mismo modo que el THF, excepto que no se destila sobre KOH. Cuando el benceno está seco (coloración azul dada por la benzofenona), puede transferirse a un tubo de Schlenk apropiado y así guardarse bajo  $N_2$ .

### 2.2. Reactivos

Los siguientes reactivos se utilizaron sin ulterior purificación:

. $Co_2(CO)_8$  : ALDRICH

. $SnCl_2$  : ALDRICH

.Hexanal: ALDRICH

.C.P. (carbonato de propileno): MERCK

.C.E. (carbonato de etileno): ALDRICH

.D.M.C. (dimetil. darbonato): ALDRICH

.D.E.C. (dietil carbonato): ALDRICH

La pureza del aldehído y la de los carbonatos se controló por RMN<sup>1</sup>H y por cromatografía de gases.

### 3.- SINTESIS DEL PRECURSOR CATALITICO

Se siguió la técnica descrita por M. Bigorgne y A. Quintín<sup>32</sup>, que indica que la relación molar  $Co_2(CO)_8/SnCl_2$  debe ser igual a 3 para obtener el  $Sn[Co(CO)_4]_4$  libre de compuestos intermediarios clorados.

Se disuelven 0.1849 g ( $9.74 \times 10^{-4}$  mol) de  $SnCl_2$  en 10 ml de THF y se transfieren, bajo  $N_2$ , a una solución de 1 g ( $2.92 \times$

$10^{-3}$  mol) de dicobalto octacarbonilo en 15 ml del mismo disolvente. La mezcla se agita durante 16 horas a temperatura ambiente y se mantiene bajo atmósfera inerte; después se pone a  $-20^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. Al filtrar la solución, se obtiene el producto puro que se seca a vacío. El filtrado se evapora hasta tener las dos terceras partes del volumen inicial y se deja a  $-20^{\circ}\text{C}$  por una semana, recuperándose más del producto esperado.

Se obtienen así 0.40 g de critales brillantes de color rojo, muy oscuro, y sensibles al aire, por lo que se guardan bajo  $\text{N}_2$  a  $-20^{\circ}\text{C}$ . El rendimiento total de la síntesis es de 52%.

La caracterización del  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  se realizó por comparación de sus espectros IR y de masas (ver VIII.- Anexos), con los correspondientes datos reportados en la literatura<sup>8,25,31</sup>.

#### 4.- REACCIONES CATALITICAS

Todas las operaciones se realizaron bajo atmósfera inerte, preparándose previamente las soluciones de reacción en tubos de Schlenk e introduciéndose después en el reactor (cerrado y degasificado), por medio de un tubo de transferencia.

##### 4.1.Reacción tipo

Se disuelven 20 mg ( $2.5 \times 10^{-5}$  mol) de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  en 5 ml de benceno (solución "A"), y se agregan a una solución ("B") de 1.2 ml (0.01 mol) de hexanal en 25 ml (0.3 mol) de C.P.. El tubo de Schlenk que tenía la solución "A" se lava 4 veces con 5 ml de benceno, que se transfieren cada vez a la solución "B".

El reactor se cierra y se le hace vacío. Se le introduce entonces la mezcla de reacción a través de un tubo de transferencia. Se carga el reactor con  $\text{CO}$  a la presión adecuada y se verifica que no haya fugas. Se coloca el reactor en la canasta de calentamiento y se le conecta el termopar, llevándose hasta la temperatura de operación. Se inicia entonces la agitación, cuyo

régimen permanece constante durante el tiempo de reacción. El reactor cuenta con una válvula especial para tomar muestras, que se analizan inmediatamente por cromatografía de gases.

#### 4.2. Parámetros evaluados

La técnica experimental descrita anteriormente se siguió en todas las reacciones realizadas para evaluar los parámetros que se indican a continuación:

##### 1) Influencia del volumen de carbonato

Este estudio se llevó a cabo con carbonato de propileno exclusivamente. Los resultados se dan en la tabla 1.

##### 2) Influencia de la temperatura

Se analizó el efecto de la temperatura de operación en un intervalo de 50 a 200°C. Ver tabla 2.

##### 3) Influencia de la presión de monóxido de carbono

La tabla 3 muestra los resultados de las reacciones donde la presión de CO varía de  $P_{CO} = \text{atm}$  hasta 900 psi.

##### 4) Influencia de la concentración del catalizador

Para llevar a cabo este estudio, se mantuvo constante la concentración de aldehído y se modificaba la del precursor catalítico, definiéndose la relación molar,  $r$ , entre ambos como:

$$r = \frac{\text{moles de Co del precursor catalítico}}{\text{moles de hexanal}}$$

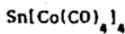
La influencia de  $r$  se evaluó con  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  y con  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  para:

$$1/150 \leq r \leq 1/50$$

Los resultados se dan en las tablas 4a y 4b.

### 5) Influencia del tiempo de reacción

Se realizaron los siguientes perfiles cinéticos:



$$r = 1/100$$

$$r = 1/50$$



$$r = 1/100$$

$$r = 1/50$$

Así mismo, se determinó el perfil correspondiente de la reacción de obtención del acetal con dicobalto octacarbonilo en presencia de agua, donde  $r = 1/100$ . Los resultados se presentan en las tablas 5a y 5b para el compuesto 1 y 6a, 6b y 6c para el dicobalto octacarbonilo.

### 6) Influencia de la naturaleza del carbonato

Se llevó a cabo la reacción de acetalización del hexanal en presencia de 2 carbonatos orgánicos cíclicos y dos de cadena abierta:

Carbonatos abiertos

- a.- D.M.C.
- b.- D.E.C.

Carbonatos cíclicos

- a.- C.E.
- b.- C.P.

Los resultados se registraron en la tabla 7.

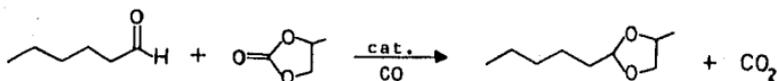
V

## RESULTADOS Y DISCUSION

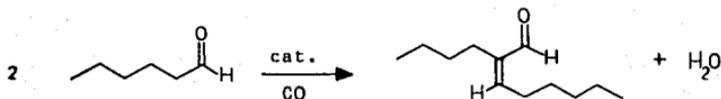
## RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de los incisos 1 a 6 que corresponden a la acetalización de hexanal vía la activación de carbonato de propileno C.P., mientras que los de la tabla 7 se refieren a la reacción del aldehído con diferentes carbonatos.

A continuación se dan las tablas y gráficas obtenidas al llevar a cabo la evaluación de los siguientes parámetros: Volumen C.P., temperatura, presión CO, concentración de catalizador y algunos perfiles cinéticos para la reacción:



En todos los experimentos efectuados para realizar este estudio, se encontró, además del acetal, una cierta cantidad del producto de condensación aldólica del hexanal:



(En las tablas y gráficas siguientes "Pc" se usó para designar al producto de condensación).

## 1.- INFLUENCIA DEL VOLUMEN DE CARBONATO

.Precursor catalítico:  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ,  $5 \times 10^{-2}$  mmol

.r = 1/100

.Hexanal: 0.02 mol

.T = 150°C

.P<sub>CO</sub> = 900 psi

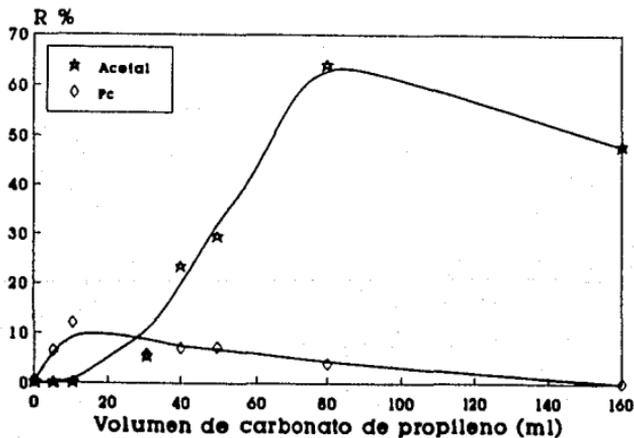
.t = 16 horas

Tabla 1: Acetalización de hexanal con C.P. catalizada por I

C.P. (ml)	% Acetal	% Pc
5	0.0	6.41
10	0.0	12.00
30	0.0	5.65
40	23.2	6.98
50	29.28	7.05
80	63.83	3.88
160	47.88	0.00

Gráfica 1

## INFLUENCIA DEL VOLUMEN DE CARBONATO



### Discusión

Aquí se estudió la influencia de la concentración del carbonato orgánico, ya que normalmente la reacción de acetalización debe llevarse a cabo en presencia de benceno como disolvente.

Los resultados muestran un incremento en la proporción de acetal al aumentar la concentración del carbonato cíclico: esto indica la activación y participación del mismo dentro del proceso. Sin embargo, el rendimiento de la formación de acetal disminuye cuando se utiliza exclusivamente carbonato de propileno, debido a la poca solubilidad de la especie precursora en el medio. Se observa también que una alta concentración de carbonato inhibe la reacción de condensación.

### 2.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

.Precursor catalítico:  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ,  $2.5 \times 10^{-2}$  mmol

.r = 1/100

.Hexanal: 0.01 mol

.P<sub>CO</sub> = 300 psi

.C.P.: 0.3 mol

.t = 16 horas

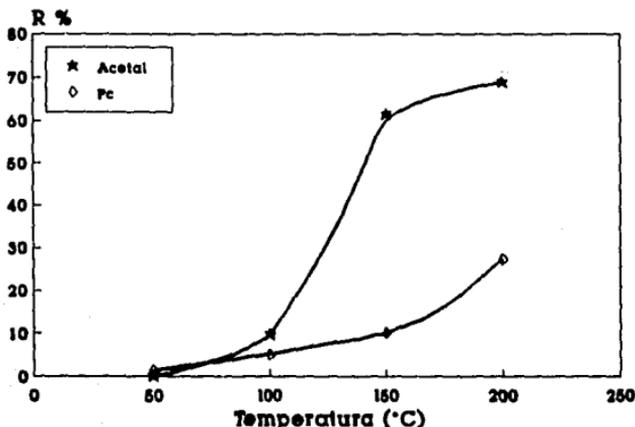
.Benceno: 25 ml

Tabla 2: Acetalización de hexanal con C.P.

T (°C)	% Acetal	% Pc
50	—	1.42
100	9.80	5.01
150	61.52	10.12
200	68.78	27.34

Gráfica 2

## INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA



### Discusión

De este estudio puede verse que la conversión del hexanal en el acetal correspondiente es directamente proporcional a la temperatura. Se necesita que  $T \geq 100^{\circ}\text{C}$  para promover la formación de las especies activas, que dan lugar a la formación del acetal.

Cuando la temperatura es del orden de  $200^{\circ}\text{C}$  se tiene un alto porcentaje de transformación, pero la reacción no es selectiva ya que la relación acetal/producto de condensación es igual a 2.5, mientras que a  $150^{\circ}\text{C}$  la misma relación de productos tiene un valor de 6.0.

### 3.- INFLUENCIA DE LA PRESION DE MONOXIDO DE CARBONO

.Hexanal: 0.01 mol

.T =  $150^{\circ}\text{C}$

.C.P.: 0.3 mol

.t = 16 horas

.Benceno: 25 ml

.r = 1/100

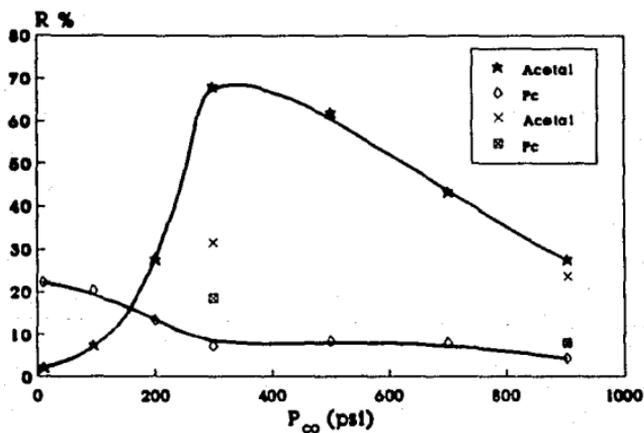
• se usaron los 2 precursores catalíticos

Tabla 3: Acetalización del hexanal con C.P.

$P_{CO}$ (psi)	Precuror catalítico	% Acetal	% Pc
10	I <sup>a</sup>	1.96	22.12
100	I	7.25	20.41
200	I	27.60	13.32
300	I	67.93	7.15
	II <sup>b</sup>	31.46	18.36
500	I	61.81	8.29
700	I	43.28	8.07
900	I	27.44	4.29
	II	23.52	7.72

 a:  $Sn[Co(CO)_4]_4$ , b:  $Co_2(CO)_8$ 

Gráfica 3

 INFLUENCIA DE LA  $P_{CO}$ 


### Discusión

En esta parte, se evalúa la influencia de la presión de monóxido de carbono en el sistema, comparando la actividad catalítica del  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  con respecto a la del dicobalto octacarbonilo. A baja presión, la conversión es pequeña y se favorece la condensación aldólica en vez de la acetilización del aldehído.

Al aumentar la presión de CO, se estabiliza el sistema precursor y el rendimiento en acetal mejora considerablemente. Sin embargo, cuando  $P_{\text{CO}} \approx 500$  psi, la proporción de productos disminuye, debido a una estabilización excesiva del promotor que impide su transformación en las entidades activas. Este efecto está en acuerdo con el reportado por Brewis<sup>45</sup>.

El dicobalto octacarbonilo presenta un comportamiento análogo frente al incremento de la presión de operación, salvo que su actividad es menor.

#### 4.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE PRECURSOR CATALITICO

$$r = \frac{\text{moles de Co del catalizador}}{\text{moles de hexanal}}$$

.Hexanal: 0.01 mol

. $P_{\text{CO}}$  = 300 psi

.C.P.: 0.3 mol

.T = 150°C

.Benceno: 25 ml

.t = 16 horas

#### Tablas 4a y 4b

El estudio del efecto de la concentración de catalizador, expresada por la relación molar  $r$ , se llevó a cabo con ambos sistemas:  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Los resultados se dan en las tablas 4a y 4b, respectivamente.

Tabla 4a: Acetalización del hexanal con C.P.

$\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ $\times 10^{-2}$ mmol	Cobalto $\times 10^{-2}$ mmol	r	% Acetal	% Pc
6	24	1/40	49.00	5.05
5	20	1/50	46.10	7.12
3.3	13.2	1/75	58.70	10.00
2.6	10.4	1/100	61.52	10.12
1.6	6.4	1/150	52.07	9.91

Gráfica 4a

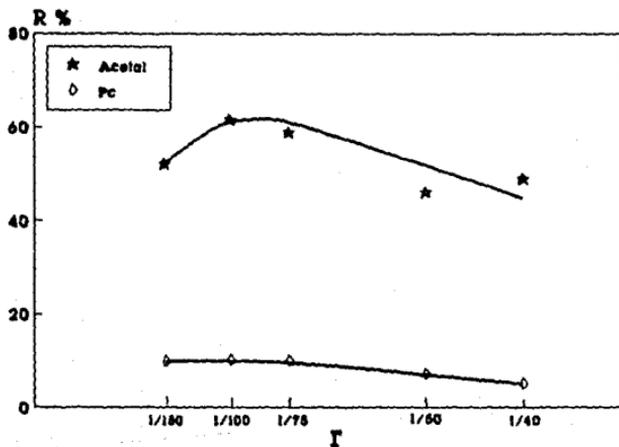
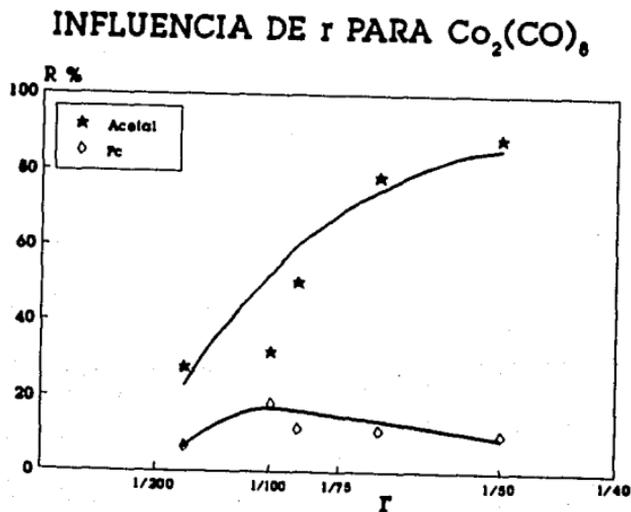
INFLUENCIA DE r PARA  $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ 

Tabla 4b: Acetalización de hexanal con C.P. catalizada por



$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ $\times 10^{-2}$ mmol	Cobalto $\times 10^{-2}$ mmol	r	% Acetal	% Pc
9.9	19.8	1/50	88.56	10.03
7.3	14.6	1/68	78.40	10.96
5.6	11.2	1/89	50.04	11.50
4.9	9.8	1/100	31.50	18.00
3.1	6.2	1/160	27.49	6.78

Gráfica 4b



Discusión

Al comparar la influencia de la concentración del promotor de la reacción para el  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  y para el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  se observan claras diferencias de comportamiento. En efecto, para el dicobalto octacarbonilo, la actividad aumenta con la concentración, lo que parece estar de acuerdo con el equilibrio:



Este efecto se basa en el hecho de que, en presencia de disolventes polares, el dicobalto octacarbonilo sufre una reacción de dismutación <sup>26</sup> generando así el ion  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ , probable responsable de la activación del carbonato.

Por el contrario, al usar el compuesto I como precursor catalítico, no hay un cambio importante en la actividad al aumentar su concentración en el medio de reacción. Esto indica que el  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  y el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  siguen rutas diferentes para generar la entidad catalíticamente activa.

## 5.- PERFILES CINÉTICOS

.Hexanal: 0.01 mol

.P<sub>CO</sub> = 300 psi

.C.P.: 0.3 mol

.T = 150°C

.Benceno: 25 ml

Se utilizaron ambos precursores catalíticos y se determinaron los perfiles cinéticos para r igual a 1/100 y 1/50, respectivamente. En el caso del dicobalto octacarbonilo también se realizó este estudio en presencia de agua.

Tablas 5a y 5b

A continuación se dan las tablas de datos y las gráficas correspondientes; el análisis de resultados se realiza después en forma conjunta (sec. 5.4.).

Desarrollo cinético de la acetalización de hexanal con C.P.  
catalizada por  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{Co})_4]$

Tabla 5a:  $r = 1/100$ 

t horas	Acetal %	Pc %
0	0	0
2.5	0	2.73
3.5	7.97	5.35
4.5	18.13	6.64
5.5	20.15	11.88
6	26.27	6.71
7	32.88	8.18
8	35.98	9.39
9	40.85	9.13
10	44.84	9.03
11	48.53	9.71
12	47.56	6.32
13	54.96	9.88
15	59.22	10.63
16	61.52	10.12

Ver gráfica 5a

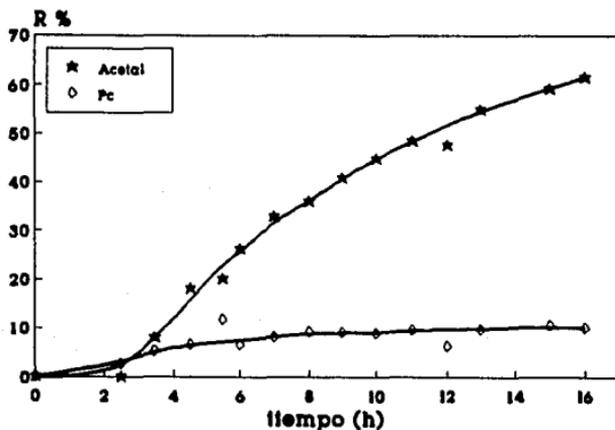
Tabla 5b:  $r = 1/50$ 

t horas	Acetal %	Pc %
0	0	0
1.93	0	1.73
2.91	4.28	5.12
3.46	13.62	6.16
5.88	24.05	6.13
6.45	21.43	5.39
7.41	24.44	4.96
8.86	29.51	5.34
11.01	33.23	5.54
12.10	36.17	5.36
13.68	39.67	5.25

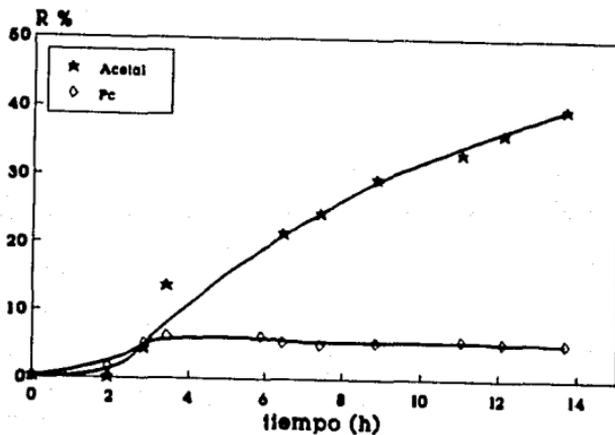
Ver gráfica 5b

PERFILES CINÉTICOS CON  $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$ 

Gráfica 5a

 $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$  ;  $r = 1/100$ 

Gráfica 5b

 $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$  ;  $r = 1/50$ 

Desarrollo cinético de la acetalización de hexanal con C.P.  
catalizada con  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Tabla 6a:  $r = 1/100$ 

t horas	Acetal %	Pc %
0	0	0
1.13	0	3.79
2	0	5.48
3	0.72	7.32
4	0.84	8.69
6	0.98	10.67
6.5	1.35	12.13
10.5	2.88	15.74
11.25	3.49	16.21
12	4.67	17.27
13.25	8.21	17.66
16	31.45	18.38

Tabla 6c:  $r = 1/100 + \text{H}_2\text{O}$ 

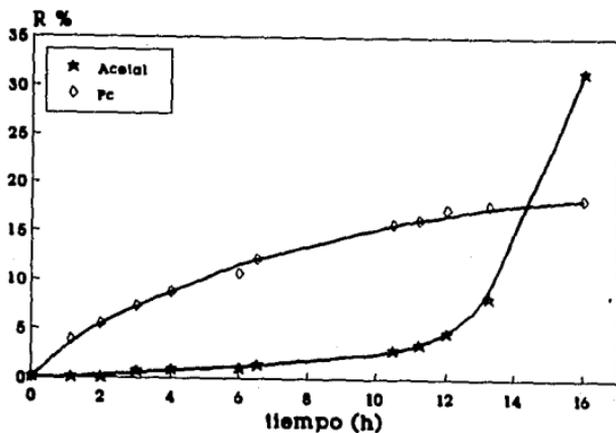
t horas	Acetal x	Pc x
0	0	0
1	13.67	3.40
2	23.33	3.70
3	30.36	3.77
5.5	51.14	3.85
6.1	56.56	3.72
7	62.70	3.71
8	68.57	3.70
9.2	74.02	3.57
10.6	78.97	3.45
10.98	80.11	3.33
11.95	82.17	3.19

Tabla 6b:  $r = 1/50$ 

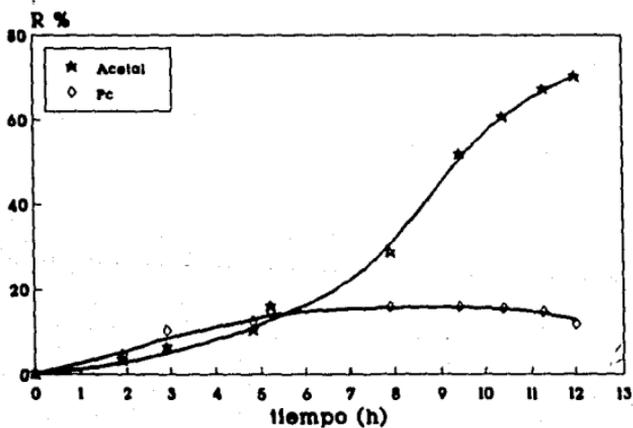
t horas	Acetal %	Pc %
0	0	0
1.9	3.21	4.65
2.9	6.37	10.27
4.8	10.33	12.36
5.2	15.98	14.50
7.9	28.61	15.74
9.4	51.73	15.86
10.3	60.52	15.39
11.2	67.27	14.72
12.0	70.22	11.79

PERFILES CINÉTICOS CON  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 

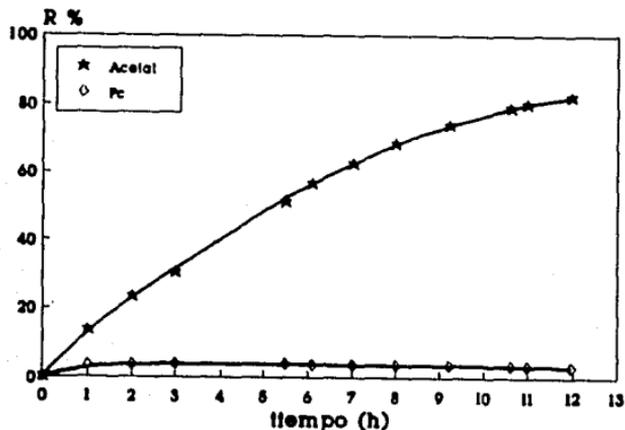
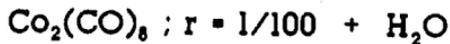
Gráfica 6a

 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ;  $r = 1/100$ 

Gráfica 6b

 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  ;  $r = 1/50$ 

Gráfica\_6c



#### 5.4. Discusión

En estos estudios se observó el desarrollo de la reacción de acetalización en presencia tanto de Sn[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>4</sub> como de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, utilizando dos concentraciones del precursor en cada caso. Los resultados generaron las 5 gráficas, 5a y 5b para el primero y 6a, 6b y 6c para el dicobalto octacarbonilo.

Se observan nuevamente diferencias importantes entre las dos sustancias. Las gráficas 5a y 5b muestran que al usar el compuesto I, existe un tiempo de inducción de aproximadamente 2 horas que puede atribuirse al tiempo necesario para la generación de la especie activa, según la reacción:



Es muy probable que la polaridad del medio promueva la formación del anión  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ .

En el caso del dicobalto octacarbonilo, puede notarse en la gráfica 6a que la reacción de acetalización sólo comienza cuando se tiene una concentración importante del producto de condensación. Es posible que la formación de agua en el medio de reacción, a partir de la deshidratación del aldol, aumente la velocidad de dismutación del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , (#3), dando lugar a la especie activa.

Si la concentración de agua es importante entonces la adición de una cierta cantidad de la misma, al principio de la reacción, debería aumentar la velocidad del proceso. Esto se comprobó al llevar a cabo la acetalización del hexanal con C.P. y dicobalto octacarbonilo agregando 1 ml de agua destilada al reactor; el perfil cinético correspondiente muestra claramente el efecto antes mencionado (gráfica 6c).

## 6.- INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DEL CARBONATO

. r = 1/100

.Hexanal: 0.01 mol

.Benceno: 25 ml

.P<sub>co</sub> = 300 psi

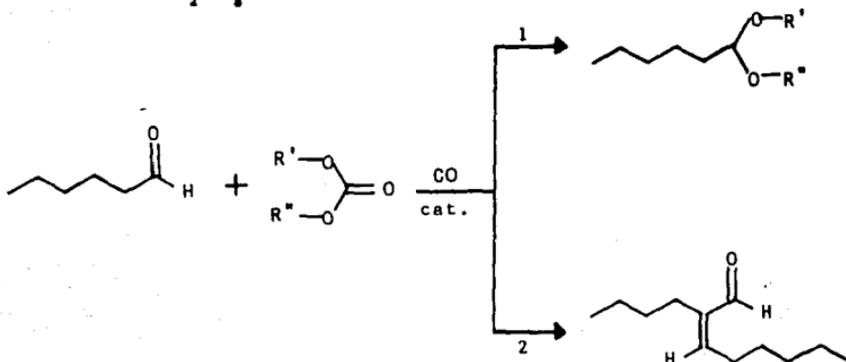
.T = 150°C

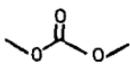
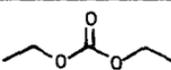
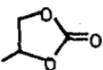
.t = 16 horas

Para poder determinar el efecto de la naturaleza de los carbonatos sobre la capacidad de activación de los mismos, se llevó a cabo la reacción de acetalización del hexanal con diferentes sustratos. Se utilizaron dos carbonatos cíclicos, de etileno y de propileno (C.E. y C.P.) y dos de cadena abierta, dimetil y dietil carbonato (D.M.C. y D.E.C.).

En este caso también se observa la formación del producto de condensación del aldehído.

Tabla 7: Acetalización de hexanal en presencia  $\text{Sn}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$  (I) y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (II) con diferentes carbonatos



Carbonato	precursor catalítico	% Acetal	Producto de condensación
D. M. C. 	I <sup>b</sup>	4.63	9.21
	II <sup>c</sup>	2.48	7.01
D. E. C. 	I	0.20	0.38
	II	0.04	0.19
C. E. 	I	97.94	0.00
	II	94.75	1.43
C. P. 	I	61.52	10.12
	II	31.46	8.39

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0.3 mol de carbonato,  $r = 1/100$ , 25 ml benceno,  $P_{\text{CO}} = 300$  psi,  $150^\circ\text{C}$ , 16 horas

<sup>b</sup>  $2.5 \times 10^{-2}$  mmol

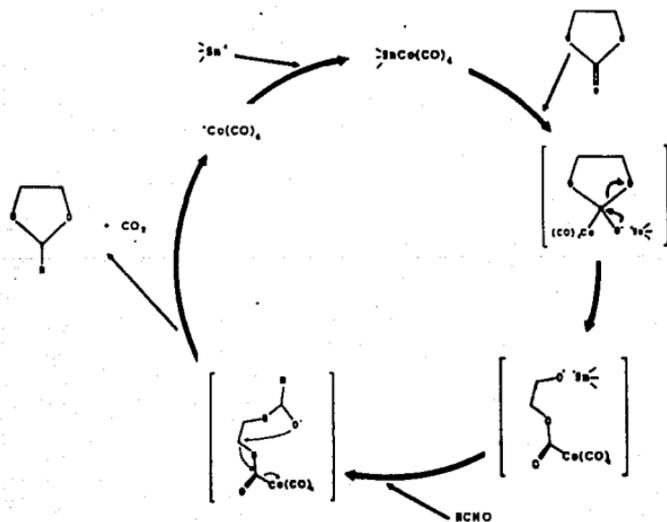
<sup>c</sup>  $5 \times 10^{-2}$  mmol

Discusión

La reacción de acetalización del hexanal se estudió en presencia de 4 carbonatos orgánicos. Se observa que los carbonatos cíclicos son los únicos que se activan, lo que está de acuerdo con reportes previos<sup>41</sup>. La tensión en el anillo es entonces la que determina la reactividad del carbonato.

También se observó que, de los dos compuestos cíclicos, el C.P. es menos reactivo que el C.E., puesto que el grupo metilo causa un impedimento estérico considerable para la activación del ciclo. Este efecto de tipo estérico se había notado ya en la hidrólisis de dichos carbonatos<sup>39</sup>.

Los resultados experimentales que se presentan aquí parecen corroborar el esquema de reacción propuesto<sup>1</sup> para la interacción del anión  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$  con un carbonato orgánico cíclico:



VI

CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo el estudio de la reacción de acetalización del hexanal por medio de la activación catalítica de carbonatos orgánicos.

Los dos precursores catalíticos empleados,  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , muestran comportamientos diferentes. Esto sugiere la formación de las especies activas por rutas distintas.

Se encontró que la reacción con el tetrakis(tetracarbonil)cobaltato de estaño es función de la presión de monóxido de carbono (este se usa para evitar la descomposición del promotor catalítico). Asimismo, se determinó la dependencia de la reacción a la concentración del carbonato orgánico que, además de ser sustrato, actúa como co-disolvente de la reacción. El proceso estudiado también depende fuertemente de la temperatura de operación.

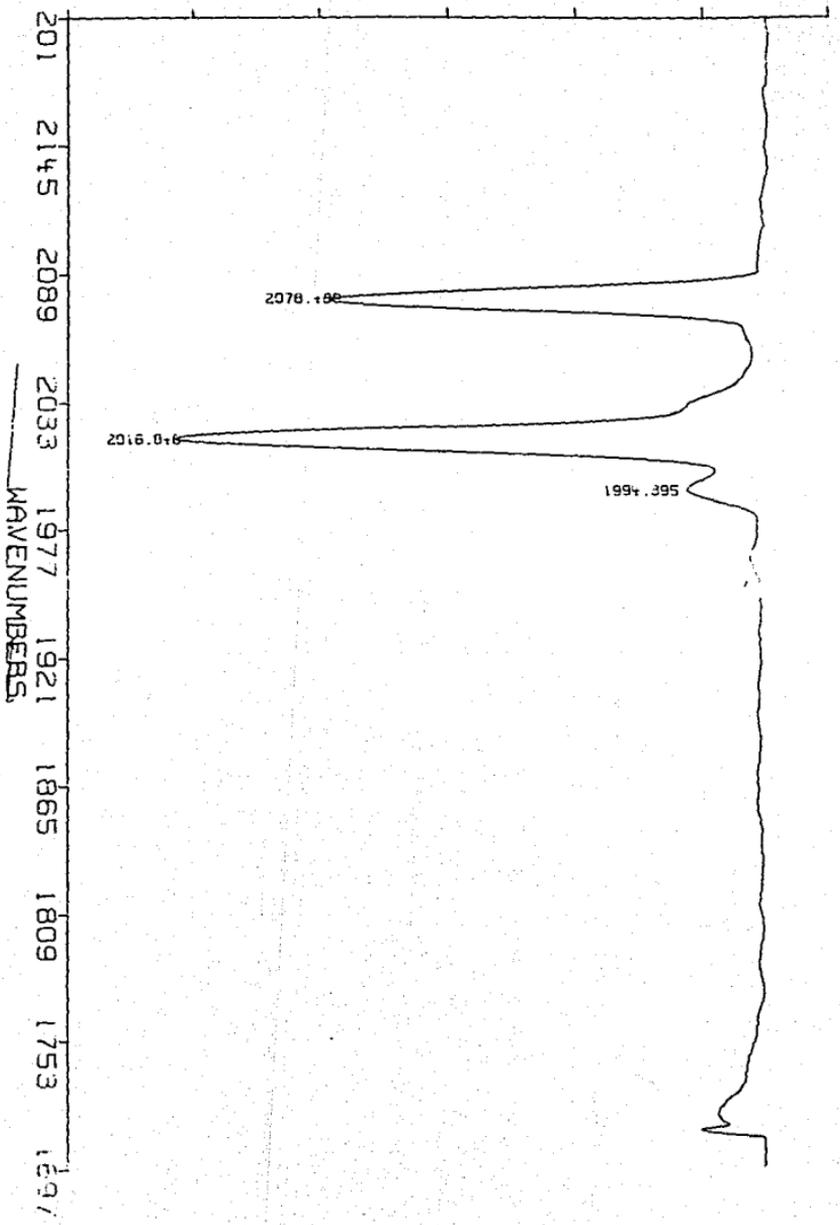
Se extendió la reacción en estudio a otros carbonatos orgánicos, observándose importantes variaciones debidas a la naturaleza de los mismos. De hecho, la acetalización del aldehído con carbonatos de cadena hidrogenada abierta es prácticamente inexistente, mientras que al emplear sustratos cíclicos, se obtienen rendimientos mayores al 60 % en acetal. Así mismo, se determinó que la activación de los carbonatos cíclicos se ve seriamente afectada por factores de tipo estérico, siendo que el proceso es casi cuantitativo al usar C.E. en vez de C.P.

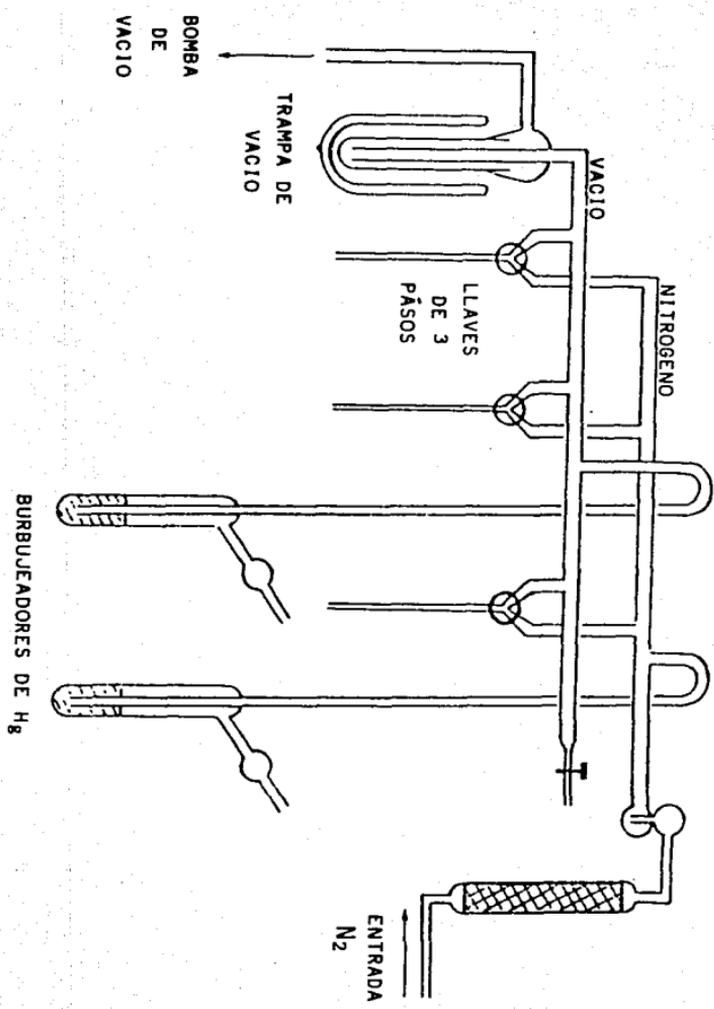
Esta reacción es de importancia sintética, ya que puede usarse como método para la protección de aldehídos en procesos que se llevan a cabo bajo condiciones de alta presión, como el proceso Oxo.

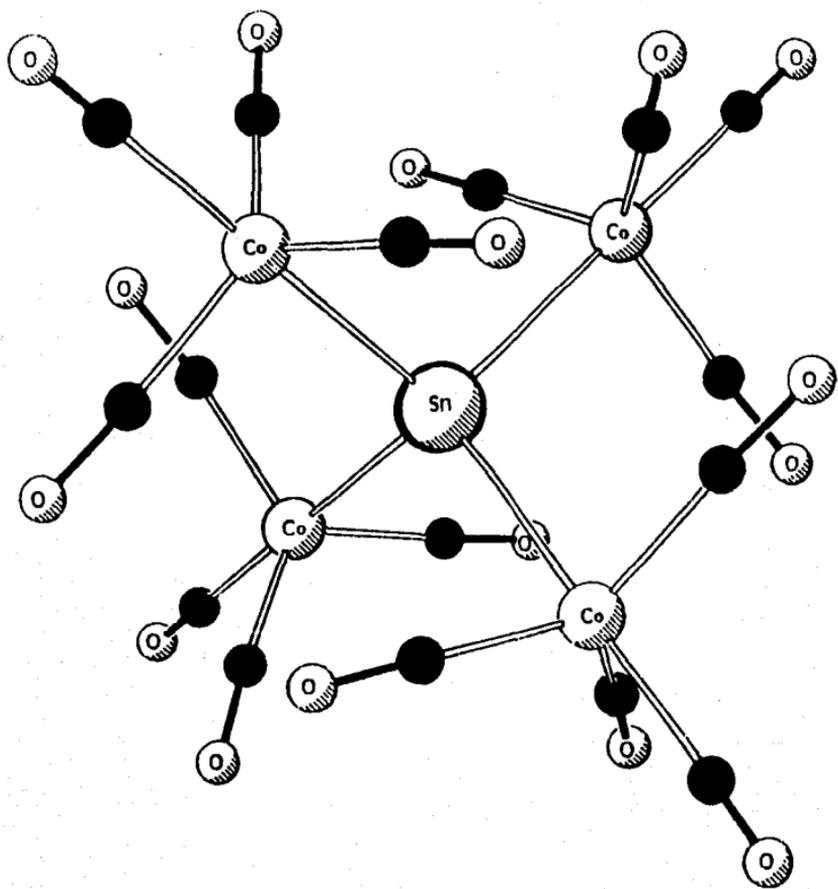
VII

ANEXOS

ESPECTRO IR DEL  $\text{Ni}(\text{Co}(\text{CO})_4)_4$







ESTRUCTURA TRIDIMENSIONAL DEL PRECURSOR CATALITICO  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

Fragmento	m/z	Fragmento	m/z
Co <sup>+</sup>	59	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	496
Sn <sup>+</sup>	120	SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> <sup>+</sup>	521
SnCo <sup>+</sup>	139	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	524
SnCo <sub>2</sub> <sup>+</sup>	238	SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> <sup>+</sup>	549
SnCo <sub>3</sub> <sup>+</sup>	297	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>7</sub> <sup>+</sup>	552
SnCo <sub>3</sub> (CO) <sup>+</sup>	325	SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> <sup>+</sup>	577
SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	353	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>8</sub> <sup>+</sup>	580
SnCo <sub>4</sub> <sup>+</sup>	356	SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> <sup>+</sup>	605
SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	381	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>9</sub> <sup>+</sup>	608
SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	384	SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> <sup>+</sup>	633
SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	409	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>10</sub> <sup>+</sup>	636
SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	412	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>11</sub> <sup>+</sup>	664
SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	437	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> <sup>+</sup>	692
SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	440	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>13</sub> <sup>+</sup>	720
SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	465	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>14</sub> <sup>+</sup>	748
SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	468	SnCo <sub>4</sub> (CO) <sub>15</sub> <sup>+</sup>	776
SnCo <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> <sup>+</sup>	493		

<sup>32</sup> Datos del espectro de masas de Sn[Co(CO)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>.

## VIII

## BIBLIOGRAFIA

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- CABRERA, A.; SAMAIN, H.; MORTREU, A. & PETIT, F.  
Organometallics 9 959 (1990)
- 2.- HOLT, M.; WILSON, W. & NELSON, J.  
J. Chem. Rev. 89 11 (1989)
- 3.- KING, R.B.  
Organometallic Chemistry Reviews; Annual Surveys: Silicon,  
Tin, Lead; New York (1981)
- 4.- POLLER, R.C.  
The Chemistry of Organotin Compounds; New York (1970)
- 5.- POLLER, R.C. & RETOUT, S.  
J. Organomet. Chem.; 173 C<sub>2</sub>-C<sub>n</sub> (1979)
- 6.- FURLANI, D.; MARTON, D.; TAGLIAVINI, M. & ZORDAN, M.  
J. Organomet. Chem. 341 345 (1988)
- 7.- BABA, A.; KASHIWAGI, H. & MATSUDA, H.  
Organometallics 6 137 (1987)
- 8.- BABA, A.; NOZAKI, T. & MATSUDA, H.  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 60 1552 (1987)
- 9.- DAVIES, S.  
Organotransition Metal Chemistry: applications to Organic  
synthesis; Oxford (1982)
- 10.- FALBE, J.  
New Synthesis with Carbon Monoxide; Springer Verlag (1980)
- 11.- DESSY, R.E.; WEISSMAN, P.M. & POHK, R.L.  
J. Am. Chem. Soc. 88 5117 (1966)
- 12.- SCRIVANTI, A.; PAGANELLI, S.; MATTEOLI V. & BOETTIGHI, C.  
J. Organomet. Chem. 345 439 (1990)

- 13.- PARSHALL, G.  
J. Am. Chem. Soc. 88 704 (1966)
- 14.- GREENWOOD, N. & EARNSHAW, A.  
Chemistry of the elements; Oxford (1984)
- 15.- ELSNBROICH, C. & SALZER, A.  
Organometallics: a concise introduction; Verlagsgesellschaft (1989)
- 16.- MASTERS, C.  
Adv. Organometallic Chem. 17 61 (1979)
- 17.- PARKINS, A. & POLLER, r.  
An introduction to Organometallic Chemistry; London, (1986)
- 18.- KING, B  
Transition-metal Organometallic Chemistry; New York (1969)
- 19.- JENNER, G. & CHREIM, y.  
J. Mol. Cat. 33 259 (1985)
- 20.- CABRERA, A.; MORTREUX, A. & PETIT, F.  
J. Mol. Cat. 47 11 (1988)
- 21.- BUCKINGHAM (Ed)  
Dictionary of Organometallic Compounds, Vol.1; London (1983)
- 22.- MURATA, K.; MATSUDA, A. & MATSUDA, T  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 58 2141 (1985)
- 23.- MAGOMEDOV, G.  
J. Organomet. Chem. 385 113 (1990)
- 24.- NAKAMURA, A.  
Principles and Applications of Homogeneous Catalysis ; New York (1980)
- 25.- ALPER, H.  
Adv. Organomet. Chem. 19 183 (1981)
- 26.- MIRBACH, M.  
J. Mol. Cat. 33 23 (1985)
- 27.- UGO, R. (Ed)  
W. Keim Catal. in C Chemistry; D. Reidel Pub. Co. (1983)
- 28.- LENNERTZ, A.; LAEGE, J.; MIRBACH, M. & SAUS, A.  
J. Organomet. Chem. 171 203 (1979)
- 29.- RYAN, R. & PITTMAN, C. Jr.  
J. Am. Chem. Soc. 99 1986 (1977)

- 30.- TUCCI, E.  
Ind. Eng. Chem. Prd. Res. Rev. 25 27 (1986)
- 31.- BIGORGNE, M. & QUINTIN, A.  
Comp. Rend. 264 2055 (1967)
- 32.- PATMORE, D. & GRAHAM, W.  
Inorg. Chem. 7 771 (1968)
- 33.- CORNWELL, A.; HARRISON, P. & RICHARDS, J.  
J. Organomet. Chem. 108 47 (1976)
- 34.- SCHMID, G. & ETZRODT  
J. Organomet. Chem. 131 477 (1977)
- 35.- SPENCER, D.; KIRSCH, J. & BROWN, T.  
Inorg. Chem. 9 235 (1970)
- 36.- HACKETT, P. & MANNING, A.  
J.C.S. Dalton 2257 (1974)
- 37.- MAGOMEDOV, G.; DRUZHKOVA, G.; SYRKIN, V. & SHKOL'NIK, O.  
Chem. Abs. 93:167148m (1980)
- 38.- MAGOMEDOV, G.; SHKOL'NIK, O.; DRUZHKOVA, G. & PUZANKOVA, A.  
USSR. SU 1,027,169; Chem. Abs. 100:6830a (1984)
- 39.- KATZHENDLER, J.; POLES, L.; DAGAN, H. & SAREL, S.  
J. Chem. Soc B 1035 (1971)
- 40.- KATZHENDLER, J.; POLES, L. & SAREL, S.  
J. Chem. Soc. B 1847 (1971)
- 41.- DOUSEK, F.; JANSTA, J. & RIHA, J.  
J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 46 (2) 281 (1973)
- 42.- TILLET, J. & WIGGINS, D.E.  
J. Chem. Soc. B 1359 (1970)
- 43.- TICHY, M.; PANKOVA, M.; ZAVADA, J.; STIBOR, I.; MOSTEKY, J. & VOTAVA, V.  
CZECH: CS: 257,100; Chem. Abs. 112:7169b (1990)
- 44.- SHIN, K.  
US. 4,209,643; Chem. Abs. 93:185768t (1980)
- 45.- BREWIS, S.  
J. Chem. Soc. 5014 (1964)