

17
20j



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

HIDROFORMILACION CATALITICA DE CICLOHEXENO
CON EL SISTEMA $\text{Co}_2(\text{CO})/\text{DIFOS}$
EN CONDICIONES $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$

T E S I S
Que para obtener el Título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a
JOSE LUIS GARCIA GUTIERREZ

ASESORES DEL TEMA:

DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ
M. en C. JOSE LUIS ARIAS TELLEZ



México, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Prólogo.

En nuestros días la reacción de hidroformilación es un proceso industrial de gran relevancia, ya que a partir de él se pueden generar compuestos que son ampliamente utilizados en la fabricación de plastificantes, y detergentes, es por ello que en esta obra se estudia el comportamiento del sistema catalítico $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ / difos (difos=1,2-bis-difenilfosfino-etano) en la reacción de desplazamiento agua-gas.

En el presente trabajo fueron examinados, en los dos primeros capítulos, los antecedentes, conceptos, bases teóricas y otras particularidades que implican cada una de las reacciones anteriormente mencionadas, esto con el objeto de conjuntar ambas reacciones bajo un mismo sistema catalítico.

En el capítulo siguiente, que corresponde a la parte experimental, se describen los aparatos y reactivos utilizados, así como las técnicas que se realizaron para purificar los disolventes, para las reacciones catalíticas, también se indican los parámetros que se analizaron para evaluar el comportamiento de dicho sistema catalítico, por último se dan a través de tablas las condiciones experimentales para cada una de las múltiples reacciones catalíticas efectuadas.

Seguidamente se exponen mediante tablas y gráficas los resultados obtenidos, los cuales están divididos en dos partes la primera corresponde a la reacción de hidroformilación y la segunda a la reacción de hidrocarboxilación. Posteriormente se discute la espectroscopia en el Infrarrojo así como la espectrometría de masas que permitió caracterizar cada uno de los compuestos que fueron detectados por cromatografía de gases.

Finalmente se analizan los resultados y se plantean las conclusiones.

INDICE

Introducción.....	2
Objetivo.....	4
Parte Teórica	
Cap. I.- Reacción de Hidroformilación en Gas de Síntesis	
1.- Antecedentes.....	6
2.- Mecanismo.....	7
3.- Bases Químicas.....	8
4.- Efecto de las Condiciones de Operación.....	12
5.- Catalizadores.....	13
Cap. II.- Reacción de Desplazamiento Agua-Gas	
1.- Antecedentes.....	15
2.- Tipos de Catálisis.....	17
a) Condiciones Básicas.....	18
b) Condiciones ácidas.....	23
c) Condiciones neutras.....	25
Parte Experimental	
Cap. III.- Materiales y Método	
1.- Aparatos.....	29
2.- Reactivos.....	29
3.- Purificación de Tetrahidrofurano.....	30
4.- Síntesis de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$	30
5.- Reacciones Catalíticas.....	31
6.- Parámetros Evaluados.....	32
7.- Condiciones de Operación.....	33
a) Condiciones de Operación Para la Reacción de Hidroformilación.....	34
b) Condiciones de Operación Para la Reacción de Hidrocarboxilación.....	37

Resultados

Cap. IV.- Resultados

1.- En la Reacción de Hidroformilación.....	40
a) Efecto de la Concentración de H_2O	40
b) Efecto de la Temperatura.....	42
c) Influencia de la P_{CO}	43
d) Influencia de la Concentración de $Co_2(CO)_8$...	44
e) Influencia de la Concentración de Ciclohexeno	45
f) Influencia de la Concentración de Ligante....	46
g) Actividad de $Sn[Co(CO)_4]_4$	47
h) Perfiles Cinéticos con y sin Ligante.....	47
2.- En la Reacción de Hidrocarboxilación.....	50
a) Efecto de la Temperatura.....	50
b) Influencia de la P_{CO}	51
c) Influencia de la Concentración de $Co_2(CO)_8$...	52
d) Influencia de la Concentración de Ciclohexeno	53
e) Influencia de la Concentración de Ligante....	54
f) Actividad de $Sn[Co(CO)_4]_4$	55
3.- Espectros de Masas.....	56
4.- Espectros en el Infrarrojo.....	62

Análisis de Resultados y Conclusiones

Cap. V.- Análisis de Resultados y Conclusiones

1.- Discusión de Espectros, Masas e Infrarrojo.....	67
2.- Discusión de Tablas y Gráficas.....	71
3.- Conclusiones.....	75
4.- Bibliografía.....	76

INTRODUCCION

La catálisis ha sido utilizada por el hombre, desde hace muchos miles de años, a pesar de que en un principio no se tenía ninguna idea acerca de los principios de estos procesos, no fué sino hasta aproximadamente el siglo XVIII cuando se le empezó a utilizar conscientemente, además conforme pasaron los años comenzó a tener un crecimiento de manera exponencial hasta el presente, llegando actualmente a intervenir en aproximadamente un 20 % de todos los procesos industriales.¹

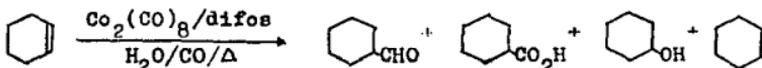
Los primeros procesos catalíticos que surgieron, fueron usados principalmente para la producción de compuestos inorgánicos, como fué el caso de los ácidos minerales. Los procesos que involucran reacciones orgánicas aparecieron hasta el siglo XX, a partir del cual tuvieron un gran desarrollo en la industria debido a la amplia aplicación en la producción de combustibles, por ejemplo en 1938 se desarrolló el proceso oxo, hasta hoy la más grande aplicación de la catálisis homogénea.

En el presente, la mayoría de las investigaciones realizadas en el campo de la catálisis homogénea, están enfocadas hacia el desarrollo y mejoramiento de los procesos existentes, los cuales requieren para su mayor optimización: catalizadores más activos y selectivos, con tiempos de vida media adecuados, fáciles de recuperar y que las condiciones de reacción sean menos drásticas, considerando además el precio de la materia prima y el número de pasos que involucran.¹

Actualmente la catálisis homogénea tiene un gran porvenir el cual está basado en el cambio hacia nuevas materias primas y la creciente utilización de productos químicos. Por otro lado, ya que la generación de nuevos procesos industriales requiere cierto tiempo, ahora es el momento adecuado para iniciar la investigación de sistemas que contribuyan a la química del futuro.³

OBJETIVO

En el siguiente trabajo se valoró el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{difos}$ como precursor catalítico en la reacción de hidroformilación de ciclohexeno en condiciones de la reacción de desplazamiento agua-gas.



Se analizó el comportamiento de dicho sistema en función de los parámetros siguientes: presión de CO; relación sustrato/catalizador y catalizador/sustrato manteniendo constante la primera especie para cada caso; temperatura de operación; cantidad de agua; influencia de un ligante monodentado vs bidentado, así como también el efecto del sistema $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$; finalmente se realizaron algunos perfiles cinéticos de dichas reacciones.

Al observar los parámetros anteriores, se encontró como productos de la reacción: el aldehído, ácido, alcohol y alcano, correspondientes del sustrato. Además, que la cantidad de agua en el sistema de reacción, es uno de los factores más importantes para la obtención cuantitativa y casi selectiva de dos de los productos posibles, a saber, el ácido y el aldehído, como también que el sistema catalítico requiere de la presencia del ligante difos para la obtención del ácido, mientras que para el aldehído este último no es indispensable.

PARTE TEORICA

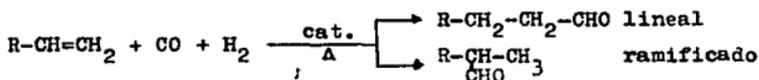
Capítulo I

Reacción de hidroformilación con gas de síntesis.

1.- Antecedentes.

Entre los métodos más importantes para llevar a cabo la introducción catalítica de oxígeno en sustratos orgánicos, están aquellos que involucran monóxido de carbono, la reacción de hidroformilación o reacción oxo es un ejemplo sobresaliente de una reacción catalizada homogeneamente de este tipo, la cual ha presentado un gran interés comercial desde su descubrimiento por Otto Røelen en los laboratorios Ruhrchemie de Alemania en 1938.

Røelen descubrió que la reacción catalizada por cobalto de una olefina con monóxido de carbono e hidrógeno, bajo presión a temperaturas elevadas, conduce a aldehídos. El proceso fué nombrado hidroformilación, indicando que este comprende la adición formal de los componentes del formaldehído (H-CHO) hacia un doble enlace olefínico. Además el aldehído formado puede reducirse ulteriormente al alcohol correspondiente con el mismo catalizador pero elevando la temperatura y/o presión, lo cual constituye una de las más importantes técnicas para producir tanto aldehídos (que tienen una gran demanda, la producción mundial es aproximadamente de 3 millones de toneladas anualmente), como alcoholes lineales en el intervalo de C₃ a C₁₃ principalmente, los cuales son requeridos para la producción de plasticidas, detergentes, lubricantes, disolventes etc.. Por otro lado, la modificación de los catalizadores para este proceso ha desarrollado un nuevo campo en la industria con resultados favorables tanto en selectividad de los productos como en las condiciones de reacción."



2.- Mecanismo.

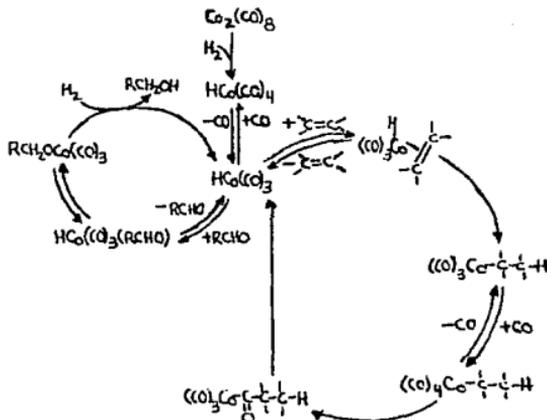
El mecanismo detallado de la hidroformilación no fué comprendido sino hasta 1960 (22 años despues de su descubrimiento) cuando Heck y Breslow sugirieron un esquema de reacciones, que sigue vigente hasta la fecha.

En general la reacción involucra la adición de la olefina a la especie activa, vía el reemplazo de un ligante CO formando el complejo π olefina-metal, que a continuación da la especie alquil-metal, seguido de la inserción de monóxido de carbono sobre el enlace alquil-metal, y con la subsecuente descomposición del complejo acil-metal por hidrogenólisis, alcoholólisis o reacciones relacionadas con un nucleófilo HY conteniendo un hidrógeno activado, dicha hidrogenólisis procede por adición oxidativa de hidrógeno seguida de eliminación reductiva del complejo acil-metal para dar el aldehído y la regeneración de la especie activa. En el caso específico del catalizador octacarbonil dicobalto, se sugiere que la especie activa es el hidruro de tetracarbonil cobalto, derivado también de una hidrogenólisis del catalizador. El paso de la reducción del aldehído al alcohol se cree que involucra la adición del aldehído a la especie activa que produce el complejo alcóxi-metal y posteriormente por una hidrogenólisis el alcohol y la especie activa. En los mecanismos ya mencionados - también se propone la formación de los productos isoméricos lineales y ramificados por reacciones paralelas a partir de la formación de la especie alquil-metal, mas no por isomerización entre los productos finales.

Lo anterior se basa en intermediarios aislados y reacciones individuales de pasos propuestos en el mecanismo, por lo que cabe mencionar que a partir de estas evidencias se han propuesto otros equilibrios que también llegan a los mismos productos. Adeu

más de que en éstos mecanismos se aprecia la tendencia de las especies a cumplir con la regla de los 16 y 18 electrones en forma alternada, lo que predice una alta estabilidad en los intermedios.

A continuación se presenta el esquema del mecanismo:

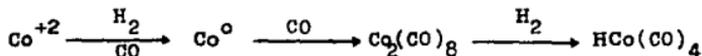


Por otro lado se han obtenido, para los pasos del mecanismo, ecuaciones en el estado estacionario que se han ajustado a los datos experimentales obtenidos.

3.- Bases químicas.

Muchas reacciones industriales de hidrogenación son realizadas a temperaturas de 100-180°C, presiones de 100-300 atm., relaciones CO/H₂ de 1.0-1.3, con disolventes alifáticos o aromáticos, concentraciones del metal (% metal/olefina) de 1.0-1x10⁻³, con respecto a los catalizadores los principales son los de rodio que se utilizan para producir aldehídos debido a su baja capaci-

dad de hidrogenación, sin embargo, los de cobalto son de mayor uso debido a cuestiones económicas.^{9,11} Comúnmente el catalizador es preparado en el reactor de hidroformilación, para el caso del cobalto, por medio del tratamiento de cobalto metálico finamente dividido o una sal de Co (II) como puede ser acetato, formiato o naftenato con relación CO/H₂ de 1, de la siguiente manera:¹⁰

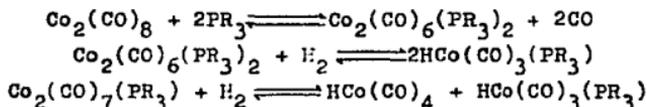


El $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ es así completamente hidrogenado a $\text{HCo}(\text{CO})_4$ a temperatura de 150°C y 290 atm. de presión total. Tanto el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como el $\text{HCo}(\text{CO})_4$, así como otros intermediarios son inestables y volátiles, por lo que una presión mínima de monóxido de carbono es requerida para mantenerlos estables, frecuentemente se utilizan valores que fluctúan entre 120-200°C de temperatura y de 10-100 atm. de presión para conseguir lo anterior. Estas propiedades hacen difícil su separación de los productos de reacción, durante la purificación de estos últimos y el reciclaje del catalizador. Más significativo resulta el límite de selectividad para los aldehídos y los alcoholes deseados, que incrementan el consumo de materias primas y requieren de largas destilaciones para purificar el producto deseado. Igualmente, serias son las condiciones que se utilizan, las cuales involucran gastos económicos para la adquisición de reactores de alta presión, así como para la construcción y operación de compresores de gas.¹⁰

Una modificación catalítica interesante consiste en reemplazar algunos ligantes de monóxido de carbono por moléculas de fosfinas, fosfitos (tanto de alquilo como de arilo o bien combinados), arsinas, estibinas o aminas, que por su gran estabilidad son utilizados a temperaturas altas y presiones bajas de monóxido de carbono, además de poseer una mayor selectividad para los produc

tos de la reacción.⁴¹ El reemplazo de ligantes CO por uno de los ligantes ya mencionados, estabiliza el catalizador debido a que estos ligantes tienen menor capacidad π aceptora que un ligante CO. Por tanto, hay mayor densidad electrónica en el centro del metal por la que pueden competir los ligantes de CO no reemplazados del catalizador. Consecuentemente la retrodonación electrónica Co \rightarrow CO aumenta en la especie modificada en comparación con el catalizador no modificado. Por otro lado se ha determinado que el orden de la capacidad aceptora π de los ligantes es, $CC > P(OR)_3 > P(R)_3 >$ aminas en donde se puede apreciar la tendencia de la fuerza en el enlace metal-CO y por lo tanto la estabilidad del complejo.⁴

Los anteriores sistemas catalíticos con fosfinas fueron desarrollados inicialmente por la compañía Shell⁴² específicamente para la síntesis de alcoholes lineales, en la actualidad el 10 % de las reacciones de hidroformilación se realizan con un catalizador modificado, donde en general un ciclo catalítico es muy similar al de un catalizador no modificado, pero con la presencia de reacciones en equilibrio de la especie activa, como son las siguientes para el caso del cobalto y la fosfina:^{43,44}



Con el catalizador modificado, las presiones parciales mínimas de CO requeridas para prever la descomposición del catalizador, fluctúan entre 10-20 atm. a un rango de 150-200°C. Sin embargo, es menos reactivo, así la velocidad de reacción a 145°C con el catalizador no modificado es aproximadamente cinco veces más rápida que la obtenida a 180°C con el modificado a iguales concen

traciones. Este inconveniente es contrarrestado por otras propiedades. Así la mayor estabilidad facilita la separación de los productos del catalizador por medio de una destilación simple, además de poder reciclar más fácilmente este último, mientras que con un catalizador no modificado este tiene muchas veces que descomponerse por métodos químicos.⁴

Los catalizadores modificados con fosfinas son más eficientes en la hidrogenación del aldehído al alcohol que en la obtención del primero, sin embargo, con esto también se tiene como inconveniente que cierta fracción de la olefina sea perdida por hidrogenación para dar el alcano. Por lo regular a temperaturas cercanas a 180°C los alcoholes son obtenidos directamente. Lo anterior se observa en el caso del propeno donde el 10-15 % es hidrogenado al propano y, por lo tanto, es perdido en el proceso de hidroformilación, con un catalizador de cobalto no modificado - solo se pierde el 2-3 %.¹⁵

Otra diferencia importante entre los sistemas modificados y no modificados es la relación del producto lineal/ramificado. En donde para los primeros se tiene una mayor selectividad hacia los productos lineales, los cuales son generalmente de mayor valor desde el punto de vista industrial, por lo general dicha relación es de (3-4)/1 y (6-8)/1 para catalizadores simples y modificados respectivamente. Se ha observado que la selectividad hacia productos lineales puede ser garantizada por la basicidad de la fosfina o bien por su concentración. Dicho efecto puede ser explicado por una disminución en la densidad electrónica del átomo metálico junto con los efectos estéricos de los ligantes. Ligantes de gran volumen impiden el ataque al átomo interno de la olefina por parte del metal para dar el complejo alquil-metal y entonces aumenta la proporción lineal en el producto de la reacción.⁹

4.- Efecto de las condiciones de operación.

Experimentalmente se ha observado que las presiones parciales de CO e H₂ tienen diferentes consecuencias. Una presión parcial baja de CO inicialmente aumenta la velocidad de reacción la cual decae durante la misma. Además de que generalmente aumenta la capacidad de hidrogenación y con esto la formación de alcohol y alcano. Por otro lado, el mayor rendimiento posible de productos lineales es obtenido con presiones de CO altas principalmente para los catalizadores modificados, mientras que para los no modificados, casi no influye en dicha selectividad, esta dependencia en la selectividad se explica en terminos de efectos de saturación estérica en el estado de transición del alquil a acil-metal, es decir, en el paso de la inserción del CO. Al aumentar la presión parcial de H₂ aumenta la velocidad de reacción llegando a su máximo e incrementando la concentración de la especie activa con CO/H₂ > 1. De lo anterior se ha establecido que una relación de CO/H₂ = 1 es adecuada para la producción del aldehído, mientras que una relación de 0.5 es la adecuada para el alcohol.^{4,10}

Se ha observado que en el proceso de hidroformilación, generalmente para todo tipo de olefina, al incrementar la temperatura de operación aumenta la velocidad de reacción y consecuentemente disminuye la formación del aldehído. En cuanto a las reacciones paralelas que dan una gran variedad de subproductos como son alcanos, alcoholes, formiatos de alquilo o productos de condensación, se hacen más notables con el aumento de la temperatura de hidroformilación. El efecto del aumento de la temperatura de reacción sobre la relación lineal/ramificado esta determinado por el tipo de ligante presente en el catalizador, por lo común para catalizadores modificados dicha relación disminuye a altas temperaturas. Por otro lado, se han encontrado evidencias que su

ponen la migración del doble enlace de la olefina durante la reacción de hidroformilación, como es el caso de 1 y 2 pentenos que dan mezclas idénticas cualitativas de los tres posibles productos isoméricos del aldehído o alcohol, dicho comportamiento se incrementa con la temperatura, resultando con esto un mayor número de productos.^{kic}

5.- Catalizadores.

Con respecto a los catalizadores, se tiene que los carbonilos de rodio, cobalto, fierro, rutenio, manganeso, entre otros, han sido utilizados para la hidroformilación, encontrándose que el rodio es por mucho el metal más activo, sobrepasando al cobalto y estos dos al resto de los metales en condiciones similares de reacción, la misma tendencias es observada con catalizadores modificados con fosfinas.

Metal	Rh	Co	Ru	Mn	Fe	Cr, Mo, W, Ni
Reactividad relativa	10^3-10^4	1	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}	~0

La actividad superior de los carbonilos de rodio sobre los de cobalto fué demostrada en el laboratorio, sim embargo, su aplicación comercial estuvo limitada por la baja relación lineal/ramificado, este problema se resolvió con el descubrimiento de que los catalizadores de rodio modificados muestran alta actividad y gran selectividad por el aldehído lineal. La hidroformilación con rodio fué implementada comercialmente por Unión Carbide, pero teniendo como desventaja su alto costo, el rodio es mucho más caro que el oro y aún pérdidas del orden de ppm. pueden tener un efecto muy significativo en la economía del proceso.⁹

Por último en cuanto se refiere a la reacción de hidroformilación con gas de síntesis, se tienen antecedentes para el caso del ciclohexeno, en las siguientes condiciones: temperatura de

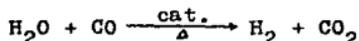
110°C, 0.5 mol de olefina, 65 ml de metilciclohexano como disolvente, 2.8 g de octacarbonil dicobalto y presión de 233 atm. con $\text{CO}/\text{H}_2=1$, dando el aldehído correspondiente como único producto.⁶

Capítulo II

Reacción de desplazamiento agua-gas.

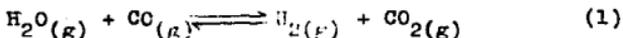
1.- Antecedentes.

La reacción de desplazamiento agua-gas (WGSR):



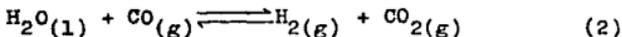
ha sido conocida y estudiada desde hace aproximadamente 88 años. Su importancia deriva de su papel en la preparación del amoníaco a partir del gas de síntesis, de su facilidad para incrementar la relación H_2/CO como reactivos gaseosos para la metanación y la síntesis de Fischer-Tropsch, en la reacción de óxidos de nítrógeno y sulfuro producidos en la combustión, en reacciones de hidrocarboxilación e hidrogenación, así como para reacciones de hidroformilación más recientemente.^{2a), 6, 11}

En base a lo anterior se observa que la reacción de desplazamiento agua-gas tiene un extenso uso en la industria como un medio para generar o enriquecer el contenido de hidrógeno a partir de agua (generando gas de síntesis). La tecnología actual comúnmente involucra la reacción del vapor de agua con el monóxido de carbono para formar H_2 y CO_2 por medio de dos soportes catalíticos, los cuales están formados por una mezcla de óxidos de Fe-Cr y óxidos de Zn-Cu utilizando intervalos de temperatura de 300-350 y de 200-250°C respectivamente, con un amplio intervalo de presiones y composiciones en los reactivos. Recientemente se emplean catalizadores que utilizan temperaturas menores a las ya mencionadas y han sido desarrollados por la compañía Exxon, los anteriores están basados sobre carbonato de potasio y óxido de cobalto. Para dicha reacción los parámetros termodinámicos asociados son:^{2c}



$$G_{298}^{\circ} = -6.82 \text{ Kcal/mol} \quad H_{298}^{\circ} = -9.84 \text{ Kcal/mol} \quad S_{298}^{\circ} = -10.1 \text{ cal/K}$$

Reportes previos han mostrado que esta reacción puede ser realizada a temperaturas considerablemente más bajas, por lo general menores a 200°C, con agua en estado líquido y con el uso de catalizadores homogéneos basados en compuestos carbonílicos y fosfínicos de metales de transición de los grupos 6 y 8 principalmente, como son $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Pt}(\text{PR}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ etc.. La ecuación y parámetros asociados son:



$$G_{298}^{\circ} = -4.76 \text{ Kcal/mol} \quad H_{298}^{\circ} = +0.68 \text{ Kcal/mol} \quad S_{298}^{\circ} = +18.3 \text{ cal/K}$$

Se puede ver de la ecuación (2) que con la presencia de agua en estado líquido, la reacción de desplazamiento agua-gas es ligeramente endotérmica, sin embargo, grandemente favorecida por la energía libre, debido al gran cambio de entropía positiva asociada con dicha reacción.

El interés en realizar la reacción con el uso de agua líquida en lugar del vapor de agua surge de las siguientes consideraciones. Primero, como se mencionó anteriormente, la temperatura más baja de operación y el uso de agua líquida ofrece la posibilidad de un considerable ahorro de energía en comparación con la reacción (1). Y segundo, el hecho de que la reacción (2) sea ligeramente endotérmica ofrece una ventaja en la ingeniería ya que solamente un reactor de estado isotérmico es requerido, lo cual tiene una gran relevancia al reducir operaciones de enfriamiento, en tanto que para la reacción (1) es necesario utilizar varios enfriadores.^{21,22}

La catálisis homogénea de la reacción de desplazamiento agua-

gas por compuestos carbonílicos de metales de transición, ha recibido una atención creciente desde los primeros trabajos reportados hace unos 60 años, principalmente basados en los estudios de Hieber en 1928 sobre pentacarbonil fierro, así como los trabajos de Reppe en el período de 1938 a 1945 en los laboratorios de BASF.^{13,14}

Las propiedades de los sistemas catalíticos del grupo 6 son de particular interés, puesto que en soluciones básicas de agua-metanol la catálisis aparentemente procede vía la formación de intermediarios análogos a los que se han reportado en las reacciones con catalizadores heterogéneos.^{14,15} De estos trabajos se tiene un buen progreso en el entendimiento del ciclo catalítico, sin embargo, ciertos detalles mecanísticos no han sido aclarados, gran parte debido a dificultades en el aislamiento y caracterización de las especies intermediarias postuladas, a pesar de esto se ha llegado a tener concordancia entre los resultados y el primer mecanismo formulado por Pettit.^{16,17}

2.- Tipos de catálisis.

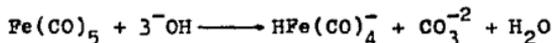
Para la reacción de desplazamiento agua-gas se han reportado tres tipos de catálisis, con diferencias en las condiciones del medio de reacción, las cuales son:^{19,20}

- a) Condiciones básicas, donde se ha observado como principal característica que la reacción procede vía un ataque nucleofílico del grupo hidróxido hacia el ligante CO del catalizador.
- b) Condiciones ácidas, en donde la reacción transcurre mediante una protonación inicial del complejo catalizador. Y,
- c) Condiciones neutras, las cuales se requieren cuando la reacción involucra la adición oxidativa de agua sobre un catalizador, el cual tiene una alta densidad electrónica sobre el átomo metálico.

Estos sistemas catalíticos se describen más ampliamente a continuación.

a) Condiciones básicas.

El primer trabajo realizado en forma consciente de la reacción de desplazamiento agua-gas en condiciones básicas fué reportado por Hieber, en el que se mostraba la reacción de pentacarbonil fierro en soluciones básicas dando el anión carbonilo correspondiente:



La acidificación de esta solución libera H_2 y CO_2 , este último producto proviene de la neutralización del carbonato, mientras que el primero se asume de la protonación del anión carbonilo para dar el dihidruro del metal, es decir $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, el cual sufre una eliminación reductiva de H_2 . El balance de estas reacciones requiere el consumo estequiométrico tanto de la base como del ácido.^{2c}

Posteriormente, resultados más específicos en este campo fueron publicados en 1953 por Reppe, donde se establece que el pentacarbonil fierro no puede funcionar como un precursor eficiente con gas de síntesis, pero puede ser un catalizador activo con agua y monóxido de carbono, aun en presencia de una olefina si una base es agregada. Sin embargo, esta modificación de Reppe para la reacción de hidroformilación no fué adecuada para un desarrollo a nivel industrial, lo anterior debido a las grandes cantidades de aldehídos y alcoholes producidos, es decir, su baja selectividad, además de una baja eficiencia en la conversión.¹⁹

Esta reacción también fué examinada por Pettit, particularmente en relación a su mecanismo. Demostrando claramente que una especie activa $\text{HFe}(\text{CO})^-$ resulta del ataque nucleofílico de un ión hidróxido sobre un ligante CO, donde su característica esencial

es que esta produce la especie $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ a partir de la reacción con agua, lo cual no sucede con pentacarbonil hierro e H_2 , como se aprecia en las siguientes reacciones:²⁵



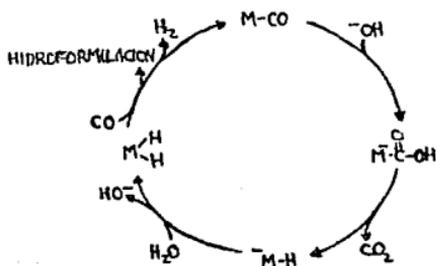
A partir de entonces una gran variedad de carbonilos metálicos, incluyendo tanto especies mononucleares como cúmulos, han demostrado poseer actividad catalítica en soluciones alcalinas para la reacción de desplazamiento agua-gas, como son los de iridio, hierro, osmio, rodio, rutenio, renio, platino, molibdeno, tungsteno y cromo, de los que sobresalen los de rutenio.²⁶ Por otro lado, se han reportado sistemas más complicados, los cuales incluyen la adición de ligantes como son piridinas, ciclopentadienilos y fosfinas, o bien formados por mezclas de carbonilos metálicos que han demostrado actividad bajo condiciones básicas.²³

Estudios desde el punto de vista del mecanismo de la reacción de desplazamiento agua-gas en soluciones básicas son limitados, las publicaciones con estudios más detallados utilizan como precursores catalíticos a $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

En un reporte reciente King²¹ estudió la reacción con $\text{Fe}(\text{CO})_5$ en solución básica empleando como disolvente metanol, a temperaturas y presiones de monóxido de carbono en el intervalo de 130-180°C y 10-40 atm. respectivamente. Bajo estas condiciones, de terminaciones in situ de infrarrojo indican la presencia de especies mononucleares, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{HFe}(\text{CO})_4^-$, en tanto que la velocidad de la reacción muestra que la producción de hidrógeno es independiente de la presión de monóxido de carbono, encontrándose también que el sistema es menos activo a bajos niveles de pH básicos, por lo que se cree que la etapa limitante de la velocidad

es el paso de la activación de un ligante de CO coordinado al metal por un ataque nucleofílico del OH^- .

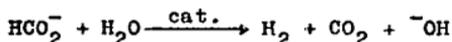
El mecanismo que se postula para la reacción de desplazamiento agua-gas es el que se presenta en el esquema siguiente, donde por lo general se plantean cuatro pasos básicos: a) un ataque nucleofílico de hidróxido sobre un CO coordinado al metal para dar el intermediario hidrocarboxil-metal. b) una descarboxilación para dar el hidruro metálico o su anión correspondiente, c) la interacción del hidruro metálico con H_2O para formar la especie dihidruro, y finalmente d) eliminación reductiva de H_2 a partir del dihidruro metálico con la posterior coordinación de un nuevo CO al metal.^{2c}



Por otra parte, se ha estudiado el sistema $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{KOH}$ en condiciones de temperatura y presión de $90\text{-}120^\circ\text{C}$ y $0.5\text{-}2.0$ atm. respectivamente, con un período de inducción de aproximadamente 4 horas, a partir del cual se observa una actividad catalítica casi constante (3 ciclos/día por mol de catalizador) durante varios días, demostrando una relación estequiométrica entre el CO consumido y los productos de reacción.³⁰ En el tiempo de inducción la reacción es acompañada por un marcado cambio en su pH, lo que

se supone es debido a la reacción de hidróxido con el sustrato CO así como también con el producto de la reacción, es decir CO₂ dando el formiato y el bicarbonato respectivamente. El resultado de esto es el amortiguamiento de la solución en un pH aproximado a 9.5, implicando la existencia del equilibrio carbonato-bicarbonato, donde su concentración total es de un 10 % con respecto a los equivalentes de la base inicial, es decir OH⁻ y el remanente formando el ión formiato. Observaciones similares han sido determinadas con Fe(CO)₅. Lo anterior se ha confirmado con la preparación de sistemas de Ru₃(CO)₁₂ con bicarbonato y carbonato de potasio, los cuales presentan poca variación en la actividad catalítica.

Esto último es importante por que da una posible alternativa al esquema del mecanismo de la reacción de desplazamiento agua-gas ya mencionado, el cual puede ser por medio de la reacción de CO con la base para dar formiato seguido de la descomposición catalítica de este sustrato, como se ve en la siguiente reacción:



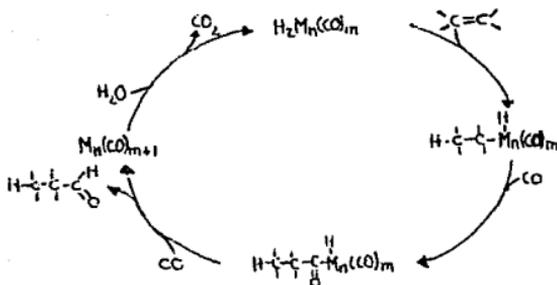
No obstante, este mecanismo aparentemente no es muy seguro para los catalizadores de fierro o rutenio, mas no debe descartarse su consideración, ya que un mecanismo análogo es propuesto para la reacción de desplazamiento agua-gas pero catalizada heterogeneamente.²⁰

Con relación a la cinética de la reacción de desplazamiento agua-gas, se ha observado que esta varia de acuerdo a las condiciones y al catalizador usado, sin llegar a tener una generalización.²⁰

Por otro lado, el estudio de la hidroformilación en condiciones de desplazamiento agua-gas en medio básico ha sido reportado -

principalmente por Pettit,¹⁶ dichos trabajos fueron realizados con $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{H}_4(\text{CO})_{12}$, usando temperaturas en el intervalo de 100-180°C, 0.05 mmol. del catalizador y presiones de 350 y 150 atm. para CO y propileno respectivamente, utilizando THF con una solución acuosa de trimetilamina al 25 %. De dichos trabajos se observó la producción de H_2 así como la del producto de hidroformilación, donde la relación lineal/ramificado es de 1.4. Similarmente $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ da un rendimiento de 250 mol de producto por mol de catalizador con aproximadamente la misma relación (1.8). Por otro lado el rutenio induce altas relaciones lineal/ramificado debido a su menor reactividad comparada con la que exhiben el rodio o iridio, es decir, de 11.5-11.0 y de 47-79 mol de butiraldehído por mol de complejo $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ respectivamente. Resultados del mismo orden o más bajos que para estos últimos se observan para cúmulos de osmio y platino, cabe mencionar que en todos estos ejemplos se obtiene el alcohol junto con el aldehído, generando relaciones aldehído/alcohol de aproximadamente 40 (principalmente para los cúmulos de rodio y rutenio).

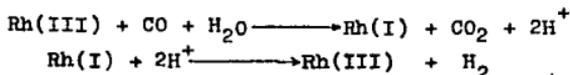
En lo que concierne a los pasos del mecanismo para la hidroformilación, Kang propone que comienza con la especie $\text{H}_2\text{M}_n(\text{CO})_m$ y continua con una secuencia de reacciones análogas a las del primer mecanismo propuesto para la hidroformilación en condiciones de gas de síntesis descrito por Heck y Breslow.⁵ Lo anterior se aprecia en el siguiente esquema:



b) Condiciones ácidas.

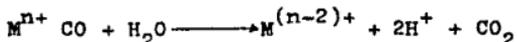
El primero en reportar la reacción de desplazamiento agua-gas bajo condiciones ácidas fué Eisenberg en 1977,³¹ sin embargo, son muy pocos los trabajos reportados al respecto.³¹

Dicho sistema fué preparado a partir de $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, ácido acético glacial, HCl conc. y NaI en agua, observándose posteriormente que solo especies monoméricas de rodio se producen, además de que sus concentraciones así como sus actividades son funciones complicadas con respecto a las variables de la reacción, es decir, temperatura, presión de CO , acidez, concentración de NaI . Observaciones muy parecidas a las anteriores se han encontrado para un sistema con $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$. Se postulan en la reacción inicial dos pasos importantes dentro del proceso global, uno de ellos es la reducción de Rh (III) a Rh (I) y el otro es la oxidación de Rh (I) para dar Rh (III), es decir su reconversión como muestran las reacciones siguientes:



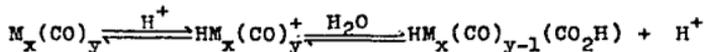
Para lo anterior se cree que en medio ácido el CO debe estar suficientemente activado por coordinación para poder ser susceptible a un ataque nucleofílico por agua, como es el caso con hidró

xido, esto se puede dar cuando el metal esta en un alto estado de oxidación y mediante un mecanismo en el cual la especie catalítica interviene en la reacción de CO con H₂O por medio de una reducción formal de 2 electrones por parte del centro metálico:



Sin embargo, se tiene que estos estados de oxidación son un poco ambiguos, dado que el ácido conjugado de M⁽ⁿ⁻²⁾⁺ es MH₂ⁿ⁺, en donde la representación formal de los hidrógenos coordinados puede ser como un hidruro al igual que como un protón, con lo que se podría ver que el metal tiene un estado de oxidación M⁽ⁿ⁺²⁾⁺. Esto es muy dudoso, no obstante es la clave en el papel catalítico del metal, ya que el ión MH₂ⁿ⁺ puede sufrir una eliminación reductiva de H₂ para dar Mⁿ⁺ nuevamente.

Una alternativa para activar el CO coordinado en la reacción con agua, podría ser la protonación del centro metálico, como se indica a continuación en la siguiente reacción:



En esta reacción se puede observar que el incremento de la carga positiva en el centro metálico y la correspondiente disminución de la retrodonación sobre los carbonilos, debe de servir para activar a estos últimos hacia el ataque nucleofílico por parte del agua.

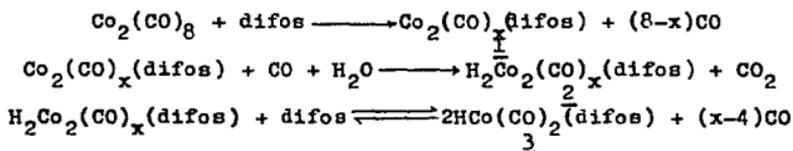
En cuanto a reacciones de hidroformilación en condiciones de desplazamiento agua-gas en medio ácido, se ha reportado recientemente por Kubiak un sistema basado en Rh₂(μ-CO)(dpm)₂/etileno, dando poca selectividad hacia los productos, que son propionaldehído, etano y propanal, en las siguientes condiciones: presión de CO de 0.4 bar, presión de etileno de 0.4 bar y temperatura de 90°C, además de que la velocidad de la reacción es muy lenta.

c) Condiciones neutras.

Para este tipo de condiciones se han reportado sistemas de complejos de rodio que contienen ligantes básicos, como son las fosfinas, que presentan actividad hacia la hidroformilación de olefinas a presiones bajas (7-60 bar.).³³ Como es el caso reportado por Smith, el cual consiste en $Rh_2(\mu-Cl)_2(nbd)$ más nitrato de anfos (en donde nbd=norbornadieno y anfos=2-(difenil(fosfino)etil) trimetilamonio) en una relación anfos/rodio=3, con 1-hexeno, a una presión de 40 bar., temperatura de 90°C y pH=5.8, observándose la producción del aldehído en una relación lineal/ramificado=1.1 .

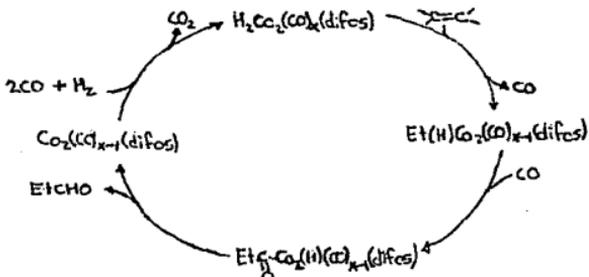
El sistema $Co_2(CO)_8$ /difos (difos=bis-difenilfosfino-etano) fue reportado por Murata, como un catalizador activo tanto para la hidroformilación de olefinas bajo condiciones de desplazamiento agua-gas, como para la hidrocarbonilación selectiva de olefinas para dar dialquilcetonas. En ambas reacciones usando CO/H_2 , se determinó que la mejor selectividad se tiene con una relación difos/ $Co_2(CO)_8$ =1. Además se ha observado que dicho sistema es más eficiente con respecto a otros ya reportados.

Se ha sugerido que la especie activa puede ser el complejo dimerico dinuclear con ligante difos (2) formado de acuerdo a las siguientes reacciones:

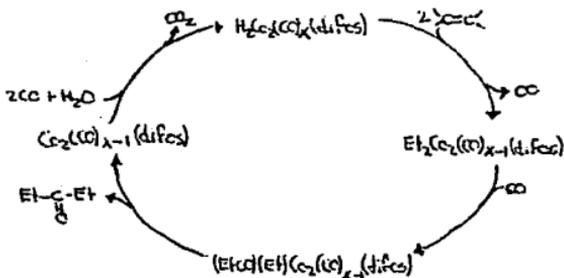


También se ha encontrado una disminución en la actividad catalítica cuando la relación difos/ $Co_2(CO)_8$ es mayor a 1, lo cual es explicado por la formación del complejo (3).

En la preparación catalítica de butiraldehído a partir de propeno con el sistema ya mencionado, en las siguientes condiciones: 135°C de temperatura y presión de CO de 12 bar., se tiene un rendimiento del 80 %, con un 65 % de aldehído lineal, sin embargo, este rendimiento baja debido a que predomina la hidrogenación al elevar la temperatura. El siguiente esquema es propuesto para la hidroformilación.³¹



Por otro lado, la presencia de dos hidruros en la especie activa ofrece la posibilidad de la inserción de dos olefinas, como es el caso para el etileno, dando dos grupos etilo que con una posterior inserción de CO y eliminación reductiva produce la dietilcetona. Como se ve en el siguiente esquema:³⁰



Se observó también, que la hidrocarbonilación predomina sobre la hidroformilación cuando la relación olefina/cobalto es aproximadamente 40-75, mientras que utilizando hidrógeno en lugar de agua, prevalece la hidroformilación. Esto se aprecia para propileno cuando la reacción ocurre a 165°C y presión de CO de 110 bar., en dioxano, la selectividad es de 72 % para la cetona; mientras que para el etileno con una presión de CO de 70 bar., da un rendimiento del 90 %.

Por último, se ha reportado el estudio cinético de la hidrocarbonylación en condiciones de desplazamiento agua-gas del ciclohexeno para dar el ácido ciclohexancarboxílico, con un rendimiento del 63 %, usando $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en medio acetonico, mostrando que la velocidad es proporcional a la concentración del agua y a 0.5 de la concentración de la olefina a 165°C y 100 atm. de CO. La máxima velocidad de reacción se obtiene a 156°C a una presión de CO de 165-210 atm.. Para presiones menores a 170 atm. la velocidad es directamente proporcional a la P_{CO} , mientras que a P_{CO} altas disminuye proporcionalmente, así como también se ha observado que depende casi insignificativamente de la concentración del catalizador.

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo III

Materiales y método.

1.- Aparatos.

Debido a la sensibilidad al aire por parte de las entidades catalíticas utilizadas así como para obtener las condiciones necesarias para realizar las reacciones, se hizo uso de una línea mixta de nitrógeno/vacío, en donde todas las manipulaciones que se realizaron se hicieron con ayuda de equipo Schlenk.

Las reacciones de hidroformilación se realizaron en un reactor PARR de alta presión de 700 ml. modelo A 430F, el cual posee un sistema de agitación mecánico y una válvula de salida para obtener muestras de su interior.

Los análisis de las muestras de reacción, se realizaron en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 equipado con un detector de ionización de flama y una columna HP 225 (10 m. x 0.53 mm) usando nitrógeno como gas acarreador con un flujo de 2 ml/min.. El programa utilizado fué: 30°C (3min.), 10°C por minuto hasta 180°C (3 min.).

La caracterización de los productos se realizó mediante la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas utilizando un aparato Hewlett Packard modelo 5985 B.

Los espectros de IR se registraron en un espectrometro de infrarrojo Nicolet 55X.

2.- Reactivos.

Los siguientes reactivos se utilizaron sin ulterior purificación:

- $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ALDRICH
- difos (1,2-bis-difenilfosfino-etano) ALFA

- trifenilfosfina ALDRICH
- ciclohexeno ALDRICH
- SnCl₂
- acetona destilada
- agua destilada

3.- Purificación de disolventes.

El THF se pasa inicialmente por una columna empacada con alúmina (para eliminar peróxidos), se recolecta en un matraz de bola al que se le agrega KOH y se deja a reflujo por 24 horas, al cabo de este tiempo se destila, se le agrega sodio metálico en forma de alambre y benzofenona como indicador, se deja nuevamente a reflujo hasta que el disolvente presente un color azul intenso lo que indica que el THF esta seco. Es indispensable que el disolvente se ponga a reflujo y tenga el color azul intenso antes de utilizarlo. Para ello se hace uso de un sistema colector que se encuentra acoplado al sistema de reflujo, dicho colector tiene una entrada que permite tomar porciones del disolvente por medio de una jeringa,

4.- Síntesis de tetrakis tetracarbonil cobaltato de estaño.⁵²

A una disolución de 11.5 mmol. de Co₂(CO)₈ en 15 ml. de THF anhidro, se le agrega una disolución de 3.9 mmol. de SnCl₂ en 15 ml. de THF, y se mantiene agitando durante 5 horas a temperatura ambiente, al cabo de este tiempo se filtra dicha mezcla que dando un sólido de color rojo muy oscuro al cual se le realiza una extracción con 20 ml. de acetona, los cristales que quedan después de la extracción son el producto, que posteriormente se seca al vacío. Por otra parte, el primer filtrado obtenido se deja con agitación otras 3 horas al cabo de las cuales se obtiene

una segunda fracción de producto, previo tratamiento similar al que se le dió a la primera fracción. En total se obtienen 2.0 g del producto. Dichas operaciones se realizan bajo atmósfera - de nitrógeno.

5.- Reacciones catalíticas.

A continuación se menciona la preparación de una reacción tipo (reacción N^o 1).

Se disuelven 0.2 mmol. de difos en 5 ml. de THF en un tubo "A"; esta disolución se agrega a otra contenida en un tubo "B" la cual esta formada por 0.4 mmol. de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en 5 ml. de THF. El tubo "A" se lava 1 vez con 5 ml. de THF y estos se pasan al tubo "B". La disolución que ahora se tiene en el tubo "B", junto con 2 lavados posteriores con 5 ml. de THF, de este tubo, se pasan a un tubo "C". Al tubo "C" se le agrega 1 ml. de agua previamente degasificada, contenida en un tubo "D", 1 ml. de ciclohexeno con tenido en un frasco propio, y por último 15 ml. de THF. Por otro lado se le hace vacío al reactor, observando que se encuentre bien cerrado, se le introduce entonces la mezcla de reacción con tenida en el tubo "C" y se carga con CO a una presión de 500 Psi. Se coloca el reactor en la canasta de calentamiento y se le co necta el termopar, llevándose hasta la temperatura de operación, se inicia entonces la agitación. En el tiempo establecido se to man muestras de la reacción a través de la válvula de salida que posee el reactor, las cuales se analizan en el cromatógrafo. Ca-be señalar que todas las operaciones realizadas se efectuan - bajo atmósfera inerte (N_2).

6.- Parámetros evaluados.

A continuación se dan los parámetros que se analizaron, y enseguida las condiciones generales de cada reacción.

a) Efecto de la concentración de agua, empleando las siguientes cantidades: 60, 120, 180, 240 y 300 mmol.

En este parámetro se analizó la reacción en 2 tiempos, a saber 14 y 20 horas.

b) Efecto de la temperatura de operación, de acuerdo a las siguientes temperaturas: 110, 125, 135, 160 y 185°C.

c) Influencia de la presión de CO, empleando presiones de: 400, 500, 600, 700 y 800 Psi.

d) Influencia de la concentración del catalizador octacarbonildicobalto, de acuerdo a las siguientes cantidades: 0.2, 0.3, 0.4 y 0.6 mmol.

Las relaciones sustrato/catalizador, manteniendo constante el primero son aproximadamente: 50, 33, 25 y 16.

e) Influencia de la concentración del sustrato, de acuerdo a las siguientes cantidades: 9.85, 19.70, 29.55 y 39.40 mmol.

Las relaciones sustrato/catalizador, manteniendo constante el segundo son aproximadamente: 25, 49, 74 y 98.

f) Efecto de la concentración del ligante, de acuerdo a las siguientes cantidades: 0, 0.1, 0.2 y 0.4 mmol.

Las relaciones catalizador/ligante, manteniendo constante el primero son: -, 4, 2 y 1.

También se observó la influencia de un ligante monodentado vs bidentado, en las mejores condiciones de reacción obtenidas para el segundo.

g) Se probó la actividad de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ como precursor catalítico en lugar de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con y sin ligante.

h) Se estudiaron los perfiles cinéticos de las reacciones catalii

zadas tanto por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$, ambas con y sin ligante.

7.- Condiciones de operación.

Las tablas siguientes indican las condiciones generales de operación de las reacciones catalíticas. De acuerdo a los resultados obtenidos se presentan así: la tabla 1 contiene las condiciones para la hidroformilación, y la tabla 2 para la hidrocarboxilación.

a) Condiciones de operación para la reacción de hidroformilación

Tabla 1.

Parámetros	Efecto de la concentración de agua.					Efecto de la temperatura.			Efecto de la presión de CO.			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Reacciones Condiciones												
Sustrato (mmol)	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85
Catalizador (mmol)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Ligante (mmol)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Agua (mmol)	60	120	180	240	300	120	120	120	120	120	120	120
Presión CO (Psi)	500	500	500	500	500	500	500	500	400	600	700	800
Disolvente THF (ml)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Temperatura (°C)	135	135	135	135	135	110	160	185	135	135	135	135
Tiempo (hrs)	14y20	14y20	14y20	14y20	14y20	20	20	20	20	20	20	20

Sustrato: ciclohexeno

Catalizador: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Ligante: difos

Tabla 1. Continuación

Parámetros	Efecto de la conc. de catalizador.			Efecto de la conc. de sustrato.			Efecto de la concentración de ligante.				
Reacciones	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Condiciones											
Sustrato (mmol)	9.85	9.85	9.85	19.70	29.55	39.40	19.70	19.70	19.70	9.85	19.70
Catalizador (mmol)	0.2	0.3	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Ligante (mmol)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.1	0.4	-	0.2 ^a
Agua (mmol)	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Presión CO (Psi)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Disolvente THF (ml)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Temperatura (°C)	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135
Tiempo (hrs)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

Sustrato: ciclohexeno

Catalizador: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Ligante: difos. ^aSe uso trifenilfosfina.

Tabla 1. Continuación.

Parámetros	Actividad de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ como precursor catal.		Perfiles cinéticos			
	24	25	26	27	28	29
Reacciones						
Condiciones						
Sustrato (mmol)	19.70	19.70	19.70	19.70	19.70	19.70
Catalizador (mmol)	0.2 ^b	0.2 ^b	0.4	0.4	0.2 ^b	0.2 ^b
Ligante (mmol)	0.2	-	-	0.2	-	0.2
Agua (mmol)	120	120	120	120	120	120
Presión CO (Psi)	500	500	500	500	500	500
Disolvente THF (ml)	40	40	40	40	40	40
Temperatura (°C)	135	135	135	135	135	135
Tiempo (hrs)	20	20	20	20	20	20

Sustrato: ciclohexeno

Catalizador: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. ^bSe uso $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Ligante: difos.

b) Condiciones de operación para la reacción de hidrocarboxilación.

Tabla 2.

Parámetros	Efecto de la temperatura				Efecto de la presión de CO				Efecto de la conc. de catalizador.		
	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Reacciones Condiciones											
Sustrato (mmol)	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85	9.85
Catalizador (mmol)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.3	0.6
Ligante (mmol)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Agua (mmol)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Presión CO (Psi)	500	500	500	500	400	600	700	800	500	500	500
Disolvente THF (ml)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Temperatura (°C)	110	125	160	185	135	135	135	135	135	135	135
Tiempo (hrs)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

37

Sustrato: ciclohexeno

Catalizador: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Ligante: difos.

Tabla 2. Continuación.

Parámetros	Efecto de la conc. de sustrato.			Efecto de la concentración de ligante.					Actividad de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ como precursor catal.	
	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Reacciones										
Condiciones										
Sustrato (mmol) ^a	19.70	29.55	39.40	9.85	9.85	9.86	19.70	9.85	9.85	9.85
Catalizador (mmol)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2 ^b	0.2 ^b
Ligante (mmol)	0.2	0.2	0.2	-	0.1	0.4	-	0.2 ^a	0.2	-
Agua (mmol)	180	180	180	180	180	180	180	180	180	180
Presión CO (Psi)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Disolvente THF (ml)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Temperatura (°C)	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135
Tiempo (hrs)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

Sustrato: ciclohexeno

Catalizador: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. ^bSe uso $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$.

Ligante: difos. ^aSe uso trifenilfosfina.

RESULTADOS

Capítulo IV

Resultados

1.- En la reacción de hidroformilación.

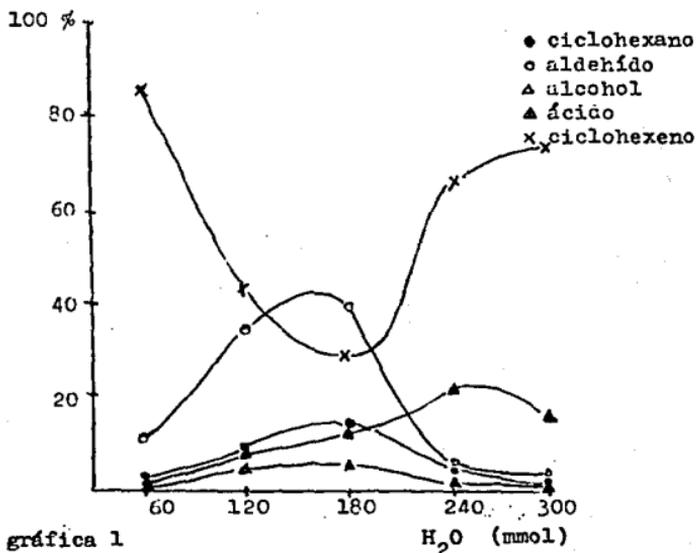
a) Efecto de la concentración de agua, empleando las siguientes cantidades: 60, 120, 180, 240 y 300 mmol.

En este parámetro se analizó la reacción a 14 y 20 horas.

Por 14 horas.

Tabla 3

agua (mmol)	60	120	180	240	300
% compuesto	1	2	3	4	5
reacción					
ciclohexeno	65.01	43.37	29.37	62.23	76.51
ciclohexano	2.29	9.16	14.92	3.84	1.82
ciclohexilcarbinol	0.33	4.60	5.28	1.63	1.37
ciclohexancarbaldehído	11.23	34.73	38.40	5.04	4.35
ác. ciclohexancarboxílico	1.13	8.14	12.01	23.56	15.95
transformación total ^a	14.99	56.63	70.63	34.07	23.49
selectividad aldehído	74.92	61.33	54.37	14.79	18.52
selectividad ácido	7.54	12.37	17.00	69.15	67.90



Donde la transformación total y selectividades se calcularon de la siguiente manera:

%transformación total = %aldehído + %ácido + %alcohol + %alcano.

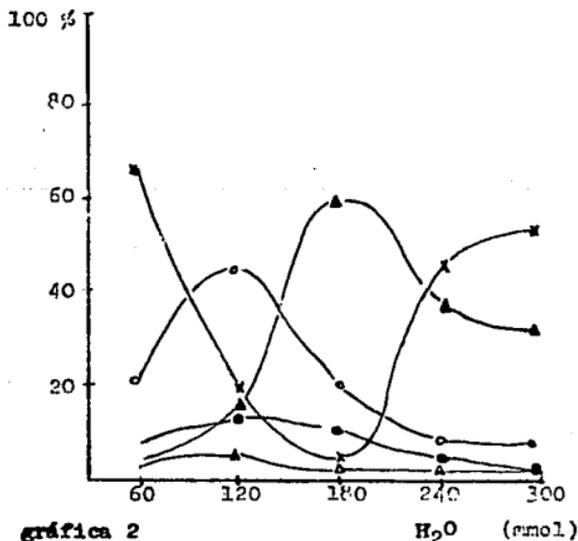
%selectividad aldehído = %aldehído x 100/%transformación total.

%selectividad ácido = %ácido x 100/%transformación total.

Para 20 hrs.

Tabla 4

agua (mmol)	60	120	180	240	300
% compuesto reacción	1	2	3	4	5
ciclohexeno	67.17	25.00	4.24	45.00	53.43
ciclohexano	6.57	12.50	11.32	6.07	2.04
ciclohexilcarbinol	2.01	13.00	3.99	3.10	2.12
ciclohexancarbaldehído	20.74	44.00	20.88	8.74	7.97
ác. ciclohexancarboxílico	3.47	5.50	59.57	37.18	34.45
transformación total	32.83	75.00	95.76	55.00	46.57
selectividad aldehído	63.17	58.67	21.80	15.84	17.11
selectividad ácido	10.57	7.33	62.21	67.60	73.97



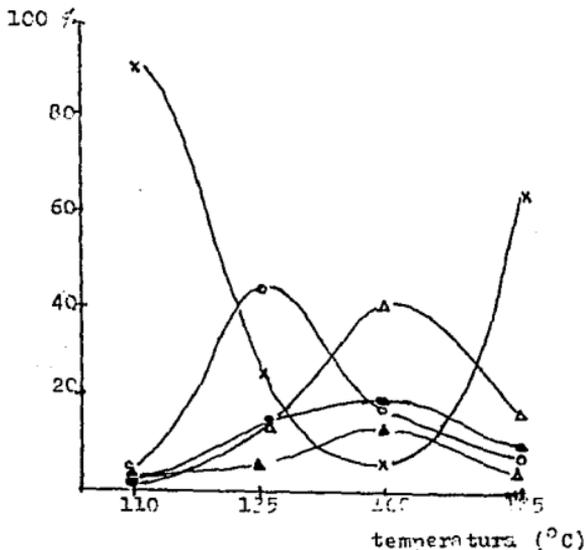
gráfica 2

H₂O (mmol)

b) Efecto de la temperatura de operación, de acuerdo a las siguientes temperaturas: 110,125,135,160 y 185°C.

Tabla 5

temperatura (°C)	110	135	160	185
% compuesto / reacción	6	2	7	8
ciclohexeno	90.96	25.00	7.13	63.87
ciclohexano	0.70	13.50	19.33	8.92
ciclohexilcarbinol	0.76	13.00	40.76	15.73
ciclohexancarbaldehído	4.56	44.00	19.32	7.98
ác. ciclohexancarboxílico	3.03	5.50	13.46	3.50
transformación total	9.04	75.00	92.87	36.13
selectividad aldehído	50.44	58.67	20.80	22.09

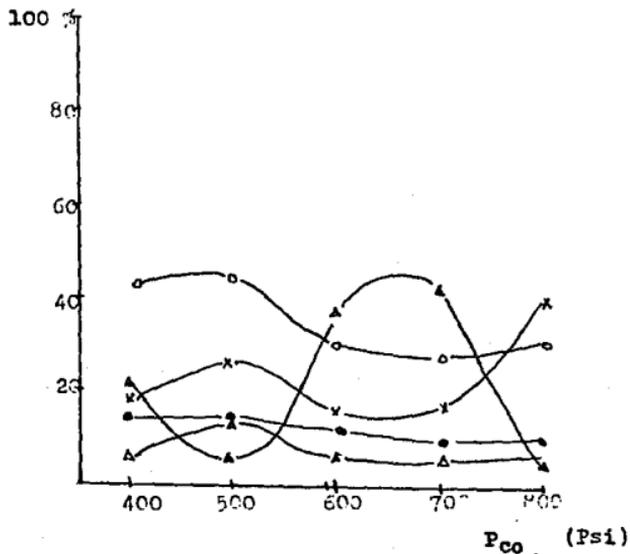


gráfica 3

c) Influencia de la presión de CO, empleando presiones de: 400, 500, 600, 700 y 800 Psi.

Tabla 6

presión de CO (Psi)	400	500	600	700	800
% compuesto / reacción	9	2	10	11	12
ciclohexeno	16.46	25.00	15.29	16.71	39.63
ciclohexano	14.93	13.50	12.24	9.67	10.01
ciclohexilcarbinol	5.56	13.00	5.05	5.46	6.86
ciclohexancarbaldehído	41.15	44.00	29.92	27.29	32.73
ác. ciclohexancarboxílico	21.91	5.50	36.20	40.84	3.38
transformación total	83.54	75.00	84.61	83.29	60.38
selectividad aldehído	49.26	58.67	35.35	32.76	54.21



gráfica 4

d) Influencia de la concentración del catalizador octacarbonil-dicobalto, de acuerdo a las siguientes cantidades: 0.2, 0.3, 0.4 y 0.6 mmol.

Tabla 7

catalizador (mmol)	0.2	0.3	0.4	0.6
n.º compuesto \ reacción	13	14	2	15
ciclohexeno	53.73	28.26	25.00	8.48
ciclohexano	3.23	12.35	13.50	14.61
ciclohexilcarbinol	1.62	2.55	13.00	8.22
ciclohexancarbaldehído	12.81	28.34	44.00	35.63
ác. ciclohexancarboxílico	28.61	28.50	5.50	33.07
transformación total	46.27	71.74	75.00	91.52
selectividad aldehído	27.68	39.50	58.67	38.93

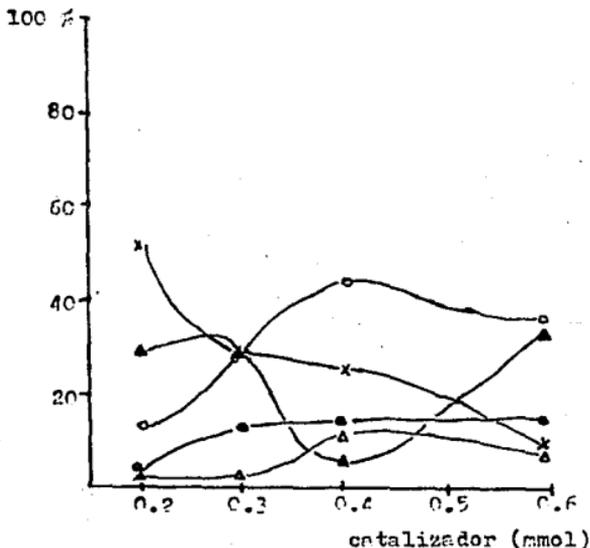
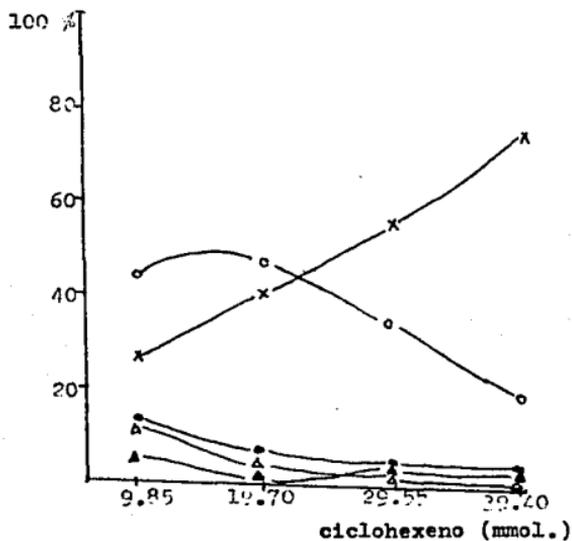


gráfico 5

e) Influencia de la concentración del sustrato, de acuerdo a las siguientes cantidades: 9.85, 19.70, 29.55 y 39.40 mmol.

Tabla 8

sustrato (mmol)	9.85	19.70	29.55	39.40
% compuesto reacción	2	16	17	18
ciclohexeno	25.00	40.37	56.01	76.03
ciclohexano	13.50	7.34	4.61	2.13
ciclohexilcarbinol	13.00	4.50	1.78	0.94
ciclohexancarbaldehído	44.00	47.36	33.85	18.98
ác. ciclohexancarboxílico	5.50	0.22	3.75	1.91
transformación total	75.00	59.43	43.99	23.97
selectividad aldehído	58.67	79.69	76.95	79.18

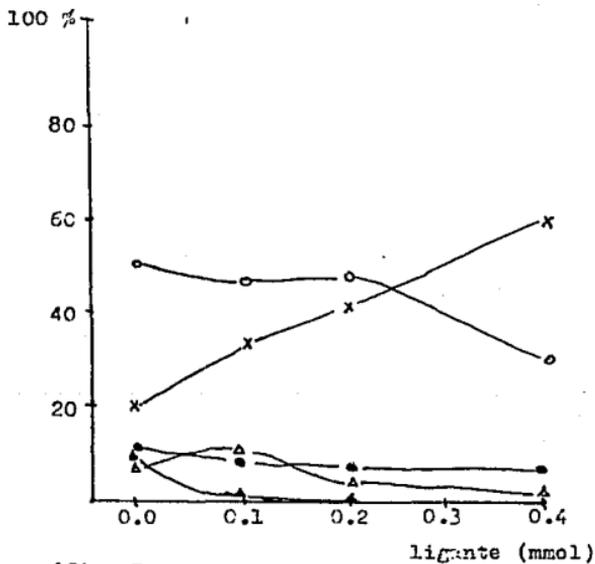


gráfica 6

f) Efecto de la concentración del ligante, de acuerdo a las siguientes cantidades: 0, 0.1, 0.2 y 0.4 mmol.

Tabla 9

ligante (mmol)	-	0.1	0.2	0.4	0.2	-
% conversiones reacciones	19	20	?	21	23	33
ciclohexeno	19.14	33.81	40.57	60.23	47.80	3.37
ciclohexano	11.08	8.60	7.34	6.78	6.59	28.57
ciclohexilcarbinol	8.56	10.34	4.50	1.93	2.63	24.24
ciclohexancarbaldehído	50.03	46.90	47.36	31.00	34.01	42.10
ác. ciclohexancarboxílico	11.19	0.40	0.22	0.00	8.97	1.75
transformación total	80.86	60.19	55.43	39.71	52.20	96.03
selectividad aldehído	61.86	70.86	79.69	78.06	65.15	43.57



g) Actividad de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ como precursor catalítico, con y sin ligante, para las mejores condiciones obtenidas para el catalizador de cobalto.

Tabla 10

catalizador (mmol)	0.2	0.2
% compuesto \ reacción	24	25
ciclohexeno	91.56	46.77
ciclohexano	0.79	6.61
ciclohexilcarbinol	0.38	2.78
ciclohexancarbaldehído	6.01	34.51
ác. ciclohexancarboxílico	1.26	9.32
transformación total	8.44	53.23
selectividad aldehído	71.21	64.83

h) Resultados de los perfiles cinéticos de las reacciones catalíticas, correspondientes a las reacciones 26, 27, 28 y 29.

Reacción 26: con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y sin difos

Tabla 11

muestra (hrs)	1	2	4	5.5	17	20
% compuesto						
ciclohexeno	97.46	94.64	83.87	73.70	22.24	13.72
ciclohexano	0.30	0.30	0.85	2.88	10.38	12.72
ciclohexilcarbinol	0.07	0.09	0.50	0.97	11.81	15.67
ciclohexancarbaldehído	2.17	4.09	13.45	20.03	49.88	52.82
ác. ciclohexancarboxílico	0.0	0.88	1.41	2.41	5.69	5.08
transformación total	2.54	5.36	16.13	26.30	77.76	86.28
selectividad aldehído	85.43	76.30	83.38	76.16	64.15	61.22

Reacción 27: con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y difos.

Tabla 12

muestra (hrs)	1	2	4	6	18.5	20
% compuesto						
ciclohexeno	99.10	97.85	93.23	86.16	40.57	34.03
ciclohexano	0.14	0.36	0.21	0.76	6.21	8.12
ciclohexilcarbinol	0.24	0.00	0.18	0.47	2.83	4.12
ciclohexancarbaldehído	0.51	1.73	5.18	10.24	33.92	40.02
% c. ciclohexancarboxílico	0.00	0.07	1.19	2.37	16.46	13.71
transformación total	0.90	2.15	6.77	13.84	59.43	65.97
selectividad aldehído	56.67	80.46	76.51	73.99	57.07	60.66

Reacción 28: con $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ y sin difos.

Tabla 13

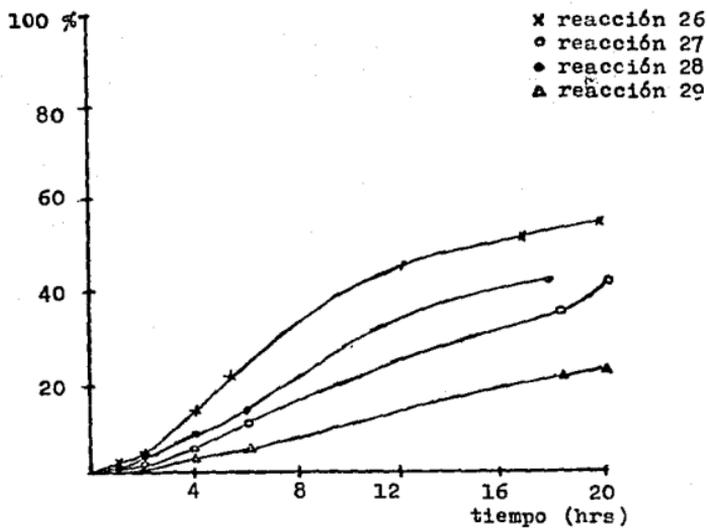
muestra (hrs)	0	1	2	4	6	18
% compuesto						
ciclohexeno	99.73	98.22	96.27	90.73	84.35	40.73
ciclohexano	0.21	0.22	0.20	0.25	1.64	6.64
ciclohexilcarbinol	0.00	0.00	0.05	0.19	0.37	4.75
ciclohexancarbaldehído	0.05	1.56	3.47	8.05	12.74	40.57
% c. ciclohexancarboxílico	0.00	0.00	0.00	0.47	0.90	7.31
transformación total	0.27	1.78	3.73	9.27	15.65	59.27
selectividad aldehído	18.52	87.64	93.03	86.84	81.40	68.45

Reacción 29: con $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ y difos.

Tabla 14

muestra (hrs)	1	2	4	6	18.5	20
% compuesto						
ciclohexeno	99.40	98.60	95.81	93.48	57.69	54.83
ciclohexano	0.15	0.25	0.13	0.47	3.99	4.56
ciclohexilcarbinol	0.00	0.00	0.14	0.22	1.47	1.57
ciclohexancarbaldehído	0.45	1.14	3.07	5.09	20.45	21.06
% c. ciclohexancarboxílico	0.00	0.00	0.85	0.73	16.40	17.97
transformación total	0.60	1.40	4.19	6.52	42.31	45.17
selectividad aldehído	75.00	81.43	73.27	78.07	48.33	46.62

En la siguiente gráfica solo se presentan los perfiles cinéticos del producto ciclohexancarbaldehído, correspondiente a las reacciones ya mencionadas.



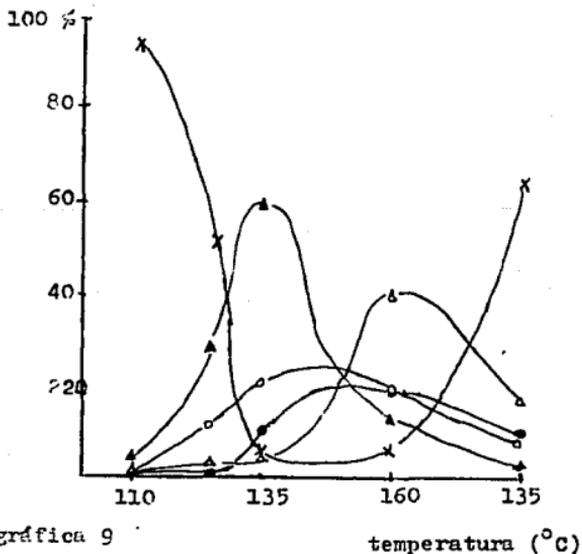
gráfica 8

2.- En la reacción de hidrocarboxilación.

a) Efecto de la temperatura de operación, de acuerdo a las siguientes temperaturas: 110, 125, 135, 160 y 185°C.

Tabla 15

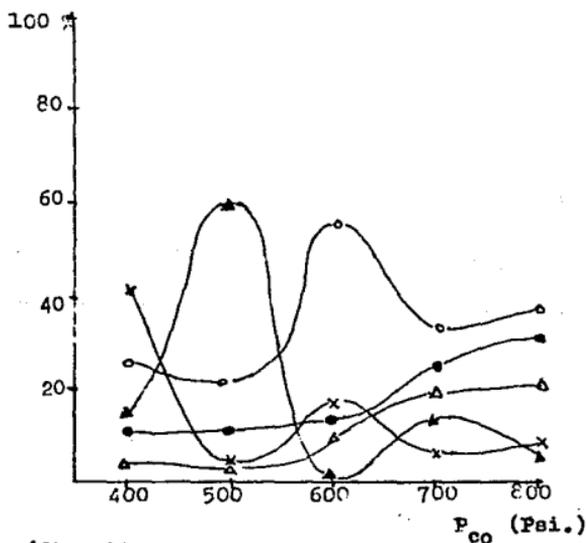
temperatura (°C)	110	125	135	160	185
% compuesto reacción	30	31	3	32	33
ciclohexeno	93.39	51.97	4.24	7.13	63.87
ciclohexano	0.37	1.76	11.32	19.33	8.92
ciclohexilcarbinol	1.02	4.08	3.99	40.76	15.93
ciclohexancarbaldehído	1.18	11.77	20.88	19.32	7.98
ác. ciclohexancarboxílico	4.03	30.42	59.57	13.46	3.50
transformación total	6.61	48.03	95.76	92.87	36.13
selectividad ácido	60.97	63.33	62.21	14.49	9.69



b) Influencia de la presión de CO, empleando presiones de: 400, 500, 600, 700 y 800 Psi.

Tabla 16

presión de CO(Psi)	400	500	600	700	800
% compuesto reacción	34	3	35	36	37
ciclohexeno	41.98	4.24	17.50	7.10	7.87
ciclohexano	11.50	11.32	14.88	26.25	30.60
ciclohexilcarbinol	4.80	3.99	10.58	19.42	19.94
ciclohexancarbaldehído	27.26	20.88	56.78	33.24	36.85
ác. ciclohexancarboxílico	14.45	59.57	0.26	13.99	4.74
transformación total	58.02	95.76	82.50	92.90	92.13
selectividad ácido	24.90	62.21	0.30	15.06	5.14

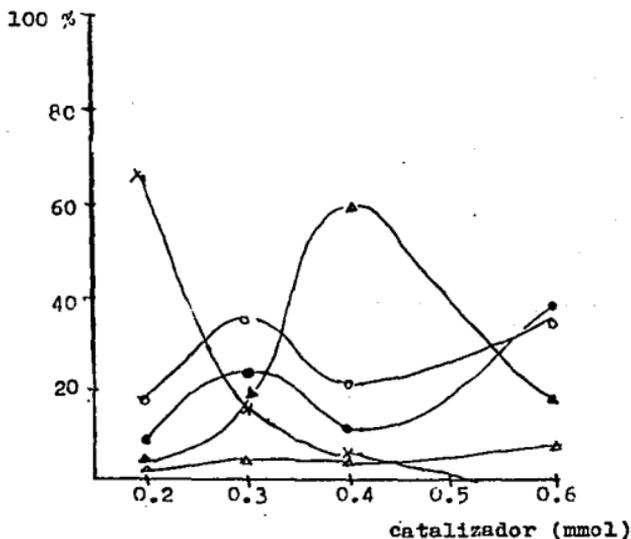


gráfica 10

c) Influencia de la concentración del catalizador octacarbonil-
dicobalto, de acuerdo a las siguientes cantidades: 0.2, 0.3, -
0.4 y 0.6 mmol.

Tabla 17

catalizador (mmol)	0.2	0.3	0.4	0.6
% compuesto reacción	38	39	3	40
ciclohexeno	66.85	16.47	4.24	0.67
ciclohexano	8.12	23.82	11.32	37.28
ciclohexilcarbinol	2.98	5.45	3.99	17.16
ciclohexancarbaldehído	18.29	35.29	20.88	36.79
ác. ciclohexancarboxílico	3.75	18.97	59.57	8.10
transformación total	33.15	83.53	95.76	99.33
selectividad ácido	11.31	22.71	62.21	8.15

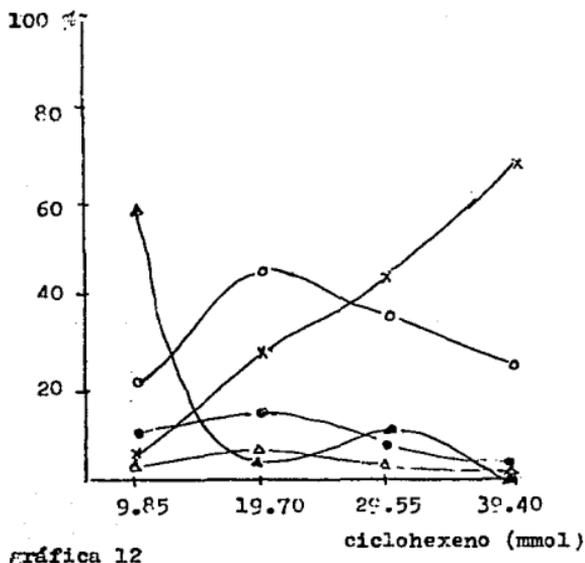


gráfica 11

d) Influencia de la concentración del sustrato, de acuerdo a las siguientes cantidades: 9.85, 19.70, 29.55 y 39.40 mmol.

Tabla 18

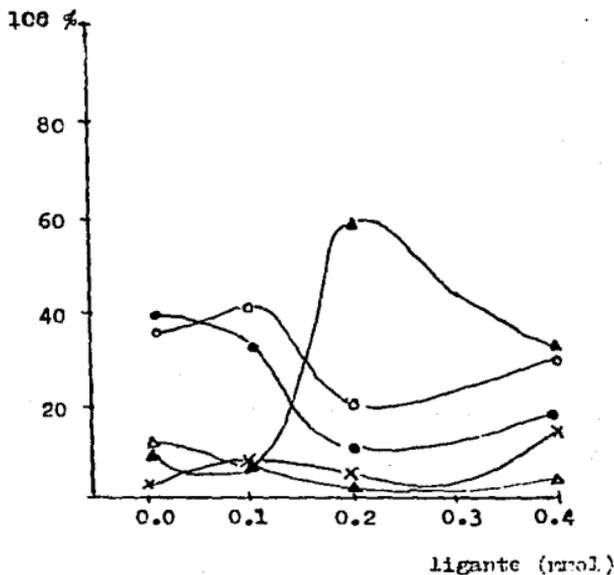
sustrato (mmol)	9.85	19.70	29.55	39.40
% compuesto reacción	3	41	42	43
ciclohexeno	4.24	27.57	43.83	68.52
ciclohexano	11.32	15.15	8.46	3.68
ciclohexilcarbinol	3.99	6.40	3.12	2.12
ciclohexancarbaldehído	20.88	45.60	35.66	24.76
ác. ciclohexancarboxílico	59.57	5.27	8.93	0.80
transformación total	95.76	72.43	56.17	31.48
selectividad ácida	62.21	7.27	15.90	2.54



e) Efecto de la concentración del ligante, de acuerdo a las siguientes cantidades: 0, 0.1, 0.2 y 0.4 mmol..

Tabla 19

ligante (mmol)	-	0.1	0.2	0.4	0.2	-
% compuesto reacción	44	45	3	46	48	47
ciclohexeno	3.66	8.20	4.24	14.16	6.10	3.76
ciclohexano	39.21	34.61	11.32	18.37	30.59	26.12
ciclohexilcarbinol	11.42	8.60	3.99	5.54	9.18	33.37
ciclohexancarbaldehído	35.88	41.55	20.88	30.29	43.17	29.16
ác. ciclohexancarboxílico	9.82	7.63	59.57	31.64	10.94	7.59
transformación total	96.34	91.80	95.76	85.84	93.90	96.24
selectividad ácido	10.19	8.31	62.21	36.86	11.65	7.89



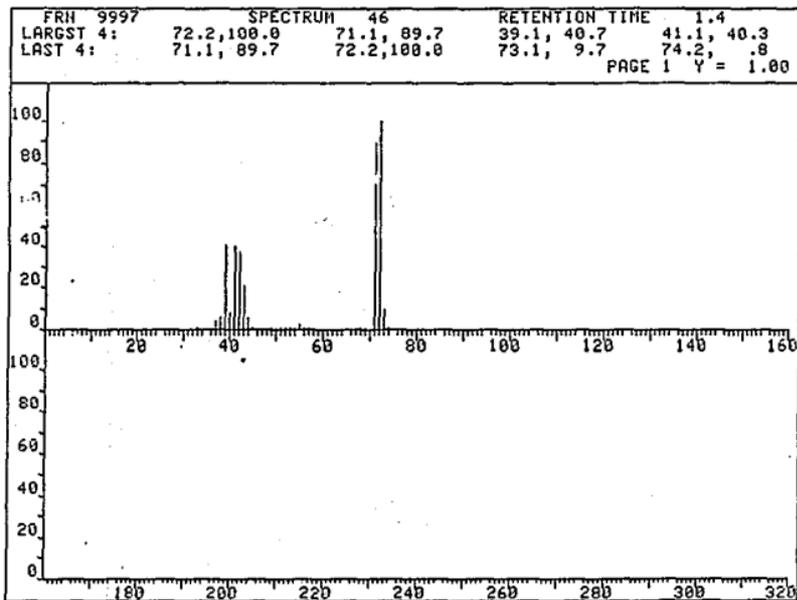
gráfica 13

f) Actividad de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ como precursor catalítico, con y sin ligante, para las mejores condiciones obtenidas para el catalizador de cobalto.

Tabla 20

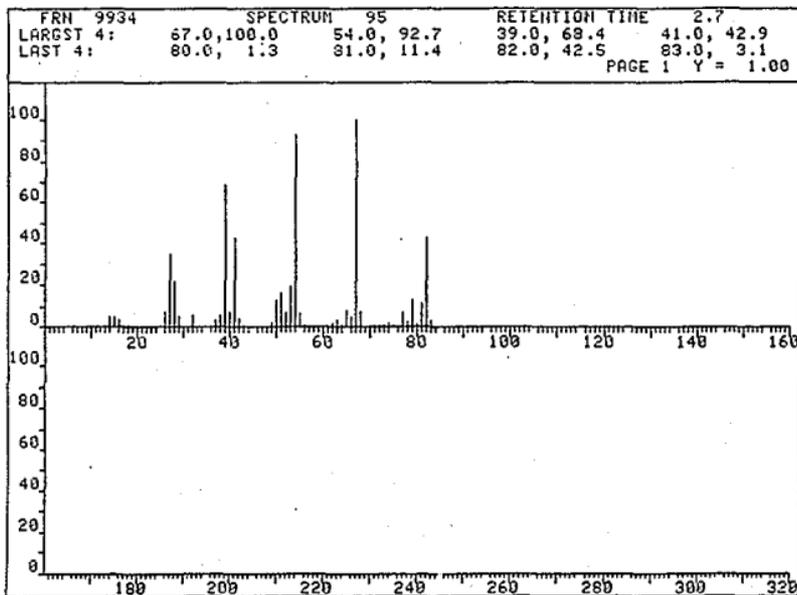
catalizador (mmol)	0.2	0.2
compuesto reacción	49	50
ciclohexeno	41.31	15.52
ciclohexano	1.56	28.14
ciclohexilcarbinol	1.29	7.87
ciclohexancarbaldehído	4.12	38.17
ác. ciclohexancarboxílico	51.71	10.30
transformación total	58.69	84.48
selectividad ácido	88.10	66.36

3.- Espectros de masas.

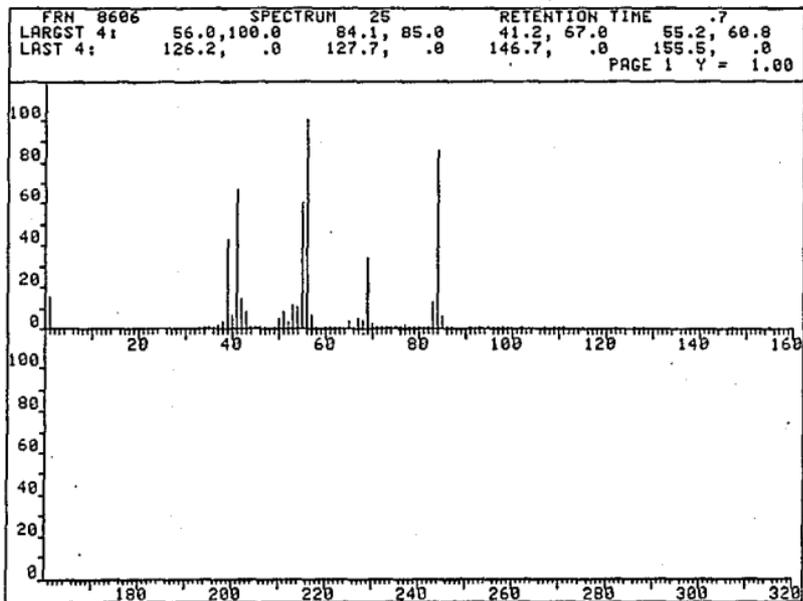


56

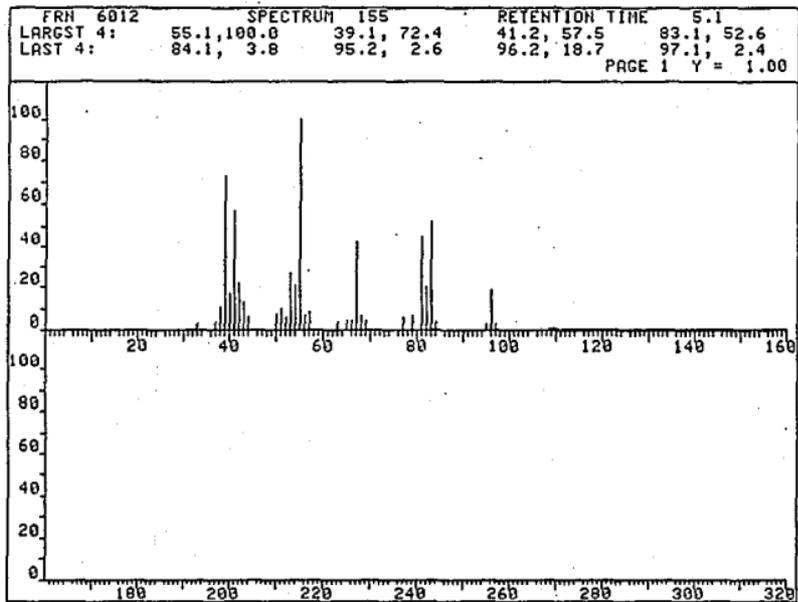
Espectro 1: Furano.



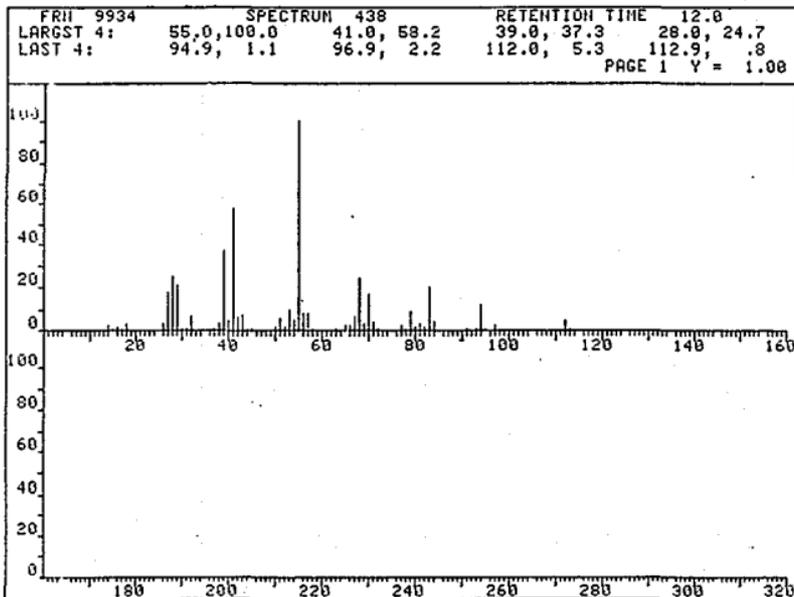
Espectro 2: Ciclohexeno



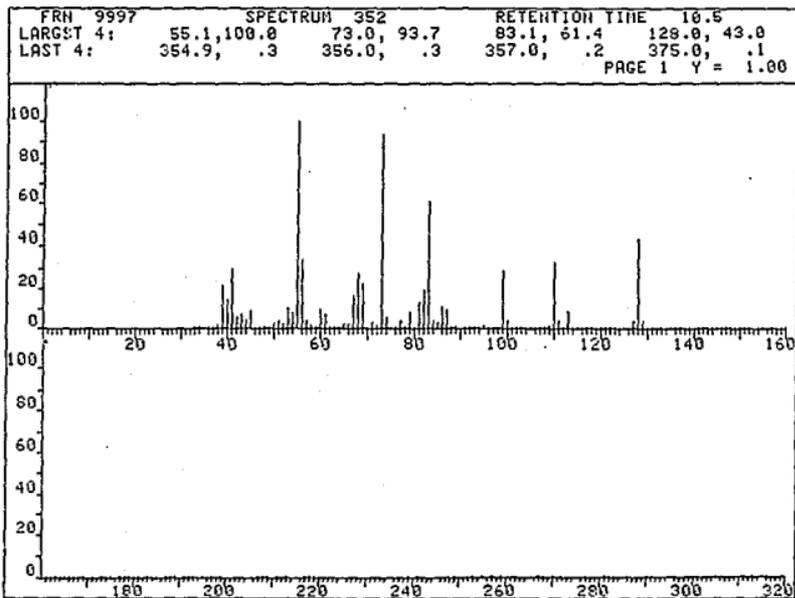
Espectro 3: Ciclohexano.



Espectro 4: Ciclohexilcarbinol.



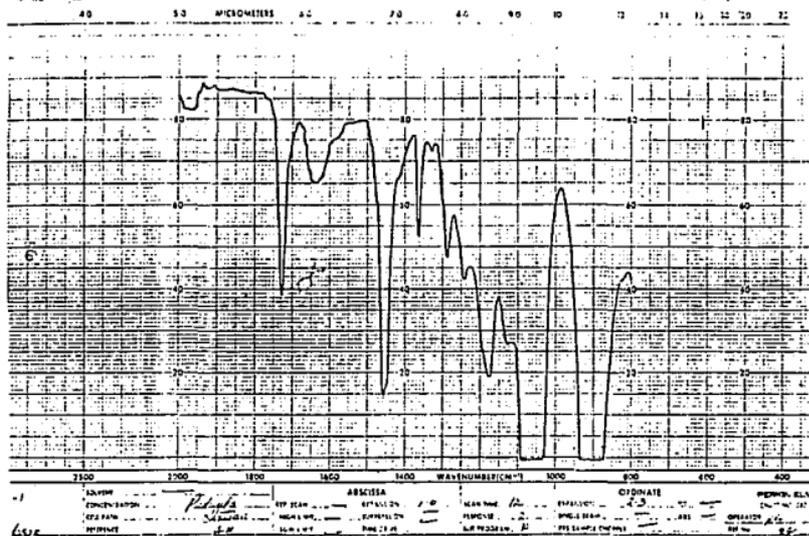
Espectro 5: Ciclohexancarbaldehído.



Espectro 6: Ac. ciclohexancarboxílico.

4.- Espectros en el infrarrojo.

62



Espectro 7: Ciclohexancarbaldehído.

31806K

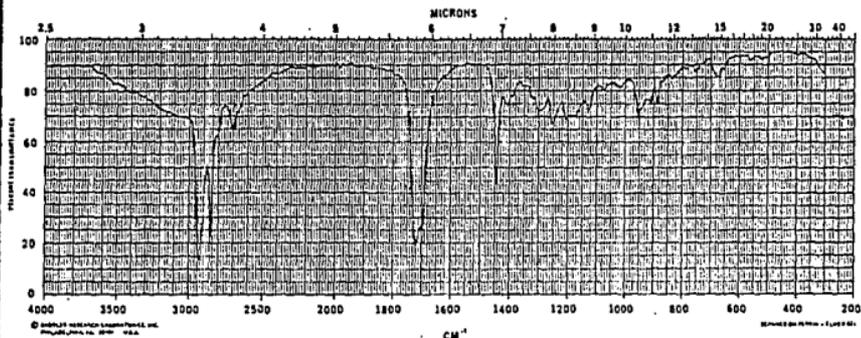
$C_7H_{12}O$ Mol. Wt. 112.17

B.P. 161-163°C

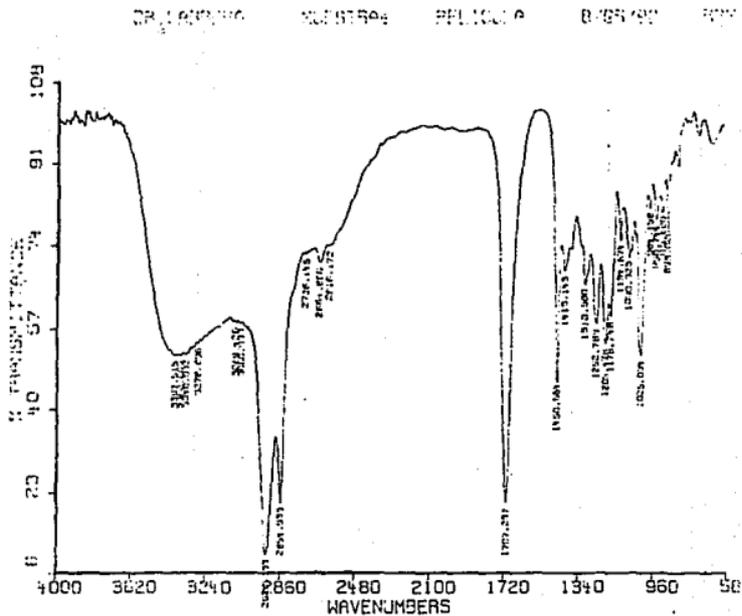
d_4^{20} 1.033 n_D^{20} 1.4500



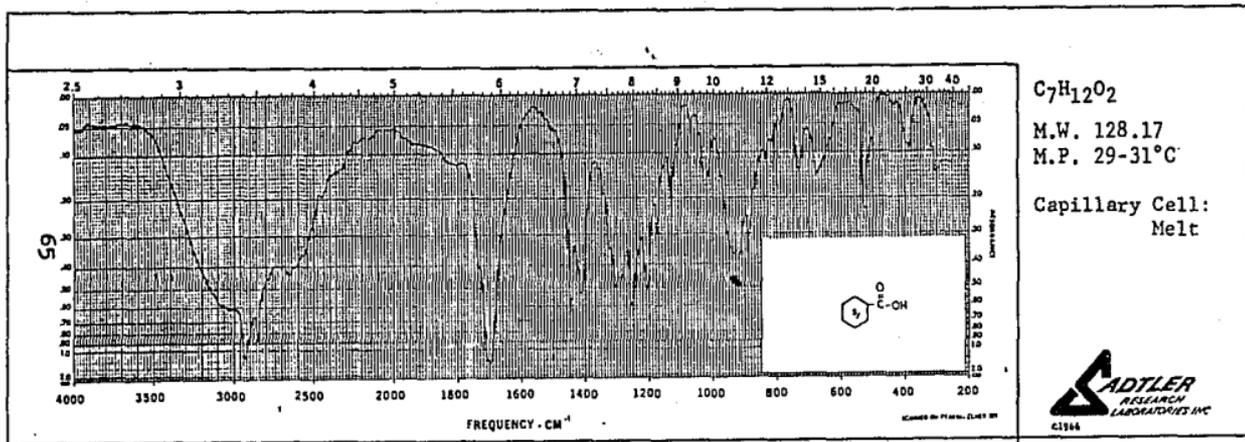
Source: Aldrich Chemical Company,
Milwaukee, Wis.
Capillary Cell: Neat



Espectro 8: Ciclohexancarbaldehido.



Espectro 9: Ac. ciclohexancarboxílico.



Espectro 10; Ac. ciclohexancarboxílico.

ANALISIS DE RESULTADOS

Y

CONCLUSIONES.

Capítulo V

Análisis de resultados y conclusiones.

1.- Discusión de los espectros de masas e infrarrojo.

Todos los compuestos detectados por cromatografía de gases fueron caracterizados por espectrometría de masas. Mediante esta última técnica se determinó que los espectros corresponden a los compuestos siguientes: furano (disolvente), ciclohexeno (sustrato), ciclohexano, ciclohexilcarbinol, ciclohexancarbaldehído y ácido ciclohexancarboxílico (estos últimos cuatro como productos). Lo anterior está de acuerdo con los modelos de fragmentación reportados previamente, además como evidencia adicional se compararon los fragmentos más importantes de estos compuestos con los reportados por Cornu^{4B} (fuente bibliográfica que proporciona los 10 fragmentos más significativos de cada compuesto) y los datos son los siguientes:

Compuesto	Fragmento									
furano	M ⁺ y PB									
reportado	42	41	27	72	71	39	43	29	40	15
experimental	42	41	-	72	71	39	43	-	40	-
ciclohexeno	PB	M ⁺								
reportado	67	54	39	41	82	27	53	81	51	28
experimental	67	54	39	41	82	27	53	81	51	28
ciclohexano	PB	M ⁺								
reportado	56	84	41	55	27	42	39	69	28	43
experimental	56	84	41	55	-	42	39	69	-	43

Compuesto	Fragmento										
ciclohexilcarbinol	PB										M ⁺
reportado	55	41	83	67	81	82	27	29	39	96	-
experimental	55	41	83	67	81	82	-	-	39	96	114 ^a
ciclohexancarbaldehído	PB										M ⁺
reportado	55	83	41	68	39	94	27	56	73	67	-
experimental	55	83	41	68	39	94	27	56	-	67	112 ^b
ác. ciclohexancarboxílico	PB										M ⁺
reportado	55	41	73	39	83	56	68	128	45	67	
experimental	55	41	73	39	83	56	68	128	45	67	

PB=pico base. M⁺ = ión molecular.

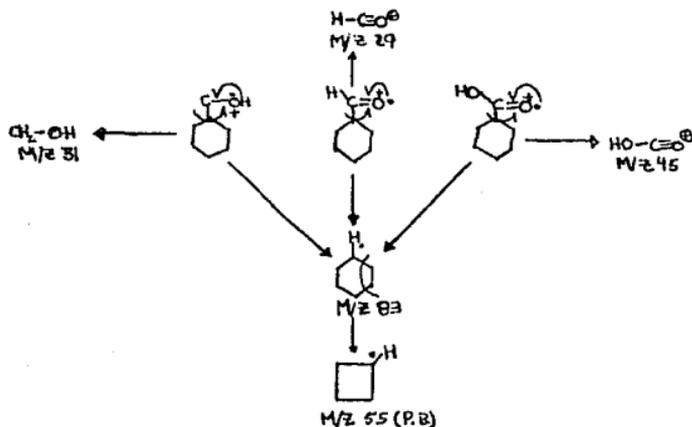
^a Fragmento no detectado.

^b Fragmento no reportado por ser de intensidad relativa inferior a los diez anteriores, sin embargo se detecta fácilmente en el espectro correspondiente.

Se puede observar que los fragmentos obtenidos (espectros 1 a 6) corroboran satisfactoriamente con aquellos reportados en la literatura, cabe mencionar que en el caso del furano (espectro 1) el pico base es el ión molecular, en tanto que en el ciclohexilcarbinol (espectro 4) el ión molecular no se detecta, esto debido a que el alcohol se deshidrata fácilmente por la acción de la temperatura antes de que se lleve a cabo el impacto electrónico. - Por otro lado, el ión molecular del ciclohexancarbaldehído (espectro 5) a pesar de que no muestra una abundancia relativa alta, si es fácilmente observable.

También se detecta que los tres últimos compuestos (espectro 4 a 6) exhiben el mismo pico base (M⁺/Z=55) lo que sugiere que tie-

nen un patrón de fragmentación en común, el cual implica la pérdida de la monosustitución y que posteriormente la fragmentación esta gobernada por el modelo del hidrocarburo.



Finalmente se realizaron determinaciones de IR solo para el ci clohexancarbaldehído y para el ácido ciclohexancarboxílico, el espectro 7 que pertenece al primer compuesto presenta dos bandas características, una ubicada en aproximadamente 1727 cm^{-1} y que representa el grupo carbonilo del aldehído y la otra en aproximadamente 1456 cm^{-1} que corresponde a los grupos metilenos del anillo de seis miembros. Estos valores están de acuerdo con los valores reportados en la literatura,^{49,50} asimismo se cuenta con la comparación de este espectro con el de referencia,⁵¹ espectro 8, en donde se observa la aparición de estas señales en regiones muy similares. Es importante señalar que la determinación experimental del ciclohexancarbaldehído tenía como objetivo detectar la

presencia del grupo carbonilo, razón por la que no aparece en este espectro la banda característica de la vibración del enlace C-H aldehído. Por otro lado se debe de descartar totalmente la posibilidad de que esta señal corresponda al carbonilo de ácido, ya que en base a la literatura y al espectro de referencia (espectro 10) esta señal se localiza entre 1720 y 1707 cm^{-1} . El espectro de IR determinado para el ácido muestra una banda localizada en 1707 cm^{-1} que corresponde al carbonilo, además de que también muestra banda amplia entre 3400-2500 cm^{-1} la cual es muy característica de los ácidos y que esta corroborada por el espectro de referencia.

2.- Discusión de las tablas y gráficas.

Se llevó a cabo la reacción entre el ciclohexeno y una mezcla de $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ en presencia del sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{difos}$, los resultados se muestran en las tablas y gráficas correspondientes, inicialmente se realizó el estudio de la influencia de la concentración de agua en la reacción, esto se redujo a dos tiempos de contacto diferentes 14 y 20 hrs., la conversión es más importante a mayor tiempo por lo que el estudio posterior se hizo a 20 hrs. Como puede observarse de las tablas y gráficas (3,4 y 1,2), la direccionalidad de la reacción cambia en función de la concentración del agua en el medio, se encontró que al usar 114 mmol de agua la reacción va hacia la formación del aldehído (hidroformilación) mientras que si se usan 180 mmol entonces se obtiene preferentemente el ácido carboxílico (hidrocarboxilación), en ambos casos los compuestos minoritarios son los correspondientes productos de reducción, el alcohol y el alcano, asimismo, se encontró que el incremento en la concentración de agua no aumenta en este caso el poder reductor del medio como es reportado previamente por Murata³. Por otro lado se observa que la máxima tasa de transformación se encuentra cuando se utilizan estas concentraciones de agua 120 y 180 mmol, 75.00 y 95.76 % respectivamente, las selectividades obtenidas en estos casos son importantes. Cabe señalar que se determinaron otras selectividades ligeramente superiores 63.17 % para el aldehído y 73.97 % para el ácido, sin embargo la tasa de transformación total en estos casos está por debajo del 55%. Por lo que se prefiere una pequeña disminución en la selectividad pero un aumento muy significativo en la conversión del sustrato. El estudio del efecto de la temperatura en la reacción puede verse en las tablas y gráficas (5,15 y 3,9), se observa que a medida que aumenta la temperatura, la conversión tanto en aldehído como en ácido es mayor,

encontrándose una temperatura óptima en 135°C , sin embargo a temperaturas mayores de 140°C se encuentra un aumento pronunciado del alcohol, esto último esta de acuerdo con lo reportado previamente por Murata et al.³⁶ Asimismo, se detectan a este valor de temperatura, 135°C las máximas selectividades tanto para aldehído (58.67%) como para el ácido (62.21 %). Las tablas y gráficas (6,16 y 4,10) muestran el efecto de la presión de CO en el sistema, el aumento de la presión disminuye la proporción de aldehído favoreciendo la formación del ácido para después disminuir la concentración de ambos compuestos a presiones mayores, en términos generales, puede hacerse notar que una presión superior a 700 Psi. da por resultado la disminución de la actividad catalítica del sistema, debido probablemente a la excesiva estabilización de los intermediarios en el medio de reacción. También puede observarse que la mayor selectividad tanto para el aldehído como para el ácido se alcanza a una $P_{\text{CO}} = 500$ Psi.

En las tablas y gráficas (7,17 y 5,11) se puede observar el efecto de la concentración de catalizador en el proceso a una concentración constante de sustrato, puede verse que en las condiciones óptimas para la formación del compuesto carbonílico un aumento de la cantidad de catalizador favorece la obtención del aldehído, un efecto similar es observado para el ácido en las condiciones en las que el compuesto carboxílico es formado preferentemente. Cuando la concentración de sustrato es la que varía manteniendo constante la proporción del catalizador, se encuentra en todos los casos una disminución global de la concentración de productos al aumentar el número de moles de ciclohexeno y en ninguno de los casos se encuentra evidencia de la formación de productos carbonílicos pesados como ha sido reportado para el caso de olefinas poco complicadas estructuralmente.³⁶ De lo anterior se deduce que la rela

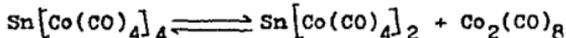
ción sustrato/catalizador=25 es la más conveniente ya que tal relación ofrece en terminos generales las maximas transformaciones con las mayores selectividades de aldehído y de ácido.

En las tablas y gráficas (9,19 y 7,13) se observa el efecto de la concentración de ligante dentro del sistema catalítico, aquí pueden notarse las siguientes características: en las condiciones óptimas para la formación del aldehído se observa que la ausencia de ligante favorece de manera regioespecifica la aparición del aldehído, a medida que el número de ligantes aumenta, la reacción se hace más lenta, pero en todos los casos la obtención del ácido esta inhibida, lo anterior sugiere la activación de la molécula de agua por un sistema de cobalto no modificado. Por el contrario, en las condiciones para la formación del compuesto carboxílico se encuentra que la adición de ligante libre favorece la aparición preferente del ácido ciclohexancarboxílico, la relación óptima en contrada $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /ligante es de 2/1, relación que de acuerdo a reportes previos favorece la formación del complejo mononuclear $\text{HCo}(\text{CO})_2$ (dífos) el cual podría ser un intermediario importante en la reacción de hidrocarboxilación. Además, se observa que esta relación catalizador/ligantees la que produce la mayor selectividad tanto en el aldehído (79.69 %) como en el ácido (62.21 %).

En la gráfica 8 puede verse el comportamiento catalítico de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en la reacción con respecto al tiempo en las condiciones adecuadas para la hidroformilación, puede notarse un período de inducción cercano a una hora, tiempo en el cual se forman las especies activas, se observa también (tablas 11 y 12) que la existencia de ligante disminuye la concentración del aldehído aumentando la porción del ácido carboxílico y sin modificación importante en la capacidad reductora del medio de reacción, ya que en ambos casos la proporción de alcohol y alcano son comparables. - Cabe señalar que las selectividades encontradas en ambos casos, -

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con y sin ligante, son practicamente identicas sin embargo en ausencia de ligante se obtiene la máxima tasa de transformación.

En las tablas y gráficas (10,13 y 8,14) se presenta el estudio comparativo del efecto del sistema $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ como precursor en la reacción, dado que ha sido reportado^{45,46} que a presiones cercanas a 500 Psi. la mencionada especie da lugar a la formación de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ según la ecuación siguiente:



En este estudio se observo la disminución de la velocidad de la reacción lo cual es un hecho observado previamente en la hidrofornilación de alquenos en condiciones CO/H_2 para el mismo precursor,⁴⁶ sin embargo, el sistema $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ es adecuado para las condiciones de hidrocarboxilación en ausencia de ligante ya que de acuerdo con la tabla 20 se obtiene un 58.69 % de transformación total con una selectividad del 88.10 hacia el ácido. Finalmente, lo anterior corrobora que la entidad $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ es un buen sistema para activar la molécula de agua en condiciones neutras y en ausencia de ligante.

3.- Conclusiones.

- a) La formación de los productos principales en el sistema catalítico estudiado, el ácido y el aldehído, provienen de la especie acil-metal la cual puede ser atacada por agua e H_2 naciente o bien por la especie $HCo(CO)_2$ difos, respectivamente.
- b) Se realizó la reacción de hidroformilación de ciclohexeno con el sistema catalítico $Co_2(CO)_8$ /difos en condiciones agua-gas encontrándose que dicho sistema es eficiente solo a concentraciones determinadas, un aumento en la concentración de ligante produce una disminución en la actividad catalítica.
- c) Se observó que la hidrocarboxilación compite significativamente con la hidroformilación, determinándose que la selectividad hacia una u otra reacción depende de la concentración de agua utilizada.
- d) Se determinó una temperatura óptima de conversión, la cual es dependiente de la concentración de agua, tanto para el ácido como para el aldehído, observándose que a temperaturas mayores se genera un aumento notable en el alcohol.
- e) Se establece que la especie $Co_2(CO)_8$ es un buen sistema para activar la molécula de H_2O en condiciones neutras y ausencia de ligante.
- f) Se encontró que la especie $Sn[Co(CO)_4]_4$ tiene menor actividad catalítica que $Co_2(CO)_8$ hacia la reacción de hidroformilación, tanto en la presencia como en la ausencia de ligantes.

4.- Bibliografía.

- 1.- Mills, G.A. y Cosumano, J.A.:
Catalysis in Kirk-Othamer Encyclopadia of Chemical Technology
(3a. Ed., Vol.5) N.Y. Wiley, 1979.
- 2.- Waller, J.F.:
J. Mol. Catal. 31, 123 (1982).
- 3.- Parshall, W.G. y Putscher, E.R.:
J. Chem. Ed. 63, 189 (1986).
- 4.- Henrici.: Olive.: Olive.
Coordination and Catalysis #9 (Monographs in modern chemistry)
- 5.- Heck, R.P. y Breslow, D.S.:
J. Am. Chem. Soc. 83, 4023 (1961).
- 6.- Heck, R.F.
Organotransition Metal Chemistry.
- 7.- Orchin, M. y Azran, J.
Catal. Rev. 6, 85 (1972).
- 8.- Germain, J.E.
Catalytic Conversion of Hydrocarbons.
- 9.- Keim, W.
Catalysis in C₁ Chemistry.: D. Reindel Pub. Co. (1983).
- 10.- Parshall, W.G.
Homogeneous Catalysis.
- 11.- Falbe, J.
New Synthesis with Carbon Monoxide. Vol. 11 Springer-Verlag.
Berlin Heilderberg, N.Y., 1980.
- 12.- Paulik, F.E.
Chem. Commun. 8, 157 (1969).
- 13.- Whyman, R.
J. Organomet. Chem. 81, 97 (1974).

- 14.- Pregaglia, G.F. y Andree, S.A.
J. Organomet. Chem. 30, 387 (1971).
- 15.- Falbe, J.
Carbon Monoxide in Organic Synthesis.
- 16.- Goldfarb, I. y Orchin, M.
Adv. Catalysis. 9, 609 (1957).
- 17.- Marko, L.
J. Organomet. Chem. 305, 333 (1986).
- 18.- Baker, E.C. y Eisenberg, R.
J. Am. Chem. Soc. 102, 1020 (1980).
- 19.- Escaffre, A. y Thorez, A.
J. Mol. Catal. 33, 87 (1985).
- 20.- Ford, C.P.
Acc. Chem. Res. 14, 31 (1981).
- 21.- King, A.D; King, R.B. y Yang, D.B.
J. Am. Chem. Soc. 103, 2699 (1981)
- 22.- King, A.D; King, R.B. y Yang, D.B.
J. Am. Chem. Soc. 102, 1028 (1980).
- 23.- Pearson, R.G. y Mauerman, H.
J. Am. Chem. Soc. 10, 500 (1982).
- 24.- Slegeir, W.H.: Sapienza, R.S. y Forrd, R.
Organometallics 1, 1728 (1982)
- 25.- Attali, S.: Mathieu, R. y Leigh, G.J.
J. Mol. Catal. 14, 293 (1982).
- 26.- Kang, H.; Mauldin, C. ; Cole, T y Pettit, R.
J. Am. Chem. Soc. 94, 8323 (1977).
- 27.- Yoshida, T. y Uedo, Y.
J. Am. Chem. Soc. 100, 3941 (1978).
- 28.- Laine, C.H.; Rinker, R.G. y Ford, P.C.
J. Am. Chem. Soc. 99, 252 (1977).

- 29.- Ford, P.C.; Rinker, R.G. y Ungermann, C.
J. Am. Chem. Soc. 100, 4595 (1978).
- 30.- Ungermann, C.; Landis, V. y Maya, S.A.
J. Am. Chem. Soc. 101, 5922 (1979).
- 31.- Cheng, C.H.; Hendriksen, D.E. y Eisemberg, R.
J. Am. Chem. Soc. 99, 2791 (1977).
- 32.- Kubiak, C.P.; Woodcock, C. y Eisemberg, R.
Inorg. Chem. 21, 2119 (1982).
- 33.- Okano, T; Kobayashi, T. y Konishi, H.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 5234 (1982).
- 34.- Smith, R.T.; Ungar, R.K. y Sanderson, L.J.
Organometallics. 2, 1138 (1983).
- 35.- Murata, K.; Matsuda, A.; Bando, K.I. y Suji, Y.
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 785 (1979)
- 36.- Murata, K. y Matsuda, A.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 245 (1981).
- 37.- Murata, K.; Matsuda, A y Masudo, T.
J. Mol. Catal. 23, 121 (1984).
- 38.- Murata, K. y Matsuda, A.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 2195 (1982).
- 39.- Murata, K y Matsuda, A.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 249 (1981).
- 40.- Murata, K y Matsuda, A.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 54, 2089 (1981).
- 41.- Murata, K y Matsuda, A.
Chem. Lett. 11 (1980).
- 42.- Ercoli, R.
Chim. Ind. (Milan), 37, 1029 (1955).
- 43.- Ercoli, R.
Chim. Ind. (Milan), 36, 5361 (1954).

- 44.- Pino, P.
Chem. Abs. 54, 7590 (1960).
- 45.- Cabrera, A. Sumain, H. Mrtreux, A. y Pettit, F.
Organometallics. 9, 959 (1990).
- 46.- Cabrear, A.; Marquez, C. y Arias, J.L.
Bull. Soc. Chem. Belg. 101, 173 (1992).
- 47.- Budzikiewicz: Duerassi. y Williams.
Mass Spectrometry of Organic Compounds.
Hulden-Day Inc. Sn. Pco. 1967.
- 48.- Cornu, A. y Massot, R.
Compilation of Mass Spectral Data.
Heyden & Son. LTD. N.Y. 2^o ed. 1975.
- 49.- Conley, R.T.
Espectroscopia Infrarroja.
Ed. Alhambra Madrid. 1^o ed. en español 1979.
- 50.- Silverstein. Bassler y Morrill.
Identificación espectral de compuestos orgánicos.
Ed. Diana. 1^o ed. 2^o reimpresión. 1981.
- 51.- Sadtler Standar Spectra.
- 52.- Bigargne, N. y Quintin, A.
Comp. Rend. 264, 2055 (1967).