

00582

4
de j



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
División de Estudios de Posgrado

Reacciones de Carbonilación en Fase Homogénea con Compuestos Bimetálicos

T E S I S
Que para optar por el grado
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ORGANICA)

p r e s e n t a
M. en C. JOSE LUIS ARIAS TELLEZ



Asesor: Dr. Armando Cabrera Ortiz

México, D. F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

262024



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Jurado Asignado

Presidente:	Dr. Jacobo Gómez Lara
Primer Vocal:	Dr. Manuel Salmón Salazar
Segundo Vocal:	Dr. Hugo Torrens Miquel
Tercer Vocal:	Dr. Cecilio Alvarez Toledano
Secretario:	Dr. Noé Rosas Espinosa
Primer Suplente:	Dra. María de Jesus Rosales
Segundo Suplente:	Dr. Juventino García Alejandro

El presente trabajo de tesis doctoral se realizó en el Laboratorio -1,5- del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México con apoyo financiero parcial de Padep. (Proyecto No. 5373) y DGAPA. (Proyecto IN216197)

Sustentante :



M. en C. José Luis Arias Téllez

Director de Tesis :



Dr. Armando Cabrera Ortiz

Dedicatorias y agradecimientos

A través de estas líneas deseo expresar mi profundo y sincero agradecimiento al Dr Armando Cabrera Ortiz no solo por su invaluable supervisión y colaboración en la realización de esta tesis, sino porque ha sido durante estos años quien me ha orientado y dirigido hacia el camino de la investigación y la docencia. Es gracias a estas personas ejemplares que los alumnos buscan una constante superación hasta alcanzar las metas propuestas. Gracias por la confianza depositada en mí así como su valiosa participación en mi formación académica, y aún espero que nuestra amistad perdure y continuemos trabajando como hasta ahora.

A la memoria de mis Padres : Adolfo y María Teresa

Quienes durante su permanencia en este mundo me brindaron alegrías y tristezas, pero sobretodo me enseñaron el camino de la rectitud y el esfuerzo, gracias a ello voy a alcanzar otra de mis metas planeadas, y esto junto con otros objetivos propuestos son la herencia más preciada que conservaré por el resto de mis días. Gracias por darme la vida en la que siempre habrá un lugar para recordarlos por el resto de mi vida.

A mi esposa : María de Lourdes

A quien dedico con mucho cariño este manuscrito y le agradezco su comprensión y apoyo por aquellas ausencias que permitieron la elaboración de esta obra, y aún más importante compartir su vida conmigo y darme la oportunidad de formar una familia.

A mis Adoradas Hijas : Paulina Natalia y Laura Guadalupe

A quienes debo la inmensa alegría de ser padre y cuyas sonrisas me alientan y dan fuerza para continuar adelante en mis momentos de debilidad. Por quienes intento ser mejor día tras día, aunque parezca no lograrlo.

Abstract

The catalytic behaviour of $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Diphos}$ and $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$ systems on the carbonylation of cyclohexene under conditions of water-gas shift reactions have been studied. The parameter effects on the reaction were determined. It was found that the first system is active, leading products of carbonylation, observing certain selectivity towards aldehyde or carboxylic acid formation depending on the water concentration. Nevertheless, the second system modified with SmI_2 became inactive under these conditions, probably due to the decomposition of the lanthanide compound by water.

In the second part, the system was modified replacing the water-gas shift reaction conditions ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$) by synthesis gas (CO/H_2) and the catalytic properties of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$ systems were studied, as well as the effect of the lanthanide element. Under the above catalytic conditions, carbonylation products were obtained. However with bromopentane some non expected products were observed, suggesting the transformation of the catalytic species, as shown by the presence of the complex $\text{CoBr}_2(\text{OPPh}_3)_2$ formed "in situ". It was also observed that the SmI_2 in the absence of Cobalt species, shows an interesting behaviour towards some α,β -unsaturated carbonylic compounds, leading to cyclodimerization and hydrodimerization products.

En nuestros días, las reacciones que favorecen la inserción de CO en los compuestos orgánicos, denominadas procesos de carbonilación, ocupan un lugar predominante en la industria química. La incorporación de CO en moléculas orgánicas ha sido extensamente estudiada a partir de 1940 y ha dado origen a diversos procesos industriales, entre los cuales se pueden citar: la hidroformilación de olefinas, la carbonilación de metanol para la síntesis de ácido acético (Proceso Monsanto), la síntesis de anhídrido acético a partir de una modificación del proceso anteriormente citado, etc. En todos estos sistemas catalíticos, el empleo de complejos solubles de metales de transición es de gran importancia, ya que tales procesos no se llevan cabo en ausencia de dichos compuestos.

Mientras que los sistemas catalíticos heterogéneos han sido ampliamente utilizados durante décadas, el uso de complejos solubles de metales de transición como catalizadores homogéneos, sólo ha recibido atención en los últimos 20-25 años. En los sistemas heterogéneos el catalizador es un sólido metálico finamente dividido y dispersado ó bien un óxido metálico con una gran área superficial en la que ocurren las reacciones a través de la adsorción de las moléculas sustrato. La mayor atención que han recibido estos catalizadores a través de la historia es debida a su relativa facilidad de separación a partir de los productos e incluso a que, en ocasiones, la reacción puede efectuarse en ausencia de disolventes, en tales casos el sustrato puede actuar como tal. Por otro lado, los catalizadores en fase homogénea frecuentemente requieren de la participación de un disolvente lo cual implica un costo adicional en el proceso, además de que introduce problemas prácticos en la separación del producto y recuperación del disolvente. A pesar de lo anterior, desde un punto de vista industrial, los parámetros fundamentales de un catalizador ya sea homogéneo u heterogéneo, son la actividad, selectividad y tiempo de vida. Con respecto a la selectividad los sistemas homogéneos parecen ser los más eficientes ya que todos los átomos metálicos están involucrados en el proceso catalítico, mientras que en los catalizadores heterogéneos, sólo son activos aquellos átomos que se encuentran en la superficie, de tal manera que los átomos que se encuentran en el interior del sólido no son utilizados. Además, en un sistema catalizado heterogéneamente las cantidades del catalizador son bastante superiores comparadas con las cantidades requeridas de un catalizador homogéneo (aproximadamente 10^3 M), lo anterior indica que el catalizador homogéneo es más activo que el heterogéneo. Cabe considerar también que con el sustrato, por más simple que este sea, es posible que la reacción transcurra a través de varias direcciones conduciendo a diferentes productos, por tanto un catalizador debe ser capaz de seleccionar una de estas vías excluyéndola de todas las demás, alta selectividad de este tipo es deseable en cualquier proceso industrial. El tiempo de vida media de un catalizador y su facilidad de regeneración cuando este resulta desactivado por la acción de sustancias extrañas que se enlazan fuertemente, son de significativa consideración para decidir si puede o no emplearse comercialmente.

No obstante las aparentes desventajas que exhiben los catalizadores homogéneos, el reciente incremento en el número de publicaciones y patentes relacionadas con procesos catalíticos de este tipo, muestran que esta área relativamente nueva de la química esta despertando interés rápidamente. Además, el número y variedad de procesos industriales de carácter homogéneo, que hoy en día se encuentran en operación, indican que esta es una tendencia real y creciente¹. Sobre todo, si se toma en cuenta que el producto regio y/o enantioselectivo de una reacción homogénea genera compuestos de muy alto valor comercial.

Por otro lado, existe una cantidad apreciable de investigaciones que reportan la síntesis y caracterización de complejos en donde el centro metálico es un elemento lantánido², sin embargo son contadas las que demuestran una aplicación de este tipo de entidades, a pesar de que han sido comprobadas las características electrofílicas y oxofílicas que tienen dichos elementos.

Por lo anterior resulta interesante estudiar las propiedades de sistemas bimetálicos que estando formados por elementos de transición y lantánidos, conduzcan a entidades con aplicaciones catalíticas relevantes hasta ahora no valoradas.

La presente contribución trata en su primer capítulo con las particularidades esenciales (condiciones experimentales, entidades catalíticas, productos, etc) de algunas reacciones que involucran la activación del monóxido de carbono en la esfera de coordinación del ión metálico con la subsecuente transferencia al compuesto orgánico. El tratamiento continúa con la descripción de los procedimientos experimentales así como los métodos de caracterización y cuantificación de los productos generados. Es importante aclarar que los resultados obtenidos, así como el análisis y discusión de los mismos se encuentran separados en tres partes.

En primera instancia se estudiaron los sistemas catalíticos $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$ en la carbonilación de ciclohexeno bajo las condiciones de la reacción de desplazamiento agua-gas ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$), en donde se analiza la influencia que tienen los parámetros de la reacción sobre el comportamiento catalítico de dichos sistemas. Bajo estas condiciones experimentales se encontraron resultados satisfactorios con el primer sistema pero no así con el segundo, en donde la presencia de agua probablemente induce la descomposición del lantánido, esta fué la razón por la que se modificaron las condiciones experimentales de la reacción de desplazamiento agua-gas ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$) por las de gas de síntesis (CO/H_2).

En la segunda parte se analiza el comportamiento catalítico del sistema clásico $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y se compara con los sistemas modificados por trifenilfosfina [$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$], y por Ioduro de Samario [$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$], bajo las condiciones de la reacción de gas de síntesis (CO/H_2) en los sustratos siguientes: ciclohexeno; 1-hexeno; 3,4-dihidro-2[H]-pirano; 1-bromopentano; bromociclopentano y óxido de ciclohexeno. Se encuentran resultados novedosos.

En la carbonilación del último sustrato (óxido de ciclohexeno) se determinaron productos de dimerización, provenientes de la cetona generada *in situ*, cuya formación es promovida por el

elemento lantánido. Debido a los resultados anteriores se juzgó interesante someter sustratos carbonílicos α,β -no saturados a la acción del gas de síntesis, encontrándose una conducta interesante únicamente cuando estos compuestos están en presencia de Ioduro de Samario, lo cual nos estimuló a realizar un estudio adicional para examinar este tipo de comportamiento.

En la sección siguiente se observa la reactividad que exhibe el SmI_2 en presencia de los siguientes compuestos carbonílicos insaturados: 1,4-difenil-3-buten-2-ona; 1,2-dibenzoil-etileno; 4-metil-3-penten-2-ona; 2-ciclopentenona; 2-ciclohexenona; 3-metil-2-ciclohexenona; 3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona y 4-terbutil-2-ciclohexenona. Cabe indicar, que en cada una de estas secciones se intercalan las evidencias espectroscópicas que permiten efectuar los razonamientos y consideraciones correspondientes.

Finalmente se exponen una serie de conclusiones, las cuales se pudieron deducir a partir de la labor experimental y su discusión.

GLOSARIO

atm : atmósfera

CFV : cromatografía en fase vapor

CFV-EM : cromatografía en fase vapor acoplada con espectrometría de masas

[H₂O] : concentración de agua

[Ciclohexeno] : concentración de ciclohexeno

[Co₂(CO)₈] : concentración de dicobalto octacarbonilo

[Difos] : concentración de 1,2-bis-difenilfosfinoetano

d : banda debil en el infrarrojo

dh : banda debil en hombro, en el infrarrojo

DEPT : distortionless enhancement by polarization transfer

Difos : 1,2-bis-difenilfosfinoetano

EM : espectrometría de masas

f : banda fuerte en el infrarrojo

fa : banda fuerte ancha en el infrarrojo

HMPA : hexametilfosforamida

Hs : protones

IC : ionización química

IE : impacto electrónico

IR : espectroscopía de infrarrojo

Ln : lantánido

m : banda mediana en el infrarrojo

mh : banda mediana en hombro, en el infrarrojo

M : metal de transición

min : minutos

mL : mililitro

MR : muestra de reacción

m/z : relación masa-carga

n/iso : relación aldehído líneal/ramificado

Nu : nucleófilo

P : presión

PB : pico base

P_∞ : presión parcial de CO

PM : peso molecular

ppm : partes por millon

RDA-G : reacción de desplazamiento agua-gas

RMN : resonancia magnética nuclear

RMN¹H : resonancia magnética nuclear de ¹H

RMN¹³C : resonancia magnética nuclear de ¹³C

SIR92 : semi-invariants representations 92

t : tiempo

T : temperatura

T.A. : temperatura ambiente

THF : tetrahidrofurano

v : frecuencia de carbonilos metálicos en el infrarrojo

I Procesos de Carbonilación

1) Generalidades	1
2) Reacciones de carbonilación	3
a) Carbonilación de alcoholes	3
b) Carbonilación de olefinas	5
c) Carbonilación de ésteres	7
d) Carbonilación de éteres	7
e) Carbonilación de haluros de alquilo	9
f) Carbonilación de aminas	10
g) Carbonilación de alquinos	11

II Compuestos Polimetálicos

1) Carbonilos metálicos	13
a) Carbonilos mononucleares	14
b) Carbonilos binucleares	14
c) Carbonilos polinucleares	16
d) Cúmulos superiores	17

III Objetivo

19

IV Parte Experimental

1) Purificación de disolventes	22
a) Tetrahidrofurano	22
b) Benceno	22
2) Reacciones de carbonilación	
a) En condiciones de la RDA-G ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$)	22
i) Sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$	22
ii) Sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Sml}_2$	23
b) Bajo condiciones de gas de síntesis (CO/H_2)	23
i) Sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	23
ii) Sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$	23
iii) Sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Sml}_2$	23
c) Reactividad del Sml_2 ante compuestos carbonílicos α,β -insaturados	24
3) Aparatos	25

V Resultados y Análisis

Primera Parte

1) Carbonilación de ciclohexeno en condiciones de la reacción de desplazamiento agua-gas. (RDA-G: CO/H₂O)

a) Resultados	
i) Influencia de la concentración de agua	26
ii) Efecto de la temperatura	27
iii) Efecto de la presión	28
iv) Influencia de la concentración de Co ₂ (CO) ₈	29
v) Influencia de la concentración de ciclohexeno	30
vi) Influencia de la concentración de 1,2-bis-difenilfosfinoetano	31
vii) Conducta catalítica en función del tiempo	32
b) Análisis	
i) Caracterización de los productos	34
ii) Discusión de las tablas y gráficas	35
iii) Conducta catalítica en función del tiempo	37
iv) Análisis de IR	38
v) Estructura cristalina del polímero de C ₄ H ₁₂ Co ₂ O ₁₂	40
vi) Glosario de espectros	41

Segunda parte

1) Carbonilación de varios sustratos orgánicos en condiciones de la reacción de gas de síntesis. (CO/H₂)

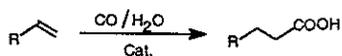
a) Carbonilación de ciclohexeno (CO/H ₂)	47
i) Resultados	47
ii) Caracterización de los productos	49
iii) Discusión de las tablas y gráficas	51
iv) Glosario de espectros	53
b) Carbonilación de 1-hexeno (CO/H ₂)	56
i) Resultados	56
ii) Caracterización de los productos	58
iii) Discusión de las tablas y gráficas	60
iv) Análisis de IR	60
v) Glosario de espectros	62
c) Carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano (CO/H ₂)	65

i) Resultados	65
ii) Caracterización de los productos	69
iii) Discusión de las tablas y gráficas	73
iv) Análisis de IR	74
v) Glosario de espectros	76
d) Carbonilación de 1-bromopentano (CO/H ₂)	81
i) Resultados	81
ii) Caracterización de los productos	83
iii) Análisis de IR	84
iv) Estructura cristalina de C ₃₀ H ₃₀ Br ₂ CoO ₂ P ₂	84
v) Discusión de las tablas y gráficas	85
vi) Glosario de espectros	89
e) Carbonilación de bromociclopentano (CO/H ₂)	94
i) Resultados	94
ii) Caracterización de los productos	96
iii) Análisis de IR	98
iv) Discusión de las tablas y gráficas	98
v) Glosario de espectros	99
f) Carbonilación de óxido de ciclohexeno (CO/H ₂)	101
i) Resultados	101
ii) Caracterización de los productos	103
iii) Análisis de IR	106
iv) Discusión de las tablas y gráficas	106
v) Glosario de espectros	108
Tercera Parte	
1) Reactividad del Sml ₂ ante compuestos carbonílicos α,β -insaturados de cadena lineal	
a) Caracterización de los productos	111
b) Discusión de resultados	114
c) Glosario de espectros	117
2) Reactividad del Sml ₂ ante compuestos carbonílicos α,β -insaturados de estructura cíclica	
a) Caracterización de los productos	124
b) Discusión de resultados	127
c) Glosario de espectros	130
Conclusiones	136
Bibliografía	139

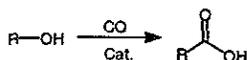
1) Generalidades

Las reacciones de carbonilación son aquellas en donde el CO sólo o junto con otros átomos (o grupos de átomos) es introducido en un sustrato pudiendo ocurrir de dos maneras diferentes: ya sea por la adición de CO acompañado con otro átomo o grupo que se comporte como nucleófilo, a compuestos insaturados (p. e. hidrocarboxilación), o mediante la inserción de CO en un enlace sigma ya existente (p. e. carbonilación de alcoholes).

Hidrocarboxilación :



Carbonilación de alcoholes :

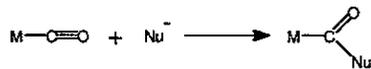


Estos procesos de carbonilación constituyen rutas para la manufactura de una amplia variedad de compuestos químicos, entre ellos: ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, amidas, etc. Las reacciones son catalizadas por diferentes complejos de metales de transición, los más comunes son los de Co, Rh y Ru, en tales procesos los compuestos carbonílicos o hidrocarbonílicos de los metales mencionados son las verdaderas especies catalíticas. Estas reacciones tienen lugar bajo presión de CO en presencia del carbonilo metálico, ó también ocurren de manera estequiométrica a presiones ligeramente superiores a la atmosférica utilizando los mismos carbonilos metálicos como fuente de CO. Este último método tiene la ventaja de no requerir reactores presurizados y en general no son necesarias las temperaturas elevadas. Por tanto, existen tres tipos de reacciones de carbonilación, las cuales difieren en la cantidad empleada de la especie metálica: estequiométrica, modificada y catalítica. El segundo método requiere cantidades menores a la estequiométrica, en tanto que la tercera se refiere al uso de cantidades muy pequeñas del derivado metálico. La ventaja del último método es que desde el punto de vista económico, muchas veces no es necesario recuperar el catalizador al final del proceso. A pesar de ello, este último requiere condiciones de presión y temperatura generalmente considerables, de tal manera que sólo los procesos catalítico y modificado tienen interés práctico³ desde el punto de vista industrial.

Las reacciones del monóxido de carbono que involucran complejos de metales de transición como catalizadores proceden generalmente a través de los mismos tipos de intermediarios, la diferencia es la manera de formación de un acil-complejo y sus reacciones posteriores las cuales conducen al control de los productos de una reacción dada⁴.

Las reacciones en las que el monóxido de carbono puede conducir a la generación del intermediario acil-metal, son :

el ataque nucleofílico directo sobre un CO coordinado al metal,



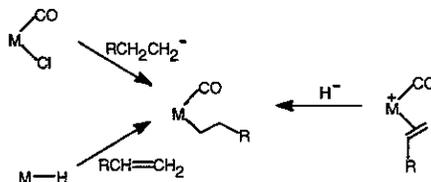
M = metal, Nu⁻ = nucleófilo

ó bien, la migración de un grupo alquilo previamente coordinado al metal.



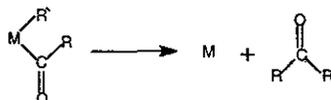
R = alquilo

La coordinación del grupo alquilo al centro metálico puede realizarse de diferentes maneras, entre ellas: el desplazamiento nucleofílico del Cl⁻ a partir de [M](CO)Cl por R⁻; la adición del complejo [M]-H a un compuesto insaturado; y el ataque nucleofílico a una olefina coordinada.

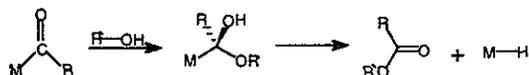


Posteriormente el intermediario acil-metal libera los productos de la reacción a través de una eliminación reductiva, o mediante un ataque nucleofílico realizado por un nucleófilo externo.

Eliminación reductiva.



Ataque nucleofílico sobre el acil-metal. (adición-eliminación)



Dependiendo de las condiciones de reacción el grupo acilo del intermediario acil-metal, puede ser liberado como RCHO, RCO₂H, RCOX, RCONR'₂, RCOR' ó bien RCO₂COR'.

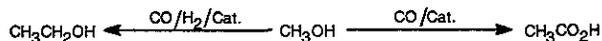
Actualmente la inserción de CO en compuestos orgánicos, constituye una de las aplicaciones más importantes de los metales de transición en síntesis orgánica, ya que una gran variedad de grupos funcionales pueden ser preparados mediante este método, entre ellos se pueden citar : alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, lactonas, amidas, lactamas, ácidos carboxílicos, etc⁵.

Los ejemplos siguientes demuestran la importancia industrial que tienen los procesos de carbonilación catalizados por complejos de metales de transición.

2) Reacciones de carbonilación

a) Carbonilación de alcoholes

La carbonilación de alcoholes⁵⁷ conduce a la formación de ácidos carboxílicos o alcoholes superiores que contienen un grupo metileno adicional comparado con el alcohol inicial, por tanto esta última reacción también es denominada reacción de homologación.



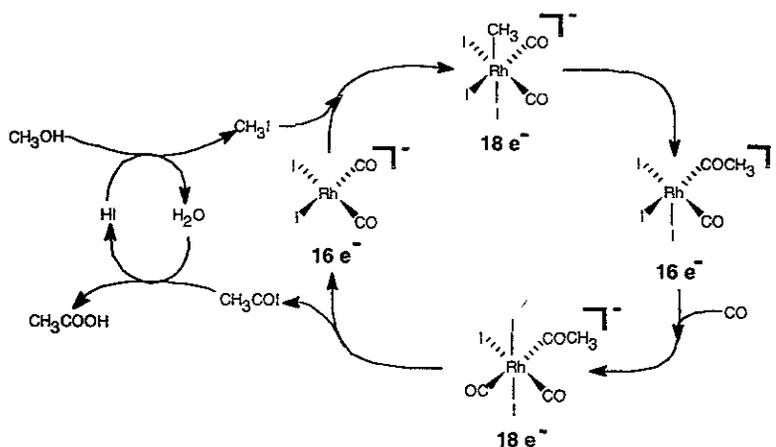
En la reacción, los alcoholes primarios y secundarios son sustratos adecuados, en tanto que los alcoholes terciarios son deshidratados principalmente hacia las olefinas correspondientes. También se pueden obtener ácidos dicarboxílicos en buenos rendimientos a partir de dioles⁵. Cuando el éster es el producto deseado, la conversión debe ser conducida en condiciones anhidras.

Los catalizadores más activos para esta reacción son los complejos de Co, Rh y Ni⁹, en tanto que los complejos de Pd y Fe poseen menor actividad. Las condiciones de operación fluctúan entre 150-300°C y 1-700 bar.

La reacción de mayor relevancia a nivel industrial es la carbonilación de metanol para producir ácido acético empleando un complejo de Rodio y Iodo como catalizador (proceso Monsanto)¹⁰. Estimaciones recientes indican que aproximadamente el 60 % de la producción mundial de ácido acético se realiza de esta manera. En un principio, el proceso era catalizado por especies de Co

y un promotor de Iodo, sin embargo se requerían presiones (600 atm) y temperaturas (230°C) elevadas, conduciendo a un 90 % de selectividad¹¹ (Proceso Basf). El principal avance de la reacción sucedió, en 1966, con la introducción de Rodio en el sistema, el cual permitió realizar el proceso de catálisis bajo condiciones de reacción moderadamente suaves (30-60 atm y 150-200°C) encontrándose mejor selectividad hacia el ácido acético, 99 %.

En la reacción el Rh puede ser introducido como RhCl_3 ó como $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, sin embargo, después de un período de inducción se transforma en el intermediario activo $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$. La reacción procede a través del mecanismo siguiente, en donde los intermediarios de la catálisis han sido completamente caracterizados, e incluso se han determinado las velocidades de reacción para cada una de las etapas^{12,13} :

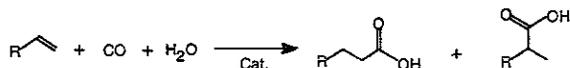


Esta reacción se realiza en presencia de una pequeña cantidad de HI, la cual produce cierta concentración de MeI que se adiciona oxidativamente al metal dando lugar al metil-Rh que sufre la inserción migratoria para originar el acil-Rh. La eliminación reductiva del yoduro de acilo completa el ciclo. A su vez, el haluro de acilo es hidrolizado para dar ácido acético y HI, el cual inicia un nuevo ciclo catalítico. En este proceso de catálisis la adición oxidativa del CH_3I al $\text{RhI}_2(\text{CO})_2$ es la etapa que determina la velocidad de la reacción. Por otro lado, ya que una gran parte del ácido acético producido industrialmente es convertido en anhídrido acético, la formación directa del anhídrido acético por medio de un sistema catalizado en fase homogénea es altamente deseable. La meta anterior ha sido alcanzada en el llamado proceso Halcón^{14,15}, en el cual se realiza la carbonilación de acetato de metilo, proceso que se encuentra en operación a partir de 1983. Cabe mencionar que incluso, el acetato de metilo puede obtenerse a partir del

proceso Monsanto cuando este se realiza en ausencia de H₂O y en presencia de un exceso de alcohol.

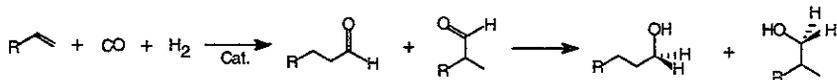
b) Carbonilación de olefinas

Las olefinas pueden hidrocarboxilarse con CO y H₂O usando compuestos de metales de transición¹⁶.



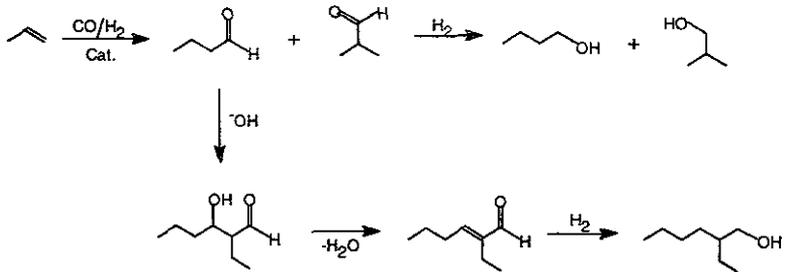
La actividad de los catalizadores basados en Co, Rh, Ru, Pd es igual o aún mejor que aquellos basados en Ni¹⁷. Las condiciones experimentales empleadas frecuentemente fluctúan entre 50-300°C y 50-250 bar.

Las olefinas también reaccionan con el gas de síntesis (CO + H₂) en presencia de ciertos catalizadores de metales de transición [Co₂(CO)₈, RhH(CO)(PPh₃)₃, MnH(CO)₅, etc.]. Probablemente este es el proceso de carbonilación industrial más importante y es conocido bajo el nombre de hidroformilación^{18,19} (originalmente proceso oxo). En este proceso catalítico, la mezcla de aldehídos puede ser reducida in situ a los alcoholes correspondientes.

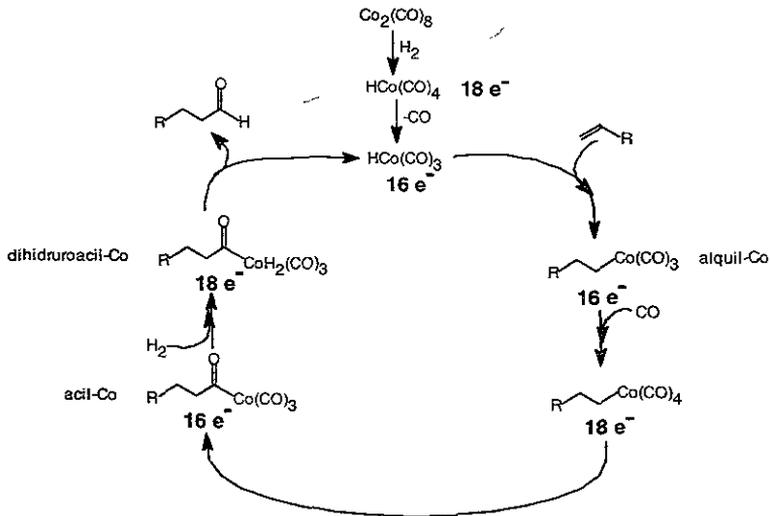


El Co y sus derivados fueron inicialmente usados como sistemas catalíticos, ya que mostraron una notable actividad acompañada de alta selectividad. Desde hace más de 20 años se ha desarrollado amplia investigación en la reacción de hidroformilación, la cual ha estado basada en el uso de catalizadores de Co, sin embargo, durante este tiempo también se ha demostrado la actividad catalítica de otros metales de transición²⁰. Se encontró que el Rh y sus complejos son tan activos y selectivos como los de Co, en tanto que los de Ru e Ir son razonablemente activos, pero menos selectivos. Recientemente se ha establecido que los complejos de Pt tienen actividad catalítica comparable a aquellos de Co²¹. Además se probaron otros metales como Fe, Os, Ni, Pd y sus derivados, exhibiendo escasa actividad. Las condiciones experimentales de operación en este proceso son: 70-300°C y de 50-400 bar. El orden de reactividad que muestran las olefinas hacia esta reacción es el siguiente: olefinas terminales (monosustituidas) > olefinas internas (disustituidas) > trisustituidas > tetrasustituidas, mientras que las olefinas cíclicas exhiben una reactividad ligeramente inferior con relación a la olefina acíclica que presenta el mismo grado de sustitución. Hoy en día, los aldehídos C₃₋₁₅ son producidos vía este proceso y convertidos más

tarde en aminas, ácidos carboxílicos y alcoholes primarios. Varios millones de toneladas por año de productos oxo son generados mundialmente. En algunos de estos procesos el aldehído lineal es mucho más importante que el ramificado. El proceso oxo comercial de mayor importancia emplea catalizadores de Co ó Rh y convierte el propileno en una mezcla de n-butilaldehído e isobutilaldehído. En pasos posteriores el n-aldehído es transformado en n-butanol ó 2-etilhexanol, como se muestra enseguida.

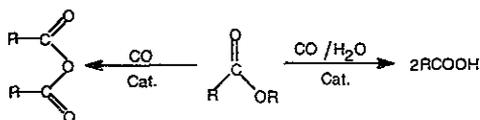


El principal producto comercial es el 2-etilhexanal, el cual después de ser reducido es convertido en un éster del ácido ftálico que a su vez es utilizado como plastificante para la industria. Este proceso también es empleado para convertir olefinas lineales tales como 1-octeno en alcoholes que a su vez son empleados en la fabricación de detergentes²². El mecanismo propuesto por Heck y Breslow para esta reacción se muestra adelante :



c) Carbonilación de ésteres

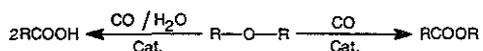
Los ésteres pueden carbonilarse en condiciones de la reacción de desplazamiento agua-gas para generar ácidos¹⁰. Los catalizadores utilizados principalmente son complejos de Ni, Co y Rh. Cuando la carbonilación es realizada en ausencia de H₂O ó cualquier otro compuesto de carácter prótico, entonces el producto obtenido es un anhídrido.



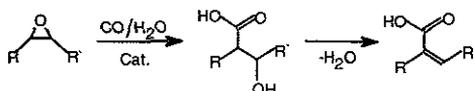
Quando se utilizan como sustratos RCO₂R' en donde R y R' son diferentes, se obtiene una mezcla de anhídridos y en presencia de H₂O se producen dos ácidos diferentes²³. Las condiciones experimentales utilizadas son 175-340°C y 25-700 bar.

d) Carbonilación de éteres

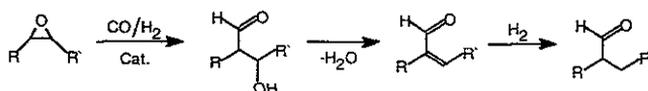
La carbonilación de éteres conduce a la formación de ésteres, sin embargo, si la reacción ocurre en presencia de H₂O, se obtienen ácidos carboxílicos como productos²⁴.



Los catalizadores frecuentemente utilizados se encuentran basados en metales de transición, como: Co, Ni, Fe, Rh y Pd. Las condiciones experimentales fluctúan entre 190-260°C y 110-270 atm. Se ha establecido que los éteres cíclicos reaccionan más fácilmente que los acíclicos correspondientes. Los epóxidos son sumamente reactivos y bajo las condiciones de carbonilación producen β-OH-ácidos, los cuales pueden ser deshidratados hacia ácidos no saturados².

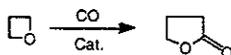


Similarmente, cuando los epóxidos son tratados con gas de síntesis la reacción conduce a la formación de β-OH-aldehídos:

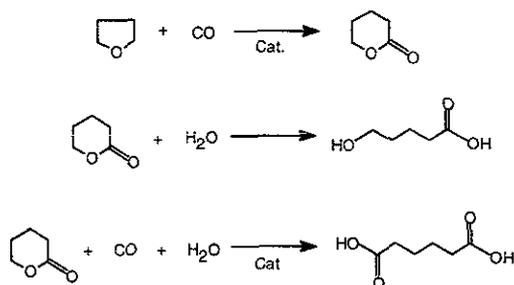


Los sistemas catalíticos $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBU}_3)_2$ han sido empleados como precursores catalíticos. También ha sido reportado que al calentar los epóxidos en presencia de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se isomerizan al derivado carbonílico²⁵ correspondiente.

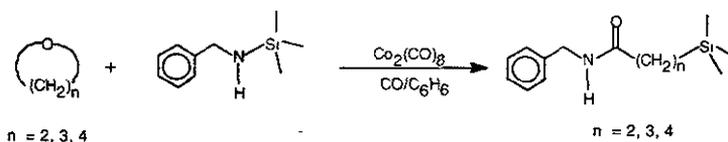
Adicionalmente el oxaciclobutano y el THF, han sido sometidos a la carbonilación. Mediante esta reacción, catalizada por derivados de Co, se forman lactonas en buenos rendimientos a través de la inserción de CO.



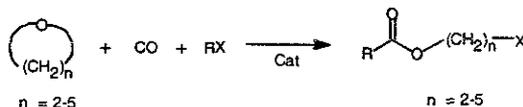
La presión de la reacción y especialmente la temperatura, son superiores que aquellas requeridas para carbonilar epóxidos. La carbonilación de THF ha sido objeto de particular atención debido a que es considerada como una posible ruta hacia el ácido adípico. Se han empleado catalizadores de Co y Ni, ya sea en la forma de metales, carbonilos o sales. En esta reacción, se han obtenido evidencias que sugieren que la misma ocurre mediante los pasos siguientes²⁶.



Cuando la cantidad de H_2O empleada disminuye, se produce un incremento en el rendimiento de la lactona, en tanto que el ácido adípico decae. Mientras que a temperaturas superiores a 260°C la formación de ácido valérico se incrementa a expensas de ácido adípico. Excelentes condiciones para la síntesis de ácido adípico a partir de THF en presencia de Ni_2 y H_2O parecen ser $240\text{-}270^\circ\text{C}$ y 200 atm de presión de CO. Recientemente se ha reportado la apertura-carbonilación regioselectiva de oxiranos, oxetanos y THF catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en presencia de N-trimetilsililbencilamina bajo condiciones de reacción moderadas: 1 atm de CO a T.A. para dar los correspondientes β,γ,δ -siloxi-amidas en altos rendimientos^{27,28}.



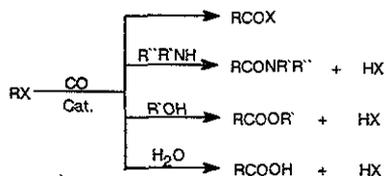
Similarmenre el complejo de Pd, $\text{PhPd}(\text{PPh}_3)_2$ cataliza la carbonilaci3n de haluros de alquilo en presencia de 3n c3n de 3 a 6 miembros dando lugar a la formaci3n de la halohidrina-3n



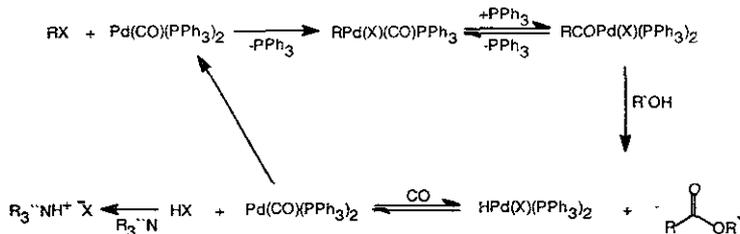
donde el fragmento halo-alquilo pertenece al 3n c3n correspondiente utilizado como disolvente²⁹.

e) Carbonilaci3n de haluros de alquilo

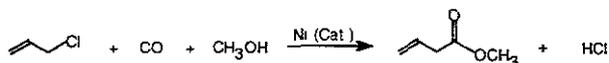
La carbonilaci3n de haluros de alquilo, empleando carbonilos de metales de transici3n, conduce a la formaci3n de varios productos los cuales van a depender de las condiciones experimentales utilizadas¹². En el esquema el intermediario acil-metal generado, puede ser atacado por los diferentes nucle3nfilos presentes en el proceso. (H_2O , R_2NH , $\text{R}'\text{OH}$, etc.)



Los catalizadores empleados en estas reacciones son complejos basados en Ni, Co, Fe, Rh y Pd^{30,31} como entidades activas. El Rh no s3nlo permite que la conversi3n sea conducida bajo condiciones suaves de reacci3n, sino tambi3n el Co en la forma de $\text{Na}^+ \text{Co}(\text{CO})_4^-$ junto con cantidades equimoleculares de una amina terciaria o alcoholatos, los cuales se agregan con el objeto de atrapar el HX producido in situ el cual act3a desactivando el catalizador³². Buenos rendimientos a presi3n atmosf3rica y temperatura inferior a 100°C han sido reportados con catalizadores de Pd. El mecanismo propuesto para la alc3xicarbonilaci3n con el sistema Pd/ PPh_3 en presencia de una amina terciaria (1 bar/ 100°C) es el siguiente³³ :



Los catalizadores de Ni convierten a los haluros de alilo en presencia de CO y un alcohol en los ésteres del ácido vinil acético, en donde se observa que el doble enlace es retenido en los productos.

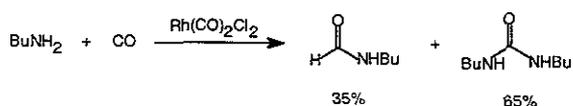


Empleando NiCl_2 , tiourea y Fe en polvo, la reacción toma lugar a temperatura ambiente y presión atmosférica produciendo el éster en rendimientos entre 63-67 %. Esta es una ruta útil hacia la preparación de ácidos α,β -insaturados^{34,35}.

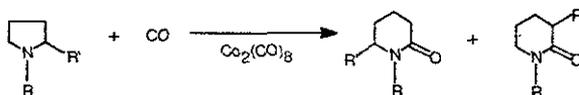
Compuestos con halógeno localizado en los carbonos olefínicos, p.e. cloruro de vinilo ó 1-bromopropeno dan buenos rendimientos de 2-halo-aldehídos a concentraciones altas de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. En las condiciones de esta reacción no se detecta la formación del 3-halo-aldehído³⁶.

f) Carbonilación de aminas

Las aminas primarias y secundarias son sustratos adecuados en los procesos de carbonilación, tanto las aminas alifáticas como las aromáticas generan ureas N,N'-disustituidas³⁷. Los catalizadores utilizados estan basados en Ni, Co, Pd, Rh, Mn, Fe, Hg, Cu, Ru, Se y Ag². En presencia de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ las aminas alifáticas primarias producen 1,3-dialquil-ureas como el producto principal. La carbonilación de la butilamina con el sistema $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ como catalizador dió origen a la siguiente distribución de productos³⁸.

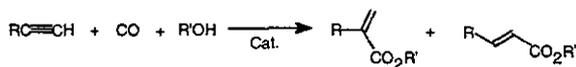


Si la reacción se efectua en presencia de PPh_3 a $160^\circ\text{C}/60$ bar, se obtiene exclusivamente N-butil-formamida con excelentes rendimientos. Complejos de Pd en presencia de ácidos han sido empleados en la carbonilación de aminas para la síntesis de ureas y carbamatos³⁹ en tanto que derivados de pirrolidinas han sufrido la carbonilación empleando como sistema catalítico $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ dando origen a una mezcla de piperdonas⁴⁰.

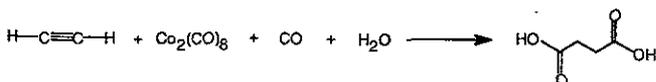


g) Carbonilación de alquinos

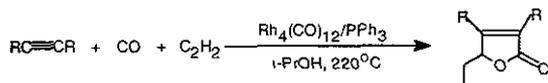
En principio, los catalizadores utilizados para la carbonilación de alquinos, son los mismos que se emplean para la carbonilación de olefinas, pero en general las condiciones de reacción son menos drásticas. La carbonilación de alquinos ha sido dominada industrialmente por el proceso BASF para la producción de ác. acrílico a partir de acetileno usando NiBr_2/CuI como catalizador. El empleo de alquinos terminales produce en la reacción de hidrocarboxilación derivados del ácido acrílico sustituidos en la posición 2 ó 3.



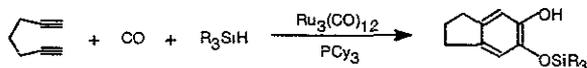
En el pasado los catalizadores basados en Ni y haluros de hidrógeno eran considerados superiores con respecto a los demás catalizadores utilizados para la carbonilación de alquinos⁴¹. Sin embargo Drent et. al. descubrieron un sistema catalítico altamente eficiente basado en especies de Pd (II) determinando selectividades de hasta 99.95 %, especialmente en la carbonilación de propino hacia metil metacrilato⁴². Con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como catalizador, la hidrocarboxilación de acetileno ocurre a 80-100°C/100-200 bar, generando ácido succínico en un 80 % de rendimiento³. El catalizador es tan activo que permite se realice fácilmente la doble carbonilación.



También se ha reportado la dicarbonilación en presencia de catalizadores de Pd y un oxidante, para producir derivados de ác. maléico y ác. fumárico⁴³. Por otro lado, gran parte del trabajo que se ha realizado acerca de esta reacción en los últimos 15 años, se ha dedicado al desarrollo de nuevos procedimientos tipo "tandem", en donde se crea un cierto número de enlaces de una manera consecutiva. A partir de lo anterior varias posibilidades de cicloadición entre alquinos y alquenos con CO han sido revisadas,⁴⁴ algunos ejemplos de esta química son: la síntesis de ciclopentenonas⁴⁵ y furanonas⁴⁶.



Otro ejemplo inusual, es la carbonilación de 1,6-dinos la cual fué recientemente reportada por Murai,⁴⁷ quién observó que el 1,6-heptadiino reacciona con CO y t-butildimetilsilano en presencia de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y triciclohexilfosfina para dar derivados del 5,6-dihidroxi-indano.



De acuerdo a las reacciones antes presentadas, es evidente que los procesos de carbonilación ocupan un sitio de gran importancia tanto en la química industrial como a nivel de estudio básico, donde es un tópico de constante investigación con la finalidad de desarrollar nuevos procesos y/o entidades catalíticas que conduzcan a : transformaciones eficientes, mayores selectividades ó bien encontrar condiciones de operación menos vigorosas.

Los compuestos polimetálicos se han conocido por más de 70 años, sin embargo el desarrollo real de su química se inició en los 60s cuando la existencia del enlace metal-metal fué reconocida y el término cúmulo introducido para designarlos. Recientemente existe un gran número de compuestos que poseen enlaces metal-metal, los cuales se definen como compuestos polimetálicos en donde existen enlaces directos entre los átomos metálicos. Entonces, se consideran como cúmulos los siguientes agrupamientos de metales : M-M, M_3 triángulo, M_4 tetraedro, M_6 octaedro, M_n lineal (dónde $n = 3, 4$ etc.)⁴⁸. Los cúmulos pueden dividirse en dos grupos.

- i) Especies ricas en electrones, las que contienen un gran número de electrones d en el metal, y;
- ii) Especies pobres en electrones, las cuales poseen un número relativamente pequeño de electrones en la capa de valencia.

El primer grupo comprende compuestos de elementos de transición que se encuentran en los grupos 8-11, en tanto que la segunda clase de cúmulos contiene elementos de transición que se localizan en los grupos 4-7.

En esta sección se describen únicamente compuestos polimetálicos formados por uno o varios átomos metálicos y ligantes CO.

1) Carbonilos metálicos

Un rasgo característico de los metales de transición es su capacidad para formar complejos con una variedad de moléculas neutras, tales como : monóxido de carbono, isocianatos, fosfinas, arsinas, estibinas, etc. En muchos de estos complejos, los átomos metálicos se encuentran en estados de oxidación positivos bajos, cero o negativos. Es una característica de los ligantes estabilizar estados de oxidación bajos, esta propiedad es debida al hecho de que los ligantes poseen orbitales π vacantes, además de pares no compartidos. Estos orbitales vacantes aceptan densidad electrónica de orbitales metálicos saturados, para formar un tipo de enlace π que complementa a el enlace σ que se origina de la donación de pares no compartidos. Por lo tanto, la alta densidad electrónica de los átomos metálicos (necesariamente en estados de oxidación bajos) se puede deslocalizar sobre los ligantes. La capacidad de los ligantes para aceptar densidad electrónica dentro de los orbitales π vacíos, se denomina acidez π . Cabe mencionar que la estequiometría de muchos, aunque no de todos los complejos se puede predecir mediante la aplicación del formalismo de la regla de los 18 electrones. Para esto el número de electrones de valencia que poseen los átomos metálicos más el número de pares de electrones σ con que contribuyen los ligantes debe ser igual al número de electrones en el siguiente átomo de gas noble, es decir 18. Lo anterior representa la tendencia del átomo metálico a usar sus orbitales de valencia nd, $(n + 1)s$ y $(n + 1)p$, hasta donde le sea posible al formar enlaces con los ligantes.

En general estos compuestos son preparados por métodos indirectos a partir de otros compuestos, aunque algunas veces es posible combinar directamente el metal y el ligante.

a) Carbonilos mononucleares

Carbonilos mononucleares de los tipos $M(CO)_6$ donde $M = V, Cr, Mo, W$ y $M(CO)_5$ donde $M = Fe, Ru, Os$ y Ni . Estos compuestos son todos líquidos hidrofóbicos o sólidos volátiles, solubles en grado variable en disolventes no polares. Los enlaces $M-C-O$ son básicamente lineales y presentan retrodonación. Todas estas moléculas obedecen a la regla de los 18 electrones, excepto el $V(CO)_6$ que tiene una configuración de 17 electrones.

$V(CO)_6$, esta especie mononuclear no alcanza una configuración de 18 electrones y por un tiempo se pensó que se debía dimerizar al menos bajo ciertas condiciones. Parece ser que esto no es así debido probablemente a la resistencia estérica a aumentar el número de coordinación del átomo metálico.

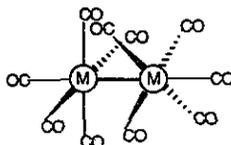
$Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, estos compuestos constituyen la única familia completa de carbonilos que son todos estables y en uso actualmente. No se conocen en lo absoluto carbonilos polinucleares del grupo VI.

$Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, estos compuestos, forman el otro único conjunto completo de carbonilos metálicos, sin embargo los compuestos de Ru y Os son difíciles de preparar, además inestables y casi nunca se les encuentra.

$Ni(CO)_4$, este es el único carbonilo formado por el grupo Ni, Pd, Pt que es estable en condiciones normales, aunque se han obtenido pruebas para $Pd(CO)_4$ y $Pt_3(CO)_4$ en matrices de gases nobles a ca. $20^\circ K$ ^{49,50}.

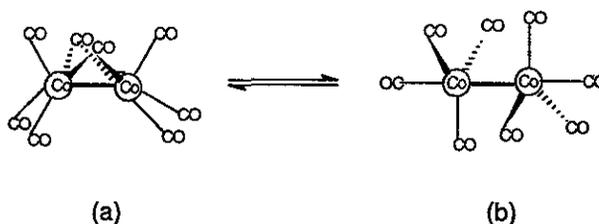
b) Carbonilos binucleares

El $Mn_2(CO)_{10}$ así como sus congéneres Tc, Re y el $Co_2(CO)_8$ son las moléculas más simples que estos metales pueden formar que satisfacen la regla de los 18 electrones, lo anterior se debe a que poseen números atómicos impares. Así, el $Mn(CO)_5$ y el $Co(CO)_4$, son radicales con configuraciones de 17 electrones, pero mediante la dimerización al formar enlaces simples $M-M$, completan sus capas de valencia. En el caso de las moléculas $M_2(CO)_{10}$, la formación de este enlace completa la estructura, la cual se muestra enseguida :



$M = Mn, Tc, Re$

en tanto que para el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, la situación es mas interesante y la estructura $(\text{OC})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4$ es sólo una de las tres que existen en equilibrio en solución⁵¹.

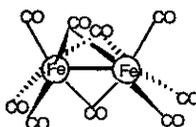


El compuesto cristalino contiene únicamente moléculas de la estructura (a), la que predomina en disolución a baja temperatura. El $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ constituye un ejemplo de la existencia de grupos carbonilo de puente, estas estructuras representan dos maneras igualmente aceptables de distribuir los dos grupos CO, en la medida en que cada uno de ellos da a los átomos metálicos el mismo conteo de electrones. Es poco probable que las estabildades relativas de las dos distribuciones se diferencien grandemente y la preferencia mostrada en cualquier molécula por una o por la otra, generalmente no se puede predecir. Por supuesto, es oportuno tener en cuenta los aspectos estéricos ya que la forma con puentes da a cada átomo metálico un número de coordinación mas alto, esto quizás pueda explicar por qué en el $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ no se presenta ninguna cantidad detectable del isómero con puentes. En el caso del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ las estructuras con o sin puentes difieren solamente por unos cuantos kJ mol^{-1} de energía libre.

Los análogos del $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ en el Tc y el Re, así como las especies mixtas $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$, son bastante estables, y el $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ es relativamente común, en tanto que en circunstancias normales no existen análogos del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con el Rh e Ir, sin embargo se ha demostrado que a presiones elevadas de CO, el $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ se disocia irreversiblemente de acuerdo a la ecuación siguiente :



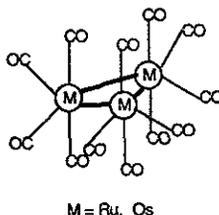
El otro carbonilo binuclear ampliamente estudiado es el $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, cuya estructura⁵² se muestra a continuación :



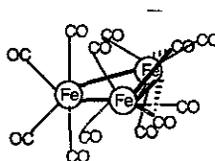
c) Carbonilos polinucleares

Existen relativamente pocos de estos compuestos que contienen exclusivamente átomos metálicos y grupos CO, pero el número de especies polinucleares que también contienen ligantes orgánicos es enorme. Los hidruros de carbonilos metálicos $[H_xRu_n(CO)_{12}]$ y los aniones carbonilatos $[Pt_n(CO)_{36}]^{-2}$ constituyen grupos importantes de compuestos polinucleares, algunos de los cuales son de gran tamaño.

Compuestos $M_3(CO)_{12}$. Estos compuestos están formados por Fe, Ru y Os e incluyen no solamente los homonucleares sino también varios mixtos, entre ellos $FeRu_2(CO)_{12}$ y $Fe_2Os(CO)_{12}$, todos tienen la estructura siguiente :

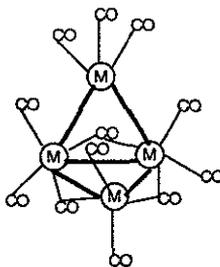


con excepción del $Fe_3(CO)_{12}$ que tiene una estructura parecida a la que se exhibe a continuación :



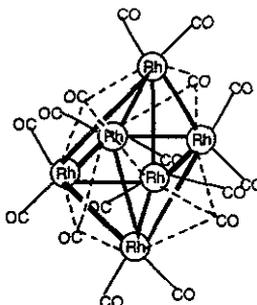
La primera estructura contiene solamente grupos CO terminales mientras que la del compuesto de Fe contiene grupos CO de puente.

Compuestos $M_4(CO)_{12}$. Estos compuestos están formados por Co, Rh e Ir e incluyen los carbonilos binarios más estables, los cuales se forman con los dos últimos elementos. Hay dos estructuras para estas moléculas, cada una consiste en un tetraédro de átomos metálicos. Para el $Ir_4(CO)_{12}$ se observan tres grupos CO terminales en cada átomo metálico, con cada enlace Ir—C aproximadamente trans con respecto a un enlace Ir—Ir. Para los compuestos de Co y Rh las estructuras contienen CO terminales en cada átomo metálico, al igual que en el $Ir_4(CO)_{12}$, pero los nueve grupos CO restantes ocupan tanto posiciones de puente como terminales alrededor del triángulo formado por los otros tres átomos metálicos. También se conocen algunas especies mixtas del tipo $M_nM'_{4-n}(CO)_{12}$ ⁵³ y todas ellas poseen estructuras del tipo que se muestra a continuación :



d) Cúmulos superiores

El tipo de compuestos $M_3(CO)_6$, está formado por Co, Rh e Ir. El compuesto de Rh tiene la estructura siguiente :



en donde hay un octaédro de átomos de Rh, con dos grupos terminales CO en cada uno, mientras que los cuatro grupos CO restantes ocupan posiciones de puente triple sobre cuatro de las caras triangulares del octaedro.

Los dímeros y cúmulos de metales de transición, son interesantes como catalizadores homogéneos debido a las ventajas que presentan frente a los complejos mononucleares. Dentro de estas ventajas se pueden mencionar⁵⁴.

- i) La mayor habilidad para formar enlaces metal-ligante con un sustrato, conduciendo a la activación de esta especie hacia reacciones adicionales.
- ii) El uso potencial de los enlaces M—M, particularmente aquellos que son débiles, como sitios disfrazados de insaturación coordinativa permitiendo la inserción directa de un sustrato dentro de estos enlaces. Eliminando entonces el paso previo de la disociación de un ligante para abrir un sitio de coordinación.
- iii) El empleo de sistemas metálicos mixtos, los cuales ofrecen la posibilidad de una activación selectiva de dos ó más sustratos diferentes.

En consecuencia, las reacciones de los sistemas bimetalicos son considerablemente diferentes a las de los compuestos mononucleares. Estas reacciones deben conducir a cambios en la estructura del cúmulo, ya sea en la esfera de coordinación ó bien dentro de los mismos ligantes. Tales cambios estructurales que sufre el sistema pueden ser también ocasionados por la asociación ó disociación de los ligantes tipo ácido de Lewis dentro de la esfera de coordinación. Debido a estas interesantes reacciones, es necesario encontrar aplicaciones de los sistemas polimetálicos en síntesis orgánica, catálisis y síntesis de complejos inorgánicos y organometálicos. Por otro lado, considerando la cantidad de trabajos que se están realizando sobre estas especies y, todavía aún, teniendo en cuenta el enorme número de posibles combinaciones de los centros metálicos (diferentes tipos y estados de oxidación), ligantes y la geometría estructural, podría ser bastante atractivo preguntarse si estos compuestos muestran en alguna ocasión un comportamiento catalítico novedoso.

Desde hace varios años se ha venido realizando intensa investigación en los procesos de catálisis, con el objeto de desarrollar sistemas catalíticos adecuados que sean capaces de mejorar rendimientos, selectividades y/o bien condiciones de operación. Dentro de estos sistemas de catálisis surgen con importancia los compuestos bimetalicos debido a las interesantes características mencionadas en el apartado anterior. Con el empleo de este tipo de precursores, se han determinado notables actividades y selectividades en reacciones de aminometilación⁵⁵, carbonilación⁵⁶, hidrogenación⁵⁷, formilación⁵⁸, y homologación de metanol⁵⁹, catalizadas por la combinación in situ de precursores catalíticos.

Coq⁶⁰, ha observado que la adición de algunos elementos tales como Sn, Ge, Fe, Ga, etc., pueden modificar notablemente las propiedades catalíticas del metal activo, observando adicionalmente mayor actividad y selectividad en la hidrogenación de cinamaldehído empleando un precursor de Ru modificado mediante la adición de los metales antes citados. En tanto que Ojima⁶¹, llevo a cabo la síntesis de N-acil- α -aminoácidos a partir de alcoholes alifáticos, oxiranos u olefinas catalizadas por sistemas carbonilicos de Co-Rh, determinando que los procesos de hidroformilación-amidocarbonilación implican como especie activa $\text{CoRh}(\text{CO})_7$. Por otro lado, Masunobu⁵⁸ determinó que los sistemas bimetalicos $\text{Co}(\text{CO})_9/\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ y $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ exhiben mayor actividad catalítica que el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en la hidroformilación de ciclohexeno. Gelmini⁶² describió la hidroformilación e hidrogenación de 1-hexeno catalizada homogéneamente con un sistema multimetálico. En tanto que investigaciones recientes presentan la síntesis y caracterización de complejos bimetalicos del tipo $\text{Ln}[\text{Co}(\text{CO})_4]_n(\text{THF})_n$ donde Ln = Sm, Eu e Yb; y n = 3-4. Tales complejos están formados por metales de transición y lantánidos⁶³. Hasta el momento no existen reportes de la posible aplicación de estos sistemas hacia los procesos de carbonilación. Lo anterior generó cierto interés para trabajar en esta área en donde el desarrollo de la química de estos sistemas, debe estar influenciado por las posibles aplicaciones prácticas tanto en la síntesis orgánica como en la catálisis de los procesos anteriormente citados.

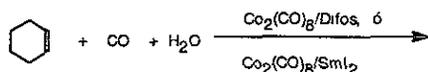
Por otro lado, es bien conocido que el dicobalto octacarbonilo es el precursor de un catalizador activo hacia las reacciones de carbonilación. En tanto que el SmI_2 es un reactivo que exhibe propiedades reductoras excepcionales y que a partir de su aparición en los 70's ha desempeñado, y continua haciéndolo en forma ascendente, un importante papel en síntesis orgánica. Dentro de sus aplicaciones a nivel de síntesis se pueden citar: adiciones conjugadas, reacciones tipo Barbier, reacciones de acoplamiento pinacólico⁶⁴, etc. Debido a estas características que posee el elemento lantánido se tiene la inquietud de observar la influencia que pueda tener este metal sobre el comportamiento catalítico de los sistemas $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{ligante}$, por lo tanto en la presente investigación se estudio la

reactividad y aplicación catalítica de especies bimetalicas, como tales ó bien producidas "in situ" cuando se lleva a cabo una mezcla de derivados solubles de metales de transición con derivados solubles de elementos lantánidos, de manera que las nuevas entidades formadas puedan tener en su composición a los dos tipos de elementos.

La eficiencia de los sistemas de catálisis se determinó tanto en sustratos olefínicos (que son los reactivos frecuentemente empleados en estas reacciones), así como en otro tipo de compuestos como son : haluros de alquilo, compuestos carbonílicos α,β -insaturados, epóxidos y piranos insaturados.

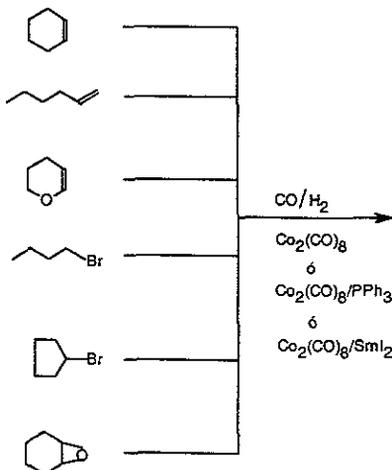
El trabajo experimental desarrollado con el fin de alcanzar los objetivos planteados, se encuentra dividido en tres partes.

a) La primera parte se enfoca a la valoración catalítica de los siguientes sistemas : $\text{Co}_2(\text{CO})_8/1,2$ -bis-difenilfosfinoetano $[(\text{Ph})_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2]$ (difos) y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$, como precursores catalíticos en la carbonilación de ciclohexeno bajo las condiciones de la reacción de desplazamiento agua-gas ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$).



En dicho proceso de catálisis se analizó la influencia de los parámetros de reacción. (temperatura, tiempo, presión y concentraciones de sustrato, catalizador y ligante)

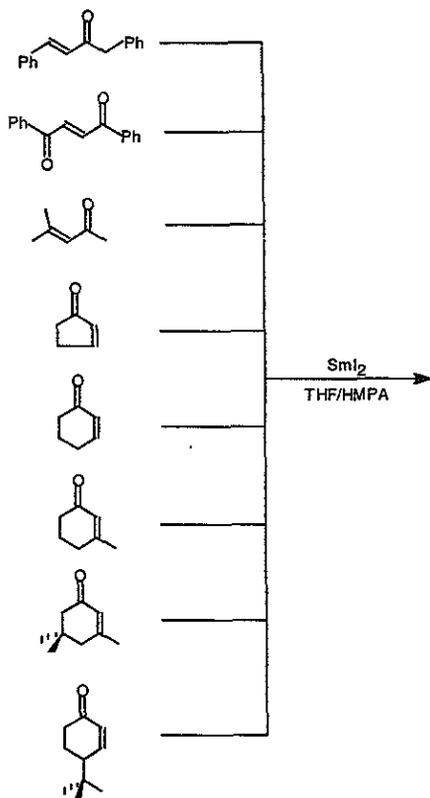
b) En la segunda parte, se realizó la evaluación del comportamiento catalítico de los sistemas $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$, bajo condiciones de la reacción de gas de síntesis (CO/H_2), ante los sustratos siguientes :



Es importante indicar que la primera parte que corresponde a la carbonilación de ciclohexeno en condiciones de la reacción de desplazamiento agua-gas dirigió a resultados satisfactorios con el primer sistema, pero no así con el segundo en donde la presencia de agua probablemente modifique el estado de oxidación del elemento lantánido disminuyendo su participación en la posible formación de una especie bimetalica. Esta es la razón por la que se realizó el estudio de los sistemas catalíticos antes mencionados en presencia de gas de síntesis (CO/H₂). En estas nuevas condiciones experimentales, se examinó la influencia del ligante y el metal lantánido sobre la actividad catalítica del metal de transición en la formación de los productos.

Es de importancia significativa mencionar, que al llevar a cabo el estudio de la carbonilación en sustratos carbonílicos α,β -no saturados, se obtuvieron productos inesperados los cuales se originan debido a la presencia del Sm en el sistema de catálisis, lo anterior nos estimuló a realizar experiencias adicionales con el objeto de analizar este comportamiento.

c) En la tercera parte, se estudió la reactividad mostrada por el SmI₂ frente a los siguientes compuestos carbonílicos α,β -insaturados, tanto de estructura líneal como de estructura cíclica.



1) Purificación de disolventes

a) Tetrahidrofurano (THF)

El THF se pasa a través de una columna empacada con alúmina recibéndolo en un matraz de pera de 2000 mL, enseguida se somete el disolvente a la temperatura de reflujo en presencia de KOH bajo corriente de N_2 durante 48 horas, una vez terminado este tiempo, el disolvente se recupera por ebullición y posterior condensación en un colector del cual es separado mediante una jeringa hipodérmica y trasladado a otro matraz, donde se agrega Na_2CO_3 anhidro agitando la solución, la sal se elimina por decantación. Finalmente, se le adiciona Na metálico (en forma de alambre) y benzofenona como indicador. El matraz se coloca nuevamente a reflujo bajo corriente de N_2 . El disolvente se recupera en un condensador equipado con una llave que esta directamente acoplada al matraz del disolvente y se saca a partir de esta última etapa de purificación, mediante una jeringa cada vez que va a ser utilizado.

b) Benceno

Una técnica similar se emplea para la purificación de benceno pero sin reflujo con KOH.

2) Reacciones de carbonilación

a) Evaluación de los sistemas bimetalicos $Co_2(CO)_8$ /Difos y $Co_2(CO)_8$ /Sml₂ bajo las condiciones de la reacción de desplazamiento agua-gas, RDA-G. (CO/H₂O).

i) Sistema $Co_2(CO)_8$ /Difos

Enseguida se describe la manera en la que se prepara la solución de catalisis para efectuar los diversos ensayos catalíticos :

En un tubo de Schlenck se disuelven con agitación en un ambiente de atmósfera inerte 0.2 mmoles de difenilfosfinoetano (Aldrich) en 5 mL de THF, esta disolución se agrega posteriormente a un segundo tubo de Schlenck conteniendo una solución elaborada con 0.4 mmoles de $Co_2(CO)_8$ (Stream Chemical Company) en 5 mL de THF bajo las mismas condiciones experimentales. Después se agregan sucesivamente manteniendo la agitación, 1 mL (60 mmoles) de H₂O previamente degasificada, 1 mL (9.85 mmoles) de ciclohexeno (Aldrich) y 15 mL de THF. Cabe señalar que todas las maniobras experimentales se ejecutaron en condiciones anaeróbicas con el empleo de una línea mixta vacío-nitrógeno.

Una vez realizada la solución de catalisis, esta se transfirió mediante una jeringa hipodérmica al reactor, el cual estaba cerrado herméticamente y degasificado para facilitar el paso de la solución. Finalmente el reactor es presurizado con CO y sometido a las condiciones de agitación y temperatura de operación. Al término de la reacción, el reactor se enfría, se libera el gas contenido y se abre, la mezcla de reacción es filtrada a través de una columna empacada con

alúmina y la disolución resultante es analizada por cromatografía en fase vapor acoplada con espectrometría de masas para establecer la estructura de los productos generados, en tanto que el porcentaje de los productos obtenidos se precisa por medio de cromatografía en fase vapor. Aplicando esta metodología se llevo a cabo el estudio del efecto de los siguientes parámetros de reacción sobre el sistema catalítico $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$.

- i.1) Influencia de la concentración de H_2O . (60; 120; 180; 240 y 300 mmoles)
- i.2) Efecto de la temperatura. 110; 135; 160 y 185°C).
- i.3) Efecto de la presión. (400; 500; 600; 700 y 800 psig)
- i.4) Influencia de la concentración de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. (0.2; 0.3; 0.4; 0.5 y 0.6 mmoles)
- i.5) Influencia de la concentración de sustrato. (9.85; 19.7; 29.5 y 39.4 mmoles)
- i.6) Influencia de la concentración de ligante. (0.1; 0.2; 0.3 y 0.4 mmoles)

ii) Sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$

A un tubo de Schlenck que contiene una disolución elaborada con 0.4 mmoles de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Stream Chemical Company) en 5 mL de THF, se agregan sucesivamente, 1 mL (60 mmoles) de H_2O previamente degasificada, 1 mL (9.85 mmoles) de ciclohexeno (Aldrich) 2 mL de una disolución de SmI_2 0.1 M en THF y 15 mL de THF.

Una vez preparada la disolución de catálisis, se transfirió mediante una jeringa hipodérmica al reactor y se continuó con el procedimiento descrito en la parte anterior (i).

Es importante aclarar que la presencia de H_2O induce una descomposición en el lantánido y es la razón por la que se cambiaron las condiciones de carbonilación, sustituyendo la reacción de desplazamiento agua-gas ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$) por la de gas de síntesis (CO/H_2).

b) Evaluación de sistemas bimetálicos bajo condiciones de Gas de Síntesis. (CO/H_2)

Bajo estas condiciones de carbonilación, se examinaron los siguientes sistemas catalíticos:

- i) El sistema clásico. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
- ii) El sistema clásico modificado con fosfina. $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$; y
- iii) El sistema clásico modificado por ioduro de samario. $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable previamente evacuado, al cual se le introdujo mediante una jeringa hipodérmica la solución de catálisis, preparada de la siguiente manera: se coloca en un tubo de Schlenck 0.1 mmol de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (Aldrich) al cual se le agregan 3 mL de THF recién destilado bajo el sistema Na-benzofenona, se adiciona el sustrato

(9.85 mmoles de ciclohexeno ó 8.01 mmoles de 1-hexeno) y se transfiere la disolución al reactor, el cual es presurizado con gas de síntesis (CO/H_2 1 :1) a 800 psi. El reactor fué sumergido en un baño de aceite a una temperatura de 150°C durante periodos de tiempo que fluctuan entre 1 y 8 hrs. Al término de la reacción el reactor se enfría es depresurizado y abierto, la disolución es percolada a través de una columna empacada con alúmina y la disolución resultante es analizada por CFV-EM para detectar los productos generados y la cuantificación de los mismos se realiza por CFV. Adicionalmente los productos son caracterizados por IR. Cabe indicar que todas las operaciones fueron llevadas a cabo en condiciones inertes con la utilización de una línea mixta vacío- N_2 y con la ayuda de técnicas de Schlenk⁶⁵.

En los procesos de catálisis con precursores de Co modificados, la única variante es que en el momento de preparar la disolución de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en THF, enseguida se adiciona ya sea PPh_3 (2.0 mmol) ó bien SmI_2 (2 mL de una solución de SmI_2 0.1 M en THF) y después el sustrato. La metodología experimental que se continúa es totalmente similar a la antes descrita.

Dicha técnica se realizó con los sustratos que se enlistan a continuación: ciclohexeno; 1-hexeno; -3,4-dihidro-2[H]-pirano; 1-bromopentano; bromociclohexano y óxido de ciclohexeno.

En esta segunda parte experimental se realizó el estudio de la influencia del sistema catalítico sobre la formación y selectividad de los productos en función del tiempo. Cada sistema de catálisis fué puesto en presencia de los 6 sustratos a diferentes intervalos de tiempo. (1; 2; 4; 6 y 8 Hrs).

c) Evaluación de la reactividad del SmI_2 frente a compuestos carbonílicos α,β -insaturados

A una disolución formada por 0.25 mmoles del compuesto carbonílico en 5 mL de THF seco, se adicionan 0.5 mmoles de SmI_2 , a partir de una disolución 0.1 M de SmI_2 en THF. Enseguida se agregan 1.14 mmoles de hexametilfosforamida (HMPA) y la mezcla de reacción es agitada a temperatura ambiente durante 1 minuto. Estas operaciones fueron realizadas en atmósfera inerte utilizando una corriente de N_2 . La mezcla de reacción es diluida con 20 mL de H_2O y extraída con tres porciones de éter (c/u de 25 mL). La fase etérea es secada con MgSO_4 y concentrada para obtener los productos puros.

La técnica recién descrita se ensayó con los compuestos siguientes: 1,4-difenil-3-buten-2-ona; 1,2-dibenzoil-etileno; 4-metil-3-penten-2-ona; 2-ciclopentenona; 2-ciclohexenona; 3-metil-2-ciclohexenona; 3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona y 4-terbutil-2-ciclohexenona.

3) Aparatos

Las reacciones de carbonilación se llevaron a cabo en un reactor Parr de Alta Presión modelo 4712AD. Todas las operaciones se realizaron bajo atmósfera de N_2 con la ayuda de una línea mixta de vacío- N_2 .

Las mezclas de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890, equipado con detector de ionización y columna HP 225 (10m X 0.530 mm) usando N_2 como gas acarreador a una velocidad de flujo de 2 mL/min. Los espectros de IR se registraron en un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 5SX empleando la técnica de disolución con celda de NaCl. Los espectros de masas se determinaron mediante la técnica combinada CFV-EM utilizando un aparato Hewlett Packard modelo 58404. Los espectros de RMN se obtuvieron a partir de un instrumento Varian modelo Gemini-200. Las determinaciones por Difracción de Rayos X en monocristal se realizaron en un Difractómetro Siemens P4 con radiación monocromática de Mo.

PRIMERA PARTE

1) Carbonilación de ciclohexeno en condiciones de la RDA-G. (CO/H₂O) Con el sistema de catálisis Co₂(CO)₈/(Ph₃)₂PCH₂CH₂P(Ph₃)₂

a) Resultados

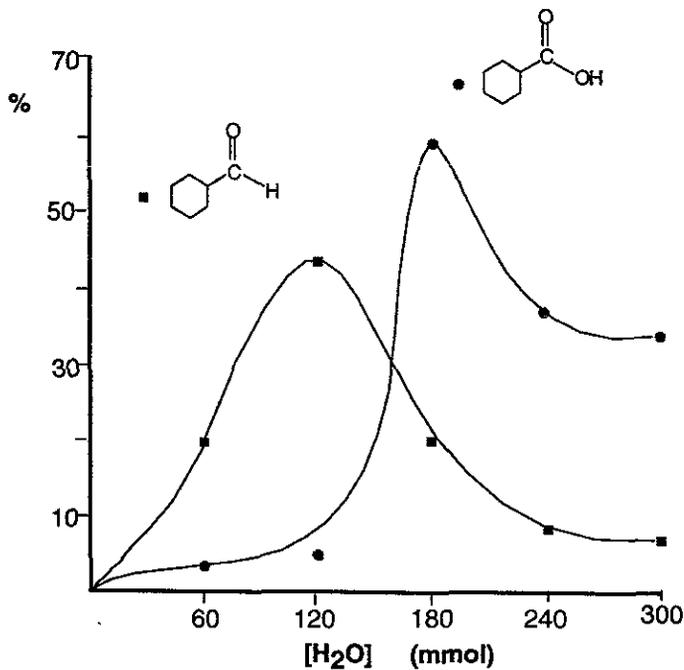
i) Influencia de la concentración de H₂O

Tabla 1: Efecto de la [H₂O]

% Compuesto \ H ₂ O (mmol)	60	120	180	240	300
ciclohexeno	67.17	25.00	4.24	45.00	53.43
ciclohexano	6.58	13.50	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

Ciclohexeno 9.85 mmoles; Co₂(CO)₈ 0.4 mmoles, Dífos 0.2 mmoles, H₂O variable 60-300 mmoles, presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs.

Gráfica 1. INFLUENCIA DE LA [H₂O]



ii) Efecto de la temperatura

Tabla 2: Efecto de la temperatura. Condiciones favorables para Hidroformilación

% Compuesto / Temperatura °C	110	135	160	185
ciclohexeno	90.96	25.00	7.13	63.87
ciclohexano	0.70	13.50	19.33	8.92
ciclohexilcarbinol	0.75	13.00	40.76	15.73
ciclohexancarbaldehído	4.56	44.00	19.32	7.98
ác. ciclohexancarboxílico	110	5.50	13.45	3.50
transformación total	90.96	75.00	92.87	36.13
selectividad aldehído	50.44	58.67	20.80	22.09

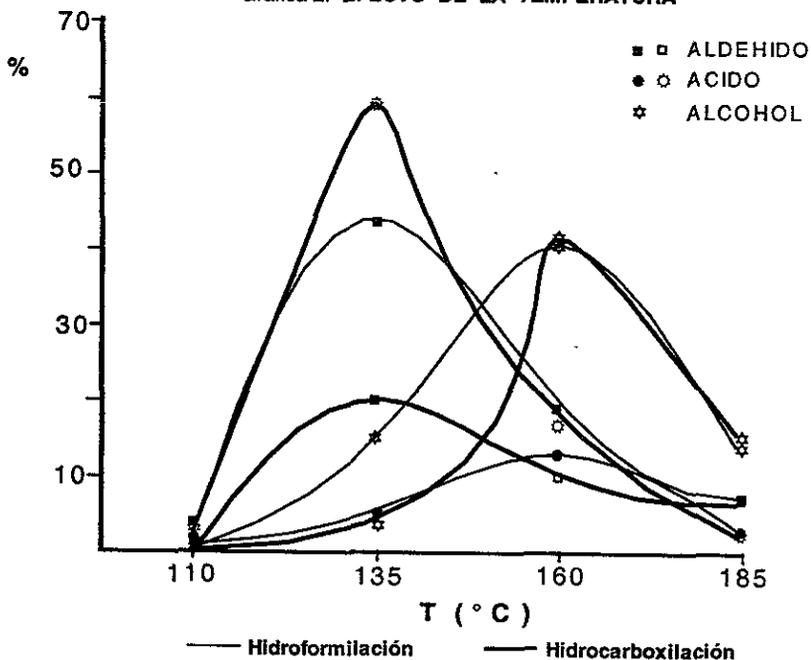
Ciclohexeno 9.85 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 120 mmoles; presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura variable 110-185°C; tiempo 20 hrs.

Tabla 3: Efecto de la temperatura. Condiciones favorables para Hidrocarboxilación

% Compuesto / Temperatura °C	110	135	160	185
ciclohexeno	93.39	4.24	1.32	63.87
ciclohexano	0.37	11.32	30.45	8.92
ciclohexilcarbinol	1.02	3.99	41.01	15.93
ciclohexancarbaldehído	1.18	20.88	10.19	7.98
ác. ciclohexancarboxílico	4.03	59.57	17.02	3.50
transformación total	6.61	95.76	98.67	36.13
selectividad ácido	60.97	62.21	17.24	9.69

Ciclohexeno 9.85 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 180 mmoles; presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura variable 110-185°C; tiempo 20 hrs.

Gráfica 2. EFECTO DE LA TEMPERATURA



iii) Efecto de la presión

Tabla 4: Efecto de la presión de CO. Condiciones favorables para Hidroformilación

% Compuesto / P. [CO] (Psi)	400	500	600	700	800
ciclohexeno	16.46	25.00	15.39	16.71	39.62
ciclohexano	14.93	13.50	12.34	9.67	10.01
ciclohexilcarbinol	5.56	13.00	5.65	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	35.36	32.76	54.21

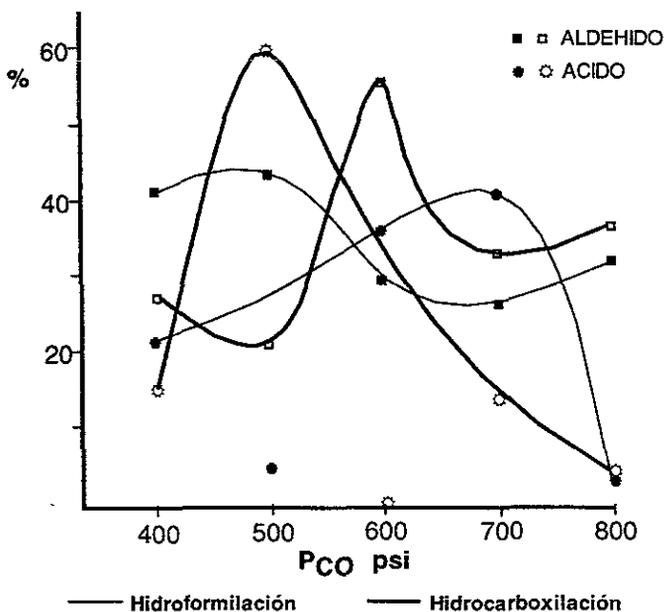
Ciclohexeno 9.85 mmoles, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 120 mmoles; presión de CO variable 400-800 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs.

Tabla 5: Efecto de la presión de CO. Condiciones favorables para Hidrocarboxilación

% Compuesto / P. [CO] (Psi)	400	500	600	700	800
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	62.61	0.30	15.06	5.14

Ciclohexeno 9.85 mmoles, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 180 mmoles, presión de CO variable 400-800 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs

Gráfica 3. EFECTO DE LA PRESION



iv) Influencia de la concentración del catalizador, Co_2CO_8 ,

Tabla 6: Influencia de la $[\text{Co}_2\text{CO}_8]$. Condiciones favorables para Hidroformilación

% Compuesto / Catalizador (mmol)	0.2	0.3	0.4	0.6
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

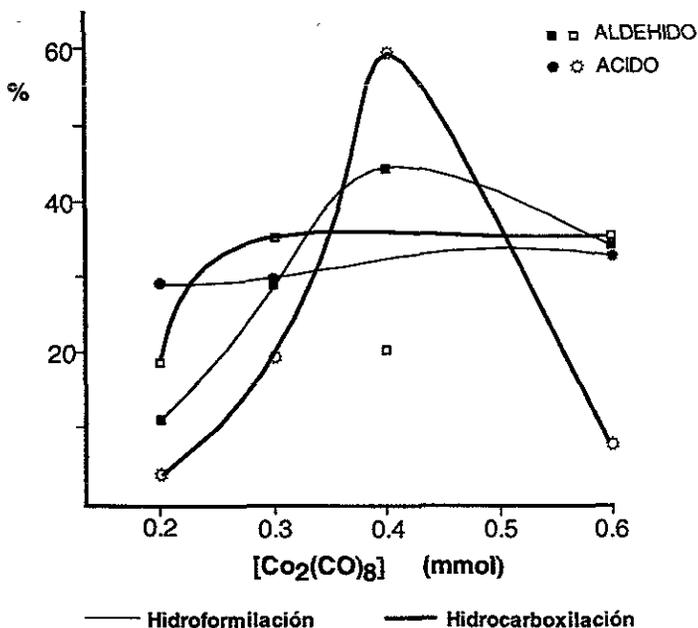
Ciclohexeno 9.85 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.2-0.6 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 120 mmoles; presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs.

Tabla 7: Influencia de la $[\text{Co}_2\text{CO}_8]$. Condiciones favorables para Hidrocarboxilación

% Compuesto / Catalizador (mmol)	0.2	0.3	0.4	0.6
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

Ciclohexeno 9.85 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.2-0.6 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 180 mmoles; presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs.

Gráfica 4. INFLUENCIA DE LA $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$



v) Influencia de la concentración del sustrato.

Tabla 8: Influencia de la [ciclohexeno]. Condiciones favorables para Hidroformilación

% Compuesto / Sustrato (mmol)	9.85	19.70	29.55	39.40
ciclohexeno	25.00	40.57	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

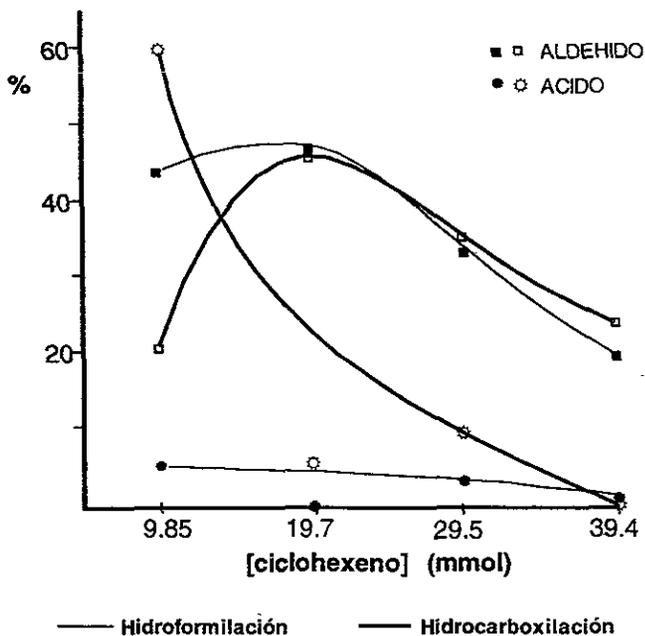
Ciclohexeno 9.85-39.40 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 120 mmoles; presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs

Tabla 9: Influencia de la [ciclohexeno]. Condiciones favorables para Hidrocarboxilación

% Compuesto / Sustrato (mmol)	9.85	19.70	29.55	39.40
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 ácido	62.21	7.27	15.90	2.54

Ciclohexeno 9.85-39.40 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 180 mmoles; presión de CO 800 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs.

Gráfica 5. INFLUENCIA DE LA [CICLOHEXENO]



vi) Influencia de la concentración del ligante.

Tabla 10: Influencia de la [Difos]. Condiciones favorables para Hidroformilación

% Compuesto / Difos (mmol)	0.0	0.1	0.2	0.4
ciclohexeno	19.14	33.81	40.57	60.29
ciclohexano	11.08	8.60	7.34	6.78
ciclohexilcarbinol	8.56	10.34	4.50	1.93
ciclohexancarbaldehído	50.03	46.90	47.36	31.00
ác. ciclohexancarboxílico	11.19	0.40	0.22	0.00
transformación total	80.86	68.19	59.43	39.71
selectividad aldehído	61.86	70.86	79.69	78.06

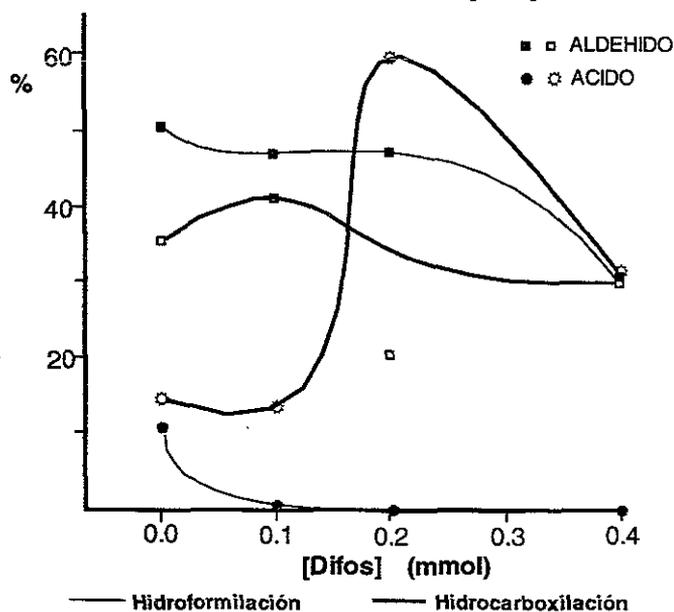
Ciclohexeno 9.85 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.0-0.4 mmoles; H_2O 120 mmoles; presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs.

Tabla 11: Influencia de la [Difos]. Condiciones favorables para Hidrocarboxilación

% Compuesto / Difos (mmol)	0.0	0.1	0.2	0.4
ciclohexeno	3.66	8.20	4.24	14.16
ciclohexano	39.21	34.01	11.32	18.37
ciclohexilcarbinol	11.42	8.60	3.99	5.54
ciclohexancarbaldehído	35.88	41.55	20.88	30.29
ác. ciclohexancarboxílico	9.82	7.63	59.57	31.64
transformación total	96.34	91.80	95.76	85.84
selectividad aldehído	10.19	8.31	62.21	36.86

Ciclohexeno 9.85 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.0-0.4 mmoles; H_2O 180 mmoles; presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs.

Gráfica 6. INFLUENCIA DE LA [Difos]



vii) Conducta catalítica en función del tiempo, bajo condiciones que favorecen la Hidroformilación

Tabla 12: Catalizador $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

% Compuesto / Muestra (hrs)	1	2	4	5.5	17	20
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

Ciclohexeno 19.70 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; H_2O 120 mmoles; presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C, tiempo 20 hrs.

Tabla 13: Sistema catalítico $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$

% Compuesto / Muestra (hrs)	1	2	4	6	18	20
ciclohexeno	99.10	97.85	93.23	86.16	40.57	34.03
ciclohexano	-	0.14	0.36	0.21	0.76	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
ác. ciclohexancarboxílico	0.0	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

Ciclohexeno 19.70 mmoles; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 0.4 mmoles; Difos 0.2 mmoles; H_2O 120 mmoles, presión de CO 500 psi; THF 40 mL; temperatura 135°C; tiempo 20 hrs.

Gráfica 7.

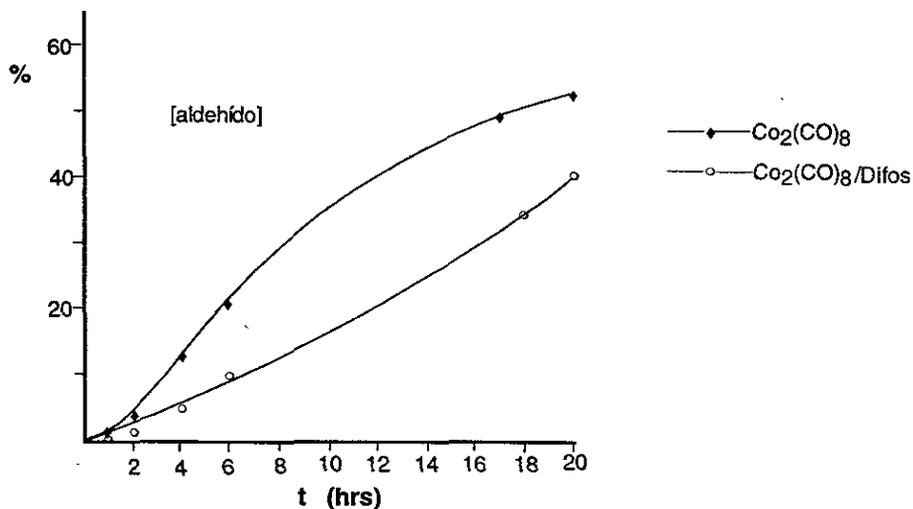


Tabla 14. Frecuencias de tensión de muestras tomadas a diferentes intervalos de tiempo a partir de una disolución catalítica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$ en condiciones de la RDA-G que favorecen la hidroformilación.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{KB}$	MR (0 Hrs.) cm	MR1 (3 Hrs.) cm	MR2 (6 Hrs.) cm	MR4 (14 Hrs.) cm	MR5 (20 Hrs.) cm
2111 <i>dh</i>	2079 <i>m</i>	2079 <i>m</i>	2077 <i>m</i>	2077 <i>m</i>	2072 <i>m</i>
2080 <i>mh</i>	2053 <i>m</i>	2018 <i>m</i>	2023 <i>m</i>	2022 <i>m</i>	2024 <i>m</i>
2021 <i>f</i>	2023 <i>m</i>	1954 <i>m</i>	1984 <i>m</i>	1986 <i>f</i>	1987 <i>f</i>
1848 <i>mh</i>	1986 <i>f</i>	1868 <i>m</i>	1953 <i>m</i>	1953 <i>m</i>	1956 <i>m</i>
1830 <i>f</i>	1957 <i>m</i>			1890 <i>d</i>	1843 <i>d</i>
	1886 <i>f</i>				
	1810 <i>d</i>				
	1790 <i>m</i>				

MR mezcla de reacción

Tabla 15. Frecuencias de tensión de muestras tomadas a diferentes intervalos de tiempo a partir de una disolución catalítica de $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$ en condiciones de la RDA-G que favorecen la hidrocarboxilación.

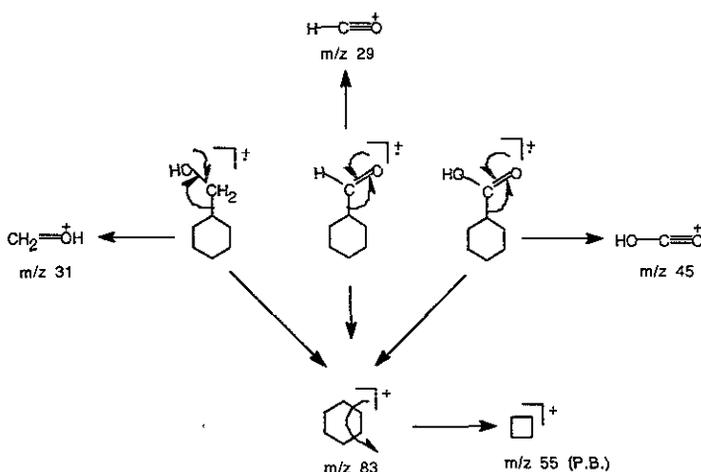
MR (0 Hrs.) cm	MR1 (3 Hrs.) cm	MR2 (6 Hrs.) cm	MR3 (14 Hrs.) cm	MR5 (20 Hrs.) cm
2080 <i>m</i>	2079 <i>m</i>	2077 <i>m</i>	2080 <i>m</i>	2076 <i>m</i>
2050 <i>m</i>	1990 <i>f</i>	1992 <i>f</i>	2050 <i>m</i>	2048 <i>m</i>
2022 <i>m</i>	1967 <i>m</i>	1968 <i>f</i>	2022 <i>m</i>	2022 <i>m</i>
1986 <i>f</i>		1889 <i>d</i>	1958 <i>m</i>	1988 <i>f</i>
1958 <i>m</i>			1886 <i>d</i>	1958 <i>m</i>
1886 <i>f</i>				
1791 <i>d</i>				

MR mezcla de reacción

b) Análisis

i) Caracterización de los productos

Todos los compuestos detectados por cromatografía en fase vapor fueron caracterizados por espectrometría de masas. Mediante dicha técnica se determinó que los espectros corresponden a los compuestos siguientes: THF (empleado como disolvente), ciclohexeno (sustrato), ciclohexano, ciclohexilcarbinol, ciclohexancarbaaldehído y ácido ciclohexancarboxílico (estos últimos cuatro como productos de reacción). A partir de los espectros 1-3, se observa que los 3 últimos compuestos exhiben el mismo pico base (m/z 55) lo cual sugiere que tienen un patrón de fragmentación común e implica la pérdida de la monosustitución y posteriormente la fragmentación se genera del hidrocarburo cíclico.



Lo anterior está de acuerdo con los modelos de fragmentación⁶⁶ confirmados al compararse los fragmentos más importantes de estos compuestos con los reportados por Cornú⁶⁷.

Adicionalmente los productos fueron caracterizados mediante la técnica de IR (espectros 4 y 5) en donde se observan las bandas características de los grupos funcionales. Una banda ubicada en 1727 cm^{-1} representa al grupo carbonilo del aldehído, otra banda amplia localizada en 3483 cm^{-1} es debida al grupo OH y una más en aproximadamente 1460 cm^{-1} corresponde a los grupos metileno del anillo de seis miembros. El espectro de IR determinado para el ácido muestra una banda localizada en 1705 cm^{-1} que corresponde al carbonilo además de que también muestra una banda ancha ubicada entre 3500 y 2400 cm^{-1} la cual es característica de los ácidos carboxílicos^{68,69} (espectro 5),

ii) **Discusión de las tablas y gráficas**

La carbonilación de ciclohexeno en presencia del sistema catalítico $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$ se realizó bajo las condiciones experimentales de la reacción de desplazamiento agua-gas. En la gráfica 1 se exhibe la influencia de la concentración de agua en el procedimiento, en ella se observa que la formación de los productos se encuentra en función de la cantidad de agua agregada. Se determinaron como productos principales el ácido ciclohexancarboxílico y el ciclohexancarbaldehído, con 120 mmoles de agua se favorece el aldehído (44% hidroformilación) en tanto que con 180 mmoles se propicia la formación del ácido (59.57 % hidrocarboxilación). Además se detectaron el hidroximetilciclohexano y el ciclohexano en menores cantidades, el rendimiento máximo combinado fué del 26.5 % (tabla 1), estos compuestos provienen de la reducción del aldehído y del alqueno respectivamente. Asimismo se encontró que el incremento en la concentración de agua no aumenta en este caso el poder reductor del medio como fué reportado previamente por Murata⁷⁰, incluso con estas cantidades de agua el grado de conversión disminuye de manera significativa, lo anterior ocurre debido a que el catalizador sufre una descomposición con el exceso de agua generando $\text{Co}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_n$ inactivo⁷¹. Por otro lado se observa que la máxima tasa de transformación se obtiene cuando se emplean concentraciones de agua de 120 y 180 mmoles, 75.00 y 95.76 % respectivamente, las selectividades encontradas en ambos 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 estas situaciones está por debajo del 47 %. Por lo que se prefiere una pequeña disminución en la selectividad pero un aumento muy significativo en la conversión del sustrato.

La gráfica 2 muestra la acción de la temperatura en la reacción, las curvas en línea delgada representan a las condiciones experimentales que favorecen la hidroformilación (adición de 120 mmoles de agua) en tanto que las curvas con línea gruesa indican las condiciones que conducen favorablemente a la hidrocarboxilación, (adición de 180 mmoles de agua). A partir de esta gráfica, se determinó que la temperatura óptima de conversión tanto para la hidroformilación (44 %) como para la hidrocarboxilación (59.57 %) es de 135°C, y que los subproductos en cada uno de estos procesos, ya sea el ácido o el aldehído respectivamente se encuentran en menor proporción. Además se observa que a medida que se incrementa la temperatura de operación (tablas 2,3) aumentan en ambos procesos los productos de reducción siendo el más importante el alcohol con un 40.76 % en el primer proceso y un 41.01 % en el segundo, lo anterior debe originarse a expensas de la reducción del aldehído en la hidroformilación ó bien a partir de la reducción del acil-complejo en la hidrocarboxilación. Se puede observar que la temperatura óptima para estas reacciones secundarias es de 160°C, las cuales de acuerdo con reportes

previos⁷², ocurren fácilmente a temperaturas altas. Asimismo se detectan a 135°C las máximas selectividades tanto para el aldehído (58.67 %) como para el ácido (62.21 %).

La P_{CO} de operación más eficiente tanto en la hidroformilación como en la hidrocarboxilación es de 500 psi, ya que a este valor se generan las máximas cantidades de aldehído y de ácido (gráfica 3). A presiones superiores (tablas 4,5) se contempla una disminución en el aldehído y es mucho más significativa en el caso del ácido, lo anterior probablemente debido a la formación de intermediarios coordinativamente saturados los cuales resultan ser entidades catalíticas deficientes. Por otro lado, en la hidrocarboxilación se aprecia un aumento considerable de los productos de reducción (alcano 30.60 % y alcohol 19.94 %) quizá como consecuencia del aumento de la presión de H_2 proveniente de la generación *in situ* de la RDA-G, comparada con aquella presión de H_2 producida bajo las condiciones que favorecen la hidroformilación, en donde los productos de reducción en conjunto sólo representan un 16.87 % (alcano 10.01 % y alcohol 6.86 %). Lo anterior implica que la RDA-G es más eficiente a presiones elevadas, ya que las especies coordinativamente saturadas disminuyen su reactividad hacia el centro metálico pero deben favorecer el ataque hacia los ligantes, en consecuencia la generación de H_2 *in situ* es mayor y el sistema más reductor. En ambos procesos catalíticos, las mayores selectividades encontradas se determinaron a 500 psi de CO.

En la influencia de la concentración del catalizador en el sistema catalítico (gráfica 4), se ve que el aumento en la concentración de $Co_2(CO)_8$ conduce a incrementos tanto del ácido como del aldehído en cada uno de los procesos correspondientes, hasta llegar a una concentración óptima de 0.4 mmoles, a partir de esta concentración los productos principales disminuyen. Nuevamente se encuentra en la hidrocarboxilación un alto porcentaje en los productos de reducción (54.44 %, alcano 37.28 % + alcohol 17.16 %, tablas 6,7) lo cual puede deberse a una mayor presión de H_2 aunada a un incremento en la concentración de $Co_2(CO)_8$, condiciones que pueden dar lugar más fácilmente a la reducción del sustrato que a la hidroformilación o hidrocarboxilación del mismo. En la hidroformilación se estableció una conversión máxima del 26.50 % en los productos de reducción. Cabe señalar que las selectividades superiores se obtuvieron a las concentraciones óptimas de catalizador.

El efecto de la concentración de sustrato (gráfica 5) genera en los dos procesos descritos una disminución global en la concentración de los productos al aumentar el número de mmoles de ciclohexeno y en ninguno de estos procesos se encuentra evidencia de la formación de productos carbonílicos pesados, aún incluso en condiciones de alta relación ciclohexeno/ $Co_2(CO)_8$, (99), como ha sido reportado para el caso de olefinas poco complicadas estructuralmente⁷³. Podría suponerse una excesiva coordinación del metal con el sustrato voluminoso, de tal manera que inhiba la reactividad del centro metálico. De lo anterior se deduce que la relación sustrato/catalizador = 25 es la más conveniente, ya que tal relación ofrece en

términos generales máximas transformaciones con las mayores selectividades de aldehído y de ácido (tablas 8,9).

En la gráfica 6 se examina el efecto de la concentración de ligante dentro del sistema catalítico. En las condiciones óptimas para la hidroformilación, se observa que esta reacción ocurre en ausencia de ligante, lo anterior es bien conocido ya que el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ es muy activo para esta reacción, a medida que se agrega ligante al sistema catalítico, la conversión disminuye, pero en todos los casos la obtención del ácido es inhibida, lo antes mencionado sugiere la activación de la molécula de H_2O por el sistema de cobalto no modificado en la RDA-G. Por el contrario, en las condiciones que inducen la hidrocarboxilación se encuentra que la adición de ligante favorece la generación del ácido ciclohexancarboxílico, la relación óptima establecida $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$ es de 2. También se observa que esta relación es la que produce la mayor selectividad tanto en el aldehído (79.69 %) como en el ácido (62.21 %, tablas 10,11).

iii) Conducta catalítica en función del tiempo

La carbonilación de ciclohexeno conducida en condiciones que favorecen la generación del aldehído se llevo a cabo con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ tanto en presencia como en ausencia de Difos. A partir de la disolución de catálisis contenida en el reactor, se extrajeron varias muestras a diferentes intervalos de tiempo e inmediatamente se analizaron por C.F.V., los resultados sugieren un periodo de inducción cercano a una hora (gráfica 7), tiempo en el cual se considera la formación de las especies activas, además en las tablas 12 y 13, se detecta que la presencia de ligante provoca una disminución en la concentración del aldehído (de 52.82 a 40.02 %) incrementando la proporción del ácido carboxílico (del 5.08 al 13.71 %) modificando también la capacidad reductora del medio de reacción. Las cantidades generadas de alcohol y alcano (15.67 y 12.72 % respectivamente) son superiores en el sistema clásico de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mientras que en el sistema modificado por el ligante fosfínico los porcentajes de estos productos laterales son inferiores (4.12 y 8.12 %), lo anterior debido a la formación de una especie catalítica menos eficiente. En cuanto a las selectividades determinadas con los sistemas $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$, estas son prácticamente similares (61.22 y 60.66 %), sin embargo en ausencia de ligante se obtiene la máxima tasa de transformación. Finalmente la existencia del aldehído y del ácido en los sistemas catalíticos analizados, 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, características no reportadas previamente⁷⁴.

Por otro lado bajo estas condiciones experimentales que favorecen la hidroformilación, se probó el sistema catalítico $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ modificado con Sml_2 , conduciendo las reacciones durante 2, 5, 10, 14 y 18 Hrs. Al término de cada uno de estos ensayos catalíticos y después de depresurizar y abrir el reactor se encontró una solución heterogénea, una de estas fases líquidas tenía

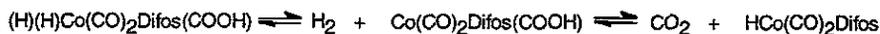
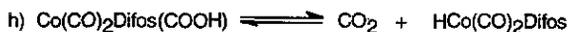
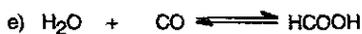
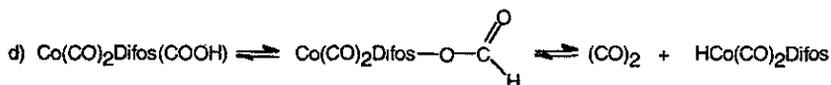
coloración rojiza y la otra correspondía a la solución acuosa. El análisis de las soluciones por C.F.V. solo indico la presencia del disolvente (THF) y ciclohexeno, en tanto que en el IR se observó una banda ubicada en 1650 cm^{-1} típica de las olefinas y la ausencia de la señal característica que corresponde al grupo carbonilo. Lo anterior indica que el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$, bajo las condiciones de la RDA-G no es activo para la reacción de carbonilación, en donde debido a las características oxofílicas del elemento lantánido este se transforma a un compuesto del tipo $\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_n$ ⁷⁵. La presencia de este sistema, debe inhibir la acción catalítica del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

iv) Análisis de IR

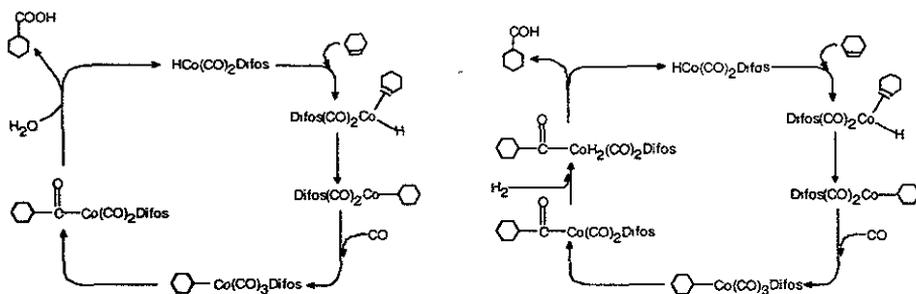
Se realizaron estudios de IR en disoluciones de catálisis que favorecen tanto la hidroformilación como la hidrocarboxilación tomando muestras al inicio y a diferentes intervalos de tiempo, los datos se registran en las tablas 14 y 15, a partir de la tabla 14 se puede observar que las bandas de absorción del sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}/\text{THF}/\text{H}_2\text{O}$ son diferentes a la absorción característica del sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en KBr, en donde se detectan bandas en 1848 y 1830 cm^{-1} que corresponden a la vibración de tensión de grupos CO puenteados, así como señales en 2111 , 2080 y 2021 cm^{-1} que indican la vibración de tensión de CO terminales (espectro 6). Dicho precursor catalítico es sensible al aire ya que la exposición de este al medio ambiente durante aproximadamente 30 minutos conduce al cambio de un sólido café-rojizo a uno de color morado cuyo espectro de IR no muestra bandas que indiquen la existencia de carbonilos metálicos.

Cuando se agrega la difosfina terciaria en la disolución $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{THF}$ se observa un desprendimiento de gas lo cual implica la liberación de CO a partir del centro metálico y la incorporación del ligante fosfínico a la esfera de coordinación del metal. A $t = 0$ hrs., se observan bandas localizadas entre 1986 y 2079 cm^{-1} que corresponden a ligantes CO terminales en tanto que las bandas ubicadas en 1790 y 1810 cm^{-1} indican la presencia de CO puenteado, de lo que se puede deducir que al inicio de la reacción se encuentran en equilibrio los isómeros puenteado y no puenteado del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁷⁶ así como también la banda en 1886 cm^{-1} sugiere la formación del anión $^- \text{Co}(\text{CO})_4$, (espectro 7) este último es un intermediario catalítico importante en el proceso descrito por Heck⁷⁷. Además, conforme transcurre el tiempo en la reacción (3, 6, 14 y 20 Hrs.) el sistema de catálisis $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$, va dando origen a la verdadera especie catalítica, (espectro 8) lo anterior debido a que a partir de las 6 horas de reacción las bandas de IR en todas las muestras posteriores son aproximadamente similares. En estos no se detectan los grupos CO puenteados, en cambio se observa la aparición de cinco bandas en la región de los CO terminales, de las cuales las ubicadas en 2072 , 2024 , 1987 y 1956 de acuerdo con antecedentes⁷⁸ sugieren una estructura como la siguiente $\text{L-Co}(\text{CO})_3\text{-Co}(\text{CO})_4$. Similares

características de absorción en el IR, se detectaron en las disoluciones de catálisis que conducen a la formación del ácido carboxílico, (tabla 15) cabe mencionar que la especie catalítica más eficiente se forma a partir de una relación $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos} = 2$. En acuerdo con reportes previos⁷⁴, probablemente la especie $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{Difos}$ (I) sea un intermediario catalítico importante en el proceso. A continuación se dan las reacciones de equilibrio que podrían ser importantes para las dos reacciones estudiadas:



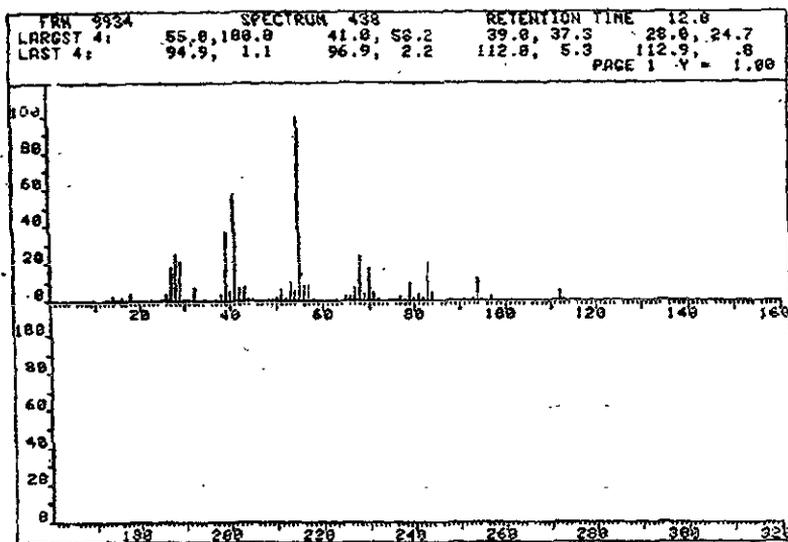
A partir de las cuales se producen los intermediarios catalíticos importantes $\text{HCo}(\text{CO})_4$ y $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{Difos}$ que conducen a la hidroformilación e hidrocarboxilación, como se muestra a continuación :



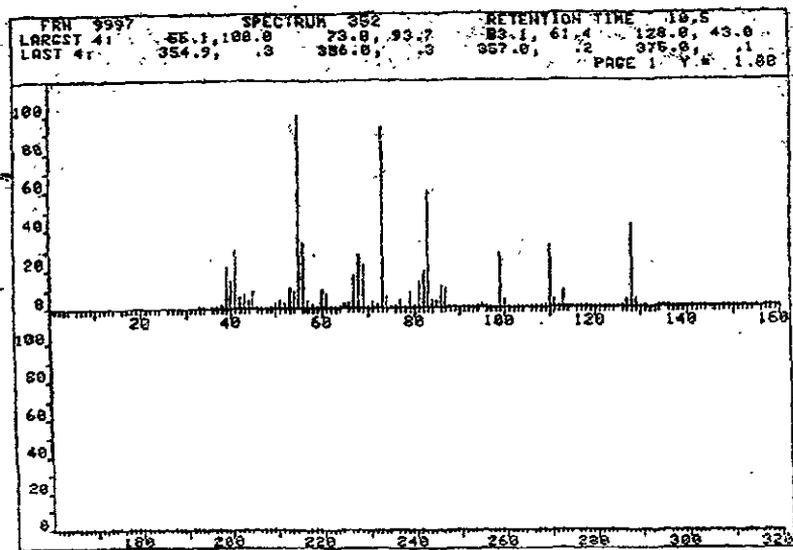
v) Estructura cristalina

Cabe mencionar que en las disoluciones de catálisis bajo un período largo de reposo, se aisló un compuesto cristalino de color rojo del cual se pudo hacer crecer cristales adecuados para su estudio por Difracción de Rayos X. La estructura correspondió a un polímero con unidades de formiato de cobalto reportado previamente⁷⁹ (figura 1) que tiene como fórmula empírica $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{O}_{12}$, el monómero exhibe dos átomos de Cobalto [Co(1) y Co(2)] los cuales están unidos a diferentes ligandos $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CHO})_2$ en Co(1) y $\text{Co}(\text{CHO})_6$ en Co(2) (figura 2). Los datos reportados para el sistema cristalino encontrado, son: $a = 8.684 (5) \text{ \AA}$; $b = 7.166 (5) \text{ \AA}$; $c = 9.290 (5) \text{ \AA}$; $\beta = 97.440 (5)^\circ$, cristal monoclinico, grupo espacial $\text{P2}_1/\text{C}$ $Z = 2$, $F(000) = 372$, $D_x = 2.144 \text{ mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069 \text{ \AA}$, $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$ semejantes a los reportados.

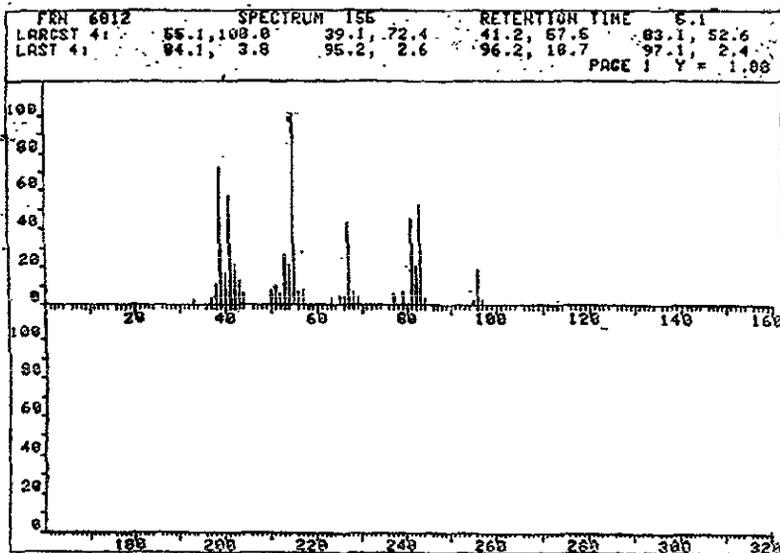
La existencia de este compuesto es evidencia de la formación del ácido fórmico en el medio de reacción el cual debe generar en presencia del metal el equilibrio formiato metalato---acil metalato⁸⁰. El complejo acil-metalato sería entonces el responsable de la formación del intermediario responsable de la generación de hidrógeno en el proceso. Cuando la reacción se llevó a cabo en las condiciones óptimas para la obtención del ácido carboxílico (siendo analizada después de 48 hrs.), se encontró formiato de Co^{+3} como subproducto importante. Lo anterior sugiere que la activación de la molécula del ácido fórmico debe constituir un paso importante en la reacción.



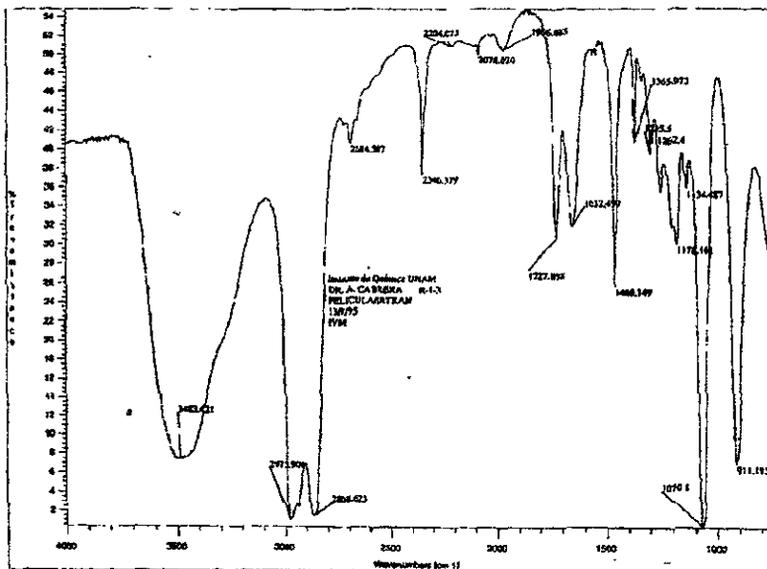
Espectro 1. EM del ciclohexancarbaldehído



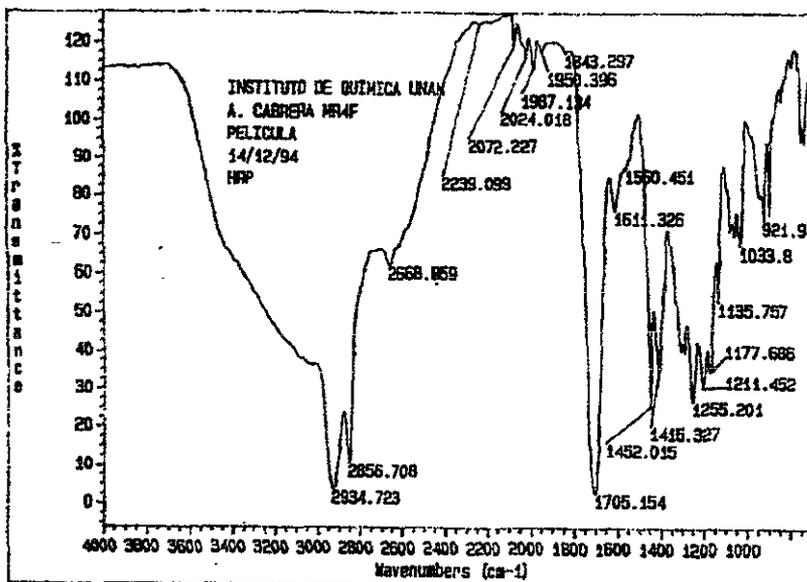
Espectro 2. EM del ácido ciclohexancarboxílico



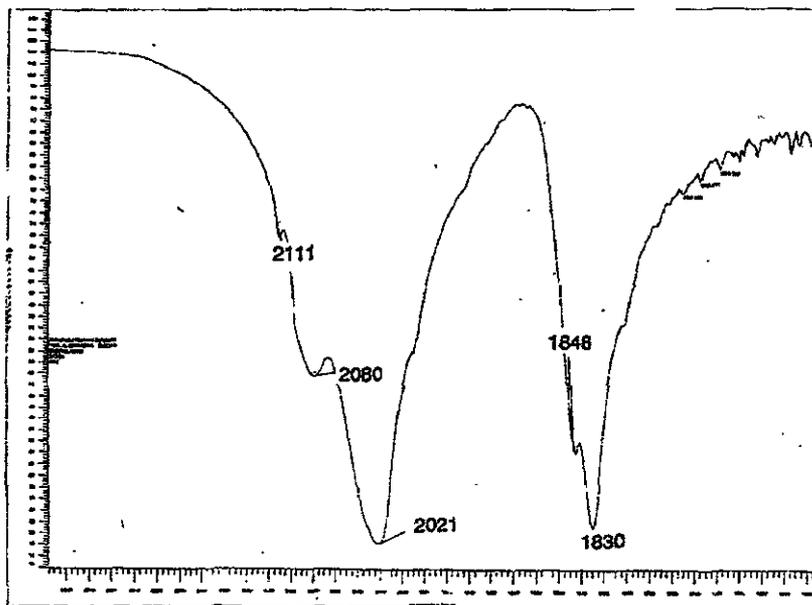
Espectro 3. EM del ciclohexilmetanol



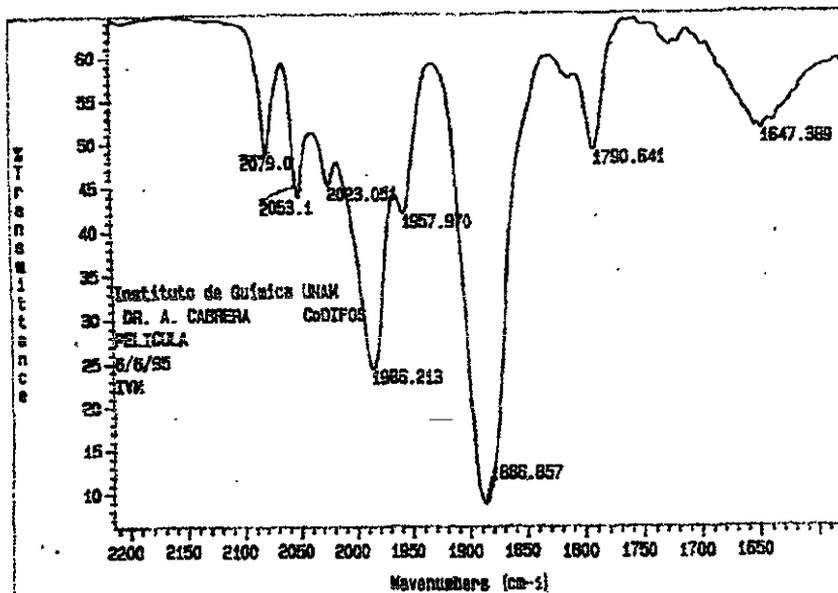
Espectro 4. IR de la carbonilación de ciclohexeno con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /Difos en condiciones de la hidroformilación. (20 hrs.)



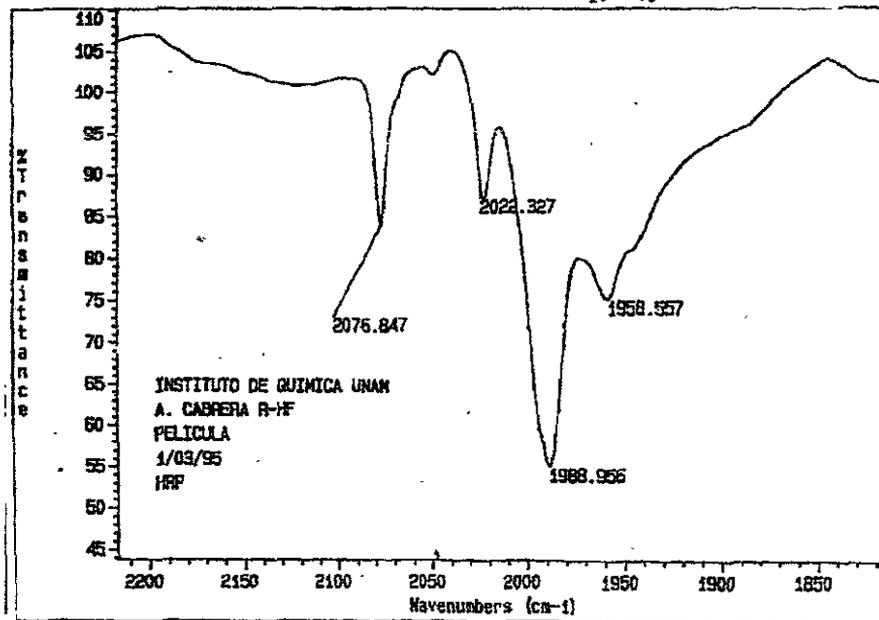
Espectro 5. IR de la carbonilación de ciclohexeno con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$ en condiciones de la hidroformilación. (20 hrs.)



Espectro 6. IR de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en KBr



Espectro 7. IR de la región de carbonilos metálicos en condiciones de la hidroformilación. Sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$ (0 hrs.)



Espectro 8. IR de la región de carbonilos metálicos en condiciones de la hidrocarboxilación. Sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Difos}$ (8 hrs.)

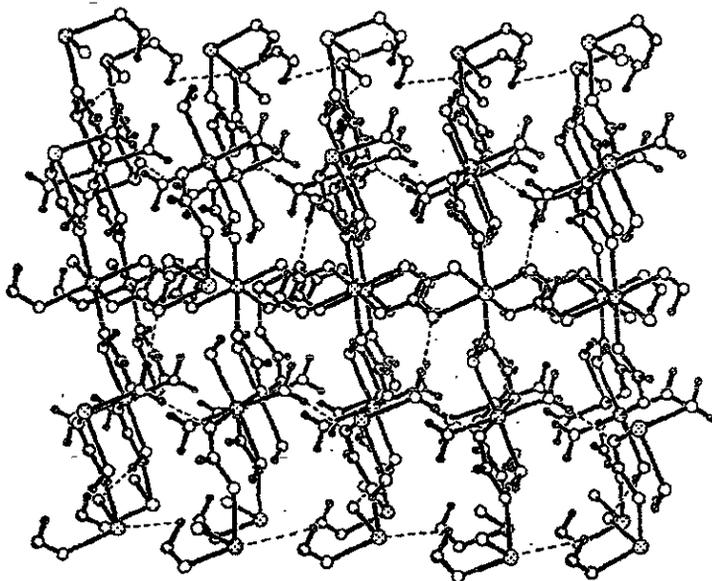


Figura 1. Diagrama de empaquetamiento del polímero basado en cobalto

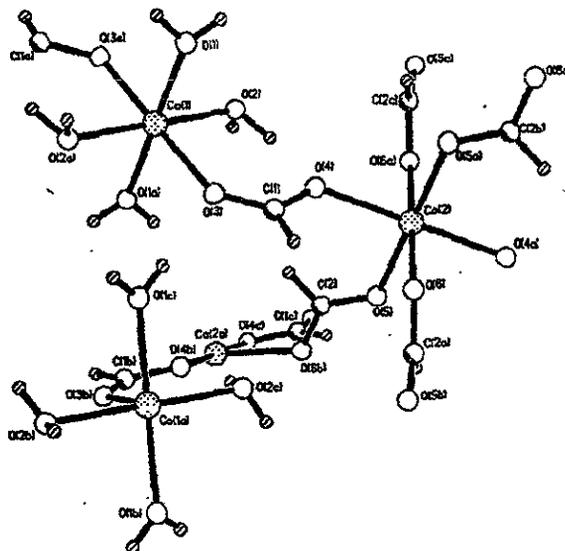


Figura 2. Diagrama de la estructura de una región del polímero que corresponde a la fórmula empírica $C_4H_{12}Co_2O_{12}$

Tabla 16. Angulos de enlace del polímero de Co. $C_4H_{12}Co_2O_{12}$ obtenido durante la hidrocarboxilación.

O(1)-Co(1)-O(2)	89.4 (1)	O(1)-Co(1)-O(3)	90.5 (1)
O(2)-Co(1)-O(3)	88.5 (1)	O(1)-Co(1)-O(1A)	180.0 (1)
O(2)-Co(1)-O(1A)	90.6 (1)	O(3)-Co(1)-O(1A)	89.5 (1)
O(1)-Co(1)-O(2A)	90.6 (1)	O(2)-Co(1)-O(2A)	180.0 (1)
O(3)-Co(1)-O(2A)	91.5 (1)	O(1A)-Co(1)-O(2A)	89.4 (1)
O(1)-Co(1)-O(3A)	89.5 (1)	O(2)-Co(1)-O(3A)	91.5 (1)
O(3)-Co(1)-O(3A)	180.5 (1)	O(1A)-Co(1)-O(3A)	90.5 (1)
O(2A)-Co(1)-O(3A)	88.5 (1)	O(4)-Co(2)-O(5)	93.1 (1)
O(4)-Co(2)-O(6)	92.8 (1)	O(5)-Co(2)-O(6)	90.5 (1)
O(4)-Co(2)-O(4A)	180.0 (1)	O(5)-Co(2)-O(4A)	86.9 (1)
O(6)-Co(2)-O(4A)	87.2 (1)	O(4)-Co(2)-O(5A)	86.9 (1)
O(5)-Co(2)-O(5A)	180.0 (1)	O(6)-Co(2)-O(5A)	89.5 (1)
O(4A)-Co(2)-O(5A)	93.1 (1)	O(4)-Co(2)-O(6A)	87.2 (1)
O(5)-Co(2)-O(6A)	89.5 (1)	O(6)-Co(2)-O(6A)	180.0 (1)
O(4A)-Co(2)-O(6A)	92.8 (1)	O(5A)-Co(2)-O(6A)	90.5 (1)
Co(1)-O(1)-H(1B)	131.2 (37)	Co(1)-O(1)-H(1A)	121.6 (33)
H(1B)-O(1)-H(1A)	104.6 (48)	Co(1)-O(2)-H(12B)	116.3 (41)
Co(1)-O(2)-H(2A)	105.1 (32)	H(2B)-O(2)-H(2A)	97.3 (49)
Co(1)-O(3)-C(1)	134.1 (3)	Co(2)-O(4)-C(1)	126.9 (3)
Co(2)-O(5)-C(2)	125.3 (2)	Co(2)-O(6)-C(2A)	122.4 (2)
O(3)-C(1)-O(4)	125.6 (4)	O(3)-C(1)-H(1)	120.0 (35)
O(4)-C(1)-H(1)	114.3 (35)	O(5)-C(2)-H(2)	118.7 (29)
O(5)-C(2)-O(6B)	125.1 (3)	H(2)-C(2)-O(6B)	116.0 (29)

Tabla 17. Distancias de enlace del polímero de Co. $C_4H_{12}Co_2O_{12}$ obtenido durante la hidrocarboxilación.

Co(1)-O(1)	2.047 (3)	Co(1)-O(2)	2.125 (3)
Co(1)-O(3)	2.144 (3)	Co(1)-O(1A)	2.047 (3)
Co(1)-O(2A)	2.125 (3)	Co(1)-O(3A)	2.144 (3)
Co(2)-O(4)	2.138 (3)	Co(2)-O(5)	2.094 (3)
Co(2)-O(6)	2.065 (3)	Co(2)-O(4A)	2.138 (3)
Co(2)-O(5A)	2.094 (3)	Co(2)-O(6A)	2.065 (3)
O(1)-H(1B)	0.822 (56)	O(1)-H(1A)	0.883 (57)
O(2)-H(2B)	0.821 (53)	O(2)-H(2A)	1.000 (57)
O(3)-C(1)	1.253 (5)	O(4)-C(1)	1.260 (5)
O(5)-C(2)	1.244 (5)	O(6)-C(2A)	1.252 (4)
C(1)-H(1)	0.986 (54)	C(2)-H(2)	1.010 (4)

SEGUNDA PARTE

1) Carbonilación de varios sustratos orgánicos en condiciones de la Reacción de Gas de Síntesis. (CO/H₂)

a) Carbonilación de ciclohexeno (CO/H₂)

i) Resultados

Tabla 18. Carbonilación de ciclohexeno catalizada por Co₂(CO)₈.

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
ciclohexancarbaldehído	82.58	67.59	7.67	2.20	-----
ciclohexilmetanol	14.76	30.01	88.13	90.13	91.77
prod. de condensación	0.36	0.92	2.43	3.28	6.94
transformación total	97.70	98.52	98.23	95.61	98.91
selectividad aldehído	84.72	68.60	7.80	2.30	-----
selectividad alcohol	15.10	30.46	89.71	94.26	92.78

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; ciclohexeno, 9.8 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C

Tabla 19. Carbonilación de ciclohexeno catalizada por Co₂(CO)₈/PPh₃.

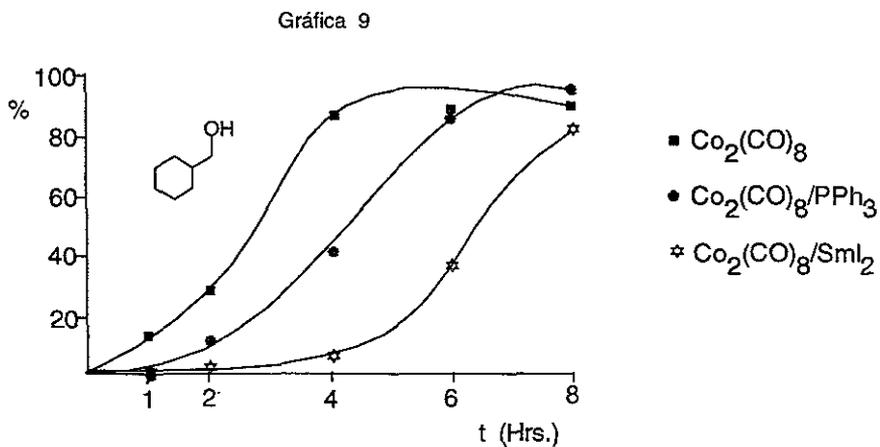
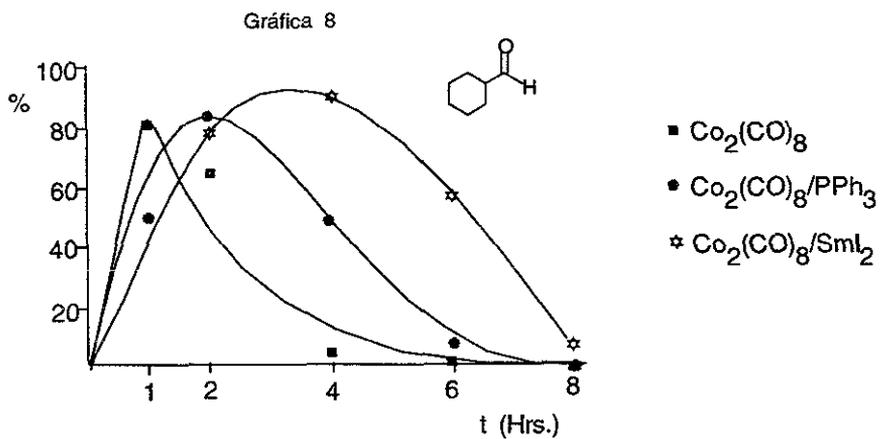
Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
ciclohexancarbaldehído	50.44	84.37	49.15	8.92	-----
ciclohexilmetanol	1.03	13.86	42.35	86.07	95.71
prod. de condensación	-----	0.91	2.01	3.88	1.56
transformación total	51.47	99.14	96.48	98.87	97.27
selectividad aldehído	97.99	85.10	50.94	9.02	-----
selectividad alcohol	1.05	13.98	43.89	87.05	98.39

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; PPh₃, 0.2 mmoles; ciclohexeno, 9.8 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1, T = 150°C.

Tabla 20. Carbonilación de ciclohexeno catalizada por Co₂(CO)₈/SmI₂.

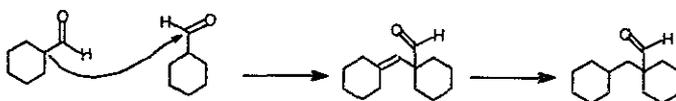
Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
ciclohexancarbaldehído	0.0	78.72	90.97	59.71	8.23
ciclohexilmetanol	1.4	2.41	6.93	37.36	82.72
prod. de condensación	0.0	0.0	0.0	1.41	5.41
transformación total	-----	81.13	97.90	98.48	96.36
selectividad aldehído	-----	97.02	92.92	60.63	8.54
selectividad alcohol	-----	2.97	7.07	37.93	85.84

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; SmI₂, 2 mL de una solución 0.1 M en THF; ciclohexeno, 9.8 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

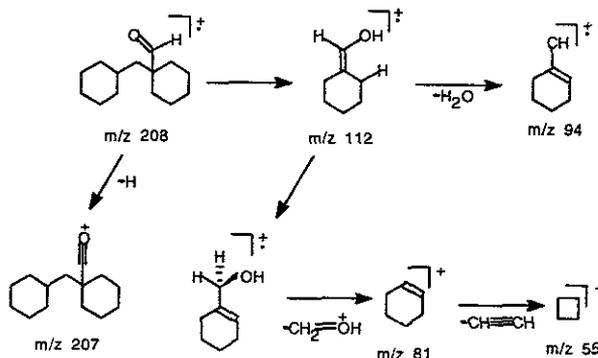


ii) Caracterización de los productos

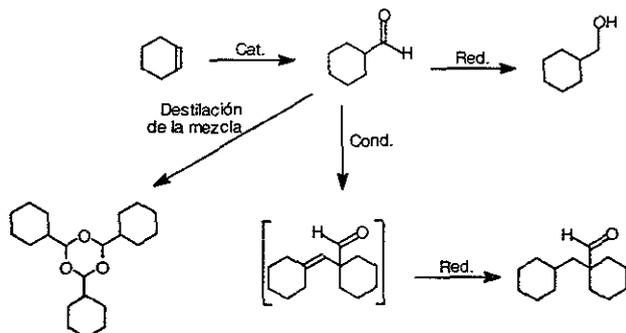
En la carbonilación de ciclohexeno bajo las condiciones de gas de síntesis (CO/H_2) los productos determinados fueron caracterizados por EM, en tanto que sus concentraciones se establecieron por CFV, los productos encontrados son: ciclohexancarbaldehído, ciclohexilmetanol y el 1(ciclohexilmetil)ciclohexancarbaldehído, este último proviene de la posterior condensación del aldehído con la consecuente β,δ -reducción, del doble enlace.



El esquema de fragmentación (espectro 9) que exhibe el producto de condensación es el siguiente :



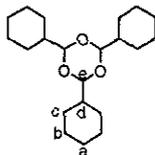
en donde se observa un fragmento M-1 que es indicativo del grupo aldehído, por otro lado la ausencia de pérdida de -18 unidades sugiere que no hay presencia del alcohol correspondiente. La ruptura β al carbonilo conduce al fragmento con m/z 112 el cual corresponde al pico base, la fragmentación posterior es la típica para un hidrocarburo cíclico. Asimismo la hidrogenación del doble enlace $-\beta,\delta$ sugiere que tiene un comportamiento similar al de la insaturación $-\alpha,\beta$ - al carbonilo, ya que de acuerdo con la literatura un sustrato carbonílico $-\alpha,\beta$ -insaturado sometido a las condiciones clásicas de la hidroformilación, sólo sufre la hidrogenación de la doble ligadura C-C sin afectar la función aldehído³¹, en donde se realiza la reducción de una olefina trisustituida que además de acuerdo con la literatura es del tipo de ligaduras difíciles de reducir por su sustitución, tal como sucede en la secuencia de reacciones pronosticadas con los sistemas catalíticos estudiados, las cuales se muestran a continuación :



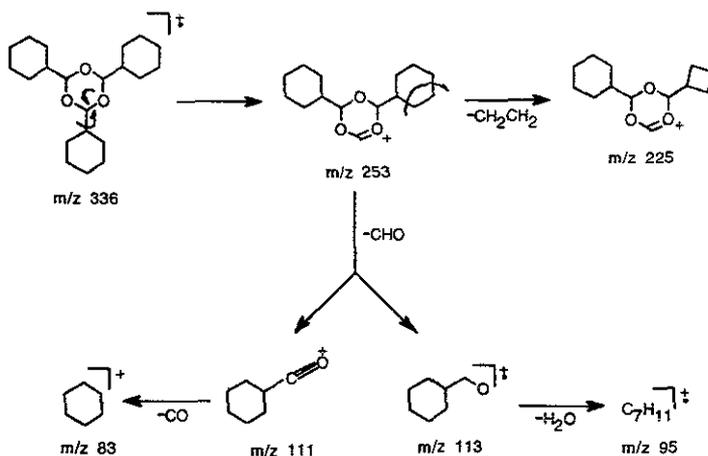
Inicialmente el alqueno reacciona bajo las condiciones catalíticas para dar el aldehído el cual a su vez es convertido ya sea en el alcohol o bien en su producto de condensación seguido por una reducción del doble enlace β,δ - al carbonilo.

Al separar por destilación el aldehído de la mezcla de reacción se obtuvo un producto sólido cristalino, la caracterización mediante RMN ^1H y de ^{13}C de este compuesto llevo a la determinación del trímero del ciclohexancarbaldehído.

Mediante la técnica DEPT de RMN ^{13}C (espectro 10) se observa la ausencia de señales que indiquen la presencia de carbonos de tipo metilo y carbonilo, en tanto que se detectan 3 señales que corresponden a grupos CH_2 ubicados entre 25 y 28 ppm que pertenecen a los grupos metileno de los anillos de ciclohexano (C_1 , C_2 y C_3), también se observan dos señales que sugieren la presencia de grupos metino, uno de ellos muy desplazado a 104 ppm que corresponde a C_4 , en tanto que el otro metino se encuentra localizado en 42 ppm y representa a C_5 . En RMN ^1H , se determina una señal doble ubicada en 4.5 ppm que integra para un protón y corresponde al H_4 , mientras que a campo alto se observan dos señales múltiples, una centrada en 1.7 ppm que integra para 6H ($4\text{H}_6 + 2\text{H}_5$) y la otra centrada en 1.15 ppm que integra para 5H ($4\text{H}_6 + 1\text{H}_5$) (espectro 11).



El patrón de fragmentación que exhibe el compuesto (espectro 12) es el siguiente :



en donde se observa la pérdida del grupo ciclohexilo, eliminación α característica de compuestos tipo pirano, para dar el fragmento con m/z 253 que pierde 28 unidades, fragmentación típica de los hidrocarburos cíclicos para generar el ión con m/z 225. Por otro lado el fragmento con m/z 253 puede sufrir una serie de transformaciones para dar origen a los fragmentos con m/z 113 y m/z 111, los cuales a su vez pierden, respectivamente, H_2O conduciendo al fragmento con m/z 95 y CO dando lugar al fragmento con m/z 83.

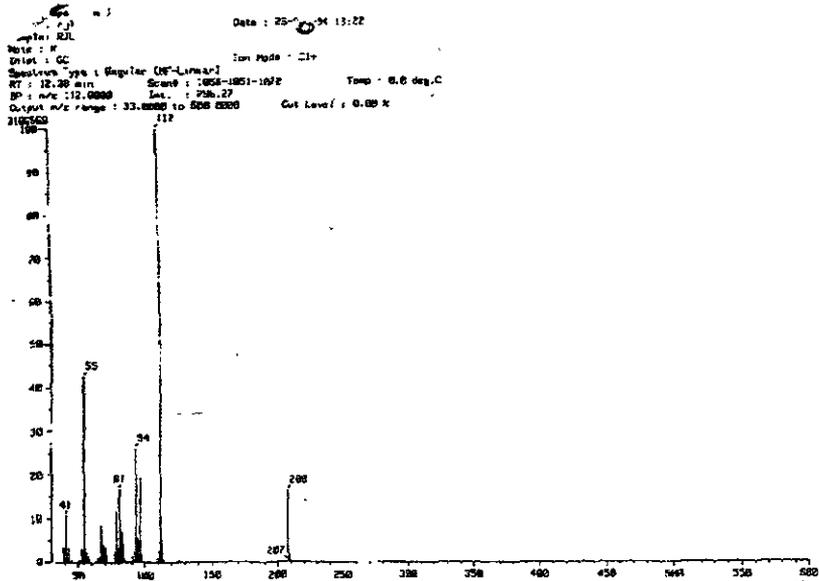
Finalmente en el IR de la mezcla de reacción (espectro 13) se detectan las bandas clásicas del alcohol 3432 cm^{-1} y el aldehído 1728 cm^{-1} .

iii) Discusión de tablas y gráficas

En las gráficas 8 y 9 se representa la variación en la concentración tanto del aldehído como del alcohol en función del tiempo de contacto para cada uno de los sistemas catalíticos ensayados. A partir de la gráfica 8 se observa que los tres sistemas catalíticos conducen a una máxima conversión de la olefina al aldehído en proporciones muy similares $Co_2(CO)_8$ 82.58 %; $Co_2(CO)_8/PPH_3$ 84.37 % y $Co_2(CO)_8/SmI_2$ 90.97 %, siendo ligeramente mayor en la de este último sistema. No obstante, claramente se detecta que el catalizador clásico es el más activo, ya que el grado máximo de conversión se alcanza en un menor tiempo, 1 Hr. comparado contra 2 y 4 Hrs. de los otros dos sistemas respectivamente. Igualmente, el rendimiento del producto de condensación es mayor cuando se emplea el sistema catalítico de $Co_2(CO)_8$. También se observa en las tres situaciones que conforme transcurre el tiempo de contacto, el aldehído va disminuyendo debido a la reducción del mismo para generar el alcohol correspondiente como se observa en la gráfica 9, con los rendimientos máximos alcanzados en un tiempo de 8 horas en

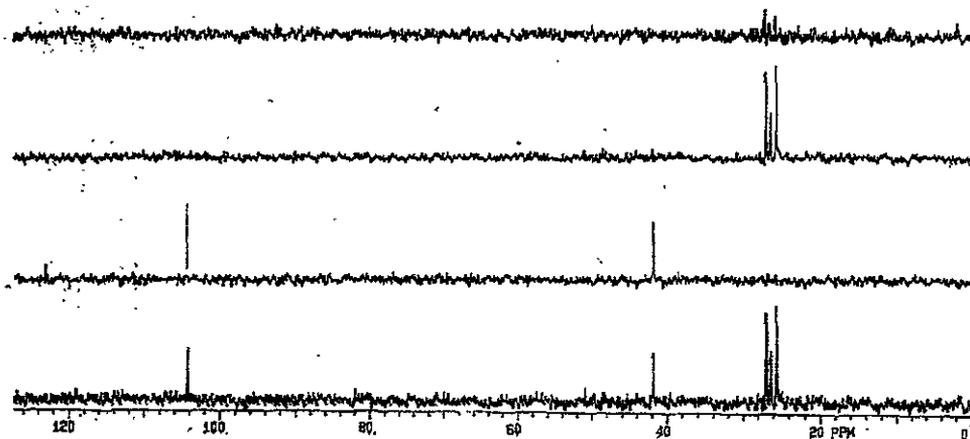
los tres sistemas catalíticos y en donde la actividad reductora sigue el orden $\text{Co}_2(\text{CO})_8 > \text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3 > \text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$, en este último sistema se puede intuir que a tiempos prolongados la velocidad de reducción del aldehído al alcohol esta disminuida ya que la proporción de alcohol determinado es aproximadamente la tercera parte con respecto a los anteriores sistemas. Por otro lado en la literatura se demuestra la capacidad reductora del SmI_2 en varios grupos funcionales⁸², sin embargo la adición de este lantánido al sistema no incrementa la potencialidad reductora de la disolución de catálisis, sugiriendo que la presencia del lantánido de origen a la formación de alguna especie con menor capacidad reductora o bien que disminuya la actividad catalítica del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Cabe citar que se llevaron a cabo ensayos experimentales reemplazando el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con SmI_2 y $\text{SmI}_2/\text{PPh}_3$ en las mejores condiciones encontradas, sin embargo los resultados obtenidos en 24 Hrs no fueron satisfactorios.

En las tablas 18 a 20, se encontró que las máximas selectividades hacia el aldehído son alcanzadas con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$ a 2 y 4 hrs. de contacto (97.02 y 92.92 %) respectivamente. Además se detecta que estas reacciones son más limpias que las correspondientes para los otros sistemas catalíticos, ya que sólo producen el aldehído y pequeñas concentraciones del alcohol, en tanto que en los otros sistemas junto a los productos mencionados se genera una condensación e incluso en el sistema asistido por la fosfina se obtiene una selectividad alta (97.99) pero la conversión total sólo representa un 51.47%.

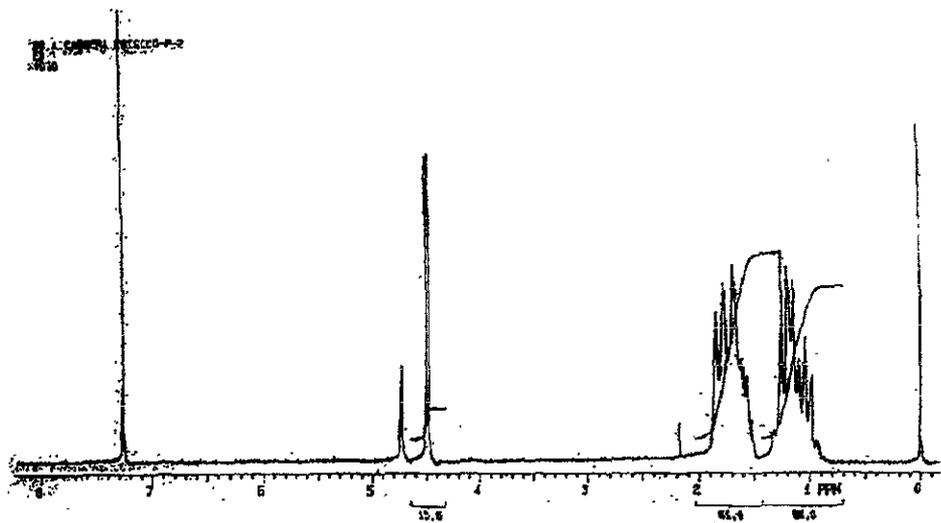


Espectro 9. EM del 1(ciclohexilmetil)ciclohexancarbaldehído

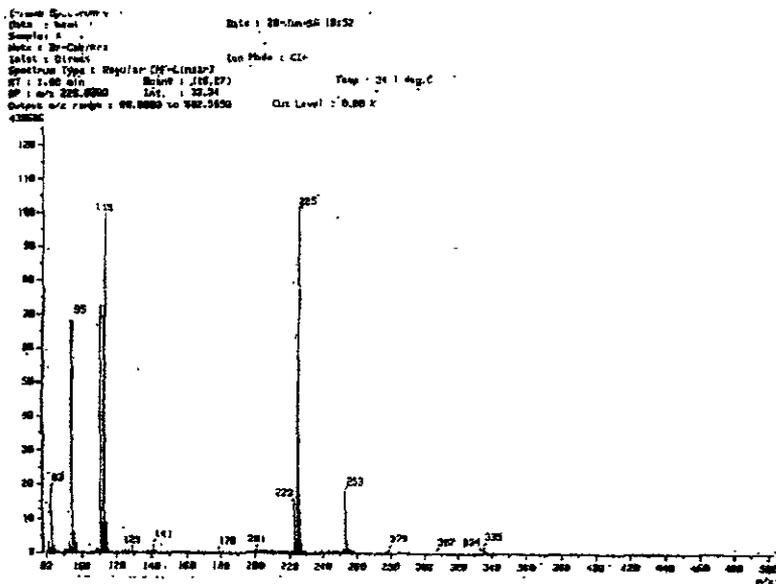
A. CARRERA CRISCO-P-2



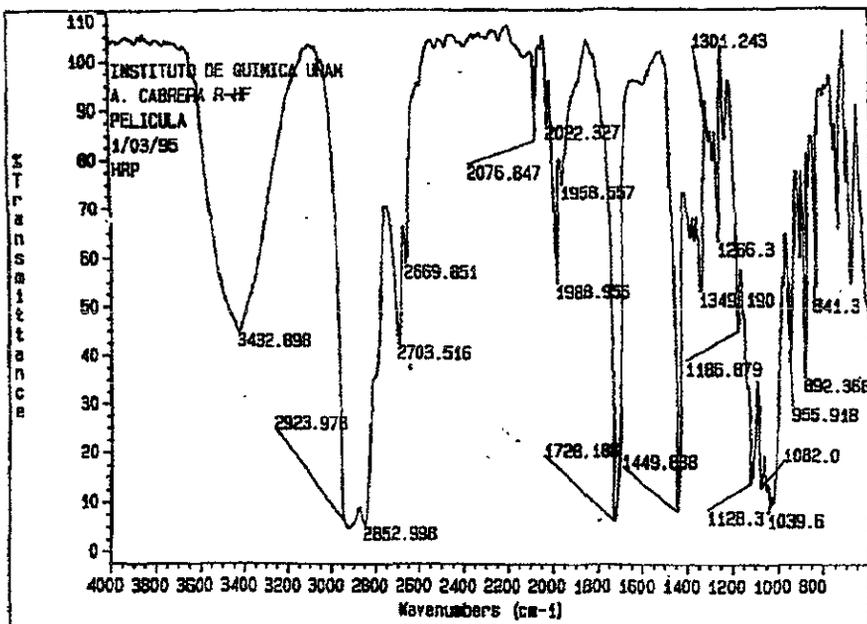
Espectro 10. RMN C^{13} del trímtero del ciclohexancarbaldehído.



Espectro 11. RMN H¹ del trímero del ciclohexancarbaldehído



Espectro 12. EM del trímero del ciclohexancarbaldehído



Espectro 13. IR de la carbonilación de ciclohexeno en condiciones de gas de síntesis con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ (8 Hrs.)

b) Carbonilación de 1-hexeno (CO/H₂)

i) Resultados

Tabla 21. Carbonilación de 1-hexeno catalizada por Co₂(CO)₈

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
2-metilhexanal	37.97	24.90	4.72	8.27	0.82
heptanal	57.48	49.28	7.27	10.55	1.20
2-metilhexanol	1.01	6.71	27.83	27.84	31.99
heptanol	1.28	12.35	51.56	40.60	48.24
aldehído total	95.45	74.18	11.99	18.82	2.02
alcohol total	2.29	19.06	79.39	68.44	80.23
transformación total	97.74	93.04	91.38	87.26	82.25
selectividad aldehído	97.65	79.72	13.12	21.56	2.45
selectividad alcohol	2.34	20.48	86.87	78.43	97.54
relación n/iso (aldehído)	1.51	1.97	1.54	1.27	1.46

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; 1- hexeno, 8.0 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

Tabla 22. Carbonilación de 1-hexeno catalizada por Co₂(CO)₈/PPh₃

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
2-metilhexanal	16.43	25.02	21.94	15.71	3.36
heptanal	32.29	45.62	29.25	22.54	3.37
2-metilhexanol	0.37	9.16	17.62	20.65	32.07
heptanol	0.37	14.26	22.35	32.41	47.67
aldehído total	48.72	70.64	51.19	38.25	6.73
alcohol total	0.74	23.42	39.97	53.06	79.74
transformación total	49.46	94.06	91.16	91.31	86.47
selectividad aldehído	98.50	75.10	58.34	41.89	7.78
selectividad alcohol	1.49	24.89	43.84	58.10	92.21
relación n/iso (aldehído)	1.96	1.82	1.33	1.43	1.00

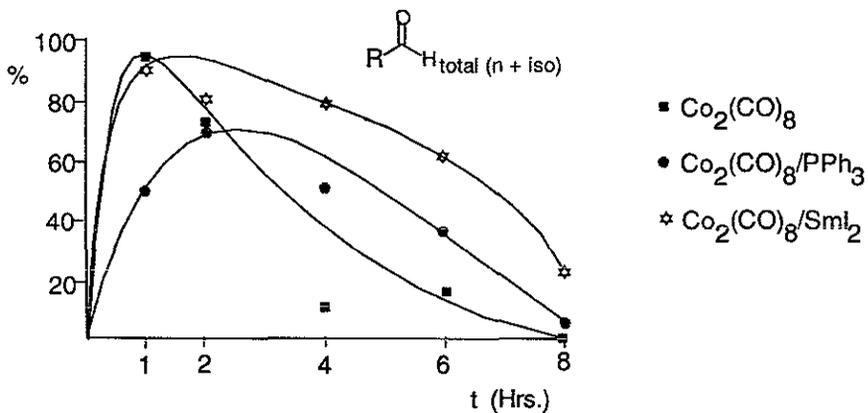
Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; PPh₃, 0.2 mmoles; 1- hexeno, 8.0 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

Tabla 23. Carbonilación de 1-hexeno catalizada por Co₂(CO)₈/Sml₂

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
2-metilhexanal	43.38	30.41	35.72	30.40	8.94
heptanal	47.58	50.99	45.02	31.59	15.92
2-metilhexanol	1.82	-----	4.82	13.02	45.13
heptanol	1.71	-----	5.49	11.19	23.26
aldehído total	90.96	81.40	80.74	61.99	24.86
alcohol total	3.53	-----	10.31	24.21	68.39
transformación total	94.49	81.40	91.05	86.20	93.25
selectividad aldehído	96.26	-----	88.67	71.91	26.65
selectividad alcohol	3.73	-----	11.32	28.08	73.34
relación n/iso (aldehído)	1.09	1.67	1.26	1.03	1.78

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; Sml₂, 2 mL de una solución 0.1 M en THF ; 1- hexeno, 8.0 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1, T = 150°C.

Gráfica 10



Gráfica 11

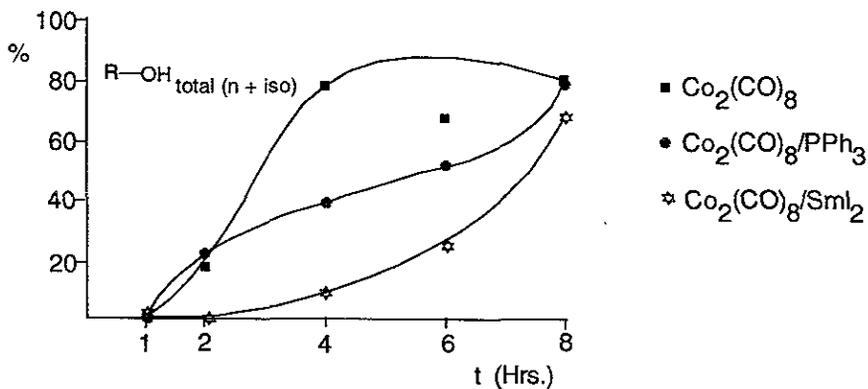


Tabla 24. $\nu\text{-CO}$ en la Carbonilación con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en los sustratos siguientes.

sustrato/	$\nu\text{-CO} (\text{cm}^{-1})$				
ciclohexeno	2069 m	2038 m	1996 m	1899 f	1851 d
1-hexeno	2069 m	2039 m	1996 m	1990 f	-----

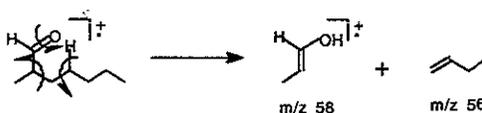
Tabla 25. $\nu\text{-CO}$ en la Carbonilación con $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ en los sustratos siguientes.

sustrato/	$\nu\text{-CO} (\text{cm}^{-1})$			
ciclohexeno	2076 m	2022 m	1988 f	1958 m
1-hexeno	2077 m	2023 m	1989 f	1958 m

ii) Caracterización de los productos

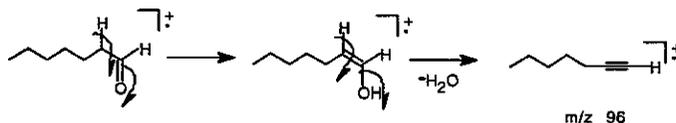
En la carbonilación de 1-hexeno bajo las condiciones conocidas, los productos que fueron detectados por EM, son: 2-metilhexanal, heptanal, 2-metilhexanol y heptanol. En tales condiciones experimentales, no se encontraron otros productos que indiquen una posible isomerización del doble enlace, reacción que es favorecida a temperaturas superiores. En el IR se observan las bandas características del alcohol 3405 cm^{-1} y aldehído 1729 cm^{-1} correspondientes, espectro 14.

El espectro 15 corresponde al 2-metilhexanal porque además de presentar la pérdida característica de -29 unidades (CHO), para dar el fragmento con m/z 85, origina de acuerdo al rearrreglo de McLafferty :

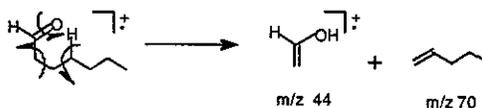


el fragmento con m/z 58 el cual resulta ser el pico base, que a su vez pierde 15 unidades para formar el ión con m/z 43.

En el caso del aldehído lineal (espectro 16) se observa un patrón de fragmentación característico de los alcanos lineales detectándose un pico base con m/z 96 que indica la pérdida de agua, la cual puede ocurrir de la siguiente manera :

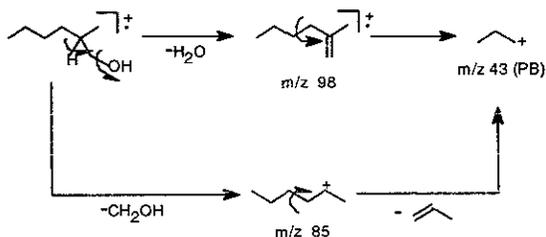


pérdida que no puede ocurrir en el aldehído ramificado. También cuando se efectúa el rearrreglo de McLafferty se forma el ión :



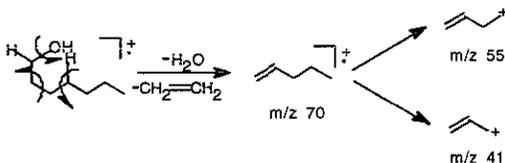
que corresponde al pico base (m/z 70), el cual puede perder 15 o 29 unidades para generar los iones a m/z 55 y m/z 41 respectivamente.

Con respecto a los alcoholes determinados, en ambos casos el ión molecular no se detecta debido a que los alcoholes se deshidratan fácilmente por la acción de la temperatura antes de que se lleve a cabo el impacto electrónico⁶⁶. El 2-metilhexanol (espectro 17) se caracterizó porque el pico base proviene del siguiente esquema de fragmentación :



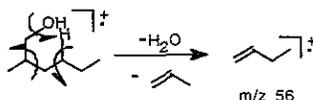
Por otro lado la pérdida de 31 unidades debe ser mas favorable en el alcohol ramificado porque genera un ión de tipo secundario, lo anterior resulta mas difícil para el caso del alcohol líneal debido a la generación de un ión de tipo primario, en consecuencia la abundancia relativa del fragmento mencionado en este espectro es pequeña.

El heptanol (espectro 18) es fácilmente caracterizado por las pérdidas consecutivas de H_2O y etileno como muestra el siguiente esquema :



el cual produce un fragmento importante con m/z 70 que puede perder 29 unidades para dar el ión alílico que resulta ser el pico base.

Este patrón de fragmentación aplicado al alcohol ramificado genera los siguientes fragmentos :



iii) **Discusión de tablas y gráficas**

Tendencias muy semejantes a las presentadas por el ciclohexeno, se alcanzan en los sistemas de catálisis en donde el sustrato es 1-hexeno. En la gráfica 10 se establece que los sistemas $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Sml}_2$ son los más activos ya que conducen a una máxima conversión cuando la reacción se realiza a 1 hora de contacto, en tanto que la adición de fosfina lleva a la formación de un intermediario catalítico menos activo, puesto que la conversión total es menor y la máxima en este caso es alcanzada en un tiempo mayor (2 horas). Además se comprueba que la reactividad del 1-hexeno es mayor que aquella exhibida por el ciclohexeno, lo cual está de acuerdo con el orden de reactividad reportado para las olefinas ante la reacción de hidroformilación. Asimismo se observa una disminución en la concentración del aldehído debido a su posterior transformación en el alcohol correspondiente, (gráfica 11) en donde el sistema de Co asistido por Sml_2 muestra la menor capacidad reductora de los tres sistemas catalíticos estudiados. Lo anterior hace suponer que la existencia de Samario en la reacción inhibe la capacidad reductora de la especie de Co.

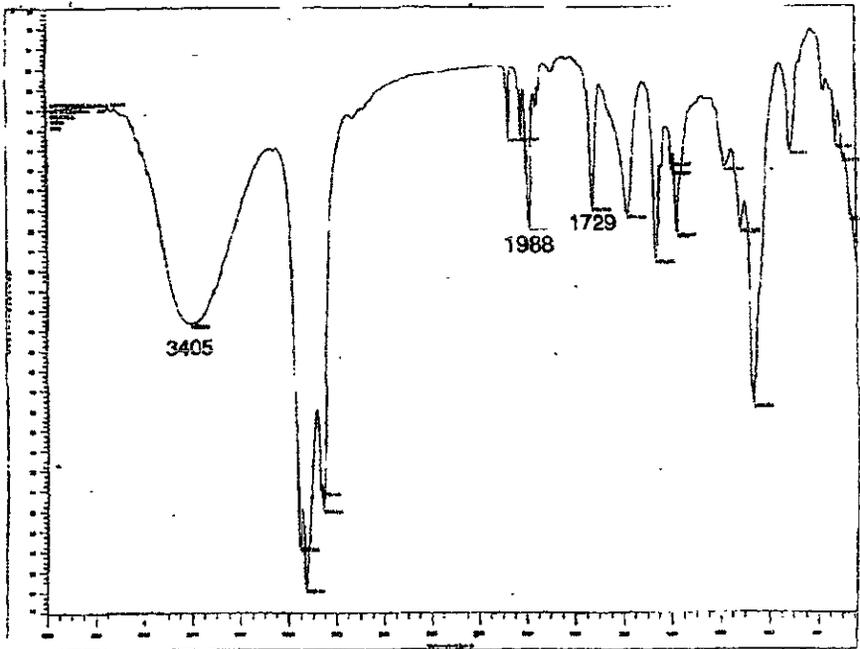
En las tablas 21 a 23 se determina que los tres sistemas de catálisis presentan muy altas selectividades con respecto al aldehído (96.45, 98.50 y 94.06) respectivamente para $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Sml}_2$, sin embargo, el primer sistema así como el tercero tienen porcentajes superiores de conversión (97.74 y 94.49 comparado contra 49.46 del segundo). Además la máxima relación n/iso en los tiempos de máxima transformación fue detectada para el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$, (1.82 en 2 hrs) lo cual debe originarse a expensas del mayor volumen estérico que tiene el intermediario Co- PPh_3 con respecto a los intermediarios que actúan en los otros dos sistemas de catálisis.

iv) **Análisis de IR**

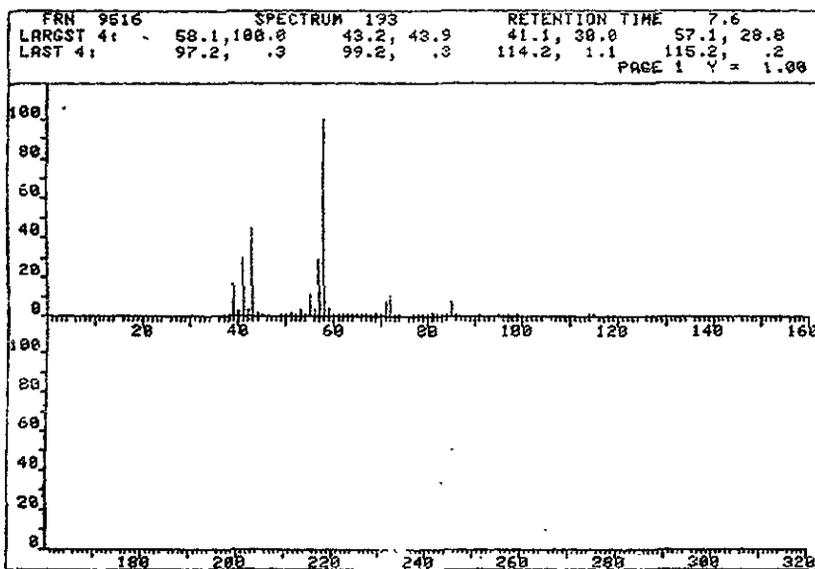
En el estudio de IR de las soluciones de catálisis tanto para ciclohexeno como para 1-hexeno, empleando $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como catalizador (tabla 24) se observan tres bandas 2069, 2038 y 1996 cm^{-1} que corresponden a grupos CO terminales que sugieren la presencia del isómero no puenteado del precursor, junto a estas bandas se determinó una banda amplia localizada en 1899 cm^{-1} que es indicativa de la existencia del anión $^-\text{Co}(\text{CO})_4$. Lo anterior hace pensar que la reacción transcurre a través del mecanismo descrito por Heck y Breslow (pag. 6). Cuando se efectúa la adición de ligante fosfínico al catalizador, en ambos sustratos mencionados (tabla 25), se observa la desaparición de las bandas localizadas en 2038 y 1899 cm^{-1} con el surgimiento de las bandas ubicadas en 2022 y 1958 cm^{-1} . Esto hace suponer la probable sustitución de ligantes CO por derivados fosfínicos. Por otro lado, de acuerdo a reportes previos la banda en 1958 cm^{-1} es típica de un compuesto disustituido cuya estructura es $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$ ⁸³. La desaparición de la banda

característica de la especie $^-Co(CO)_4$ indica que la reacción ya no transcurre mediante la participación de esta entidad. Por lo tanto se sugiere la interacción del $Co_2(CO)_8$ con PPh_3 e H_2 para dar la especie $HCo(CO)_3PPh_3$ la cual debe ser el precursor catalítico de la especie activa $HCo(CO)_2PPh_3$ que interacciona con la olefina y se conduce a través del ciclo catalítico descrito por Heck. En cuanto al sistema de catálisis modificado por Sml_2 , tanto en las soluciones de ciclohexeno como de 1-hexeno, no fué posible determinar bandas que indiquen la presencia de carbonilos metálicos. Sin embargo, la formación de los productos de carbonilación (aldehído y alcohol en cada caso) implican la existencia de una especie activa cuyo comportamiento diferente al mostrado por el $Co_2(CO)_8$, sugiere alguna participación del Samario sobre este complejo bimetalico, no obstante la especie es demasiado inestable y sufre descomposición inmediata al contacto con el aire.

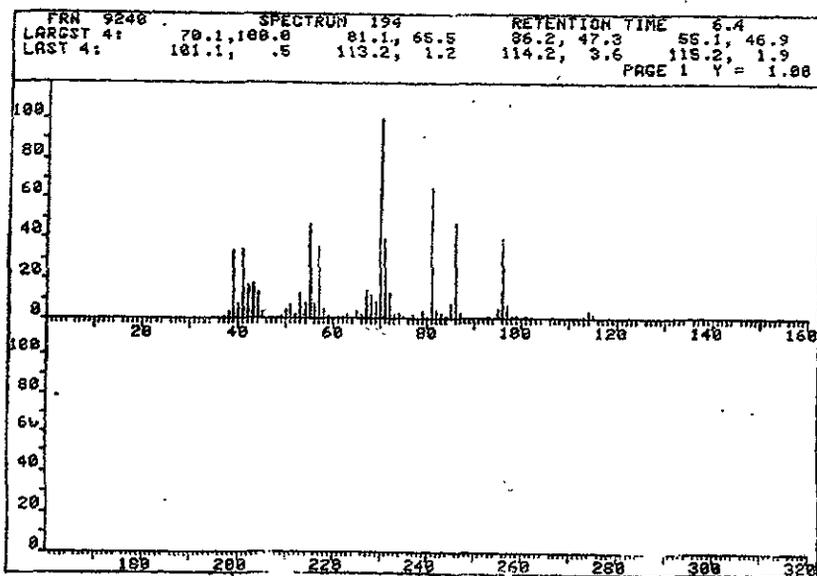
Por lo antes mencionado se establece que la carbonilación de ciclohexeno y 1-hexeno se realiza con la misma especie catalítica en cada uno de los sistemas de catálisis.



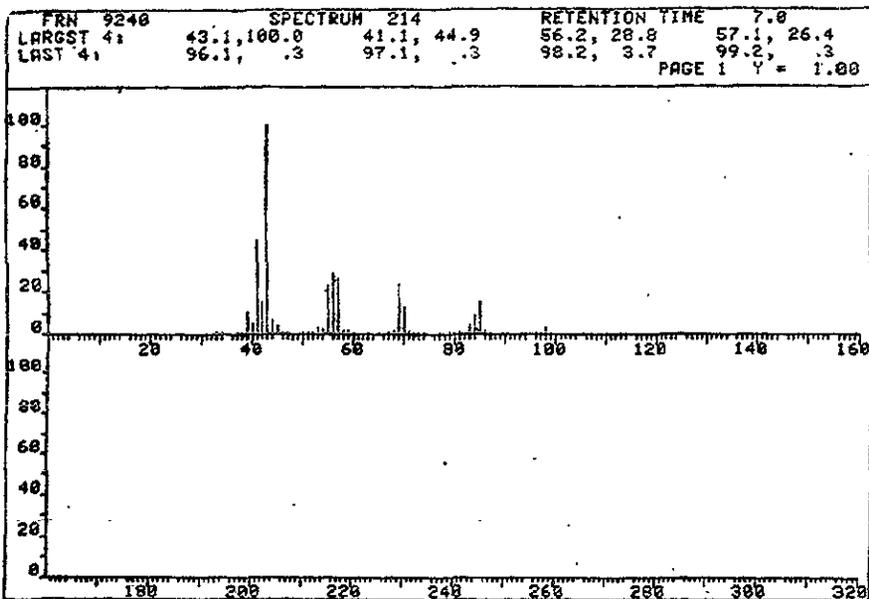
Espectro 14. IR de la carbonilación de 1-hexeno en condiciones de gas de síntesis con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$. (8 Hrs.)



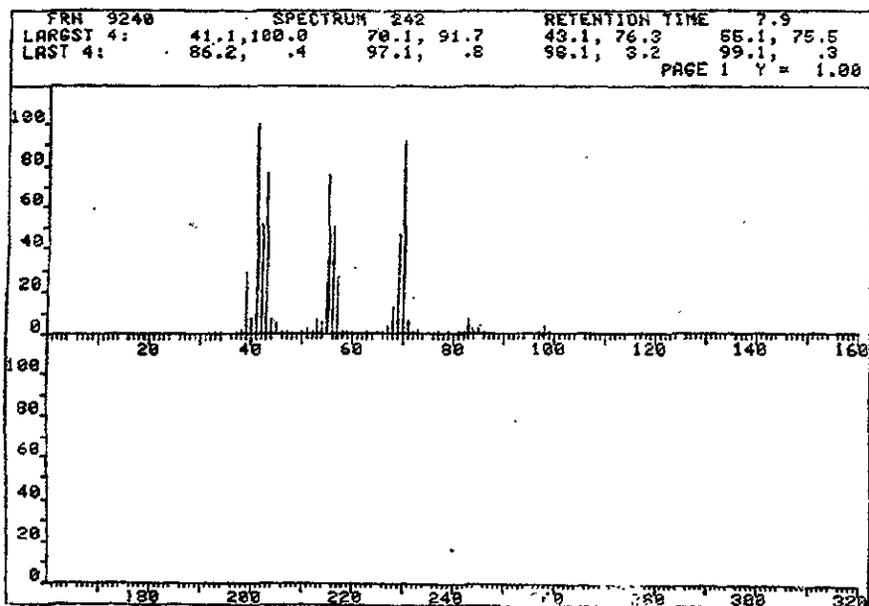
Espectro 15. EM del 2-metilhexanal



Espectro 16. EM del heptanal



Espectro 17. EM del 2-metilhexanol



Espectro 18. EM del heptanol

c) Carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano (CO/H₂)

i) Resultados

Tabla 26. Carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por Co₂(CO)₈

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8	10
tetrahidropirano	---	1.57	3.40	4.01	4.04	3.98
3-formiltetrahidropirano	0.30	6.20	2.91	0.43	0.30	0.18
2-formiltetrahidropirano	12.16	35.20	44.14	48.97	48.78	55.81
3-hidroximetiltetrahidropirano	---	2.17	2.30	3.91	3.78	4.37
2-hidroximetiltetrahidropirano	0.91	2.02	3.86	7.36	3.23	2.27
prod. hidrocarbonilación	5.01	16.01	20.44	20.33	22.00	29.20
éster	---	---	1.54	1.90	2.54	4.13
trímero	8.10	7.68	3.37	1.39	1.10	---
transformación total	26.48	70.85	81.96	88.30	85.77	99.94
aldehído total	12.46	41.40	47.05	49.40	49.08	55.99
alcohol total	0.91	4.19	6.16	11.27	7.01	6.54
selectividad aldehído	47.05	58.43	57.40	55.94	57.22	56.02

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol, 3,4-dihidro-2H-pirano, 10.1 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

Gráfica 12

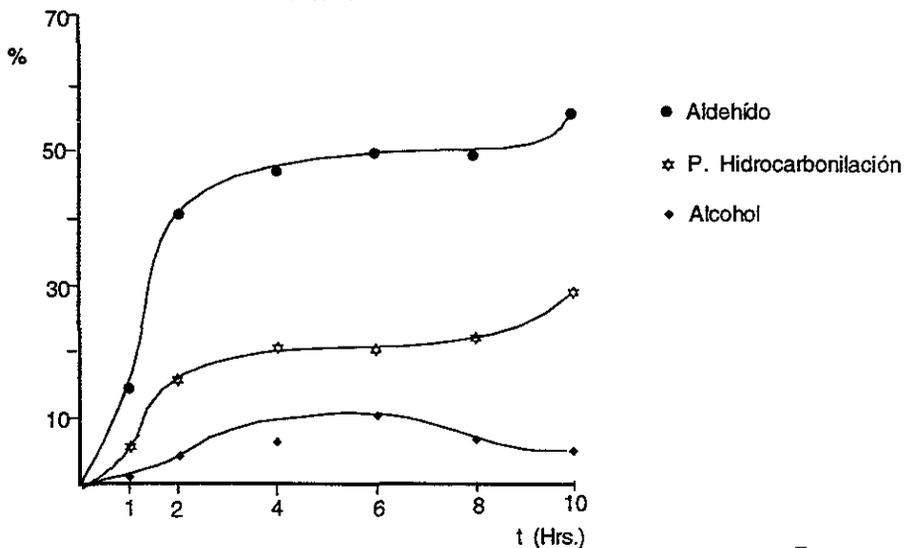


Tabla 27. Carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$

Compuesto / tiempo (hrs)	2	4	6	8	11
tetrahidropirano	0.91	1.04	1.93	2.75	5.09
3-formiltetrahidropirano	3.49	7.47	5.94	0.82	0.45
2-formiltetrahidropirano	8.96	11.32	20.87	42.47	53.20
3-hidroximetiltetrahidropirano	0.30	1.44	2.30	3.02	3.70
2-hidroximetiltetrahidropirano	0.27	0.48	0.86	2.99	7.16
prod. hidrocarbonilación	5.32	8.03	14.45	19.23	23.88
éster	0.65	1.94	4.76	6.96	6.25
trímero	14.43	18.12	4.64	3.21	0.23
transformación total	34.33	49.84	55.75	81.45	99.96
aldehído total	12.45	18.79	26.81	43.29	53.65
alcohol total	0.57	1.92	3.16	6.01	10.86
selectividad aldehído	36.26	37.70	48.08	53.14	53.57

Condiciones : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.1 mmol; PPh_3 , 0.2 mmoles; 3,4-dihidro-2H-pirano, 10.1 mmoles, THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H_2 , 1:1; T = 150°C.

Gráfica 13

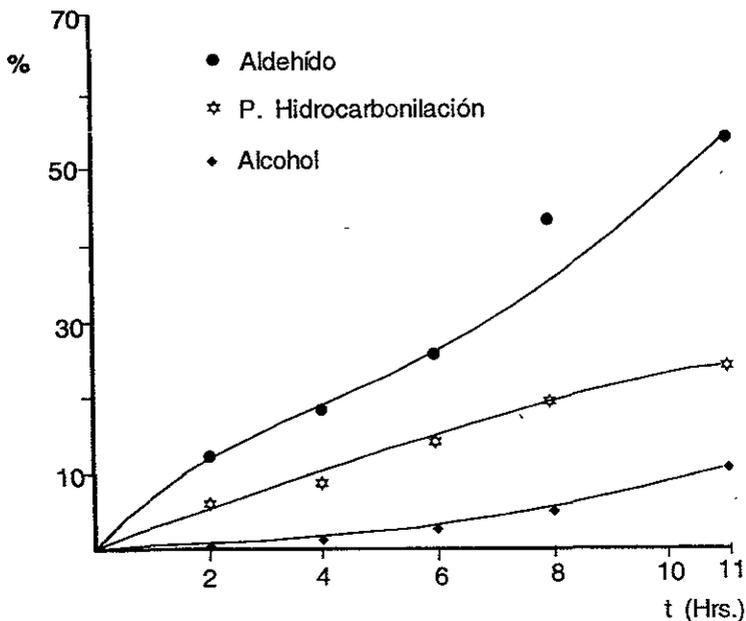


Tabla 28. Carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$.

Compuesto / tiempo (hrs)	2	4	6	8	10
tetrahidropirano	----	0.91	1.63	2.92	3.41
3-formiltetrahidropirano	8.50	21.09	9.37	0.67	0.32
2-formiltetrahidropirano	19.03	22.87	33.67	43.43	51.50
3-hidroximetiltetrahidropirano	0.73	2.97	6.72	7.39	8.75
2-hidroximetiltetrahidropirano	0.59	2.07	4.79	7.12	7.06
prod. hidrocarbonilación	12.74	15.69	18.26	19.93	24.83
éster	----	0.78	1.03	2.17	3.03
trímero	4.39	10.37	5.92	2.78	-----
transformación total	45.98	76.75	81.37	86.41	98.90
aldehído total	27.53	43.96	45.05	44.10	51.82
alcohol total	1.32	5.04	11.51	14.51	15.81
selectividad aldehído	59.87	57.27	55.36	51.03	52.39

Condiciones : $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.1 mmol; SmI_2 , 2 mL de una solución 0.1 M en THF; 3,4-dihidro-2H-pirano, 10.1 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H_2 , 1:1; T = 150°C.

Gráfica 14

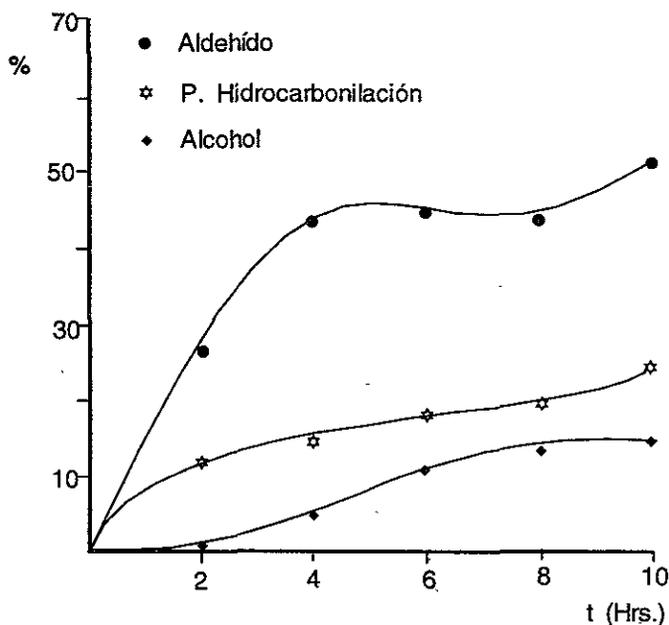


Tabla 29. ν -CO en la carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

t (Hrs.)	ν -CO (cm ⁻¹)			
1	2072 <i>m</i>	2045 <i>m</i>	2022 <i>m</i>	1885 <i>f</i>
4	2070 <i>m</i>	2045 <i>m</i>	2022 <i>mh</i>	1894 <i>f</i>
6	2073 <i>m</i>	2039 <i>m</i>	2023 <i>mh</i>	1890 <i>f</i>
8	2070 <i>m</i>	2038 <i>m</i>	2023 <i>m</i>	1887 <i>f</i>

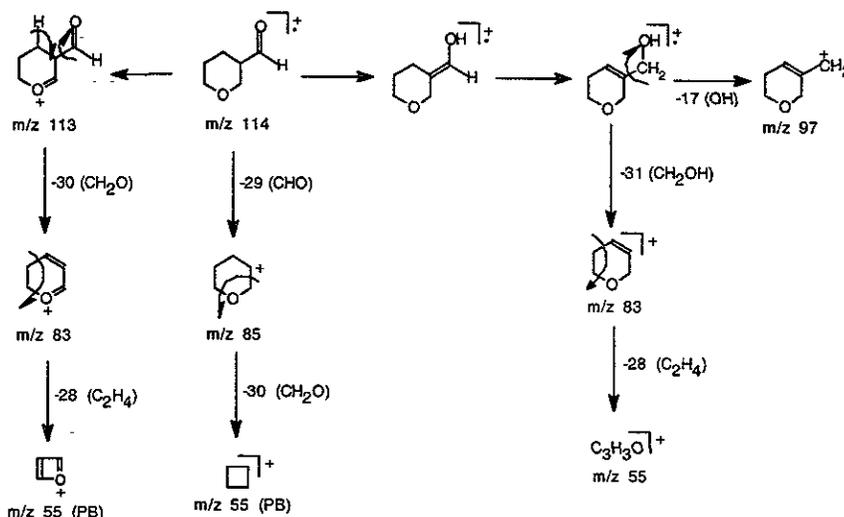
Tabla 30. ν -CO en la carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$.

t (Hrs.)	ν -CO (cm ⁻¹)			
inicial	2075 <i>m</i>	1998 <i>m</i>	1939 <i>d</i>	1886 <i>d</i>
1	2077 <i>m</i>	2021 <i>m</i>	1986 <i>f</i>	1955 <i>m</i>
2	2076 <i>m</i>	2021 <i>m</i>	1987 <i>f</i>	1957 <i>m</i>
4	2076 <i>f</i>	2021 <i>f</i>	1986 <i>f</i>	1957 <i>f</i>
6	2078 <i>m</i>	2023 <i>m</i>	1986 <i>f</i>	1958 <i>m</i>

ii) Caracterización de los productos

Los productos determinados por EM y cuantificados por CFV de la reacción de catálisis empleando como sustrato 3,4-dihidro-2H-pirano, fueron: 3-formiltetrahidropirano, 2-formil tetrahidropirano, 3-hidroximetiltetrahidropirano, 2-hidroximetiltetrahidropirano y bis-2-tetrahidropiranimetanol, este último es un producto de hidrocarbonilación que debe provenir del acoplamiento entre el acil-metal y el alquil-metal con la posterior reducción "in situ" del carbonilo al alcohol correspondiente.

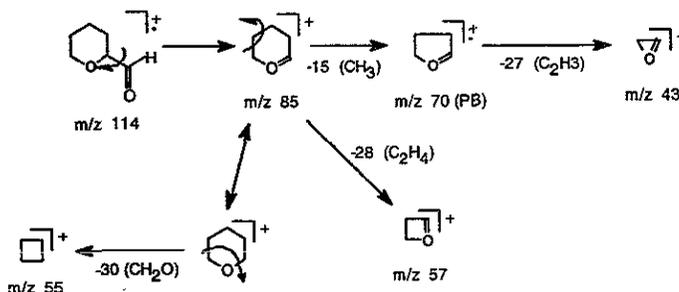
El espectro 19 corresponde al 3-formiltetrahidropirano, ya que en este se observa una pérdida abundante de $M^+ - 1$, lo cual implica que en las posiciones α y α' con relación al heteroátomo sólo debe haber hidrógenos. Los demás fragmentos se pueden observar a partir del siguiente patrón de fragmentación :



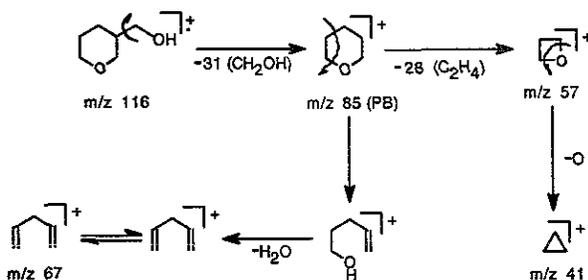
En donde la vía favorecida debe ser la pérdida de 1 unidad seguida por la eliminación de 30 unidades para dar la especie con m/z 83 que tiene la estructura de dieno y finalmente la pérdida posterior de 28 unidades da lugar al PB con m/z 55.

El espectro 20 es conveniente para el 2-formiltetrahidropirano, ya que aquí la pérdida de 1 unidad no es tan significativa, por que existe menor cantidad de hidrógenos en posiciones α , α' con relación al heteroátomo, pero aún más importante es que el sustituyente de mayor peso ubicado en una de estas posiciones es el que se elimina con mayor facilidad dando lugar a un fragmento con m/z 85 el cual a su vez es mas abundante en comparación con el del espectro anterior, el

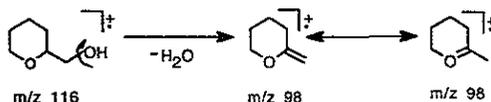
cual debe perder 15 unidades para formar el PB a m/z 70 de acuerdo con el siguiente patrón de fragmentación :



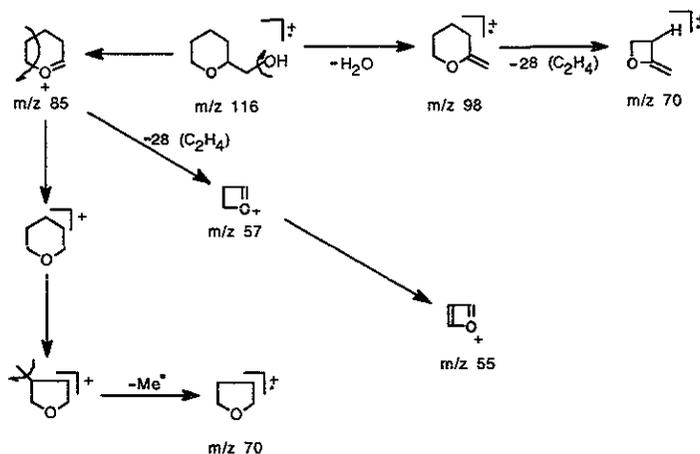
El espectro 21 es adecuado para el 3-hidroximetiltetrahidropirano en el cual se observa el siguiente esquema de fragmentación :



en donde la pérdida inicial de 31 unidades conduce al fragmento m/z 85 el cual a su vez puede eliminar H_2O para generar el fragmento con m/z 67 ó bien dar la fragmentación típica del hidrocarburo cíclico para formar la especie con m/z 57 y finalmente originar el fragmento con m/z 41. Es importante mencionar que en este compuesto la pérdida de H_2O no es inmediata (no hay fragmento a m/z 98, primero se elimina el grupo carbinol) como ocurre en el isómero 2-hidroximetiltetrahidropirano, ya que la liberación inmediata de H_2O debe conducir a una estructura que tiene un doble enlace adyacente al átomo de oxígeno el cual ayuda a estabilizar dicha especie como se muestra a continuación :

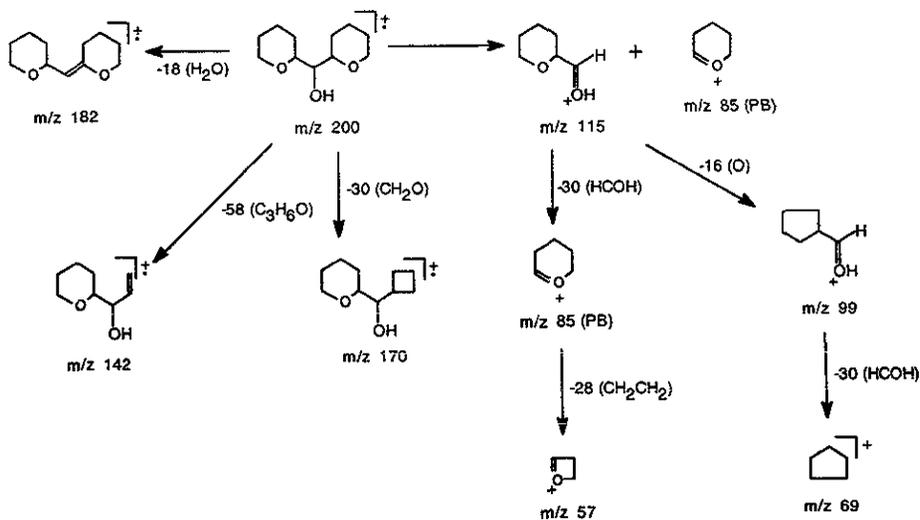


La presencia de este fragmento m/z 98 es el criterio de identificación de ambos isómeros. El modelo de fragmentación sugerido para el 2-hidroximetiltetrahidropirano (espectro 22) se exhibe a continuación :

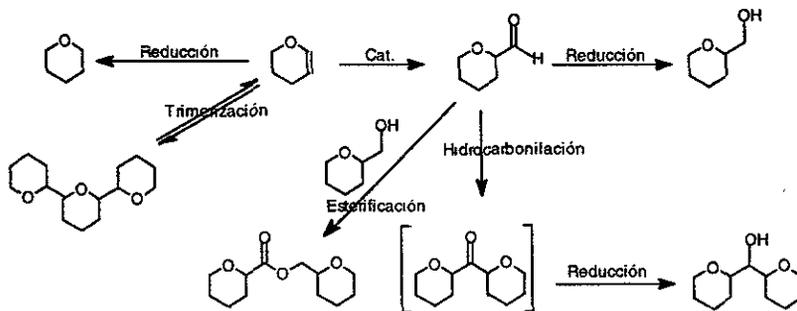


en el que se detectan que las pérdidas de H_2O y grupo carbinol son igualmente significativas para dar los fragmentos a m/z 70 y 85 respectivamente, este último puede eliminar 15 unidades para conducir al fragmento m/z 70, o bien puede dar origen a los fragmentos m/z 57 y 55 a través de la fragmentación clásica de un hidrocarburo cíclico. Esta última característica también es padecida por el fragmento m/z 98 para llevar a la especie con m/z 70.

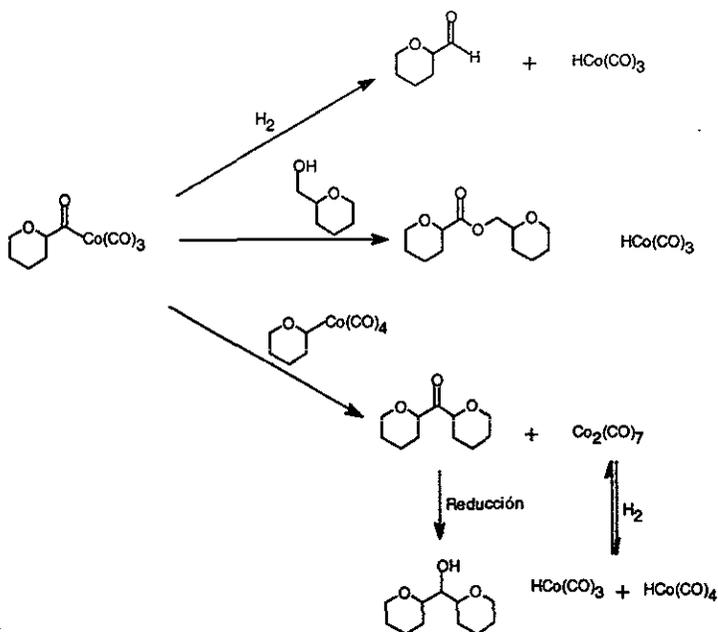
En el producto de hidrocarbonilación-reducción (espectro 23) se propone como ruta importante de fragmentación aquella que elimina un grupo tetrahidropiranyl para dar el fragmento m/z 115 que a su vez pierde el grupo formil para originar la especie m/z 85 y finalmente la pérdida de 28 unidades para llegar al fragmento m/z 57. Otras pérdidas interesantes son la eliminación de oxígeno a partir del fragmento m/z 115 para dar la especie m/z 99 que elimina el formilo para conducir al fragmento con m/z 69. Además se determinaron pérdidas de H_2O , CH_2O y $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ para dar origen respectivamente a los fragmentos m/z 182, 170 y 142.



Adicionalmente fueron detectados como subproductos el éster y el trímero correspondientes en los tres sistemas catalíticos estudiados bajo las condiciones de operación empleadas, encontrándose como rendimientos máximos 7 y 14 % respectivamente. La presencia de estos productos hace pensar en la siguiente secuencia de reacciones dentro del sistema de catálisis.



Lo anterior implica que el intermediario acil-metal durante el proceso catalítico puede sufrir interacciones con H_2 , el alcohol generado "in situ" o bien con el alquil metal para conducir a los productos citados.



iii) Discusión de tablas y gráficas

En la gráfica 12 se observa que las concentraciones de los productos: el aldehído, alcohol y producto de hidrocarbonilación-reducción se incrementan a medida que aumenta el tiempo de contacto, sin embargo se detecta en el caso del alcohol que este disminuye a partir de las 6 hrs. de reacción, lo anterior debido a su participación en la formación del éster. Aspectos similares se determinaron en la gráfica 13 que corresponde al sistema catalítico de $Co_2(CO)_8$ modificado con PPh_3 , salvo que los rendimientos en cada una de las corridas experimentales, y aún llevadas a 11 hrs. de contacto comparadas contra 10 hrs. en el sistema anterior, son inferiores que los que se exhiben en la gráfica antes citada y que pertenece al sistema clásico no modificado de $Co_2(CO)_8$. En las tablas 26 y 27 se observan que los porcentajes del producto de reducción (tetrahidropirano) el éster y el producto de hidrocarbonilación son comparables. Cabe citar que tanto la concentración del tetrahidropirano como del éster se incrementan con el tiempo de reacción en tanto que la concentración del trímero disminuye con el aumento del tiempo de contacto, lo anterior puede entenderse debido a que el trímero inicialmente formado está en equilibrio con el monómero (dihidropirano) de tal manera que a medida que incrementa el tiempo de reacción el trímero regresa al monómero el cual reacciona hacia la dirección de la carbonilación y reacciones laterales que conducen a productos más estables. Mientras que tanto

la gráfica 14, así como los datos reportados en la tabla 28, exhiben tendencias semejantes a aquellas encontradas para el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, lo cual indica que el Sm parece no tener influencia sobre el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en la carbonilación de dihidropirano, lo anterior muy probablemente debido a que el Samario manifiesta sus propiedades oxofílicas coordinándose al oxígeno del sustrato permitiendo que la especie catalítica de Co actúe de manera normal.

Por otro lado, se determina que en los tres sistemas de catálisis se favorece notoriamente la formación del 2-formiltetrahidropirano con respecto al isómero de posición 3-, lo cual está de acuerdo con reportes de la literatura que predicen que la carbonilación en tales sustratos se realiza en el carbono olefínico más cercano al átomo de oxígeno. Sin embargo, a diferencia de reportes previos^{84,85} que indican la presencia de los 2- y 3- formiltetrahidropiranos ó 2- y 3- hidroximetiltetrahidropiranos y el perhidropirano en baja concentración, en la presente investigación se encontraron concentraciones significativas del producto de hidrocarbonilación-reducción antes mencionado así como pequeñas concentraciones del éster y el trímero del perhidropirano.

iv) Análisis de IR

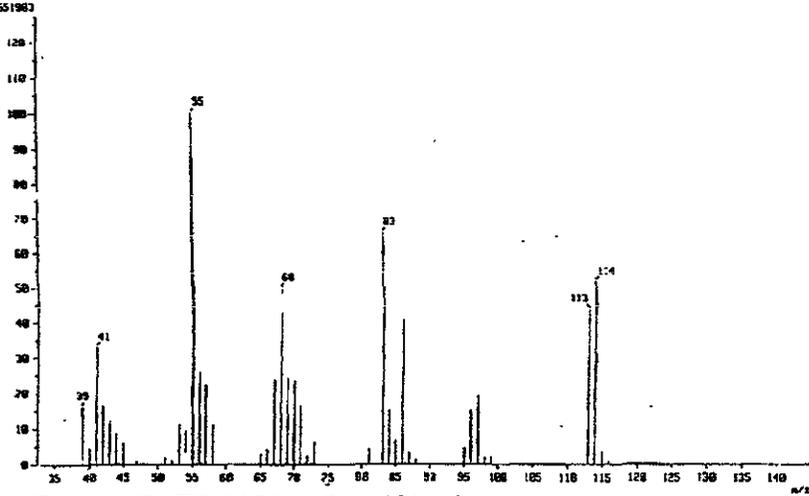
En las tablas 29 y 30, se observan las $\nu\text{-CO}$ de los sistemas catalíticos empleados, cabe indicar que las disoluciones son demasiado sensibles al medio ambiente. A pesar de ello, en el primer sistema se detectan bandas que corresponden a grupos CO terminales (2070, 2045 y 2022 cm^{-1}) además es notoria la presencia de una banda amplia ubicada entre 1894-1885 cm^{-1} , la que indica la existencia de la especie $\text{Co}(\text{CO})_4$ (espectro 24) sugiriendo que el mecanismo transcurre tal y como lo describen Heck y Breslow. En la tabla 29, se observa en una muestra inicial la banda en 1886 cm^{-1} (espectro 25) característica de la especie mencionada, sin embargo al adicionar PPh_3 y a medida que se llevan a cabo las reacciones esta banda desaparece junto con la ubicada entre 2038-2045 cm^{-1} y surgen otras localizadas en 1986 y 1957 cm^{-1} las cuales son indicativas de una especie disustituída. (espectro 26). En ambos espectros también son claramente identificables las señales clásicas para el aldehído y el alcohol correspondiente, 3417 y 1717 cm^{-1} (espectro 24) ; 3445 y 1724 cm^{-1} (espectro 26). Cabe mencionar que tampoco en las soluciones catalíticas de $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$ fue posible identificar señales que pronostiquen la existencia de carbonilos metálicos.

En el espectro de RMN^1H (espectro 27) se observa una señal múltiple en 3.9 ppm la cual integra para 1H y corresponde al grupo metino del heterociclo, también se detecta en 2.7 ppm una señal que integra para 1H la cual desaparece cuando se realiza el intercambio con D_2O , lo anterior indica la existencia del grupo OH del alcohol, una señal múltiple en 3.4 ppm que integra para 4H los cuales debido a su desplazamiento químico pertenecen a los 4H ubicados en posición α a los dos átomos de oxígeno, finalmente la señal múltiple en 1.4 ppm que integra para 6H y que

corresponde a los 3 grupos metileno del heterociclo. De acuerdo con este tipo de integración el espectro de RMN ^1H corresponde al 2-formiltetrahidropirano, ya que el 3-formiltetrahidropirano como se reporta en la literatura⁶⁶ indica una integración de 7H en la región de 3.0-4.0 ppm que corresponden al OH y a los 3 metilenos α a los átomos de oxígeno.

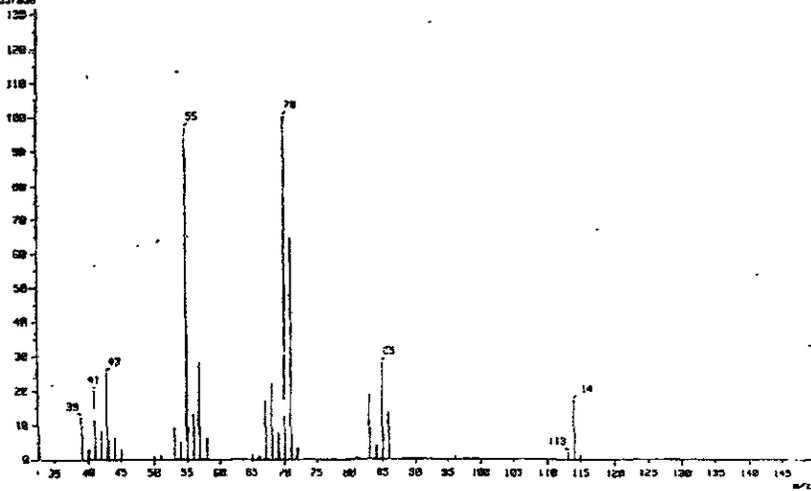
Por otro lado, el destilado a partir del cual se generó el espectro de RMN, se obtuvo entre 185-190°C y considerando las temperaturas de ebullición de ambos compuestos líquidos 187°C para el 2-formiltetrahidropirano y 103-104°C para el 3-formiltetrahidropirano, es evidente que el espectro de RMN ^1H debe pertenecer al primer compuesto.

[8 - Sep 95]
 Date : 27-Sep-95 15:00
 Sample: R-8
 Note : #
 Inlet : GC Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
 RT : 4.57 min Scan# : 333-339-416 Temp : 0.0 deg.C
 SP : m/z 55.0000 Int. : 41.32
 Output m/z range : 33.0000 to 144.0350 Cut Level : 0.00 X
 551963



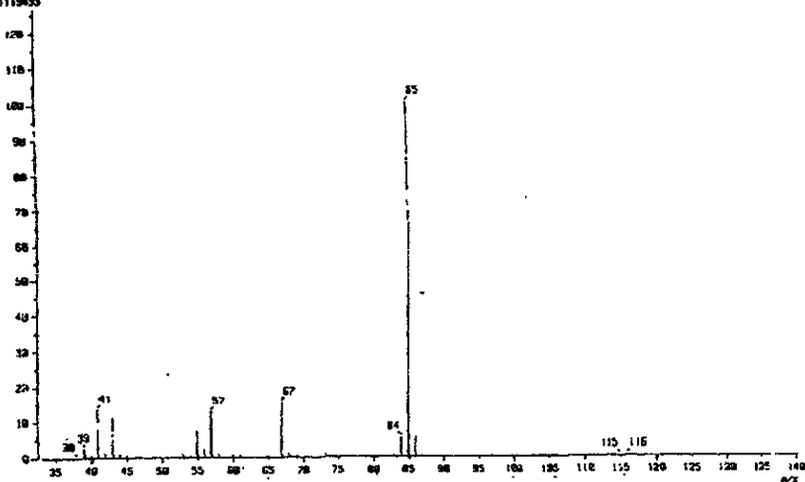
Espectro 19. EM del 3-formiltetrahidropirano

Date : 27-Sep-95 15:00
 Sample: R-8
 Note : #
 Inlet : GC Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]
 RT : 4.67 min Scan# : (481,494) Temp : 0.0 deg.C
 SP : m/z 78.0000 Int. : 25.98
 Output m/z range : 33.0000 to 143.4818 Cut Level : 0.00 X
 337836



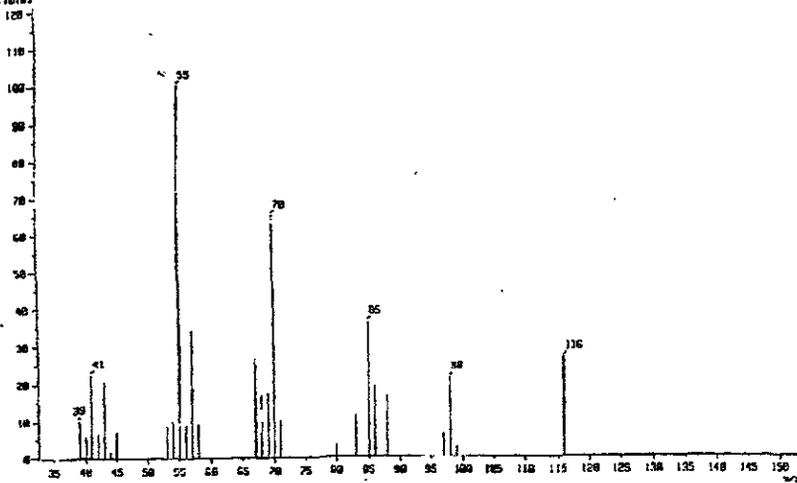
Espectro 20. EM del 2-formiltetrahidropirano

Date : 21-Sep-95 12:24
 Sample: R-V
 Note: D-Pravando-C-RC045
 Inlet: GC Ion Mode: EI+
 Spectrum Type: Regular (W-Linear)
 RT: 2.17 min Scan#: 507-578-611 Temp: 8.0 deg.C
 SP: m/z 85.0000 Int.: 825.62
 Output m/z range: 33.0000 to 140.0210 Cut Level: 0.00 %
 1118300



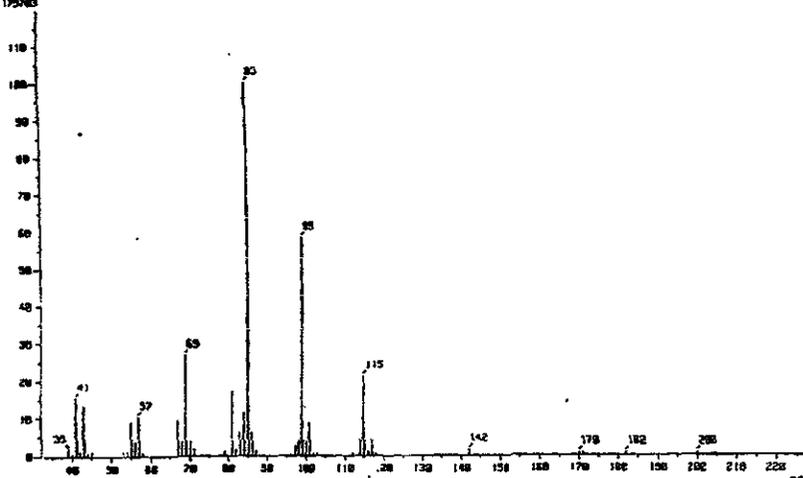
Espectro 21. EM del 3-hidroximetiltetrahidropirano

Date : 21-Sep-95 12:24
 Sample: R-V
 Note: D-Pravando-C-RC045
 Inlet: GC Ion Mode: EI+
 Spectrum Type: Regular (W-Linear)
 RT: 18.62 min Scan#: 869-903-920 Temp: 8.0 deg.C
 SP: m/z 55.0000 Int.: 8.64
 Output m/z range: 33.0000 to 153.7850 Cut Level: 0.20 %
 118183

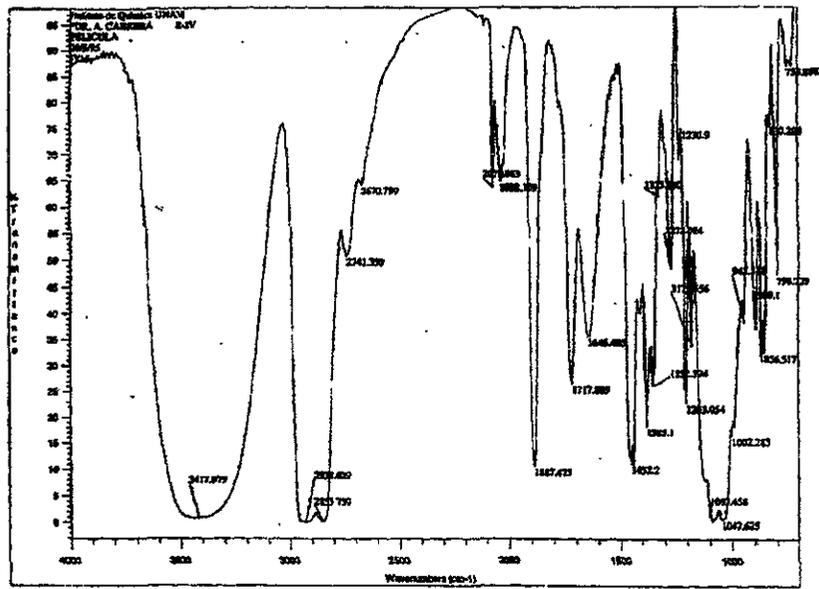


Espectro 22. EM del 2-hidroximetiltetrahidropirano

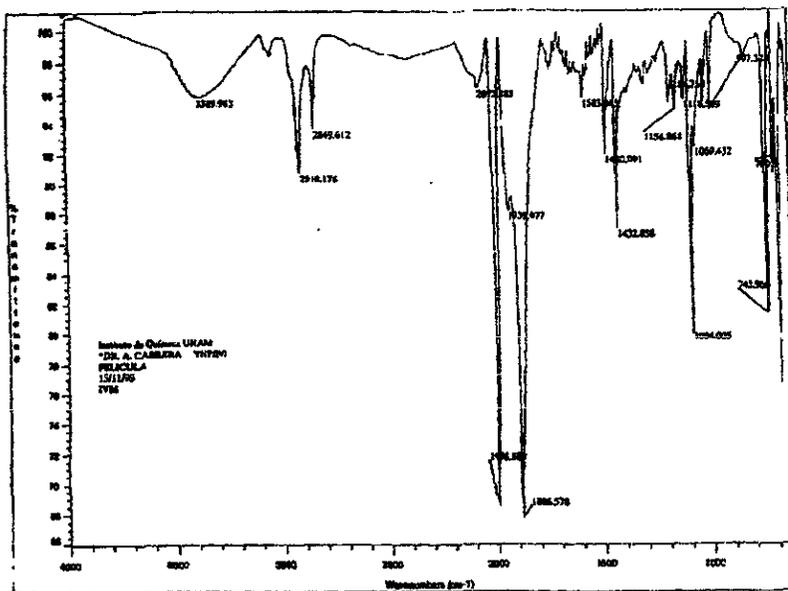
L. F. ...
 Date : 27-Sep-95 15:03
 Sample: R-8
 Note: ...
 Infil: GC Ion Pote: E2+
 Spectrum Type: Regular (M-Linear)
 RT: 11.72 min Scan#: 1813-1825 Temp: 3.0 deg.
 BP: 10.0000 Int.: 53.25
 Output Wz range: 33.0000 to 227.7628 CutLevel: 8.00 A
 175763



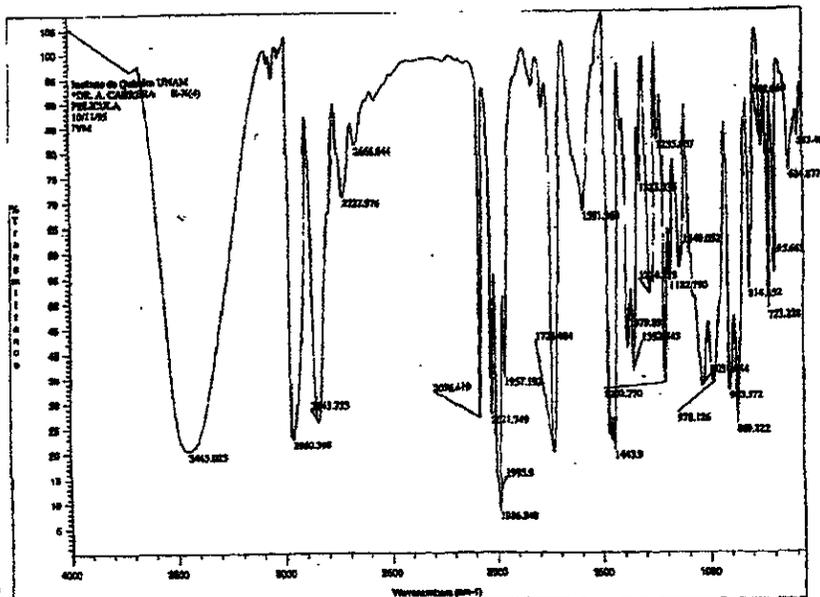
Espectro 23. EM del bis(2-tetrahydropiranyl)metanol



Espectro 24. IR de la carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (8 Hrs.)



Espectro 25. IR de una muestra recién preparada antes de iniciar el proceso de carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano



Espectro 26. IR de la carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$. (8 Hrs.)

d) Carbonilación de 1-bromopentano (CO/H₂)

i) Resultados

Tabla 31. Carbonilación de 1-bromopentano catalizada por Co₂(CO)₈.

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8	8**
1-bromopentano	97.27	89.62	82.79	78.52	76.81	74.06
1,4-dibromobutano	-----	-----	0.67	2.01	2.60	1.45
ω -bromobutilpentiléter	1.78	8.87	14.64	15.71	18.11	20.65
*producto I	-----	-----	0.82	2.38	3.40	2.34
transformación total	1.78	8.87	16.13	20.01	24.11	24.44

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; 1-bromopentano, 8.0 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

*Producto I . 1-bromo-5,10-dioxapentadecano.

**Condiciones experimentales similares a las anteriores en presencia de 0.13 mmoles de hidroquinona.

Tabla 32. Carbonilación de 1-bromopentano catalizada por Co₂(CO)₈/PPh₃.

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
1-bromopentano	97.72	94.55	93.36	92.36	83.95
1,4-dibromobutano	-----	-----	-----	-----	0.21
ω -bromobutilpentiléter	1.03	3.56	4.49	5.48	13.99
transformación total	1.03	3.56	4.49	5.48	14.20

Condiciones . Co₂(CO)₈, 0.1 mmol, PPh₃, 0.2 mmoles; 1-bromopentano, 8.0 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

Tabla 33. Carbonilación de 1-bromopentano catalizada por Co₂(CO)₈/SmI₂.

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
1-bromopentano	93.39	85.56	80.46	72.15	75.53
1-iodopentano	1.05	1.18	1.57	1.74	1.85
1,4-dibromobutano	-----	-----	0.23	0.96	1.32
ω -bromobutilpentiléter	4.44	11.19	15.51	20.13	18.64
*producto I	-----	-----	0.55	1.74	1.40
**producto II	-----	-----	1.18	1.09	-----
transformación total	5.45	12.37	19.04	25.66	23.21

Condiciones . Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; SmI₂, 2 mL de una solución 0.1 M en THF; 1-bromopentano, 8.0 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

*Producto I : 1-bromo-5,10-dioxapentadecano ;

**Producto II : 1-bromo-5,10,15- trioxaeicosano.

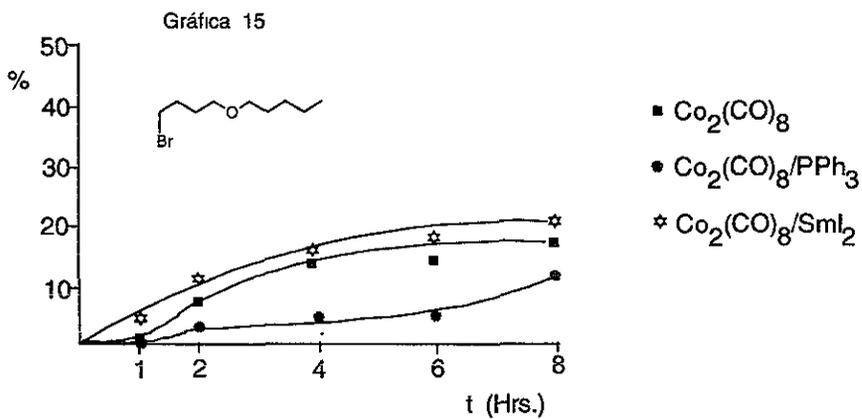


Tabla 34. IR de la carbonilación de 1-bromopentano catalizada con los sistemas

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (cm^{-1})	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ (cm^{-1})	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Sml}_2$ (cm^{-1})
2958 <i>f</i>	2954 <i>f</i>	2958 <i>f</i>
2931 <i>f</i>	2935 <i>f</i>	2933 <i>f</i>
2858 <i>f</i>	2859 <i>f</i>	2860 <i>f</i>
1625 <i>d</i>	1618 <i>d</i>	1620 <i>d</i>
1466 <i>m</i>	1442 <i>m</i>	1466 <i>m</i>
1381 <i>d</i>	1384 <i>d</i>	1379 <i>d</i>
1252 <i>m</i>	1249 <i>m</i>	1250 <i>m</i>
1118 <i>f</i>	1127 <i>f</i>	1113 <i>f</i>
731 <i>d</i>	727 <i>d</i>	729 <i>d</i>
644 <i>d</i>	642 <i>d</i>	642 <i>d</i>

Los espectros 30 y 31 corresponden a los compuestos 1-bromo-5,10-dioxapentadecano (m/z 294) y 1-bromo-5,10,15-trioxaicosano (m/z 366) ambos exhiben un patrón de fragmentación similar al anterior. Cuyas fragmentaciones más relevantes son aquellas que pertenecen al fragmento $^{+}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$ con m/z 135 y al fragmento $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2^{+}$ con m/z 71.

iii) Análisis de IR

La tabla 34 y espectro 32 confirman la ausencia de señales características de alcoholes y aldehídos, lo cual indica que la reacción de carbonilación en las condiciones usadas no se lleva a cabo, aún incluso con el catalizador clásico de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Las señales que se observan por IR en el intervalo $2958\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ y $1466\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ son típicas de hidrocarburos saturados, en tanto que se determinan señales amplias ubicadas entre $1127\text{-}1113\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a la vibración del grupo C-O-C perteneciente al éter, además se localizan señales débiles a menor frecuencia (729 y 642 cm^{-1}) debidas al enlace C-Br. Estos datos corroboran la existencia de un bromoalquiléter como producto de reacción. Cabe mencionar que en ninguno de los sistemas de catálisis utilizados fue posible observar bandas que correspondan a especies carbonílicas de metales de transición que puedan actuar como intermediarios catalíticos. La solución que se recupera del reactor al término de la reacción es de color verde esmeralda que sugiere la existencia del CoBr_2 el cual en presencia de PPh_3 da lugar al complejo $\text{CoBr}_2(\text{OPPh}_3)_2$, previa oxidación de la fosfina al óxido correspondiente, reacción previamente reportada⁶⁷. Lo anterior indica que el precursor catalítico sufre una transformación a una especie inactiva para la hidroformilación, cuya estructura por Difracción de Rayos X no ha sido reportada.

iv) Estructura cristalina

En las soluciones de carbonilación empleando como sistema de catálisis $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$, sometidas a reposo durante 24 Hrs., se obtuvieron cristales triclinicos de color verde-azul cuya estructura fue determinada por Rayos X (figura 3). El complejo tiene la fórmula empírica $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{CoO}_2\text{P}_2$ con un PM de 775 g/mol y muestra un átomo de Cobalto con una geometría tetraédrica distorsionada como se puede determinar a partir de la tabla 35 que describe los ángulos de enlace entre los átomos. Los datos reportados para el sistema cristalino, son : $a = 10.0040 (10)\text{ \AA}$; $b = 10.1830 (10)\text{ \AA}$; $c = 10.5240 (10)\text{ \AA}$; $\alpha = 65.410 (0)^\circ$, $\beta = 63.910 (0)^\circ$, $\gamma = 89.940 (0)^\circ$, cristal triclinico, grupo espacial P1, $Z = 1$, $F(000) = 389$, $D_x = 1.508\text{ mg m}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073\text{ \AA}$, $T = 298\text{ K}$ y fueron obtenidos a partir de 3945 reflexiones colectadas en un difractómetro Siemens P4 con radiación monocromática de $\text{MoK}\alpha$. La estructura fue resuelta mediante métodos directos (SIR92)⁶⁸ y refinada por matriz de mínimos cuadrados empleando el proceso Siemens SHELXTC PLUS (versión PC)⁶⁹.

v) **Discusión de tablas y gráficas**

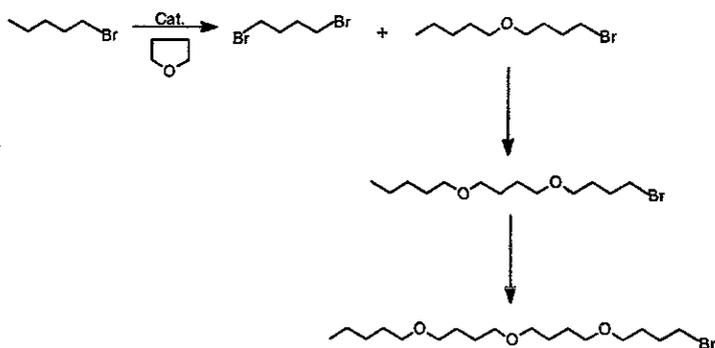
En la gráfica 15 se observa que la adición de Sml_2 al $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ produce un sistema más activo hacia la reacción que produce el dímero, en tanto que cuando se agrega PPh_3 la actividad del sistema disminuye. Lo anterior probablemente debido a que el primer sistema incluye dos átomos metálicos que pueden activar la salida del átomo de halógeno, mientras que en el segundo la fósfinas se coordina al centro metálico conduciendo a un intermediario catalítico menos activo ó bien lleva a especies coordinativamente saturadas que inhiben la actividad. Cabe mencionar que se recupera más del 50 % del sustrato.

De las tablas 31 a 33 se determina que el mayor porcentaje de conversión 29.62 % corresponde al sistema de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ asistido por Sml_2 incluso en este sistema se encuentra la presencia del dímero y trímero que no aparece con el sistema de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ modificado por PPh_3 . Además se detecta en baja concentración el iodopentano.

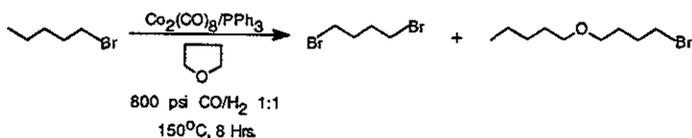
Hasta el momento los reportes que han aparecido en la literatura acerca de la hidroformilación ó carbonilación de los haluros de alquilo es escasa e incluso la reacción presenta dificultades debido a que el haluro de hidrógeno que se forma inactiva al catalizador. Dentro de los mejores resultados alcanzados se pueden citar la carbonilación de haluros vinílicos ó alílicos con $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁹⁰; $\text{Na}^+\text{Co}(\text{CO})_4$ ⁹¹; y $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ⁹² en condiciones estequiométricas ó catalíticas bajo presiones moderadas de CO y temperaturas relativamente bajas, generando como productos ácidos carboxílicos, ésteres ó amidas en rendimientos aceptables que fluctúan entre 45-90 %. Cabe indicar que en las condiciones de hidroformilación únicamente se han empleado como sustratos halocompuestos insaturados, los cuales dan lugar a los haloaldehídos y haloalcoholes correspondientes. Por otro lado, también ha sido reportado que los haluros de alquilo en presencia de Sml_2 en THF sufren reducción al alcano correspondiente, en tanto que los haluros bencílicos y alílicos conducen en buenos rendimientos a los productos de acoplamiento⁹³.

Sin embargo, a diferencia de lo antes citado, en nuestro estudio hemos observado un comportamiento catalítico notablemente diferente ya que al exponer 1-bromopentano en presencia de los sistemas de catálisis $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ modificado por PPh_3 y $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ asistido con Sml_2 en condiciones de gas de síntesis a presión de 800 psi (CO/H_2 , 1:1) y temperatura de 150°C, no hemos detectado la formación de productos de origen carbonílico ni de acoplamiento tipo Wurtz, sino en su lugar hemos determinado compuestos halogenados, entre ellos: 1,4-dibromobutano, ω -bromobutilpentiléter y en menores proporciones productos de dimerización y trimerización (1-bromo-5,10-dioxapentadecano y 1-bromo-5,10,15-trioxaeicosano). Cuyas estructuras indican la activación del tetrahidrofurano usado como disolvente y la introducción de esta cadena alcoxi al enlace C-Br del sustrato, lo anterior muy probablemente debido a una reacción de carácter nucleofílico sobre el carbono de la función éter.

La secuencia de las reacciones sugeridas en la formación de los productos es :



Debido a este comportamiento notablemente diferente que demuestran los tres sistemas catalíticos empleados con respecto a los reportes previos, se llevaron a cabo una serie de reacciones con la finalidad de determinar si es necesaria la presencia del metal así como de la presión en dichos sistemas de catálisis. Para demostrar lo anterior, en el proceso de catálisis que se muestra en la ec. siguiente :



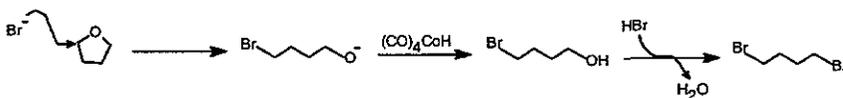
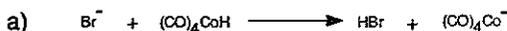
se realizaron diversos experimentos los cuales se enumeran adelante :

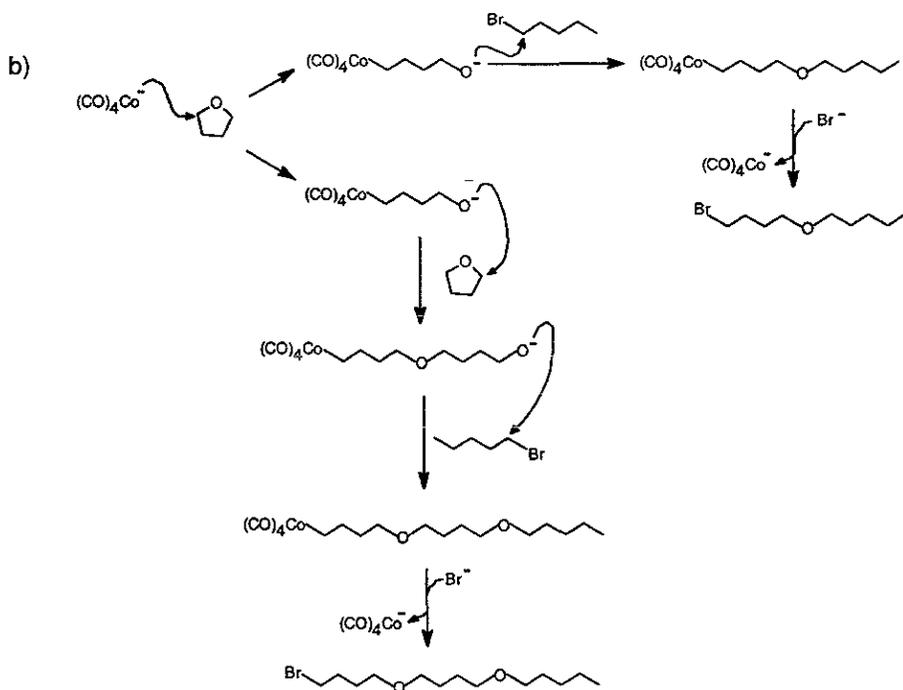
- v.1) ausencia del sistema de catálisis $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$;
- v.2) ausencia de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$;
- v.3) ausencia de gas de síntesis ;
- v.4) presión con N_2 ;
- v.5) benceno como disolvente ;
- v.6) presencia de hidroquinona

En ninguna de las anteriores reacciones (a excepción de la v.6) se logró detectar la presencia de los productos halogenados. Las dos primeras reacciones indican que el metal de transición es necesario para que se realice la conversión, en tanto que las dos reacciones siguientes sugieren

que la reacción ocurre bajo la influencia de la presión de CO/H₂ la cual debe ayudar a estabilizar el catalizador de Co, ya que la reacción efectuada en las mismas condiciones pero sustituyendo la presión de la mezcla CO/H₂ por la presión equivalente de un gas inerte (N₂) no dió resultados favorables. Cuando la reacción fué realizada empleando benceno como disolvente, tampoco se determinaron los productos halogenados. Por otro lado la presencia del dibromobutano y los otros productos halogenados cuando el disolvente empleado es THF, sugieren que el disolvente es un disolvente reactivo ya que sufre la apertura (reacción lateral que no fué observada en los anteriores sistemas de catálisis) y probable eliminación del átomo de oxígeno, el cual puede ser el responsable de la oxidación de la fosfina al óxido de fosfina, este último ligante puede sustituir a la fosfina coordinada al centro metálico⁸⁴ dando lugar al complejo de la estructura cristalina determinada. En la reacción catalítica llevada a cabo en presencia de hidroquinona se observa que el rendimiento máximo encontrado (20.65 %) es similar al de los sistemas Co₂(CO)₈ (18.11 %) y Co₂(CO)₈/SmI₂ (18.64 %), lo cual nos hace inferir que la conversión no implica la participación de radicales libres. Adicionalmente se realizaron ensayos en donde se agregó SmI₂ a la mezcla formada por bromopentano y THF obteniéndose los productos mencionados, es importante indicar que estos ensayos se efectuaron bajo presión y en ausencia de ella, resultando mas eficiente la primera ya que el rendimiento obtenido del bromoalquiléter es del 18.13 % en tanto que en la segunda el rendimiento fué de solo 9.8 %.

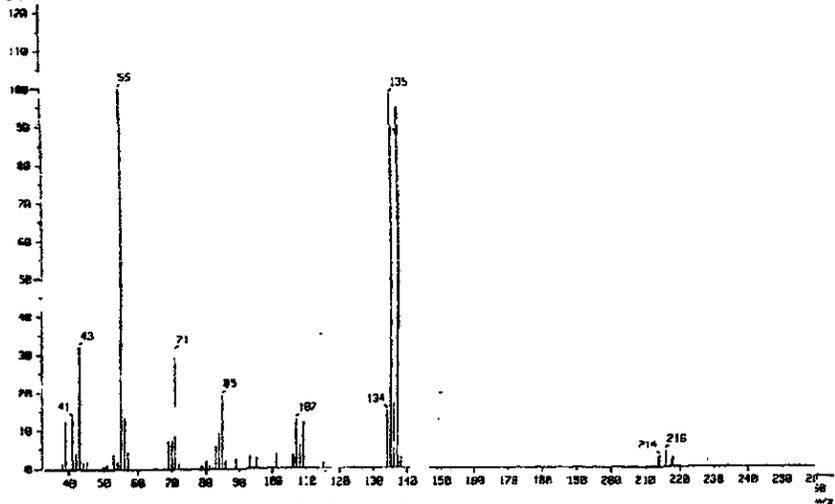
Lo anterior sugiere que en la reacción el metal ya sea de transición o lantánido (Co y/o Sm) es necesario para activar el sustrato induciendo además la apertura del THF⁸⁵ y que la misma es favorecida en presencia de presión de CO/H₂. Cuando se llevo a cabo un experimento en las mismas condiciones reportadas y en presencia del compuesto CoBr₂(OPPh₃)₂ como posible precursor, no se detectó actividad catalítica alguna. A continuación se propone una secuencia de reacciones que puedan justificar los resultados :





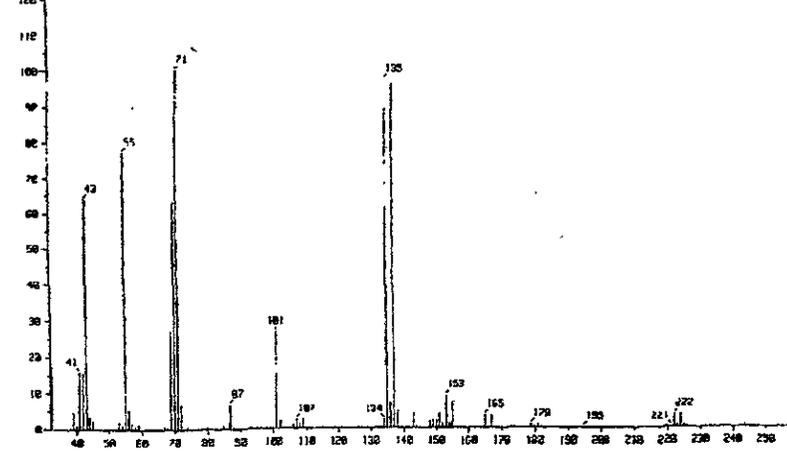
c) En el caso del sistema $\text{PPh}_3/\text{Co}_2(\text{CO})_8$, este puede evolucionar hacia un complejo halogenado que en presencia de H_2O ó $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$ genera el compuesto $\text{CoBr}_2(\text{OPPh}_3)_2$ el cual es inactivo.

(Mass Spectrum)
 Date : 28-Jun-96 17:11
 Sample : #
 Note : Dr-Ramando-Cabrera-PC565
 Inlet : GC Ion Mode : E+
 Spectrum Type : Regular [15-Linear]
 RT : 8.68 min Scan# : 750-740-770 Temp : 8.0 deg.C
 BP : m/z 55.0000 Int. : 33.14
 Output m/z range : 33.0000 to 263.0416 Cut Level : 0.00 %
 424978



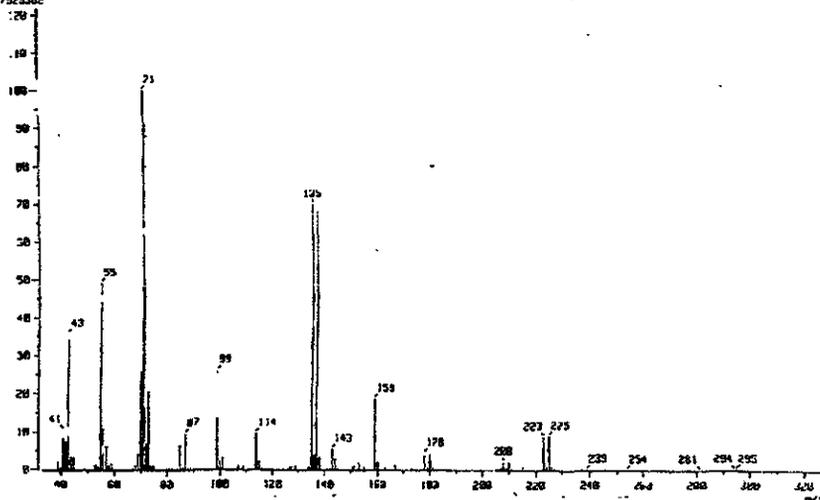
Espectro 28. EM del 1,4-dibromobutano

(Mass Spectrum)
 Date : 27-Jun-96 18:27
 Sample : #
 Note : Dr-Ramando-Cabrera-PC565
 Inlet : GC Ion Mode : E+
 Spectrum Type : Regular [15-Linear]
 RT : 10.61 min Scan# : (824,826) Temp : 8.0 deg.C
 BP : m/z 71.0000 Int. : 1481.88
 Output m/z range : 33.0000 to 256.6770 Cut Level : 0.00 %
 18138566



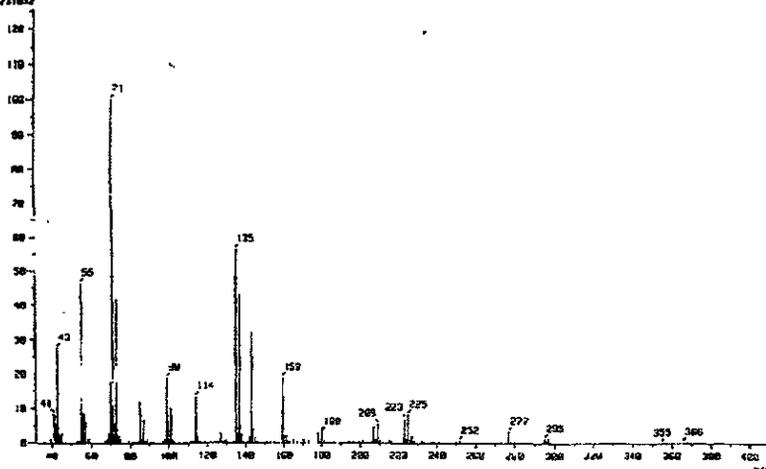
Espectro 29. EM del α -bromobutylpentéter

[Mass Spectrum]
 Date : 07-Jun 92 19:27
 Sample : 8
 Note : 01-Rodrigo-Cabrera-ROSES
 Inlet : GC Ion Mode : E+
 Spectrum Type : Regular [M+-Linear]
 RT : 16.71 min Scan# : (1455,1457) Temp : 8.0 deg C
 SP : m/z 71.0000 Int. : 1324.15
 Output m/z range : 33.0000 to 377.4250 Cut Level : 0.00 %
 1792364

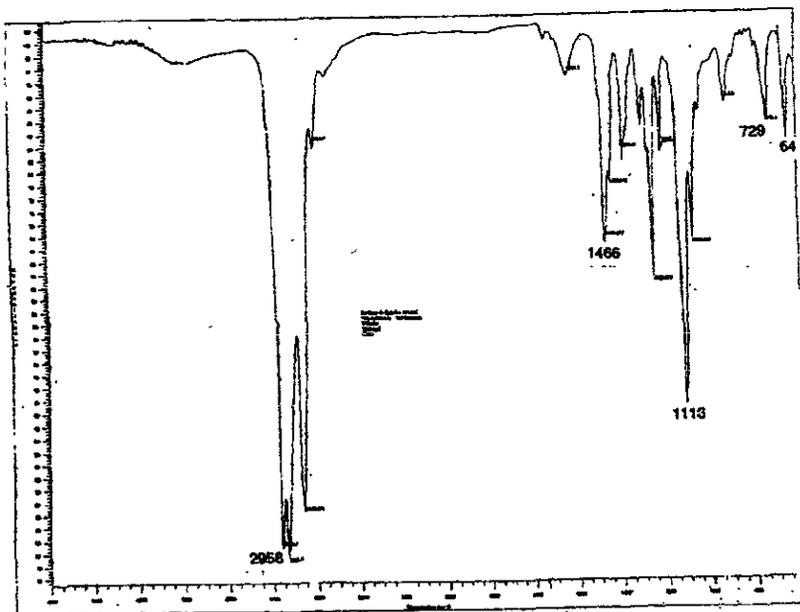


Spectro 30. EM del 1-bromo-5,10-dioxapentadecano

[Mass Spectrum]
 Date : 07-Jun-92 19:27
 Sample : 8
 Note : 01-Rodrigo-Cabrera-ROSES
 Inlet : GC Ion Mode : E+
 Spectrum Type : Regular [M+-Linear]
 RT : 21.52 min Scan# : 1876-1971-1883 Temp : 8.0 deg.C
 SP : m/z 71.0000 Int. : 245.37
 Output m/z range : 33.0000 to 419.7010 Cut Level : 0.00 %
 3231602



Spectro 31. EM del 1-bromo-5,10,15-trioxaeicosano



Espectro 32. IR de la carbonilación de 1-bromopentano en condiciones de gas de síntesis con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$ (8 Hrs.)

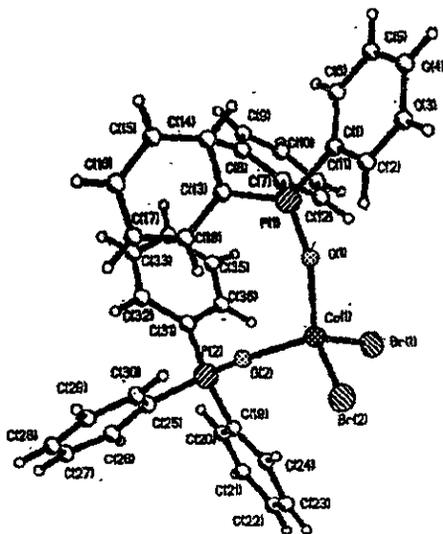


Figura 3. Diagrama de la estructura del complejo $\text{CoBr}_2(\text{OPPh}_3)_2$

Tabla 35. Angulos de enlace del complejo $\text{CoBr}_2(\text{OPPh}_3)_2$

Br(1)-Co(1)-Br(1)	113.5 (1)	Br(2)-Co(1)-O(1)	113.4 (3)
Br(1)-Co(1)-O(1)	113.5 (4)	Br(2)-Co(1)-O(2)	103.5 (3)
Br(1)-Co(1)-O(2)	112.3 (4)	O(1)-Co(1)-O(2)	105.1 (5)
Co(1)-O(1)-P(1)	155.3 (7)	O(1)-P(1)-C(1)	109.2 (8)
O(1)-P(1)-C(7)	112.6 (9)	C(1)-P(1)-C(7)	107.4 (6)
O(1)-P(1)-C(13)	111.7 (7)	C(1)-P(1)-C(13)	107.2 (9)
C(7)-P(1)-C(13)	108.5 (9)	P(1)-C(1)-C(2)	118.3 (10)
P(1)-C(1)-C(6)	121.4 (13)	C(2)-C(1)-C(6)	120.3 (13)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3 (16)	C(2)-C(3)-C(4)	119.4 (22)
C(3)-C(4)-C(5)	119.7 (17)	C(4)-C(5)-C(6)	121.3 (17)
C(1)-C(6)-C(5)	120.1 (18)	C(7)-C(8)-C(9)	120.5 (25)
P(1)-C(7)-C(8)	122.4 (18)	P(1)-C(7)-C(12)	117.1 (17)
C(8)-C(7)-C(12)	120.4 (19)	C(8)-C(9)-C(10)	117.6 (24)
C(9)-C(10)-C(11)	123.0 (22)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2 (25)
C(7)-C(12)-C(11)	118.1 (24)	P(1)-C(13)-C(14)	120.0 (11)
P(1)-C(13)-C(18)	119.2 (17)	C(14)-C(13)-C(18)	120.8 (20)
C(13)-C(14)-C(15)	116.3 (15)	C(14)-C(15)-C(16)	122.3 (27)
C(15)-C(16)-C(17)	120.4 (28)	C(16)-C(17)-C(18)	118.0 (17)
C(13)-C(18)-C(17)	122.2 (22)	Co(1)-O(2)-P(2)	148.3 (9)
O(2)-P(2)-C(19)	114.4 (9)	O(2)-P(2)-C(25)	109.0 (8)
C(19)-P(2)-C(25)	106.1 (8)	O(2)-P(2)-C(31)	111.8 (6)
C(19)-P(2)-C(31)	110.3 (8)	C(25)-P(2)-C(31)	108.0 (9)
P(2)-C(19)-C(20)	123.2 (17)	P(2)-C(19)-C(24)	115.8 (15)
C(20)-C(19)-C(24)	121.0 (22)	C(19)-C(20)-C(21)	120.3 (21)
C(20)-C(21)-C(22)	118.8 (21)	C(21)-C(22)-C(23)	121.8 (26)
C(22)-C(23)-C(24)	118.7 (22)	C(19)-C(24)-C(23)	119.2 (19)
P(2)-C(25)-C(26)	122.4 (17)	P(2)-C(25)-C(30)	117.4 (12)
C(26)-C(25)-C(30)	120.2 (17)	C(25)-C(26)-C(27)	117.9 (22)
C(26)-C(27)-C(28)	121.3 (22)	C(27)-C(28)-C(29)	117.8 (29)
C(28)-C(29)-C(30)	126.3 (38)	C(25)-C(30)-C(29)	116.4 (22)
P(2)-C(31)-C(32)	121.8 (13)	P(2)-C(31)-C(36)	120.4 (16)
C(32)-C(31)-C(36)	117.5 (15)	C(31)-C(32)-C(33)	120.1 (19)
C(32)-C(33)-C(34)	121.7 (25)	C(33)-C(34)-C(35)	117.3 (17)
C(32)-C(35)-C(36)	120.6 (20)	C(31)-C(36)-C(35)	122.6 (22)

Tabla 36. Distancias de enlace del complejo $\text{CoBr}_2(\text{OPPh}_3)_2$

Co(1)-Br(2)	2.392 (2)	Co(1)-Br(2)	2.389 (3)
Co(1)-O(1)	1.958 (11)	Co(1)-O(2)	1.967 (11)
O(1)-P(1)	1.507 (13)	P(1)-C(2)	1.814 (13)
P(1)-C(7)	1.814 (18)	P(1)-C(13)	1.790 (21)
C(1)-C(2)	1.380 (26)	C(1)-C(6)	1.378 (20)
C(2)-C(3)	1.397 (24)	C(3)-C(4)	1.395 (28)
C(4)-C(5)	1.362 (33)	C(5)-C(6)	1.357 (22)
C(8)-C(7)	1.371 (33)	C(8)-C(9)	1.403 (29)
C(7)-C(12)	1.396 (36)	C(9)-C(10)	1.369 (46)
C(10)-C(11)	1.338 (41)	C(11)-C(12)	1.404 (30)
C(13)-C(14)	1.416 (31)	C(13)-C(18)	1.390 (18)
C(14)-C(15)	1.410 (39)	C(15)-C(16)	1.354 (25)

C(16)-C(17)	1.434 (43)	C(17)-C(18)	1.346 (39)
O(2)-P(2)	1.491 (11)	P(2)-C(19)	1.804 (21)
P(2)-C(25)	1.795 (17)	P(2)-C(31)	1.761 (17)
C(19)-C(20)	1.381 (26)	C(19)-C(24)	1.333 (29)
C(20)-C(21)	1.392 (37)	C(21)-C(22)	1.358 (38)
C(22)-C(23)	1.364 (33)	C(23)-C(24)	1.437 (38)
C(25)-C(26)	1.396 (23)	C(25)-C(30)	1.397 (32)
C(26)-C(27)	1.375 (34)	C(27)-C(28)	1.402 (59)
C(28)-C(29)	1.271 (48)	C(29)-C(30)	1.370 (34)
C(31)-C(32)	1.380 (32)	C(31)-C(36)	1.401 (24)
C(32)-C(33)	1.396 (25)	C(33)-C(34)	1.377 (32)
C(34)-C(35)	1.415 (38)	C(35)-C(36)	1.336 (24)

e) Carbonilación de bromociclopentano (CO/H₂)

i) Resultados

Tabla 37. Carbonilación de bromociclopentano catalizada por Co(CO)₂

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
ciclopenteno	80.04	83.66	89.18	86.96	82.14
1,4-dibromobutano	5.37	5.19	5.81	6.02	7.39
4-Br-1-ciclopentoxibutano	0.56	1.18	1.84	4.20	6.51
bis- α -bromobutileter	0.33	0.21	0.67	1.45	3.85
transformación total	86.30	90.24	97.50	98.63	99.89

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; bromociclopentano, 9.3 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

Tabla 38. Carbonilación de bromociclopentano catalizada por Co(CO)₂/PPh₃

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
ciclopenteno	69.42	75.91	74.34	81.12	86.42
1,4-dibromobutano	0.85	3.52	4.71	5.22	6.36
4-Br-1-ciclopentoxibutano	0.73	0.91	2.13	3.07	4.83
bis- α -bromobutileter	-----	0.27	0.24	1.10	2.04
transformación total	71.00	80.61	81.24	90.51	99.65

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; PPh₃, 0.2 mmoles; bromociclopentano, 9.3 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

Tabla 39. Carbonilación de bromociclopentano catalizada por Co(CO)₂/Sml₂

Compuesto / tiempo (hrs)	1	2	4	6	8
ciclopenteno	77.02	85.57	86.51	88.32	85.02
1,4-dibromobutano	3.14	4.35	5.93	6.36	7.56
4-Br-1-ciclopentoxibutano	0.45	0.86	0.87	1.22	3.09
bis- α -bromobutileter	1.2	2.75	3.25	3.85	4.19
transformación total	81.81	93.53	96.56	99.75	99.86

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; Sml₂, 2 mL de una solución 0.1 M en THF; bromociclopentano, 9.3 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

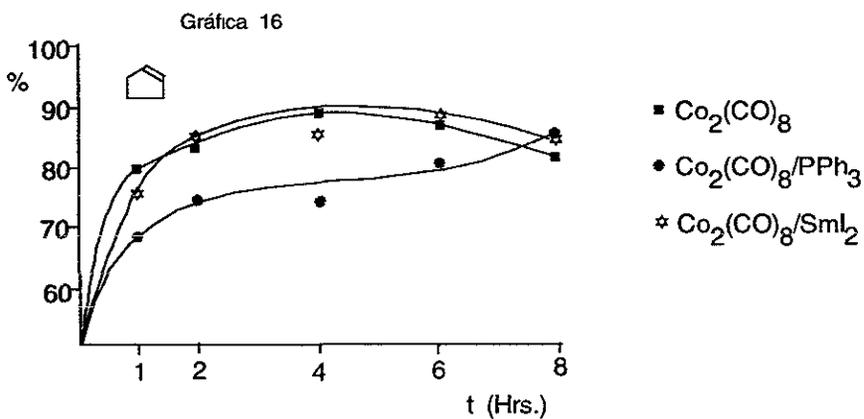
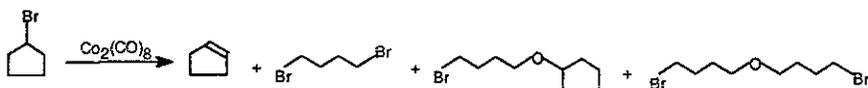


Tabla 40. IR de la carbonilación de bromociclopentano catalizada por los sistemas

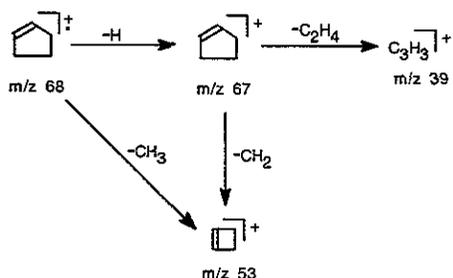
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (cm^{-1})	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ (cm^{-1})	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Sml}_2$ (cm^{-1})
2966 <i>f</i>	2957 <i>f</i>	2969 <i>f</i>
2870 <i>f</i>	2871 <i>f</i>	2863 <i>f</i>
1651 <i>m</i>	1636 <i>m</i>	1625 <i>m</i>
1440 <i>m</i>	1444 <i>m</i>	1447 <i>m</i>
1365 <i>d</i>	1368 <i>d</i>	1365 <i>d</i>
1261 <i>m</i>	1264 <i>m</i>	1260 <i>m</i>
1113 <i>f</i>	1115 <i>f</i>	1114 <i>f</i>
1067 <i>f</i>	1068 <i>f</i>	1068 <i>f</i>
905 <i>m</i>	910 <i>m</i>	908 <i>m</i>
756 <i>d</i>	746 <i>d</i>	
648 <i>d</i>	646 <i>d</i>	

ii) Caracterización de los productos

En las reacciones de catálisis, empleando como sustrato bromociclopentano y como entidades catalíticas $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ modificado por PPh_3 y $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ asistido por SmI_2 bajo condiciones de gas de síntesis, los productos determinados mediante la técnica de GFV-EM fueron : ciclopenteno, 1,4-dibromobutano, 4-bromo-1-ciclopentoxibutano y bis- ω -bromobutiléter, el primero de ellos como producto principal en tanto que los tres restantes como subproductos y se encuentran en bajas proporciones.

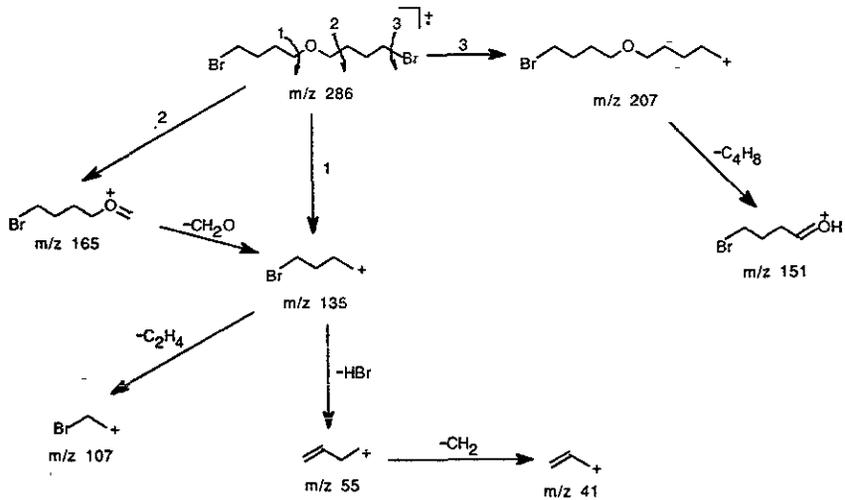


El espectro 33 corresponde al ciclopenteno en donde se observa el patrón típico de fragmentación del cicloalcano; pérdida de -1 seguida de la eliminación de 28 unidades para dar los fragmentos a m/z 67 y 39, así como las pérdidas de 14 y 15 unidades a partir del fragmento m/z 67 y del ión molecular respectivamente para originar la especie con m/z 53.

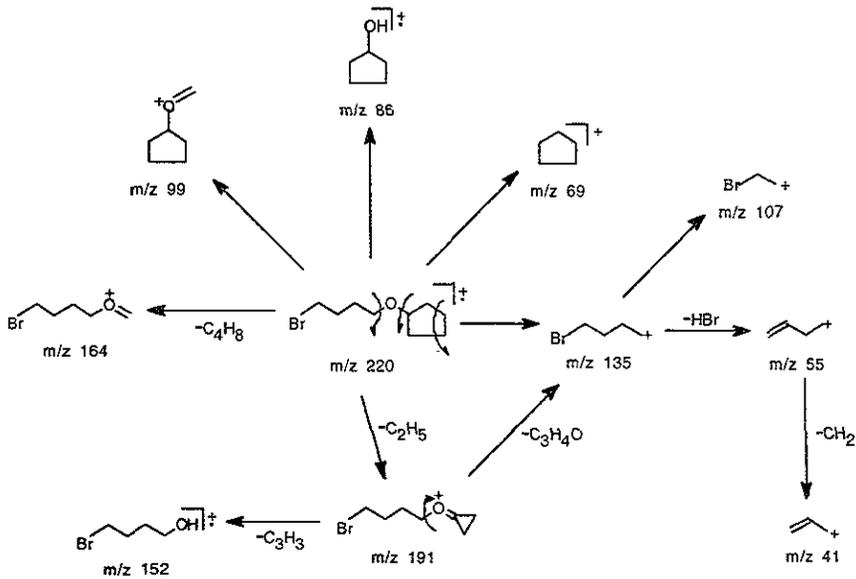


Otro producto obtenido es el 1,4-dibromobutano cuyo esquema de fragmentación fué analizado en la sección anterior.

El espectro 34 representa al bis- ω -bromobutiléter cuyo modelo de fragmentación exhibe la ruptura α y la del enlace C-O, las cuales son las clásicas que sufre un éter, así como la escisión del enlace C-Br dando respectivamente los fragmentos con m/z 135, 165 y 207. Este último fragmento elimina un grupo butilo para conducir a la especie con m/z 151 en tanto que el fragmento con m/z 135 debe suprimir ya sea HBr ó etileno para llevar a las entidades con m/z 55 y 107.



El espectro 35 pertenece al 4-bromo-1-ciclopentoxibutano, el cual muestra la vía de fragmentación típica del éter dando origen a las especies con m/z 69, 86, 99 y 135.



Se detecta además la pérdida de 28 unidades, comportamiento normal del alcano cíclico para dar la especie con m/z 191 que a su vez elimina 39 unidades produciendo el fragmento con m/z 152. También se determina la pérdida de 56 unidades para conducir al fragmento m/z 164.

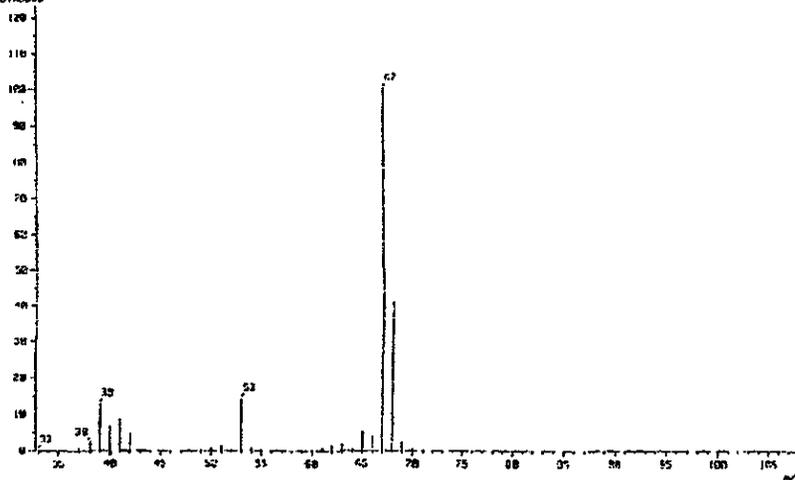
iii) Análisis de IR

A partir de la tabla 40 y espectro 36 se observa la ausencia de señales típicas correspondientes a aldehídos y alcoholes, por tanto, el bromociclopentano no sufre carbonilación bajo estas condiciones aún incluso con el catalizador clásico $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. En su lugar se observa una señal entre 1651 y 1625 cm^{-1} característica de un doble enlace. También se detectan señales entre 2969 - 2863 y 1447 - 1260 cm^{-1} que son características de hidrocarburos saturados, adicionalmente se observa una señal amplia ubicada entre 1115 - 1113 cm^{-1} la cual corresponde al grupo C-O-C, finalmente se determinaron señales débiles a menores frecuencias 756 - 746 y 648 - 646 cm^{-1} debidas al enlace C-Br. Estos datos corroboran la existencia de un compuesto de origen olefínico, así como la del bromoalquileter. Cabe mencionar que en ninguno de los sistemas de catálisis utilizados fué posible determinar bandas que pronostiquen la existencia de especies carbonílicas de metales de transición. La solución que se recupera al término de la reacción es de color azul-verde, sin embargo se oxidan inmediatamente al contacto del aire.

iv) Discusión de tablas y gráficas

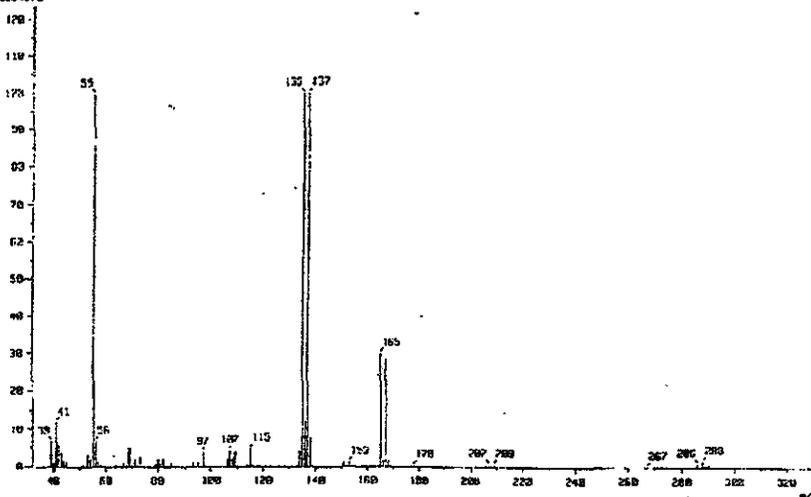
A partir de las tablas 37 a 39 y gráfica 16 se determina que el producto de reacción más importante es el ciclopenteno, en tanto que los derivados halogenados se encuentran en menor proporción, lo anterior sucede en los tres sistemas de catálisis utilizados. La formación de estos compuestos en los diferentes sistemas de catálisis indica claramente que no hay carbonilación del haluro de alquilo bajo estas condiciones. Por otro lado el ciclopenteno generado in situ debería sufrir la reacción de carbonilación en dichos sistemas catalíticos para producir el aldehído y alcohol correspondiente como ha sido anunciado con anterioridad², sin embargo ninguno de estos productos es detectado. Lo anterior nos hace pensar en la desactivación del catalizador por medio de la incorporación del halógeno a la esfera de coordinación del Co lo que ha sido demostrado por la presencia del complejo $\text{Br}_2\text{Co}(\text{OPPh}_3)_2$. De la misma manera, en el sistema asistido por SmI_2 no se detecta la formación del producto de reducción ni del producto de acoplamiento tipo Wurtz como ya ha sido reportado⁹⁸. La especie de Co conteniendo Br debe ser completamente inactiva hacia la reacción de carbonilación. Por el contrario esta especie parece actuar como fuente de átomos de Br ya que el 1,4-dibromobutano debe provenir de la apertura del THF empleado como disolvente.

Sample: Br-Cu-5
 Note: Dr-Fernando-Cabrera-RCS505
 Inlet: CC Ion Mode: EI+
 Spectrum Type: Regular (M+1 scan)
 RT: 0.76 min Scan#: 63-62-78 Temp: 0.0 deg C
 BP: m/z 67.9962 Int.: 1259.31
 Output m/z range: 33.8349 to 100.3188 Cut Level: 0.00 %
 15186308



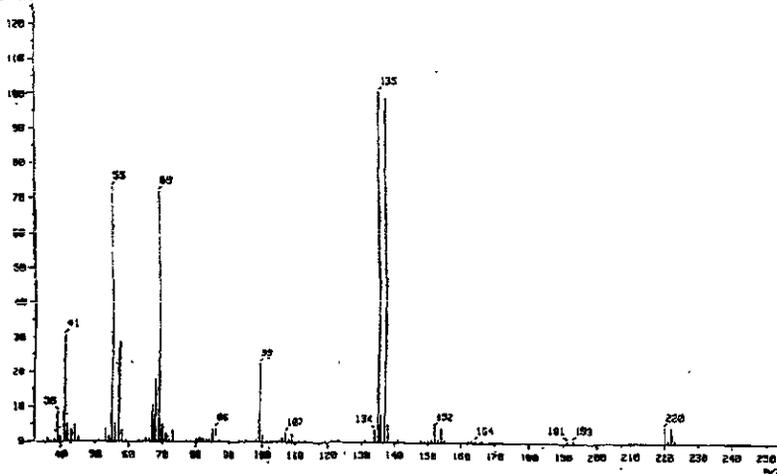
Espectro 33. EM del ciclopenteno

Sample: Br-Cu-5
 Note: Dr-Fernando-Cabrera-RCS505
 Inlet: CC Ion Mode: EI+
 Spectrum Type: Regular (M+1-Lines-3)
 RT: 16.05 min Scan#: 1389-1379-1426 Temp: 0.0 deg C
 BP: m/z 137.9980 Int.: 1561.45
 Output m/z range: 33.8368 to 331.9569 Cut Level: 0.00 %
 28231576

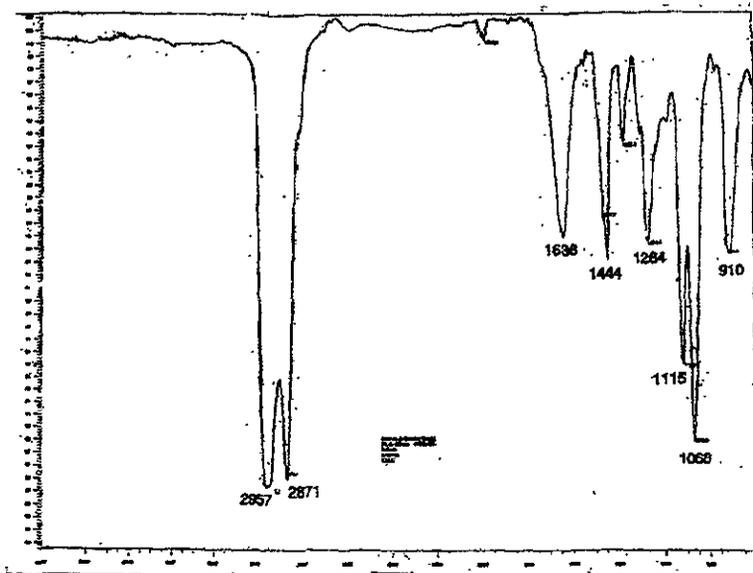


Espectro 34. EM del bis- ω -bromobutiléter

Sample: B-Co-C
 Note: B-Bragado-Cabrera-10558
 Inlet: GC Ion Mode: CI+
 Spectrum Type: Regular EIV-Lines?
 RT: 13.42 min Scan: 1825-1836-1110 Temp: 0.0 deg C
 SF: 1.35 0000 Int.: 174.55
 Output 1/2 range: 33.0000 to 254.3000 Cut Level: 0.00 %
 2297132



Spectro 35. EM del 4-bromo-1-ciclopentoxibutano



Spectro 36. IR de la carbonilación del bromociclopentano en condiciones de gas de síntesis con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ (8 Hrs.)

f) Carbonilación de óxido de ciclohexeno (CO/H₂)

i) Resultados

Tabla 41. Carbonilación de óxido de ciclohexeno catalizada por Co₂(CO)₈

Compuesto / tiempo (hrs)	2	4	6	8
ciclohexanona	81.27	84.89	90.44	79.47
ciclohexilmetanol	2.21	4.10	5.23	7.92
2(4-hidroxibutil)ciclohexanol	-----	1.04	4.03	12.49
transformación total	83.48	91.03	99.70	99.88

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; óxido de ciclohexeno, 9.9 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

Tabla 42. Carbonilación de óxido de ciclohexeno catalizada por Co₂(CO)₈/PPh₃

Compuesto / tiempo (hrs)	2	4	6	8
ciclohexanona	75.75	79.34	82.09	73.63
ciclohexilmetanol	5.84	7.27	9.05	11.02
2(4-hidroxibutil)ciclohexanol	4.18	6.81	8.63	15.20
transformación total	85.77	93.42	99.77	99.85

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; óxido de ciclohexeno, 9.9 mmoles; PPh₃, 0.2 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1, T = 150°C

Tabla 43. Carbonilación de óxido de ciclohexeno catalizada por Co₂(CO)₈/SmI₂

Compuesto / tiempo (hrs)	2	4	6	8
ciclohexanona	57.84	61.96	62.86	43.13
ciclohexilmetanol	5.33	6.13	8.59	10.51
2(4-hidroxibutil)ciclohexanol	6.51	8.94	10.04	16.51
*producto 1	3.04	5.45	6.45	11.27
**producto 2	8.54	10.19	11.36	17.68
transformación total	81.26	92.67	99.30	99.10

Condiciones : Co₂(CO)₈, 0.1 mmol; SmI₂, 2 mL de una solución 0.1 M en THF; óxido de ciclohexeno, 9.9 mmoles; THF, 3 mL; P = 800 psi, CO/H₂, 1:1; T = 150°C.

*Producto 1: 2(2 oxociclohexiliden)ciclohexanona

**Producto 2: 2(2 oxociclohexil)ciclohexanona

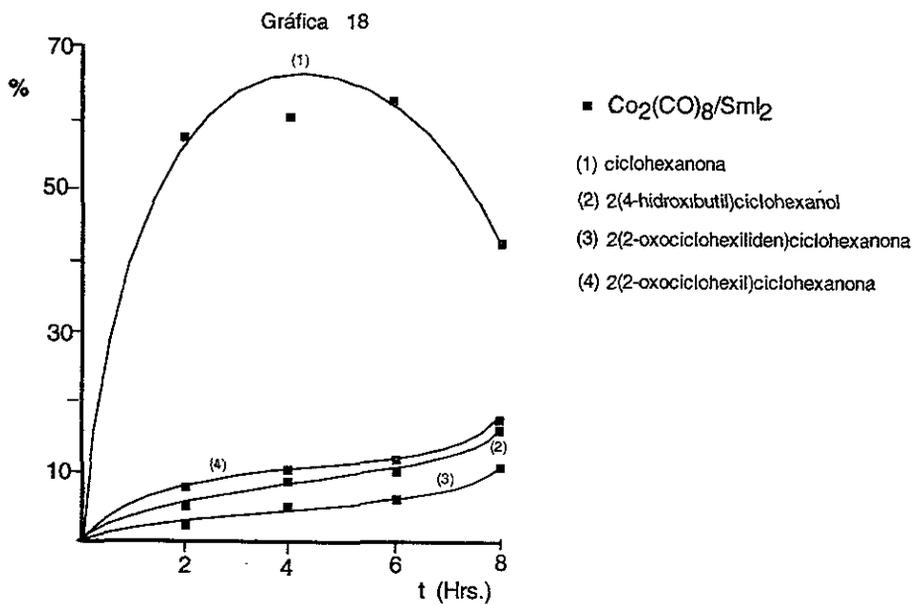
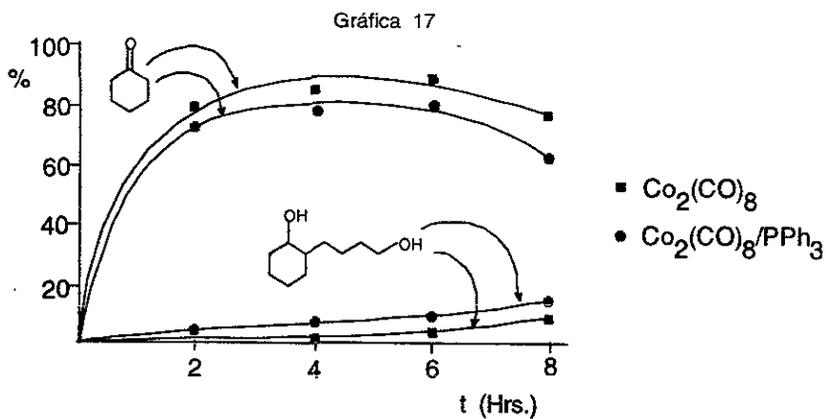
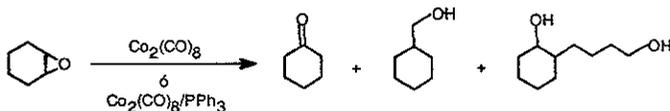


Tabla 44. IR de la carbonilación de óxido de ciclohexeno catalizada por los sistemas

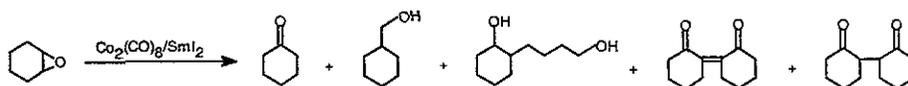
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (cm^{-1})	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ (cm^{-1})	$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$ (cm^{-1})
3427 <i>fa</i>	3431 <i>fa</i>	3469 <i>fa</i>
2933 <i>f</i>	2931 <i>f</i>	2934 <i>f</i>
2858 <i>f</i>	2863 <i>f</i>	2860 <i>f</i>
2071 <i>m</i>	2078 <i>m</i>	1712 <i>f</i>
2023 <i>m</i>	2023 <i>m</i>	1450 <i>m</i>
1887 <i>f</i>	1986 <i>f</i>	1069 <i>m</i>
1716 <i>f</i>	1959 <i>m</i>	910 <i>d</i>
1450 <i>m</i>	1889 <i>m</i>	
1066 <i>f</i>	1712 <i>f</i>	
	1451 <i>m</i>	
	1072 <i>f</i>	

ii) Caracterización de los productos

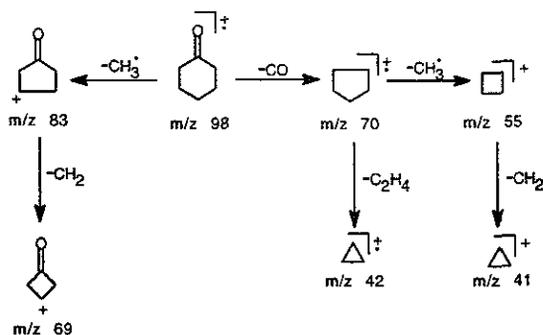
En las reacciones de carbonilación, empleando como sustrato óxido de ciclohexeno y como entidades catalíticas los sistemas $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$, se encontraron los productos siguientes: ciclohexanona, ciclohexilmetanol y 2(4-hidroxibutil)ciclohexanol. La determinación de estos compuestos se llevó a cabo utilizando la técnica de CFV-EM, en cuanto que la cuantificación de los mismos se realizó usando la técnica de CFV.



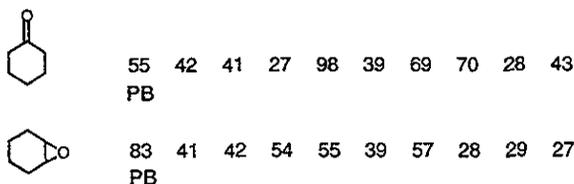
Con el sistema de catálisis asistido con SmI_2 [$\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{SmI}_2$] se precisaron además de los compuestos antes citados: 2(2-oxociclohexilideno) ciclohexanona y 2(2-oxociclohexil) ciclohexanona, los cuales deben originarse de una dimerización de la cetona producida in situ.



El espectro 37 corresponde a la ciclohexanona en donde se observa la pérdida de CO para originar el fragmento de m/z 70 que a su vez elimina 15 y 28 unidades para dar los fragmentos m/z 55 y 42 respectivamente. La ciclohexanona también puede perder desde el inicio de este proceso 15 y 14 unidades sucesivamente dando lugar a los fragmentos con m/z 83 y 69, como se muestra a continuación :

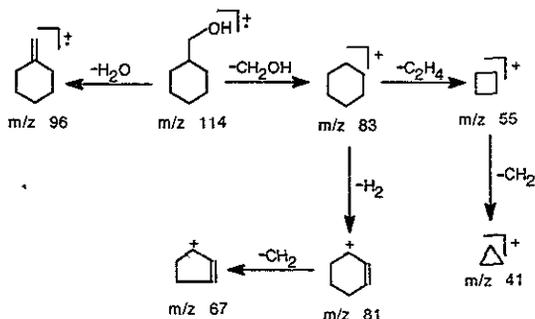


Este patrón de fragmentación es típico de la ciclohexanona porque de acuerdo con Cornu⁶⁷ los diez fragmentos más importantes tanto para la ciclohexanona como para el óxido de ciclohexeno son los siguientes :



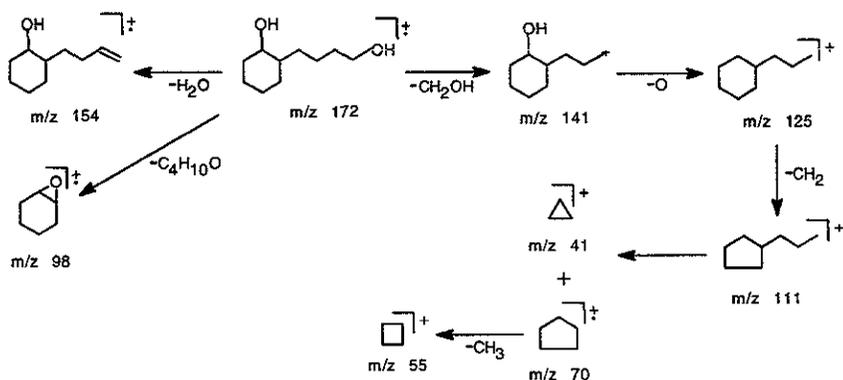
en donde claramente se puede precisar, por el pico base (m/z 55) que presenta el espectro 37, que este pertenece a la ciclohexanona, adicionalmente de que existen fragmentos significativos como m/z 98 y 69 que no están presentes en el esquema de fragmentación que sigue el óxido de ciclohexeno.

El espectro 38 es adecuado para el ciclohexilmetanol, el cual exhibe una pérdida inicial de 18 ó



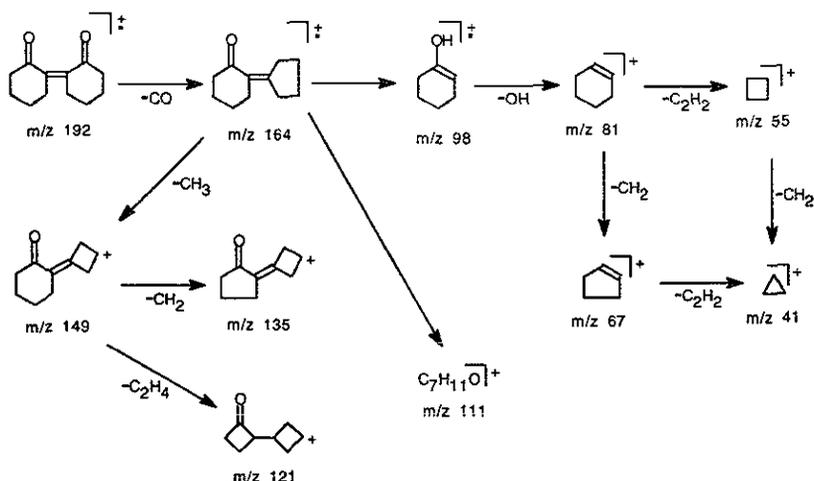
31 unidades para conducir a los fragmentos m/z 96 y 83, este último a su vez elimina etileno dando lugar al fragmento m/z 55 que enseguida libera 14 unidades dando origen al fragmento m/z 41. Otra vía de fragmentación importante es la pérdida de 2 unidades seguida por 14 llevando a los fragmentos con m/z 81 y 67 respectivamente.

El espectro 39 corresponde al 2(4-hidroxibutil)ciclohexanol que elimina el grupo carbinol produciendo el fragmento con m/z 141 que a su vez pierde oxígeno y el grupo metileno dando los fragmentos m/z 125 y 111, este último sufre una división conduciendo a los fragmentos m/z 70 y 41. Otras fragmentaciones importantes son las pérdidas de H_2O y del grupo $C_4H_{10}O$ llevando a los fragmentos con m/z 154 y 98 respectivamente.



A partir del espectro 40 que corresponde a la 2(2-oxociclohexilideno)ciclohexanona, se observa la pérdida de CO para dar el fragmento m/z 164 que a su vez presenta dos rutas de fragmentación importantes: la primera de ellas, a través de un rearrreglo pierde 15 unidades dando lugar al fragmento m/z 149 el cual elimina 28 ó 14 unidades conduciendo a los fragmentos m/z 121 y 135 recíprocamente. En la segunda ruta el fragmento con m/z 164 por medio de cambios prototrópicos puede llevar al fragmento m/z 98, el cual a su vez elimina 17 unidades y prosigue con la fragmentación clásica del hidrocarburo cíclico para dar origen a los fragmentos con m/z 81, 55, 67 y 41.

El espectro 41 que pertenece a la 2(2-oxociclohexil)ciclohexanona debe mostrar un patrón de fragmentación muy similar.



iii) Análisis de IR

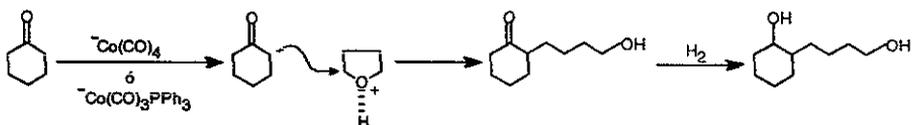
En la tabla 44 y espectro 42 se observa una banda localizada entre $1716-1712\text{ cm}^{-1}$ que indica la presencia de un carbonilo de cetona ya que los aldehídos se ubican a mayores longitudes de onda, asimismo la posición de dicha banda sugiere la existencia de una cetona cíclica de seis miembros⁶⁸. Además se determina una banda amplia situada entre $3469-3427\text{ cm}^{-1}$ que es típica de los alcoholes.

En el sistema catalizado por $Co_2(CO)_8$ se detectan las bandas 2071 , 2023 y 1887 cm^{-1} . Las primeras indican grupos carbonilos terminales en tanto que la última predice la existencia del anión $^-Co(CO)_4$ como probable precursor catalítico. En tanto que las reacciones catalizadas por $Co_2(CO)_8$ modificado por PPh_3 exhibe bandas ubicadas en 2078 , 2023 , 1986 y 1959 cm^{-1} esta última sugiere la presencia de la especie monosustituida $^-Co(CO)_3PPh_3$ la cual debe ser el intermediario catalítico activo. Mientras que en el sistema de catálisis de $Co_2(CO)_8$ asistido por Sml_2 no fué posible identificar bandas que indiquen la presencia de grupos carbonilo de carácter organometálico.

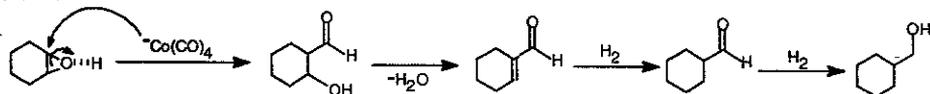
iv) Discusión de tablas y gráficas

De la gráfica 17 y tablas 41, 42, se puede determinar que el óxido de ciclohexeno bajo estas condiciones de reacción se isomeriza preferentemente al compuesto carbonílico correspondiente, siendo más activo para esta transformación el sistema de Co no modificado. Lo anterior ha sido previamente reportado por Eisenmann,^{96,97} quien indica que los óxidos de alqueno sufren tanto isomerización como carbonilación conduciendo a la formación de cetonas por un lado y compuestos β -hidroxicarbonílicos por el otro. Sin embargo, bajo nuestros sistemas catalíticos en

estudio hemos detectado mayor selectividad hacia la reacción de isomerización con respecto a la carbonilación, además de que hemos encontrado que conforme se incrementa el tiempo de contacto, la concentración máxima alcanzada en cada uno de los sistemas va disminuyendo debido a la formación de un producto que sugiere la apertura del disolvente, así como también comprueba una vez más las características básicas de las especies $^-Co(CO)_4$ y $^-Co(CO)_3PPh_3$. Por tanto la 2(4-hidroxibutil)ciclohexanona debe producirse a expensas de la disminución en la concentración de la ciclohexanona, a partir de la siguiente secuencia de reacciones :



Por otro lado, la cuantificación de pequeñas cantidades de ciclohexilmetanol (7.92, 11.02 y 10.51 %) en los tres sistemas de catálisis, nos lleva a pensar que en una porción mínima del óxido de ciclohexeno está sucediendo la carbonilación, a través de la serie de reacciones que se muestran a continuación :

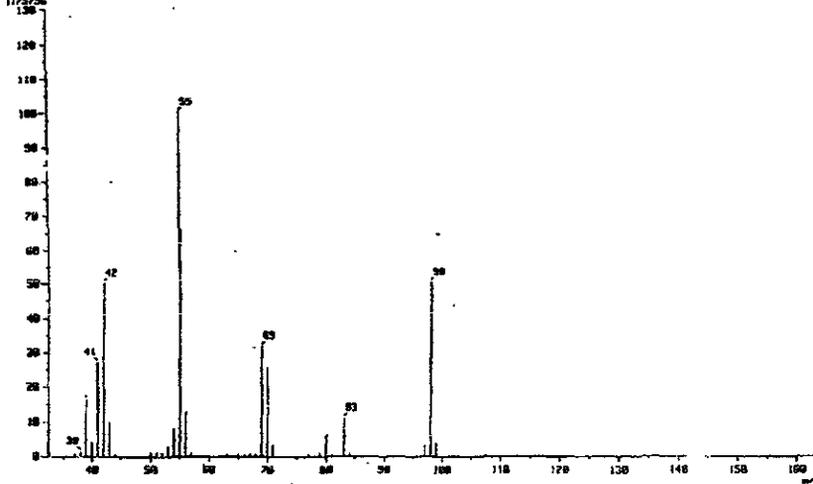


cabe indicar que no fué posible, en ninguno de los sistemas de catálisis, determinar la presencia del aldehído ó de su derivado α,β -insaturado, esto se puede explicar debido a que los ensayos experimentales se realizaron a $150^{\circ}C$ durante tiempos prolongados de contacto, ya que en conformidad con los reportes previos⁸⁹ a temperaturas superiores a $100^{\circ}C$ las reacciones laterales como la deshidratación en la hidroformilación e hidrogenación consecutiva pueden ser favorecidas.

En el sistema de Co asistido por SmI_2 (gráfica 18 y tabla 43) observamos que la concentración máxima de la ciclohexanona es menor comparada con la de los otros dos sistemas de catálisis, no obstante si se cotejan los porcentajes de transformación total en los tres sistemas se puede ver claramente que los tres sistemas son comparativamente efectivos, sin embargo parece ser que en el último sistema es más rápida la conversión de la ciclohexanona hacia los subproductos generados. Además bajo estas condiciones experimentales, fueron detectados dos productos adicionales los cuales deben surgir a partir de una dimerización de la cetona promovida por Sm. Puesto que el Sm es un reactivo eficiente para iniciar las reacciones vía radicales libres, se sugiere que la dimerización sea asistida por el proceso siguiente $Sm^{*2} \rightarrow Sm^{*3}$.

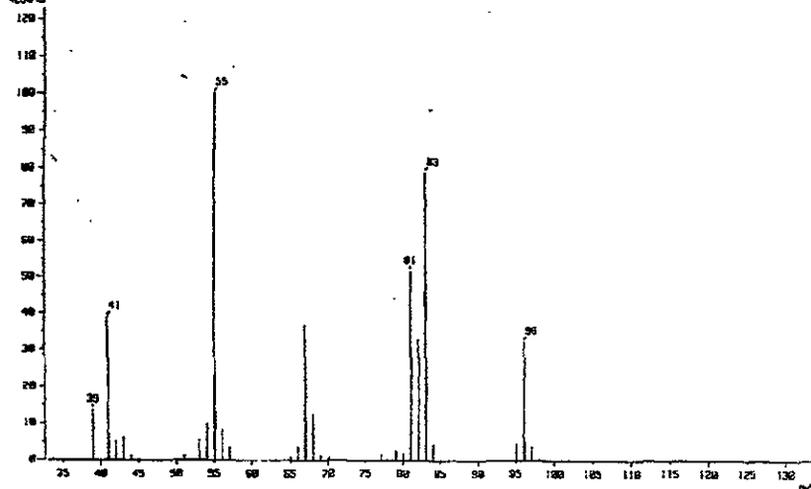
La formación de estos subproductos nos llevó a realizar un estudio adicional del comportamiento del Sm ante compuestos carbonílicos α,β -insaturados.

[Mass Spectrum]
 Date : 08-Jul-96 19:11
 Data : Cabrera-91
 Sample: Co-Gro-B
 Note : D-Ramando-Cabrera-RSGS
 Inlet : GC
 Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular [UV-Linear]
 RT : 4.38 min Scan# : 270-267-285 Temp : 8.0 deg.C
 BP : m/z 55,0000 Int. : 85.17
 Output m/z range : 33.0000 to 163.0500 Cut Level : 0.00 X
 1175256



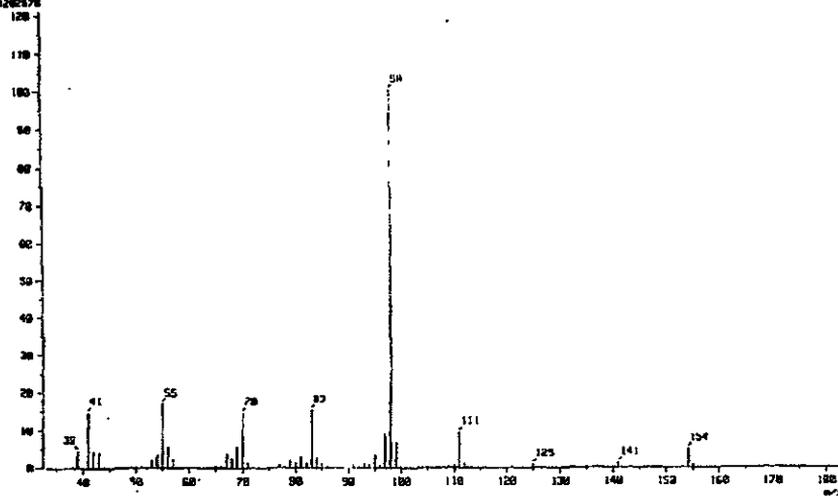
Espectro 37. EM de la ciclohexanona

[Mass Spectrum]
 Date : 08-Jul-96 19:11
 Data : Cabrera-91
 Sample: Co-Gro-B
 Note : D-Ramando-Cabrera-RSGS
 Inlet : GC
 Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular [UV-Linear]
 RT : 7.25 min Scan# : 623-617-636 Temp : 8.0 deg.C
 BP : m/z 55,0000 Int. : 22.02
 Output m/z range : 33.0000 to 134.1800 Cut Level : 0.00 X
 429642



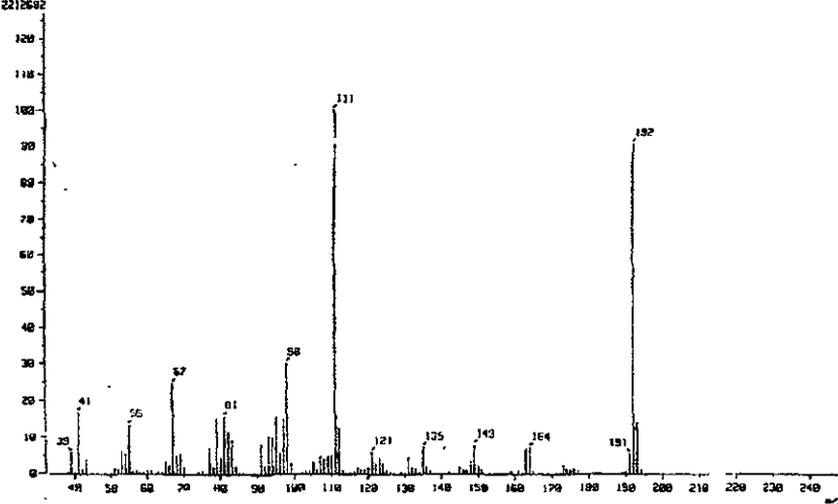
Espectro 38. EM del ciclohexilmetanol

[Mass Spectrum]
 Date : 89-Jul-95 19:11
 Sample: C6-5000
 Note : Dr-Ramondo-Cabrera-FCGS
 Inlet : GC Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular (M-Linear)
 RT : 18.01 min Scan# : 899-936-999 Temp : 8.0 deg.C
 SF : m/z 18.8000 Int. : 371.18
 Output m/z range : 33.8888 to 182.8758 Cut Level : 8.00 %
 4282878



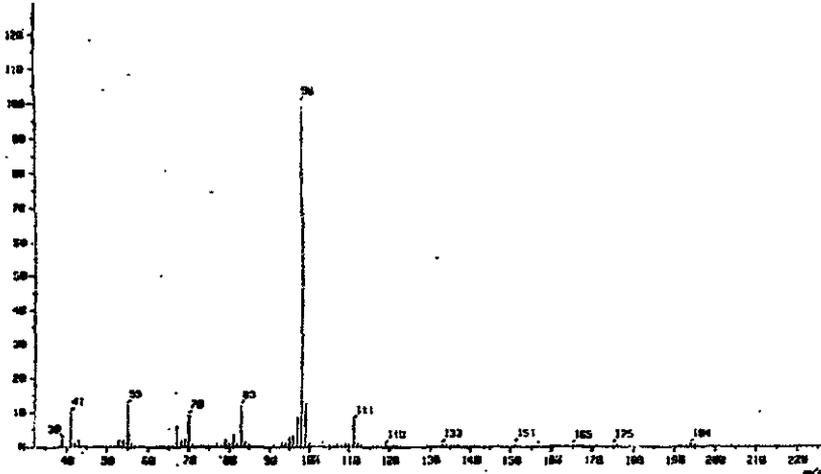
Spectro 39. EM del 2(4-hidroxiutil)ciclohexanol

[Mass Spectrum]
 Date : 89-Jul-95 19:11
 Sample: C6-5000
 Note : Dr-Ramondo-Cabrera-FCGS
 Inlet : GC Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular (M-Linear)
 RT : 13.35 min Scan# : 1147-1149-1167 Temp : 8.0 deg.C
 SF : m/z 111.0000 Int. : 156.48
 Output m/z range : 32.8889 to 245.8848 Cut Level : 8.00 %
 2212692

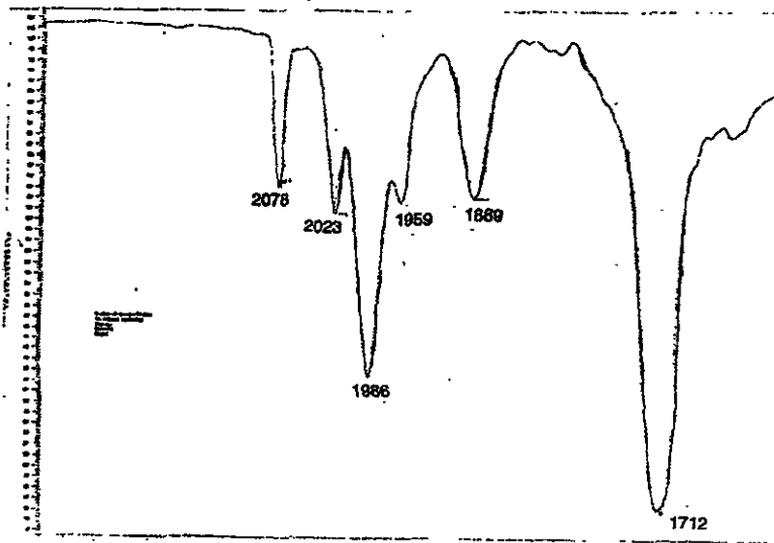


Spectro 40. EM de la 2(2-oxociclohexiliden)ciclohexanona

[Mass Spectrum]
 Date : Cabrera-R
 Sample: Co-Sm-B
 Date : 10-Jul-96 15:13
 Site : D-Prado-Cabrera-20520
 Inlet : GC
 Ion Mode : C1+
 Spectrum Type : Regular (W-Linear)
 RT : 14.66 min Scan# : 1238-1240-1246
 Temp : 8.8 deg.C
 SW : 4000000
 Int. : 0.2000
 Output file range : 33.1665 to 225.2488
 Cur Level : 0.00 x
 0417012



Espectro 41. EM de la 2(2-oxociclohexil)ciclohexanona



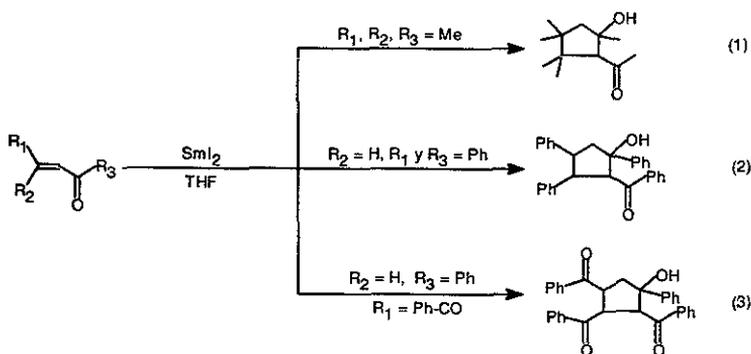
Espectro 42. IR de la región de CO metálicos en la carbonilación del óxido de ciclohexeno en condiciones de gas de síntesis con el sistema $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$.

Tercera Parte

1) SmI_2 ante compuestos carbonílicos α,β -insaturados de cadena lineal

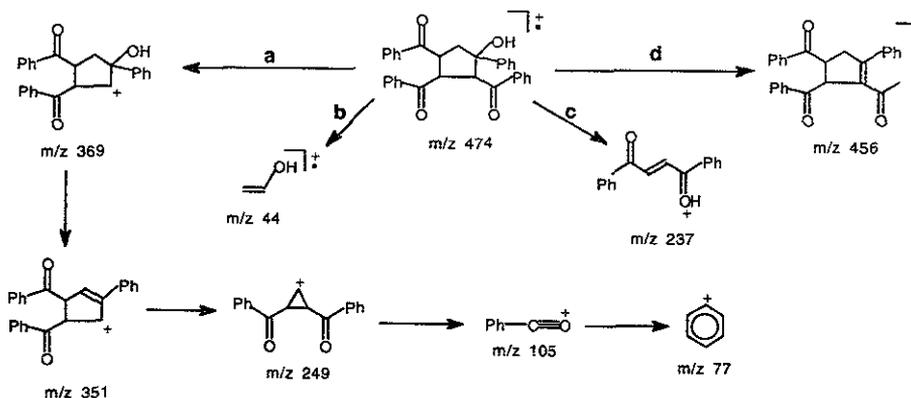
a) Caracterización de los productos

Los productos determinados en la reacción de compuestos carbonílicos α,β -insaturados de cadena abierta con SmI_2 fueron los siguientes :



1,3,3,4,4-pentametil-2-acetilciclopentanol (**1**); 1,3,4-trifenil-2-benzoilciclopentanol (**2**) y 1-fenil-2,3,4-tribenzoil-1-ciclopentanol (**3**), los cuales fueron caracterizados mediante las técnicas de IR, RMN ^1H y EM-CFV. Estos productos fueron cuantificados mediante la técnica de CFV. Cuando la reacción de (**3**) se realizó en presencia de HMPA como cosolvente, se aisló un nuevo complejo de Sm cuya estructura fué determinada por Difracción de Rayos X, la fórmula del compuesto resultó ser: $[\text{Sm}(\text{HMPA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} 3[\text{I}]^-$ tablas 47 y 48.

El espectro 43 corresponde al compuesto (**3**), en donde se observa a través de la vía **a** de fragmentación, la pérdida del grupo benzoilo m/z 105 para dar origen al fragmento m/z 369 que a su vez elimina H_2O para conducir al fragmento m/z 351 que sufre un reacomodo y lleva al fragmento m/z 249 el cual finalmente lleva al fragmento m/z 105 el cual representa al PB. Otras dos vías de fragmentación importantes son **b** y **c** en donde se propone un reacomodo para dar los fragmentos m/z 44 y 237 respectivamente. También el compuesto puede sufrir la pérdida inicial de H_2O (**d**) para dar origen al fragmento m/z 456 como se muestra a continuación :



A partir de los datos de IR (tabla 45 compuesto **3**) se detecta una banda amplia situada en 3365 cm^{-1} que corresponde al alcohol en tanto que se observan tres señales ubicadas en 1683 , 1655 y 1636 cm^{-1} que son asignables a los tres grupos carbonilos. Adicionalmente se observan bandas en aproximadamente 3035 y 1519 cm^{-1} que indican la presencia de sistemas aromáticos. En tanto que el espectro de RMN ^1H (No. 44) exhibe señales aromáticas entre 7.0 - 7.85 ppm que integran para 20 Hs , así como una señal doble localizada en 4.68 ppm que integra para 1H y que corresponde al OH. Adicionalmente se observan señales múltiples ubicadas entre 2.4 y 2.7 ppm así como entre 4.73 y 5.1 ppm cuyas integraciones indican la presencia de 2 y 3 protones respectivamente, las primeras se asignan al grupo metileno del hidrocarburo cíclico en tanto que las segundas pertenecen a los 3H unidos a los carbonos que soportan el grupo benzilo. Los espectros **45** y **47**, recíprocamente corresponden a los compuestos **(1)** m/z **198** y **(2)** m/z **419**, los cuales exhiben un patrón de fragmentación similar a aquel mostrado por el compuesto **(3)**. Este último compuesto presenta un ión molecular de masa impar debido a que la técnica de EM utilizada fué por IC. Los fragmentos característicos para el compuesto **(1)**, son: m/z **198** M^+ (IE); **180**; **165**; **137**; **123**; **99** PB; **95**; **81**; **67**; **55** y **41**, en tanto que para el compuesto **(2)**, son: m/z **419** M^+ (IC); **401**; **341**; **295**; **105** PB y **77**.

En los datos de IR del compuesto **(1)** (tabla 45) se observa la señal en 3450 cm^{-1} que indica la presencia del alcohol así como la banda localizada en 1683 cm^{-1} asignable al grupo carbonilo, además se detecta la ausencia de señales características de grupos aromáticos. En su espectro de RMN ^1H (No. 46) se detectan señales a campo alto localizadas en 0.93 , 0.94 , 1.01 y 1.06 ppm que corresponden a los metilos de tipo gem, bandas adicionales ubicadas en 1.31 y 2.24 ppm que pertenecen al metilo base del OH y al metilo del grupo acilo respectivamente, todas ellas integran para 3Hs . También se observan señales en 5.29 y 2.88 ppm que se asignan con el OH y el CH unido al acetilo. Finalmente el metileno del ciclopentano se observa como dos señales dobles localizadas entre 1.67 y 2.03 ppm .

De manera similar a los compuestos anteriores el IR del compuesto (2) (tabla 45) presenta las señales características del alcohol (3432 cm^{-1}) y del carbonilo (1653 cm^{-1}), igualmente se detectan bandas ubicadas en 3056 y 1599 cm^{-1} , típicas de sistemas aromáticos. Por otro lado el espectro 48 de RMN ^1H muestra señales localizadas entre 7.0 - 7.6 ppm que integran para 20 Hs y que corresponden a los sistemas aromáticos, así como una señal doble en 5.23 ppm que integra para 1H la cual se asigna al grupo OH. Se observan también una serie de señales localizadas entre 2.5 y 4.6 ppm que integran todas ellas para 1H y que corresponden a los protones del ciclopentano, tal y como se muestra a continuación :

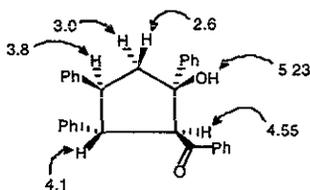


Tabla 45 Datos de IR de los productos obtenidos en la reacción de cetonas α,β -insaturadas con Sml/HMPA

(1) cm^{-1}	(2) cm^{-1}	(3) cm^{-1}
3450 fa	3432 fa	3365 fa
2968 f	3056 d	3035 d
2873 f	2941 f	2924 f
1683 f	2862 f	2858 f
1467 m	1653 f	1683 f
1454 m	1599 m	1655 f
1381 d	1493 m	1636 f
1190 f	1448 m	1519 m
1149 m	1378 d	1490 m
1091 f	1104 f	1473 mh
1056 f	1057 f	1457 d
937 d	1027 f	1150 m
879 d	949 d	1115 f
----	915 d	1072 f
----	----	1024 f
----	----	902 d

(1) 1,3,3,4,4-pentametil-2-acetilciclopentanol

(2) 1,3,4-trifenil-2-benzoylciclopentanol

(3) 1-fenil-2,3,4-tribenzoylciclopentanol

b) Discusión de resultados

De las reacciones realizadas cuyos rendimientos se muestran en la tabla 46 se puede deducir que el SmI_2 promueve tanto la reducción como la ciclodimerización reductiva del doble enlace C-C de cetonas α,β -insaturadas. Asimismo la experiencia 4 muestra que la adición de HMPA incrementa el rendimiento del producto de ciclodimerización. Es importante señalar que empleando este sistema el rendimiento del producto es mayor así como el tiempo para completar la reacción es más corto comparado con lo reportado por Takaki⁹⁹ y Jianchun¹⁰⁰ quienes emplean los sistemas Yb/THF/HMPA y $\text{NdCl}_2/\text{Li}^+\text{Naftaluro}^-$ respectivamente para llevar a cabo la ciclodimerización de compuestos carbonílicos α,β -insaturados. Por otro lado Inanaga¹⁰¹ et. al. reportaron que la reacción entre derivados de ácidos conjugados y SmI_2 conducen exclusivamente a productos de hidrodimerización, mientras que Cabrera¹⁰² ha descrito que el enlace doble C-C de ácidos y ésteres α,β -insaturados es reducido empleando SmI_2/HMPA .

Tabla 46. Ciclodimerización de cetonas α,β -insaturadas promovida por SmI_2 y SmI_2/HMPA

Exp.	Sustrato	Producto	%	Sustrato Reducido (C=C) %	Tiempo de reacción (min)
1			85	15	1
2			43	57	1
3			61	---	1
4			82	---	1

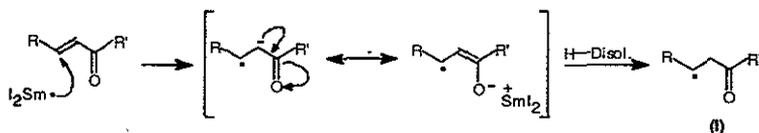
Condiciones: sustrato 0.25 mmoles, SmI_2 0.5 mmoles T. A. atm. Inerte (N_2)

Los rendimientos fueron determinados a partir de la técnica EM-CFV.

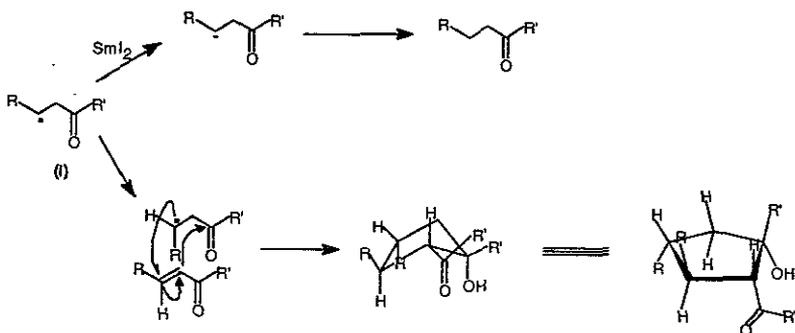
*Reacción realizada en presencia de HMPA 1.14 mmoles

En la reducción, así como en la ciclodimerización se puede sugerir como intermediario importante el β ceto radical (I) que surge a partir de la transferencia de $1e^-$ a partir del Sm hacia el

compuesto carbonílico conjugado, dando origen al radical enolato cuya protonación lleva a la especie mencionada :

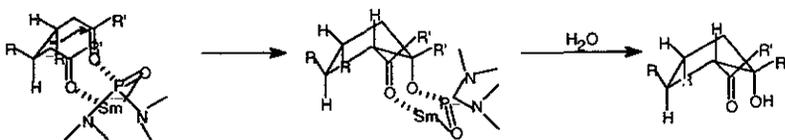


El β ceto radical (I) puede seguir dos vías, una de ellas es la interacción con una molécula nueva de SmI_2 para dar lugar al carbanión correspondiente que al protonarse conduce al producto de reducción. Por otro lado el radical ceto puede iniciar la ciclización mediante el ataque a una segunda molécula de sustrato seguida por un ataque a el carbonilo de la primer molécula, como se muestra a continuación :



Esta estructura que conduce a la ciclodimerización debe ser el estado de transición de mayor estabilidad debido a que los grupos más voluminosos (en el momento en que se aproximan las moléculas) se encuentran en posiciones aproximadamente opuestas, originando productos cíclicos en donde tales grupos se encuentran en posiciones anti. Lo anterior produce ciclopentanoles con estereoquímica definida, como lo demuestra el difractograma de Rayos X para el compuesto **3** (figura 4), como ha sido previamente reportado en sistemas similares⁹⁹. En estos casos se ha sugerido que el control estereoquímico se deba a una quelación del ión Sm^{3+} (generado durante la reducción) con los grupos funcionales básicos presentes en la molécula sustrato. Cuando la reacción ocurre en presencia de HMPA el incremento en el rendimiento podría explicarse debido a la formación de un intermediario quelato de 11 miembros en donde participan el Sm y la HMPA permitiendo que esta especie sea más estable favoreciendo el ataque del anión sobre el carbonilo. Cabe mencionar que en ausencia de HMPA la dimensión del Sm

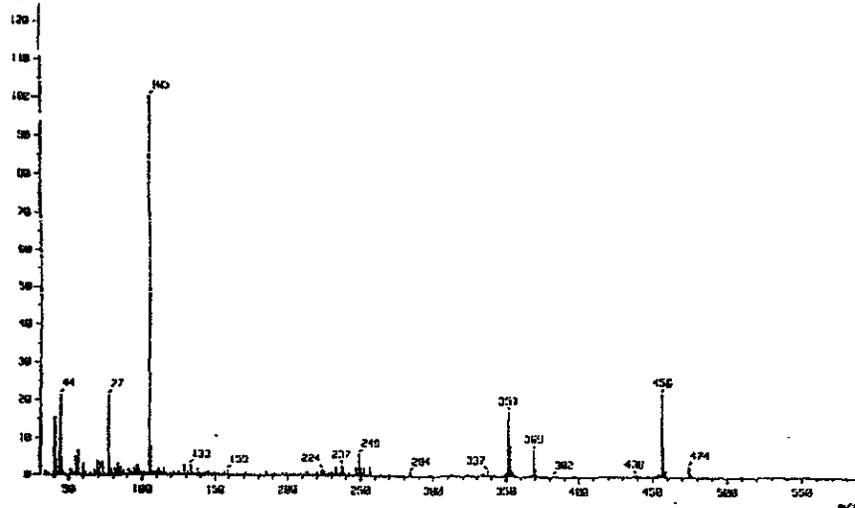
probablemente no es suficiente como para quelatar con cierta facilidad las posiciones terminales del dímero lineal.



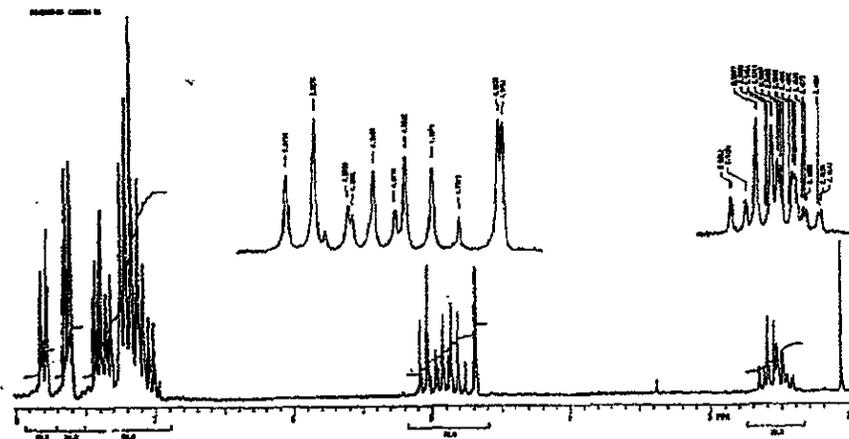
Cuando se adiciona H_2O a la reacción el complejo quelato se destruye, lo cual se demuestra por la aparición de un sólido cristalino cuya estructura corresponde a: $[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{PO}\}_3\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} 3\text{I}^{-103}$. La presencia de este complejo comprueba además las características oxofílicas del elemento lantánido ya que el halógeno es sustituido por H_2O . Adicionalmente se observó que al agregar H_2O a la solución azul formada por SmI_2/THF cambió a violeta y finalmente desarrolló un color amarillo pálido, en este momento se forma el sólido cristalino que resulta ser sensible al aire. El compuesto aislado es soluble en CHCl_3 , CH_2Cl_2 y Me_2CO pero insoluble en hexano y éter etílico. Cabe indicar que cuando este compuesto se adiciona como promotor no ocurre reacción alguna.

La estructura de Rayos X (figura 5) muestra una configuración pentagonal bipiramidal distorsionada donde el catión $[\text{Sm}(\text{HMPA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ está rodeado por iones I^- . Estos iones están unidos a los hidrógenos de las moléculas de H_2O coordinadas en forma de par iónico íntimo. Las tres moléculas de HMPA se coordinan al Sm a través de átomos de oxígeno. Dos de estos ligantes se encuentran en posiciones axiales de la bipirámide, en tanto que la unidad remanente de HMPA y las cuatro moléculas de H_2O forman el plano basal del pentágono en la estructura poliédrica de coordinación. Las distancias medidas son las siguientes: $\text{Sm}-\text{O}(\text{H}_2\text{O}) = 2.439(9)$; $\text{Sm}-\text{O}(\text{HMPA})_{\text{axial}} = 2.279(11)$; $\text{Sm}-\text{O}(\text{HMPA})_{\text{equatorial}} = 2.324(7)$; $\text{P}-\text{O} = 1.498(5)$; $\text{P}-\text{N} = 1.615(12)$; $\text{N}-\text{C} = 1.447(16)$ Å. Angulos de enlace: $\text{O}_{\text{axial}}-\text{Sm}-\text{O}_{\text{axial}} = 175(3)$; $\text{O}-\text{Sm}-\text{O}$ plano basal = $72(3)$.

C Mass Spectrum 1
 Date : Colomero-8
 Sample: diacetone
 Note : Di-Acetonide-C-ROSES
 Inlet : Direct Ion Mode : CI+
 Spectrum Type : Negative (MS-Linear)
 RT : 3.25 min Scan# : 155.72
 BP : avz 183.8605 Int. : 297.37 Temp : 145.7 deg.C
 Output m/z range : 33.6830 to 507.2870 C/G Level : 0.00 x
 3672881

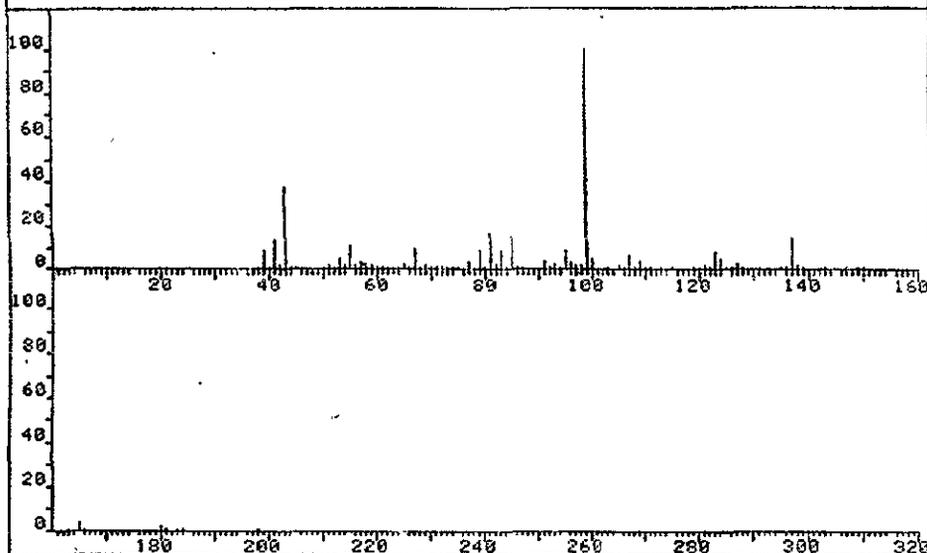


Espectro 43. EM del 1-fenil-2,3,4-tribenzociclopentanol

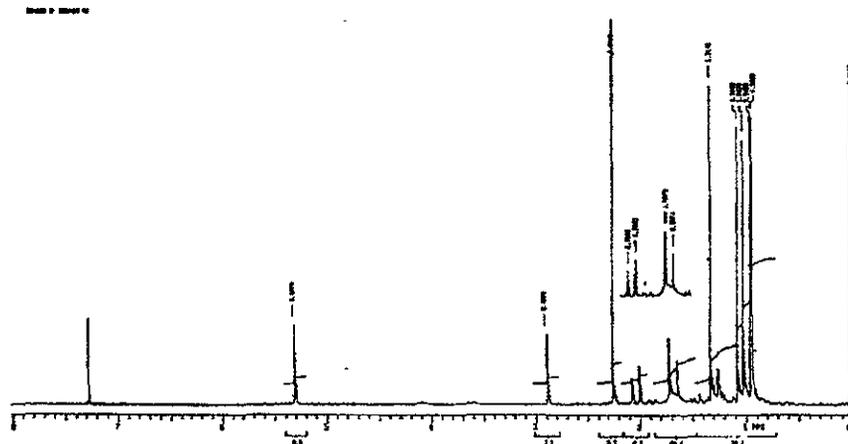


Espectro 44. RMN H' del 1-fenil-2,3,4-tribenzociclopentanol

PRN 9988	SPECTRUM 199	RETENTION TIME 6.5
LARGST 4: 99.2, 100.0	43.2, 37.7	81.2, 17.3
LAST 4: 181.3, .3	183.2, .9	65.2, 15.4
		184.2, .2
		198.3, .4
		PAGE 1 Y = 1.00

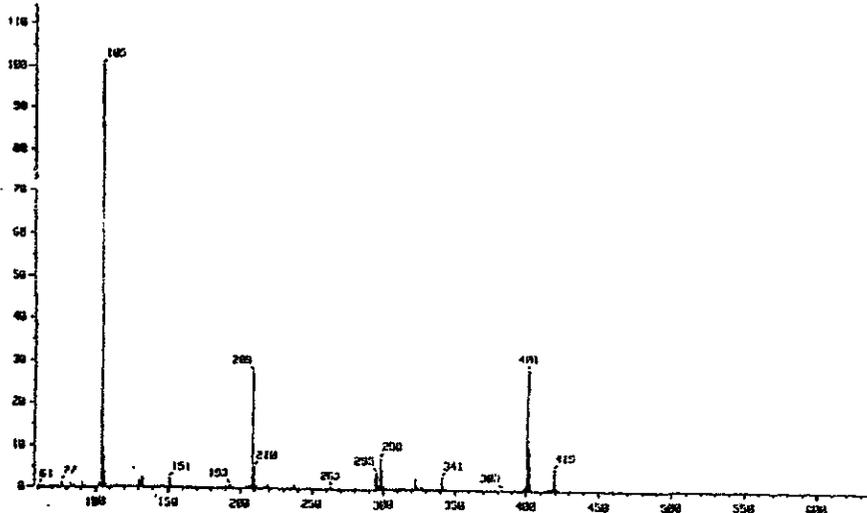


Espectro 45. EM del 1,3,3,4,4-pentametil-2-acetilciclopentanol

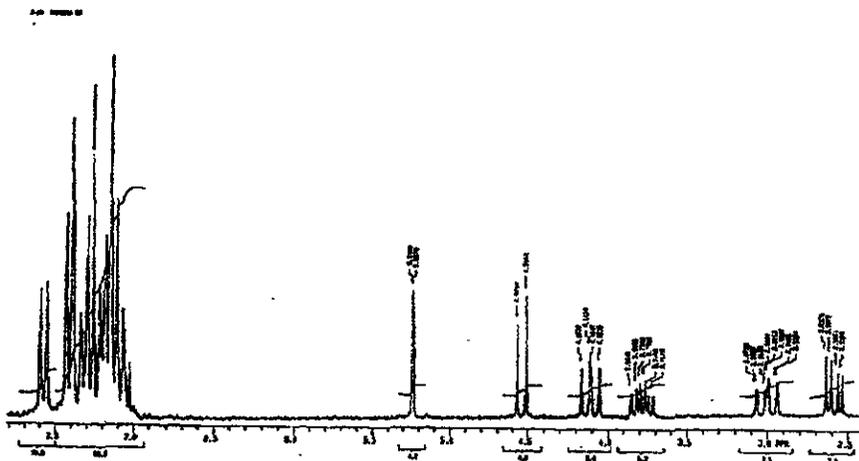


Espectro 46. RMN H¹ del 1,3,3,4,4-pentametil-2-acetilciclopentanol

1 Mass Spectrum 3
 Date : 24-Mar-20 09:14
 Sample: 01mar_20
 Note : D-01mar-20-0305
 Inlet : Direct Ion Mode : ESI+
 Spectrum Type : Regular (MF-Linear)
 RT : 0.85 min Scan# : 115,211 Temp : 50.1 deg.C
 SP : m/z 100.0000 Int. : 345.43
 Output m/z range : 66.0000 to 636.6700 Cal Level : 6.00 %
 4162103



Espectro 47. EM del 1,3,4-trifenil-2-benzoilciclopentanoli



Espectro 48. RMN H¹ del 1,3,4-trifenil-2-benzoilciclopentanoli

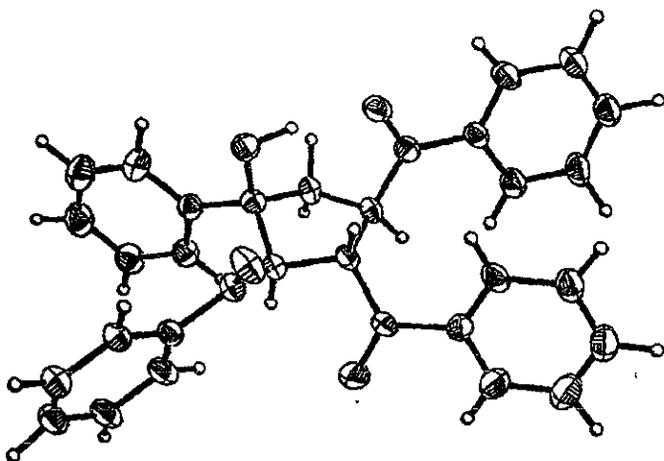


Figura 4. Diagrama de la estructura del 1-fenil-2,3,4-tribenzoil ciclopentanol

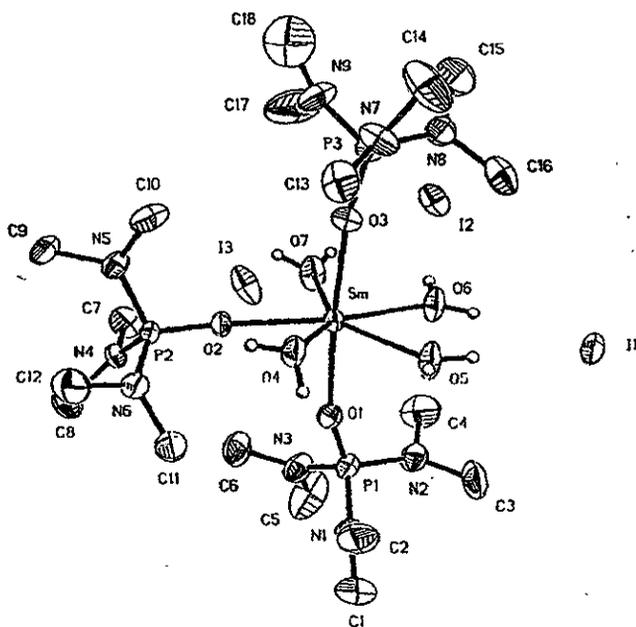


Figura 5. Diagrama de la estructura del complejo $[((\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO}]_3\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+} \cdot 3[\text{I}]^-$

Tabla 47. Angulos de enlace para el complejo $[(\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO})_3\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}\text{I}_3^-$

O(1)-Sm-O(2)	83.9 (3)	O(1)-Sm-O(3)	174.9 (3)
O(2)-Sm-O(3)	100.6 (3)	O(1)-Sm-O(4)	96.8 (3)
O(2)-Sm-O(4)	75.6 (2)	O(3)-Sm-O(4)	86.6 (3)
O(1)-Sm-O(5)	85.8 (3)	O(2)-Sm-O(5)	142.8 (2)
O(3)-Sm-O(5)	91.8 (3)	O(4)-Sm-O(5)	70.2 (3)
O(1)-Sm-O(6)	87.6 (3)	O(2)-Sm-O(6)	145.1 (3)
O(3)-Sm-O(6)	87.3 (3)	O(4)-Sm-O(6)	139.1 (3)
O(5)-Sm-O(6)	69.6 (3)	O(1)-Sm-O(7)	92.0 (3)
O(2)-Sm-O(7)	75.9 (3)	O(3)-Sm-O(7)	86.9 (3)
O(4)-Sm-O(7)	149.0 (3)	O(5)-Sm-O(7)	140.3 (3)
O(6)-Sm-O(7)	70.7 (3)	O(1)-P(1)-N(1)	107.2 (5)
O(1)-P(1)-N(2)	116.4 (5)	N(1)-P(1)-N(2)	108.1 (5)
O(1)-P(1)-N(3)	109.2 (5)	N(1)-P(1)-N(3)	112.1 (5)
N(2)-P(1)-N(3)	103.9 (6)	O(2)-P(2)-N(4)	112.2 (4)
O(2)-P(2)-N(5)	109.4 (4)	N(4)-P(2)-N(5)	107.2 (5)
O(2)-P(2)-N(6)	109.5 (5)	N(4)-P(2)-N(6)	108.0 (5)
N(5)-P(2)-N(6)	110.5 (5)	O(3)-P(3)-N(7)	108.9 (5)
O(3)-P(3)-N(8)	112.2 (5)	N(7)-P(3)-N(8)	107.7 (6)
O(3)-P(3)-N(9)	110.1 (6)	N(7)-P(3)-N(9)	111.1 (6)
N(8)-P(3)-N(9)	106.8 (6)	Sm-O(1)-P(1)	158.5 (5)
Sm-O(2)-P(2)	163.3 (4)	Sm-O(3)-P(3)	168.3 (5)
P(1)-N(1)-C(1)	121.5 (9)	P(1)-N(1)-C(2)	124.6 (9)
P(1)-N(1)-C(1)	121.5 (9)	P(1)-N(1)-C(2)	124.6 (9)
C(1)-N(1)-C(2)	113.1 (11)	P(1)-N(2)-C(3)	121.7 (9)
P(1)-N(2)-C(4)	120.7 (10)	C(3)-N(2)-C(4)	113.6 (11)
P(1)-N(3)-C(5)	125.0 (10)	P(1)-N(3)-C(6)	121.3 (10)
C(5)-N(3)-C(6)	113.0 (12)	P(2)-N(4)-C(7)	120.0 (8)
P(2)-N(4)-C(8)	124.4 (8)	C(7)-N(4)-C(8)	114.6 (10)
P(2)-N(5)-C(9)	122.9 (8)	P(2)-N(5)-C(10)	120.6 (8)
C(9)-N(5)-C(10)	115.6 (10)	P(2)-N(6)-C(11)	121.7 (8)
P(2)-N(6)-C(12)	123.1 (8)	C(11)-N(6)-C(12)	113.4 (9)
P(3)-N(7)-C(13)	123.6 (9)	P(3)-N(7)-C(14)	124.4 (9)
C(13)-N(7)-C(14)	112.0 (11)	P(3)-N(9)-C(18)	128.1 (13)
C(17)-N(9)-C(18)	111.9 (15)		

Tabla 48. Distancias de enlace para el complejo $[(\text{CH}_3)_2\text{N})_3\text{PO})_3\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}\text{I}_3^-$

Sm-O(1)	2.289 (7)	Sm-O(2)	2.324 (7)
Sm-O(3)	2.268 (7)	Sm-O(4)	2.444 (8)
Sm-O(5)	2.449 (8)	Sm-O(6)	2.427 (8)
Sm-O(7)	2.432 (8)	P(1)-O(1)	1.503 (8)
P(1)-N(1)	1.606 (9)	P(1)-N(2)	1.632 (11)
P(1)-N(3)	1.608 (11)	P(2)-O(2)	1.492 (7)
P(2)-N(4)	1.628 (9)	P(2)-N(5)	1.621 (9)
P(2)-N(6)	1.630 (8)	P(3)-O(3)	1.500 (7)
P(3)-N(7)	1.604 (10)	P(3)-N(8)	1.603 (11)
P(3)-N(9)	1.600 (13)	N(1)-C(1)	1.468 (16)
N(1)-C(2)	1.439 (18)	N(2)-C(3)	1.440 (17)

N(2)-C(4)	1.453 (17)	N(3)-C(5)	1.450 (22)
N(3)-C(6)	1.422 (17)	N(4)-C(7)	1.439 (14)
N(4)-C(8)	1.445 (15)	N(5)-C(9)	1.480 (15)
N(5)-C(10)	1.435 (16)	N(6)-C(11)	1.434 (16)
N(6)-C(12)	1.458 (17)	N(7)-C(13)	1.440 (16)
N(7)-C(14)	1.450 (21)	N(8)-C(15)	1.431 (18)
N(8)-C(16)	1.483 (19)	N(9)-C(17)	1.431 (25)
N(9)-C(18)	1.347 (26)		

Tabla 49. Angulos de enlace del 1-fenil-2,3,4-tribenzoil-1-ciclopentanol

C(1)-O(1)-H(1)	109 (2)	O(1)-C(1)-C(6)	107.8 (2)
O(1)-C(1)-C(5)	110.4 (2)	C(6)-C(1)-C(5)	114.1 (2)
O(1)-C(1)-C(2)	110.0 (2)	C(6)-C(1)-C(2)	113.8 (2)
C(5)-C(1)-C(2)	100.8 (2)	C(12)-C(2)-C(3)	112.7 (2)
C(12)-C(2)-C(1)	105.0 (2)	C(3)-C(2)-C(1)	104.3 (2)
C(12)-C(2)-H(2)	108.6 (14)	C(3)-C(2)-H(2)	107.6 (3)
C(1)-C(2)-H(2)	108.4 (13)	C(19)-C(3)-H(2)	111.4 (2)
C(19)-C(3)-C(4)	114.2 (2)	C(2)-C(3)-C(4)	105.8 (2)
C(19)-C(3)-H(3)	106.8 (13)	C(2)-C(3)-H(3)	107.9 (13)
C(4)-C(3)-H(3)	110.7 (14)	C(26)-C(4)-C(5)	111.1 (2)
C(26)-C(4)-C(3)	111.6 (2)	C(5)-C(4)-C(3)	104.5 (2)
C(26)-C(4)-H(4)	108.6 (14)	C(5)-C(4)-H(4)	111.0 (14)
C(3)-C(4)-H(4)	110.1 (14)	C(1)-C(5)-C(4)	107.1 (2)
C(1)-C(5)-H(5A)	108.5 (14)	C(4)-C(5)-H(5A)	106.9 (14)
C(1)-C(5)-H(5B)	112.6 (14)	C(4)-C(5)-H(5B)	113.1 (14)
H(5A)-C(5)-H(5B)	109.0 (2)	C(7)-C(6)-C(11)	117.6 (2)
C(7)-C(6)-C(1)	121.6 (2)	C(11)-C(6)-C(1)	120.8 (2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.7 (3)	C(6)-C(7)-H(7)	117.0 (2)
C(8)-C(7)-H(7)	122.0 (2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.9 (3)
C(9)-C(8)-H(8)	121.0 (2)	C(7)-C(8)-H(8)	119.0 (3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.5 (3)	C(8)-C(9)-H(9)	122.0 (2)
C(10)-C(9)-H(9)	119.0 (2)	C(9)-C(10)-C(11)	119.7 (3)
C(9)-C(10)-H(10)	119.0 (2)	C(11)-C(10)-H(10)	121.0 (2)
C(10)-C(11)-C(6)	121.5 (3)	C(10)-C(11)-H(11)	119.0 (2)
C(6)-C(11)-H(11)	119.0 (2)	O(2)-C(12)-H(13)	120.2 (2)
O(2)-C(12)-C(2)	119.5 (2)	C(13)-C(12)-C(2)	120.4 (2)
C(18)-C(13)-C(14)	118.3 (2)	C(18)-C(13)-C(12)	123.4 (2)
C(14)-C(13)-C(12)	118.3 (2)	C(15)-C(14)-C(13)	120.6 (3)
C(15)-C(14)-H(14)	123.0 (2)	C(13)-C(14)-H(14)	116.0 (2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.2 (3)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0 (2)
C(14)-C(15)-H(15)	120.0 (2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.1 (2)
C(17)-C(16)-H(16)	120.0 (2)	C(15)-C(16)-H(16)	120.0 (2)
C(16)-C(17)-C(18)	120.1 (3)	C(16)-C(17)-H(17)	123.0 (2)
C(18)-C(17)-H(17)	117.0 (2)	C(13)-C(18)-C(17)	120.7 (2)
C(13)-C(18)-H(18)	119.0 (2)	C(17)-C(18)-H(18)	121.0 (2)
O(3)-C(19)-C(20)	119.3 (2)	O(3)-C(19)-C(3)	119.8 (2)
C(20)-C(19)-C(3)	121.0 (2)	C(25)-C(20)-C(21)	119.5 (2)
C(25)-C(20)-C(19)	122.3 (2)	C(21)-C(20)-C(19)	118.1 (2)
C(22)-C(21)-C(20)	119.8 (3)	C(22)-C(21)-H(21)	122.0 (2)
C(20)-C(21)-H(21)	118.0 (2)	C(23)-C(22)-C(21)	120.5 (3)
C(23)-C(22)-H(22)	119.0 (2)	C(21)-C(22)-H(22)	121.0 (2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.2 (2)	C(22)-C(23)-H(23)	121.0 (2)

C(24)-C(23)-H(23)	119.0 (2)	C(23)-C(24)-C(25)	119.8 (3)
C(23)-C(24)-H(24)	121.0 (2)	C(25)-C(24)-H(24)	119.0 (2)
C(20)-C(25)-C(24)	120.2 (3)	C(20)-C(25)-H(25)	117.0 (2)
C(24)-C(25)-H(25)	123.0 (2)	O(4)-C(26)-C(27)	119.7 (2)
O(4)-C(26)-C(4)	118.3 (2)	C(27)-C(26)-C(4)	122.0 (2)
C(28)-C(27)-C(32)	118.9 (2)	C(28)-C(27)-C(26)	122.4 (2)
C(32)-C(27)-C(26)	118.7 (2)	C(29)-C(28)-C(27)	120.2 (2)
C(29)-C(28)-H(28)	122.0 (2)	C(27)-C(28)-H(28)	118.0 (2)
C(30)-C(29)-C(28)	120.3 (3)	C(30)-C(29)-H(29)	123.0 (2)
C(28)-C(29)-H(29)	116.0 (2)	C(29)-C(30)-C(31)	120.5 (2)
C(29)-C(30)-H(30)	123.0 (2)	C(31)-C(30)-H(30)	116.0 (2)
C(30)-C(31)-C(32)	119.6 (3)	C(30)-C(31)-H(31)	126.0 (2)
C(32)-C(31)-H(31)	114.0 (2)	C(31)-C(32)-C(27)	120.5 (3)
C(31)-C(32)-H(32)	125.0 (2)	C(27)-C(32)-H(32)	114.0 (2)

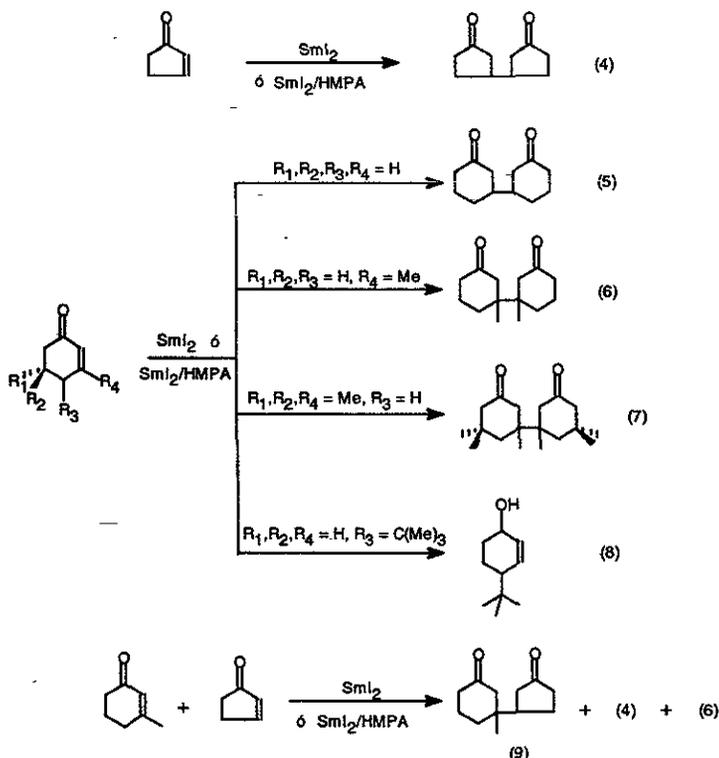
Tabla 50. Distancias de enlace del 1-fenil-2,3,4-tribenzoil-1-ciclopentanol

O(1)-C(1)	1.431 (3)	O(1)-H(1)	0.930 (3)
O(2)-C(12)	1.222 (3)	O(3)-C(19)	1.211 (3)
O(4)-C(26)	1.234 (3)	C(1)-C(6)	1.519 (3)
C(1)-C(5)	1.529 (3)	C(1)-C(2)	1.561 (3)
C(2)-C(12)	1.518 (3)	C(2)-C(3)	1.535 (3)
C(2)-H(2)	0.97 (3)	C(3)-C(19)	1.514 (3)
C(3)-C(4)	1.570 (3)	C(3)-H(3)	1.00 (3)
C(4)-C(26)	1.518 (3)	C(4)-C(5)	1.549 (3)
C(4)-H(4)	0.96 (2)	C(5)-H(5A)	0.96 (3)
C(5)-H(5B)	1.02 (3)	C(6)-C(7)	1.385 (3)
C(6)-C(11)	1.393 (3)	C(7)-C(8)	1.393 (4)
C(7)-H(7)	0.95 (3)	C(8)-C(9)	1.368 (5)
C(8)-H(8)	0.94 (4)	C(9)-C(10)	1.378 (4)
C(9)-H(9)	1.01 (3)	C(10)-C(11)	1.389 (4)
C(10)-H(10)	0.96 (3)	C(11)-H(11)	1.000 (3)
C(12)-C(13)	1.494 (3)	C(13)-C(18)	1.384 (3)
C(13)-C(14)	1.395 (3)	C(14)-C(15)	1.384 (4)
C(14)-H(14)	0.98 (3)	C(15)-C(16)	1.372 (4)
C(15)-H(15)	0.95 (3)	C(16)-C(17)	1.371 (4)
C(16)-H(16)	0.99 (3)	C(17)-C(18)	1.388 (4)
C(17)-H(17)	1.00 (3)	C(18)-H(18)	0.93 (3)
C(19)-C(20)	1.491 (3)	C(20)-C(25)	1.386 (3)
C(20)-C(21)	1.392 (3)	C(21)-C(22)	1.383 (4)
C(21)-H(21)	1.00 (3)	C(22)-C(23)	1.373 (5)
C(22)-H(22)	0.95 (3)	C(23)-C(24)	1.381 (5)
C(23)-H(23)	0.96 (3)	C(24)-C(25)	1.387 (4)
C(24)-H(24)	1.03 (3)	C(25)-H(25)	0.95 (3)
C(26)-C(27)	1.478 (3)	C(27)-C(28)	1.388 (3)
C(27)-C(32)	1.390 (4)	C(28)-C(29)	1.382 (4)
C(28)-H(28)	0.98 (3)	C(29)-C(30)	1.369 (4)
C(29)-H(29)	1.02 (3)	C(30)-C(31)	1.375 (5)
C(30)-H(30)	0.99 (3)	C(31)-C(32)	1.385 (4)
C(31)-H(31)	1.01 (3)	C(32)-H(32)	0.93 (3)

2) SmI_2 ante compuestos carbonílicos α,β -insaturados de estructura cíclica

a) Caracterización de los productos

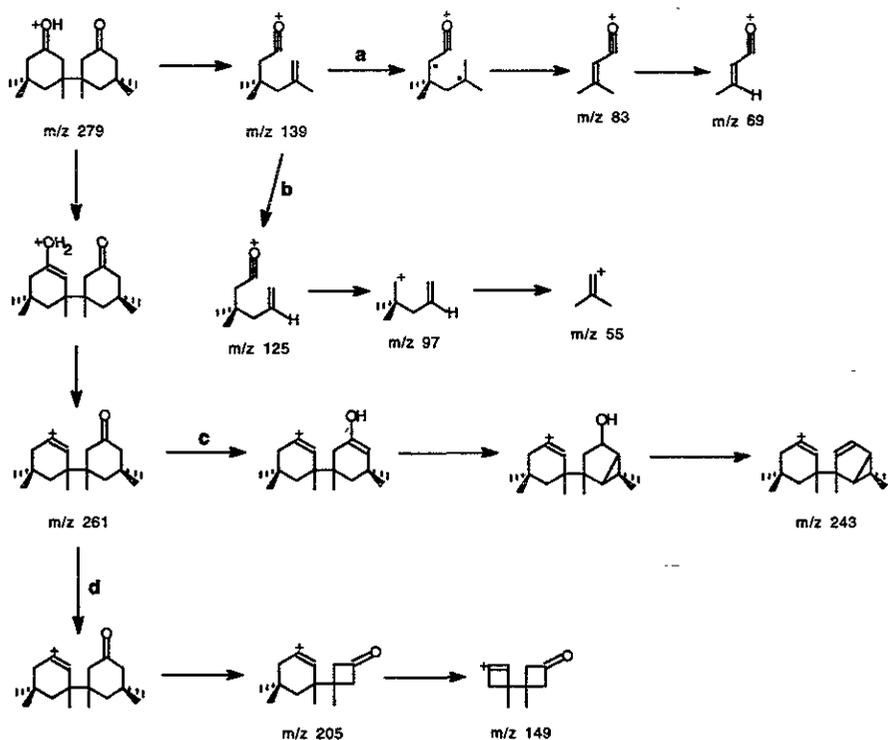
Los productos obtenidos a partir de la reacción de compuestos carbonílicos α,β -insaturados de carácter cíclico con SmI_2 en presencia y ausencia de HMPA, fueron los siguientes :



3(3-oxociclopentil)ciclopentanona (4); 3(3-oxociclohexil)ciclohexanona (5); 3(1-metil-3-oxo ciclohexil)-3-metil-ciclohexanona (6); 3(1,5,5-trimetil-3-oxociclohexil)-3,5,5-trimetil-ciclohexanona (7); 4-terbutil-2-ciclohexenol (8) y 3(3-oxociclopentil)-3-metil-ciclohexanona (9). El compuesto (7) fué caracterizado mediante las técnicas de EM, RMN¹H y Rayos X, en tanto que los compuestos restantes únicamente fueron determinados por EM. La cuantificación de todos ellos se realizó a través de CFV.

El espectro 49 corresponde al compuesto (7) el cual sufre simultáneamente dos rupturas, una C-C y otra ruptura α al carbonilo dando origen a la especie cuya m/z es 139, este fragmento a su vez puede sufrir pérdidas consecutivas de 14, 28 y 42 unidades (vía b) para formar

sucesivamente los fragmentos m/z 125, 97 y 55. Adicionalmente el fragmento m/z 139 puede eliminar 56 y 14 unidades, vía **a**, conduciendo hacia los fragmentos con m/z 83 y 69 respectivamente. Otra ruta importante de fragmentación es la eliminación inicial de H_2O formando el fragmento m/z 261 que a su vez lleva a través de las rutas **c** y **d** a los fragmentos con m/z 243 y 205, 149.



En el espectro de RMN 1H (No 50) se observa una señal ubicada en aproximadamente 1.02 ppm que integra para 18 Hs y que corresponde a los grupos metilos, mientras que la banda localizada en 2.18 ppm que integra para 4 H se asigna a los protones α al carbonilo flanqueados por los metilos de tipo gem, en tanto que entre 2.0-2.4 y 1.3-1.8 ppm se observan dos sistemas de tipo AB que integran ambos para 4 Hs los cuales deben corresponder a los protones α al carbonilo y los protones ubicados en la posición 4- de la ciclohexanona. Con respecto al IR, se observa la banda característica de los carbonilos cíclicos de 6 miembros localizada en 1705 cm^{-1} . Las bandas adicionales que se determinan son las correspondientes a un sistema de hidrocarburo

saturado. Este compuesto es un sólido cristalino que permitió la formación de cristales adecuados para desarrollar su difractograma de Rayos X (figura 6).

En cuanto a los otros productos obtenidos a partir de esta reacción, exhiben un esquema de fragmentación similar cuyos fragmentos representativos provienen de las rupturas α y α' al grupo carbonilo ó bien las rupturas análogas para el caso del alcohol. Los fragmentos característicos en cada uno de los compuestos son:

3(3-oxociclopentil)ciclopentanona (**4**) : m/z 166 M⁺ (IE); 151; 137; 123; 109; 96; 83 PB; 67; y 55 (Espectro 51).

3(3-oxociclohexil)ciclohexanona (**5**) : m/z 194 M⁺(IE); 176; 165; 151; 136 PB; 123; 110; 97; 69; 55; y 41 (Espectro 52).

3(1-metil-3-oxociclohexil)-3-metil-ciclohexanona (**6**) : m/z 222 M⁺ (IE); 207; 189; 179; 161; 151; 137; 123; 111 PB; 97; 69; 55; y 41 (Espectro 53).

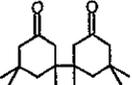
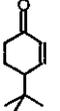
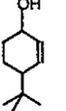
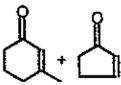
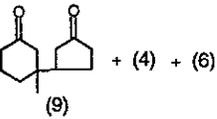
4-terbutil-2-ciclohexenol (**8**) : m/z 154 M⁺(IE); 139; 123; 98; 83; 69; 57 PB y 41 (Espectro 54).

3(3-oxociclopentil)-3-metil-ciclohexanona (**9**) : m/z 194 M⁺(IE); 179; 166; 151; 137; 123; 111; 97; 83 PB; 55 y 41 (Espectro 55).

b) Discusión de resultados

A partir de la tabla 51 se puede observar que las cetonas α,β -insaturadas de carácter cíclico bajo el sistema SmI_2/THF generan productos de hidrodimerización, a excepción de la 4-terbutil-2-ciclohexenona la cual sufre reducción del grupo carbonilo sin afectar la olefina, cabe mencionar que no se obtuvieron productos de reducción del doble enlace C-C en cantidades significativas, igualmente no fueron detectados productos de ciclodimerización tal como ocurrió en sustratos similares de cadena abierta.

Tabla 51. Dimerización reductiva de cetonas α,β -insaturadas promovida por SmI_2 y SmI_2/HMPA

Sustrato	Productos (s)	Rendimiento (%)	Tiempo de reacción (min)
	 (4)	82.34 87.12*	1 1
	 (5)	70.21 87.06*	1 1
	 (6)	52.62 83.35*	1 1
	 (7)	35.87 70.23*	1 1
	 (8)	70.51	1
	 (9)	34.28 74.12*	1 1

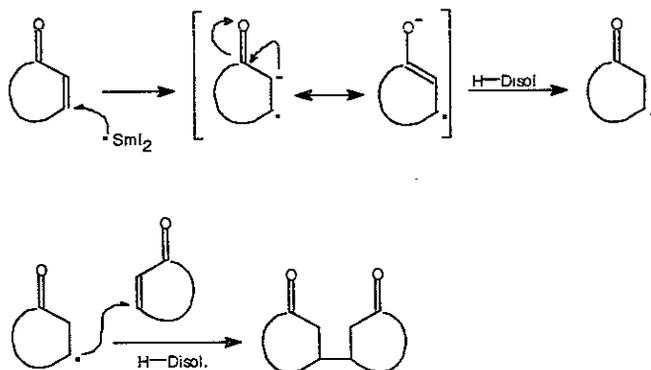
Condiciones: sustrato 0.25 mmoles, SmI_2 0.5 mmoles T. A. atm. Inerte (N_2).

Los rendimientos fueron determinados a partir de la técnica EM-CFV.

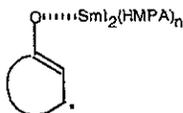
* Reacciones realizadas en presencia de HMPA 1.14 mmoles

Se detecta además que al incrementar el tamaño del anillo en el sustrato se produce una disminución en la transformación, lo anterior ocurre de manera cada vez más pronunciada cuando se van introduciendo paulatinamente grupos metilo sobre el carbociclo de 6 miembros. Esta acción puede explicarse en función de efectos estéricos. Sin embargo, cuando estas reacciones son realizadas en presencia de HMPA como codisolvente se observan en todas ellas un incremento en la conversión lo cual indica que la HMPA aumenta la habilidad reductora del SmI_2 en solución.

En la formación de los productos es posible la participación de una especie radical promovida por las propiedades reductoras del lantánido, que debe ser responsable de la dimerización como se muestra enseguida :

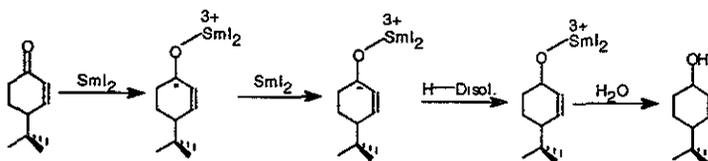


Cuando el HMPA es agregado a la mezcla de reacción se compleja preferencialmente con el SmI_2 desplazando al THF de la esfera de coordinación del Sm. Este ligante con características electrodonadoras debe modificar el potencial de reducción del lantánido⁹⁷ facilitando la transferencia del electrón a partir del Sm al sustrato conduciendo a la especie siguiente :

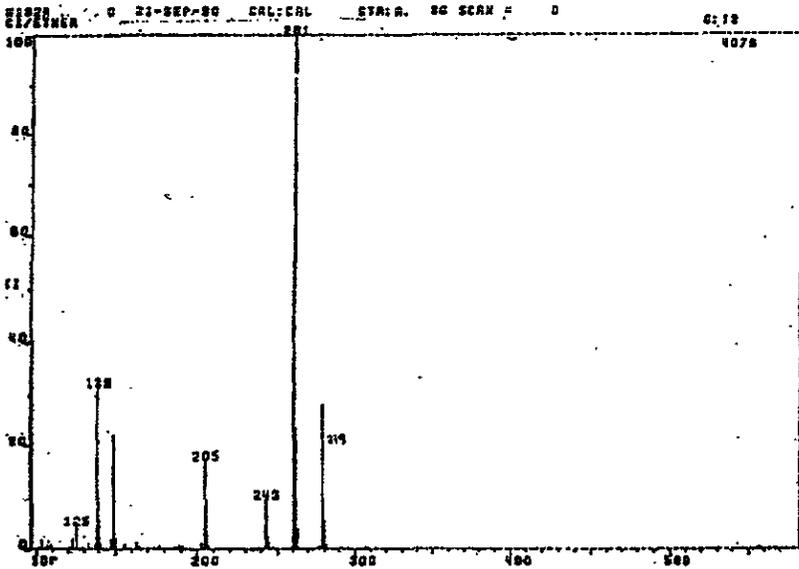
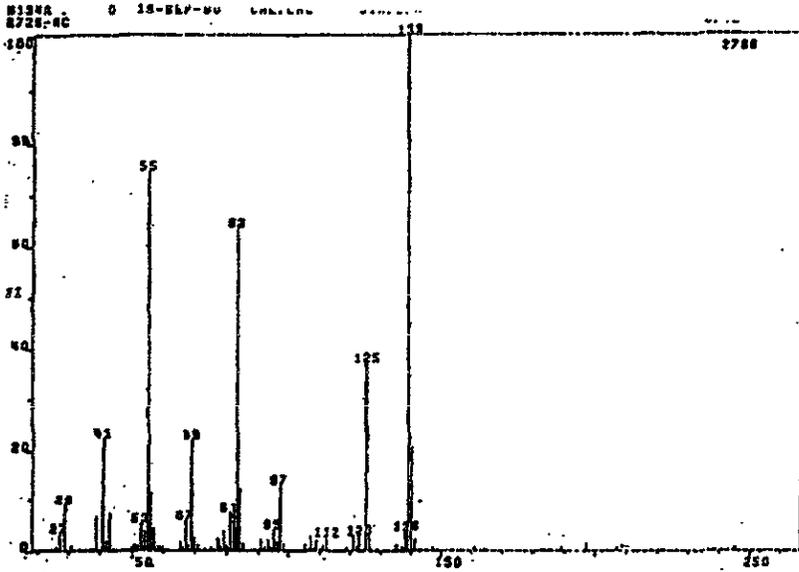


la cual debe continuar el esquema mecanístico antes delineado. En este caso el intermediario sugerido debe tener mayor persistencia cuando es generado en presencia de HMPA que en ausencia de este aditivo, lo anterior debido a que la HMPA excluye la fuente de protones a partir de la esfera de coordinación del ión Sm^{3+} produciendo un intermediario reactivo de mayor tiempo de vida⁹⁸.

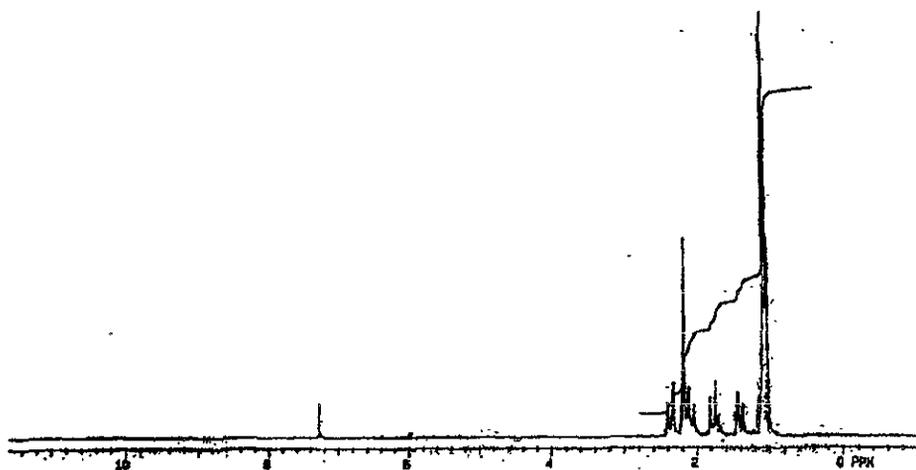
En la formación del producto **8** la presencia del *terbutilo* inhibe la coordinación del Sm a la olefina con la consecuente transferencia del electrón, dirigiendo este proceso hacia el comportamiento clásico del lantánido, dando lugar a la producción del anión-radical cetílico como se indica a continuación :



Este esquema implica un proceso de $2e^-$ por parte del Sm para conducir a la especie alcoxi-Sm de la cual es liberado el producto mediante un tratamiento posterior con H_2O .



Espectro 49. EM de la 3(1,5,5-trimetil-3-oxociclohexil)-3,5,5-trimetil
 ciclohexanona



Espectro 50. RMN H¹ de la 3(1,5,5-trimetil-3-oxociclohexil)-3,5,5-trimetilciclohexanona

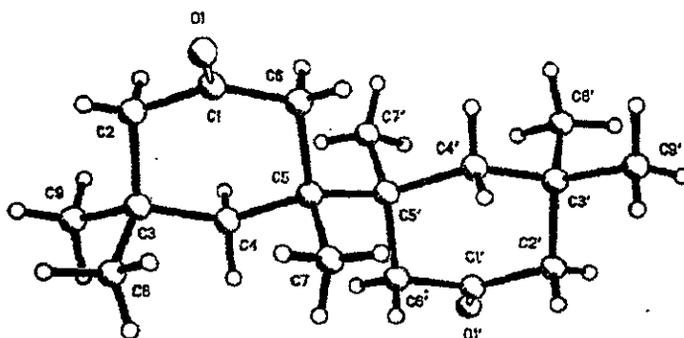


Figura 6. Diagrama de la estructura de la 3(1,5,5-trimetil-3-oxociclohexil)-3,5,5-trimetilciclohexanona

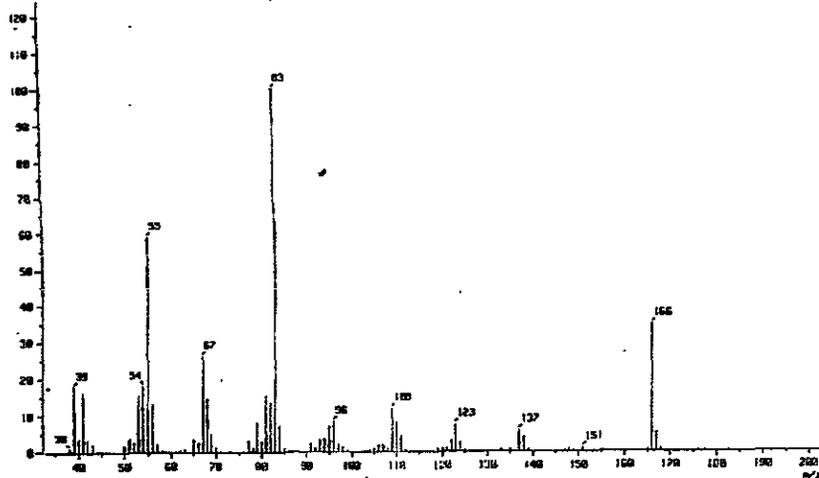
Tabla 49. Angulos de enlace de la 3(1,5,5-trimetil-3-oxociclohexil)-3,5,5-trimetil-ciclohexanona.

O(1)-C(1)-C(2)	122.8 (5)	O(1)-C(1)-C(6)	122.4 (6)
C(2)-C(1)-C(6)	114.8 (5)	C(1)-C(2)-H(2A)	108.0 (36)
C(1)-C(2)-H(2B)	104.3 (26)	H(2A)-C(2)-H(2B)	116.4 (43)
C(1)-C(2)-C(3)	112.7 (5)	H(2A)-C(2)-C(3)	109.9 (31)
H(2B)-C(2)-C(3)	105.6 (22)	C(2)-C(3)-C(4)	108.1 (4)
C(2)-C(3)-C(8)	108.5 (5)	C(4)-C(3)-C(8)	114.4 (5)
C(2)-C(3)-C(9)	110.4 (5)	C(4)-C(3)-C(9)	108.4 (5)
C(8)-C(3)-C(9)	107.1 (5)	C(3)-C(4)-H(4A)	108.4 (23)
C(3)-C(4)-H(4B)	103.9 (21)	H(4A)-C(4)-H(4B)	106.4 (37)
C(3)-C(4)-C(5)	120.4 (4)	H(4A)-C(4)-C(5)	108.0 (26)
H(4B)-C(4)-C(5)	108.9 (26)	C(4)-C(5)-C(6)	108.9 (4)
C(4)-C(5)-C(7)	108.8 (4)	C(6)-C(5)-C(7)	107.7 (4)
C(4)-C(5)-C(5A)	111.6 (5)	C(6)-C(5)-C(5A)	109.0 (4)
C(7)-C(5)-C(5A)	110.7 (4)	C(1)-C(6)-C(5)	113.9 (4)
C(1)-C(6)-H(6A)	110.3 (20)	C(5)-C(6)-H(6A)	104.5 (21)
C(1)-C(6)-H(6B)	107.0 (23)	C(5)-C(6)-H(6B)	109.4 (24)
H(6A)-C(6)-H(6B)	111.9 (41)	C(5)-C(7)-H(7A)	111.7 (34)
C(5)-C(7)-H(7B)	112.1 (25)	H(7A)-C(7)-H(7B)	103.1 (34)
C(5)-C(7)-H(7C)	115.0 (33)	H(7A)-C(7)-H(7C)	114.6 (40)
H(7B)-C(7)-H(7C)	99.1 (37)	C(3)-C(8)-H(8A)	112.0 (26)
C(3)-C(8)-H(8B)	106.0 (31)	H(8A)-C(8)-H(8B)	106.9 (36)
C(3)-C(8)-H(8C)	109.0 (31)	H(8A)-C(8)-H(8C)	113.3 (33)
H(8B)-C(8)-H(8C)	109.4 (34)	C(3)-C(9)-H(9A)	106.0 (29)
C(3)-C(9)-H(9B)	110.8 (33)	H(9A)-C(9)-H(9B)	103.9 (41)
C(3)-C(9)-H(9C)	110.0 (28)	H(9A)-C(9)-H(9C)	112.7 (37)
H(9B)-C(9)-H(9C)	113.1 (37)		

Tabla 50. Distancias de enlace en la 3(1,5,5-trimetil-3-oxociclohexil)-3,5,5-trimetil-ciclohexanona.

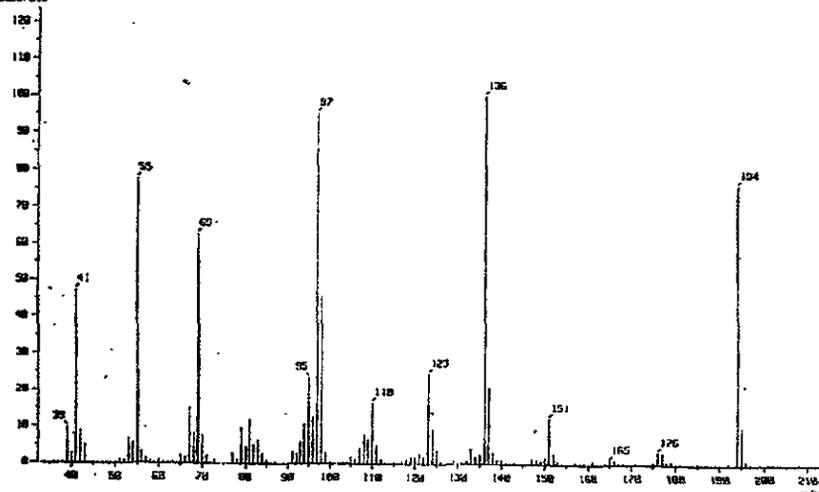
O(1)-C(1)	1.221 (8)	C(1)-C(2)	1.505 (10)
C(1)-C(6)	1.485 (7)	C(2)-H(2A)	0.827 (36)
C(2)-H(2B)	0.942 (52)	C(2)-C(3)	1.538 (7)
C(3)-C(4)	1.525 (6)	C(3)-C(8)	1.537 (10)
C(3)-C(9)	1.505 (10)	C(4)-H(4A)	0.962 (39)
C(4)-H(4B)	0.918 (52)	C(4)-C(5)	1.538 (7)
C(5)-C(6)	1.548 (6)	C(5)-C(7)	1.534 (9)
C(5)-C(5A)	1.593 (7)	C(6)-H(6A)	0.925 (50)
C(6)-H(6B)	0.874 (48)	C(7)-H(7A)	0.895 (42)
C(7)-H(7B)	1.061 (35)	C(7)-H(7C)	0.862 (47)
C(8)-H(8A)	1.037 (47)	C(8)-H(8B)	0.961 (40)
C(8)-H(8C)	0.957 (40)	C(9)-H(9A)	0.900 (54)
C(9)-H(9B)	0.884 (37)	C(9)-H(9C)	1.024 (38)

[Mass Spectrum] Date: 29-May-05 12:05
 Data: 229
 Sample: 2
 Note: Dr-Ramondo-Cabrera-R0505 Ion Mode: EI+
 Inlet: GC
 Spectrum Type: Regular [N*-Linear]
 RT: 13.73 min Scan#: 1179-1179-1242 Temp: 9.0 deg.C
 SP: m/z 33.0000 Int.: 129.68
 Output m/z range: 33.0000 to 282.6500 Cut Level: 0.00 %
 1540056



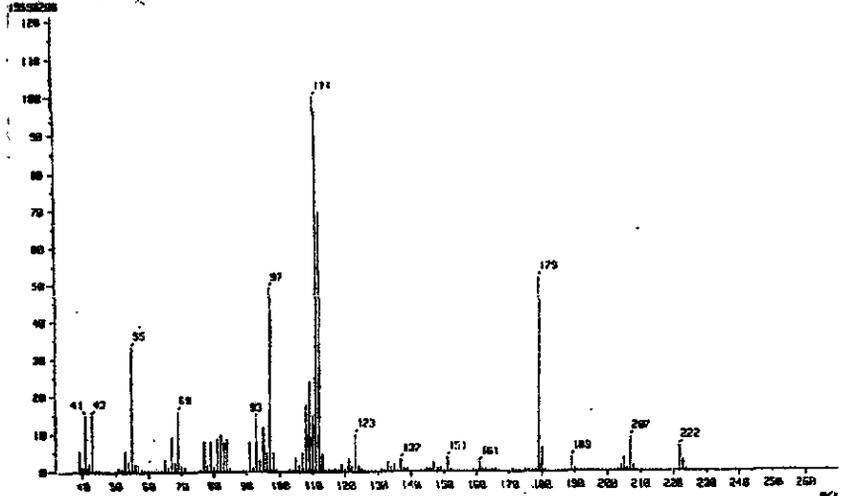
Spectro 51. EM de la 3(3-oxociclopentil)ciclopentanona

[Mass Spectrum] *Lib ANFP* Date: 30-May-05 11:22
 Data: 229
 Sample: 2
 Note: Dr-Ramondo-Cabrera-R0505 Ion Mode: EI+
 Inlet: GC
 Spectrum Type: Regular [N*-Linear]
 RT: 18.13 min Scan#: 1430-1431-1516 Temp: 9.0 deg.C
 SP: m/z 126.0000 Int.: 1509.01
 Output m/z range: 33.0000 to 212.5400 Cut Level: 0.00 %
 28237328



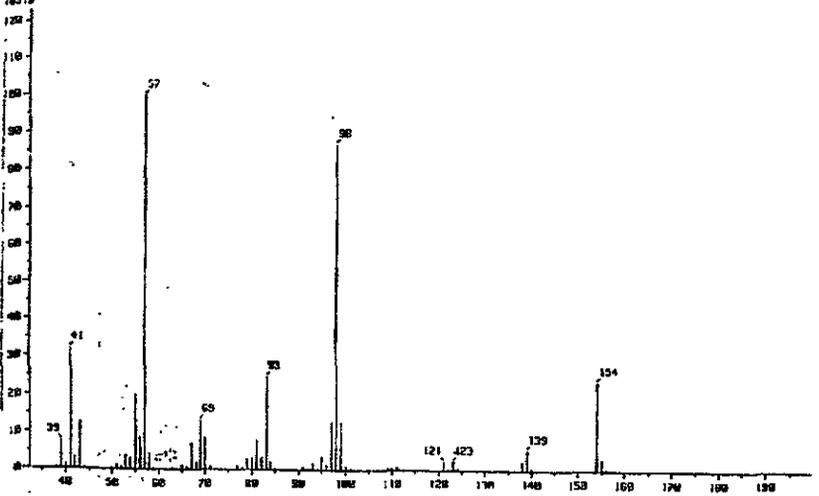
Spectro 52. EM de la 3(3-oxociclohexil)ciclohexanona

Mass Spectrum 1
 Date : 17-Feb-05 11:48
 Sample : 5
 Data : D:\Brendo-Cabrera-ROSES
 Inlet : GC Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular (F-Linear)
 RT : 17.51 min Scan# : 1432-1418-1451 Temp : 8.0 deg.C
 BP : m/z 111.0000 Int. : 1222.12
 Spect m/z range : 33.0000 to 269.0000 Cut Level : 0.00 %
 18518



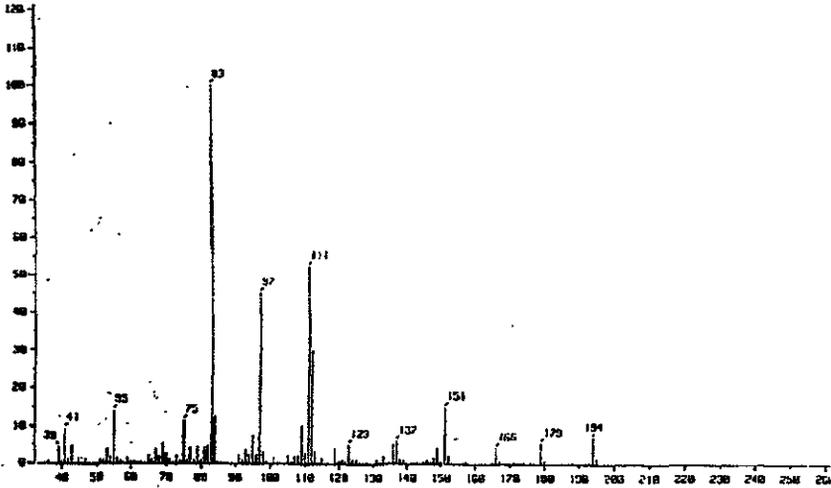
Spectro 53. EM de la 3(1-metil-3-oxociclohexil)-3-metilciclohexanona

Mass Spectrum 1
 Date : 18-May-00 16:26
 Sample : 20V11A
 Data : D:\Brendo-Cabrera-ROSES
 Inlet : GC Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular (F-Linear)
 RT : 3.26 min Scan# : 887-881-971 Temp : 8.0 deg.C
 BP : m/z 57.0000 Int. : 226.21
 Spect m/z range : 33.0000 to 159.0100 Cut Level : 0.00 %
 18519



Spectro 54. EM del 4-terbutil-2-ciclohexenol

Spectrum 1
 Date : 83-Jun-26 12.40
 Sample :
 Note : D-Strawberry-Cabrera-F0320
 Inlet : GC Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Regular DF-L-Base2
 RT : 15.75 min Scan# : 1253-1210-1252 Temp : 0.0 deg.C
 BP : m/z 83.2000 Int. : 326.37
 Output m/z range : 33.0000 to 261.2376 Cut Level : 0.00 %
 4141522



Espectro 55. EM de la 3(3-oxociclopentil)-3-metilciclohexanona

CONCLUSIONES

En la primera parte de esta investigación se realizó la carbonilación de ciclohexeno bajo las condiciones de la Reacción de Desplazamiento Agua-Gas, a 135°C y 36 atm de P_{CO} , encontrándose selectividad hacia la formación del ácido o aldehído correspondiente en función de la cantidad de H_2O presente en la solución de catálisis. Además, se observó que a mayores temperaturas se genera un aumento considerable del alcohol derivado. Finalmente se estableció que la especie clásica $Co_2(CO)_8$, es un buen sistema para activar la molécula de H_2O en condiciones neutras tanto en ausencia como en presencia de ligante.

En la 2ª parte se realizó la carbonilación comparativa de varios sustratos orgánicos con los sistemas de catálisis $Co_2(CO)_8$, $Co_2(CO)_8/PPh_3$ y $Co_2(CO)_8/SmI_2$ bajo condiciones de la Reacción de Gas de Síntesis determinándose como productos principales :

- a) Ciclohexancarbaldehído y ciclohexilmetanol a partir de ciclohexeno, adicionalmente se encontró que el sistema que contiene Sm es aproximadamente tan activo como el catalizador clásico de Co hacia la carbonilación, sin embargo demuestra menor actividad hacia la reducción aún incluso comparado con el sistema asistido por PPh_3 . Se comprueba también que la adición de ligante fosfínico conduce a precursores de menor actividad. Se establece que el sistema $Co_2(CO)_8/SmI_2$ es quimioselectivo hacia el aldehído.
- b) Heptanal y heptanol a partir de 1-hexeno encontrándose las mismas características antes mencionadas corroborando además la mayor reactividad que exhiben las olefinas de cadena lineal con respecto a las de estructura cerrada. La quimioselectividad hacia el aldehído que muestra el sistema $Co_2(CO)_8/SmI_2$, nos hace pensar en la formación de un posible intermediario que contenga enlace Co-Sm el cual muestre un comportamiento catalítico novedoso.
- c) 2-Formiltetrahidropirano a partir de 2,3-dihidro-2H-pirano, determinándose junto al primer compuesto productos de hidrocarbonilación y trimerización los cuales no han sido reportados previamente bajo las condiciones utilizadas. Cabe indicar que de los tres sistemas de catálisis el formado por $Co_2(CO)_8/PPh_3$ muestra menor actividad, en tanto que los otros dos sistemas exhiben un comportamiento similar. En este sistema de catálisis la presencia del SmI_2 parece no tener influencia sobre el comportamiento catalítico del $Co_2(CO)_8$, tal como ocurrió en la carbonilación de olefinas.
- d) ω -Bromobutilpentiléter a partir de 1-bromopentano, en donde se observó que el sistema modificado con PPh_3 posee la menor actividad, en tanto que aquel modificado por SmI_2 presenta una ligera mayor actividad que el catalizador clásico, incluso bajo este sistema se encontraron trazas de productos de di y trimerización que no fueron detectados en los otros

dos sistemas de catálisis. En el sistema de catálisis modificado por PPh_3 , se determinó la formación del complejo $\text{CoBr}_2(\text{OPPh}_3)_2$ el cual parece ser el responsable de la disminución en la actividad del catalizador.

- e) Ciclopenteno a partir de bromociclopentano, en la que la adición de fosfina conduce a una especie catalítica de menor actividad. El catalizador clásico y el asistido por SmI_2 exhiben un comportamiento muy similar. Es importante mencionar que el ciclopenteno generado "in situ" no sufre la reacción de carbonilación posterior, lo cual sugiere que el sistema de catálisis también es convertido hacia una especie inactiva.
- f) Ciclohexanona a partir del óxido de ciclohexeno. El sistema clásico de Co y el modificado por PPh_3 tienen una actividad similar, lo anterior debido a la mayor reactividad que tiene el óxido con respecto a los otros sustratos en los que han sido probados estos dos sistemas. Sin embargo, se determinó que en presencia de SmI_2 el porcentaje de ciclohexanona disminuye debido a su conversión posterior hacia productos diméricos que sugieren que la dimerización sea asistida por el proceso $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} + 1e^-$.

En la tercera parte se demostró la reactividad que tiene el SmI_2 ante los compuestos carbonílicos α,β -insaturados tanto de cadena lineal como de cadena cerrada. Con el primer tipo de sustratos se encontraron como productos ciclopentanoles altamente funcionalizados los cuales presentan una estereoquímica definida. Cabe indicar, que la reacción ha sido realizada con Yb y Nd, no obstante, el tiempo en el que ocurre la reacción con estos metales es mayor que el tiempo determinado cuando la reacción se realiza empleando Samario. Cuando la ciclodimerización se realizó en presencia de HMPA se aisló y caracterizó un nuevo complejo de Sm cuya estructura fue $[(\text{CH}_3)_2\text{N}_3\text{PO})_3\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}\text{I}_3^-$.⁶⁶

En el caso de compuestos carbonílicos de estructura cíclica empleados como sustratos, los productos determinados son aquellos que corresponden a una hidrodimerización. En estas reacciones se encontró que los rendimientos dependen del tamaño del anillo así como de la presencia de los grupos sustituyentes, incluso en el caso de sustituyentes voluminosos tal como el grupo *ter*butilo, se observó que la hidrodimerización fracasa y que la reactividad que exhiben este tipo de compuestos es dirigida en forma selectiva hacia la reducción del grupo carbonilo permaneciendo inalterado el doble enlace C-C. Además, se determinó en todas estas reacciones que los rendimientos son notablemente incrementados cuando se realizan en presencia de HMPA. Todo lo anterior no ha sido reportado previamente.

En la actualidad es de importancia significativa el hecho de encontrar especies catalíticas de mayor actividad y/o selectividad, cuyo estudio se ha venido desarrollando de manera notable a partir de los últimos años y se fundamenta en la introducción de ligantes en la esfera de coordinación de los elementos de transición. En este estudio hemos comparado la actividad

catalítica del sistema clásico de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ con aquel modificado ya sea a través de la introducción de un ligante fosfínico o bien mediante la incorporación de un elemento lantánido, con el objeto de encontrar alguna especie generada *"in situ"* que pudiese mostrar actividad catalítica antes no revisada. La adición de SmI_2 al catalizador clásico, ha mostrado un comportamiento diferente, ya que en algunos sustratos se observa un efecto por parte del Samario, en tanto que en otros sustratos parece no tener acción sobre el comportamiento catalítico del Co. A pesar de lo anterior, es evidente que la incorporación de Samario a la química de los elementos de transición amplía el enorme panorama de sus posibles aplicaciones, por lo tanto debe existir mucho por realizarse en este campo acerca de intermediarios catalíticos, aplicaciones en síntesis, mecanismos y estudio de su acción sinérgica.

VIII) Bibliografía

- 1.- Beller M., Cornils B., Frohning C. D. and Kohlpaintner C. W. : J. Mol. Catal. (1995) 104, 17.
- 2.- Evans W.J. : Advances in Organometallic Chemistry, (1985) 24, 131.
- 3.- Falbe J. : New Synthesis with Carbon Monoxide. Springer-Verlag, Berlín Heidelberg, N. Y., V. 11, 1980.
- 4.- Kochi K. J. : Organometallic Mechanisms and Catalysis. Academic Press, N. Y., 1978.
- 5.- Davis G. S. : Organotransition Metal Chemistry, Applications to Organic Synthesis, Pergamon Press N. Y., 1982.
- 6.- Baker R. : Chem. Rew., (1973) 73, 487.
- 7.- Calderazzo F. : Angew. Chem. Int. End. Engl., (1977) 16, 229.
- 8.- Reppe W. : Liebigs. Ann. Chem., (1953) 582, 1-161.
- 9.- Kelkar A., Ubale R., Desphande R. and Chaudhari R. : J. Catal., (1995) 156 [2], 290.
- 10.- Chateau L., Hindermann J. P., Kiennemann A. and Tempesti E. : J. Mol. Catal. A: Cematical (1996) 107, 367.
- 11.- Maitlis, M. P., Haynes A., Sunley J. G. and Howard J. M. : J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1996) 2187.
- 12.- Haynes A., Mann E. B., Gulliver J. D., Morris E. G. and Maitlis, M. P. : J. Am. Chem. Soc., (1991) 113, 8567.
- 13.- Haynes A., Mann E. B., Gulliver J. D., Morris E. G. and Maitlis, M. P. : J. Am. Chem. Soc., (1993) 115, 4093.
- 14.- Elschenbroich Ch. And Salzer A. : Organometallics, VCH Publisher, 1^a ed. 1989, page, 410.
- 15.- Polichnowski S. W. : J. Chem. Educ. (1986) 63 [3], 206.
- 16.- Cabrera A., Sharma P., Garcia J.L., Velasco. L., Perez J., Rosas N. y Arias J.L. : J. Mol. Catal. A: Chemical (1997) 118, 167.
- 17.- Falbe J. : Organomet. Chem., (1975) 94, 213-227.
- 18.- Pruet L. R. : J. of Chem. Educ., (1986) 63 [3], 196.
- 19.- Waller J. F. : J. Mol. Catal., (1985) 31, 123.
- 20.- Paulik E. F. : Catal. Rev., (1972) 6, 49.
- 21.- Hsu Y. C. and Orchin M. : J. Am. Chem. Soc., (1975) 97, 3553.
- 22.- Pharsall G. : Homogeneous Catalysis, Wiley-Intersciences, New York 1980.
- 23.- Eastman Kodak Co., U.S. : 2,739,169 (22.04.48).
- 24.- Chemical Abstracts (1986) 105:45246n: Ger. Offen. D. E. 3,429,179.
- 25.- Eisenmann J. L. : J. Org. Chem. , (1962) 27, 2706.
- 26.- Wender and Pino: Organic Synthesis via Metal Carbonyls, Wiley Interscience New York, 1977.

- 27.- Watanabe Y., Niskiyawa., Zhang K. And Okuda F. : Bull. Chem. Soc. Jpn., (1994) 67, 879.
- 28.- Tsuji Y., Kobayashi M., Okuda F. and Watanabe Y. : J. Chem. Commun., (1989) 1253.
- 29.- Tanaka M., Koyanogi M. and Kobayashi T. : Tet. Lett. (1981) 22, 3875.
- 30.- Amer I. and Alper H. : J. Org. Chem., (1988) 53, 5147.
- 31.- Alper H., Amer I. and Vasapolio G. : Tetrahedron Lett., (1989) 30, 2615.
- 32.- Misumi Y., Ishii Y. and Idai M. : Chem. Lett., (1994) 695.
- 33.- Kubota Y., Takeuchi K., Hanaoka T. and Sugy Y. : Bull. Chem. Soc. Jpn., (1994) 67, 563.
- 34.- Joo F. and Alper H. : Organometallic, (1985) 4, 1775.
- 35.- Galamb V., Palyi G., Ungvary F., Marko L., Boese R. and Schmid G. : J. Am. Chem. Soc., (1986) 108, 3344.
- 36.- Gut G., El-Makhzangi M. H. und Guyer A. : Helv. Chim. Act., (1965) 48, 1151.
- 37.- Lee S., Cho N., Kim K. And Seung J. : J. Mol. Catal., (1992) 72, 43.
- 38.- Duran D. and Lassan C. : Tetrahedron Lett., (1969) 28, 2329.
- 39.- Alper H., Vasapolio G., Hartstock F., Mlekuz M., Smith D. and Morris G. : Organometallics (1986) 6, 2391.
- 40.- DeWang M. and Alper H. : J. Am. Chem. Soc., (1992) 114, 7018.
- 41.- Keim. W. et. al. : J. Organomet. Chem., (1989) 372, 15.
- 42.- Drent. E., Arnoldy P. and Budzelaar P. : J. Organomet. Chem., (1993) 455, 247.
- 43.- Tamaru Y., Hojo M. and Yoshida Z. : J. Org. Chem., (1991) 56, 1099.
- 44.- Schore E. et. al. : Chem. Rew., (1988) 88, 1081.
- 45.- Billington D., Kerr W., Pauson P. and Farnochi C. : J. Organomet. Chem., (1988) 356, 213.
- 46.- Joh T., Doyama K., Onitsuka K., Shiohara T. and Takahashi S. : Organometallics (1991) 10, 2493.
- 47.- Murai S., Chatani S., Fukumoto Y. and Ida T. : J. Am. Chem. Soc., (1993) 115, 11614.
- 48.- Pruchnik P. F.: Organometallic Chemistry of the Transition Elements, Plenum Press, N. Y., 1990.
- 49.- Darling H. J. and Ogden J. S. : J. Chem. Soc. Dalton Trans, (1973) 1079.
- 50.- Kundig P.E., McIntosh D., Moskovits M. and Ozin A. G. : J. Am. Chem. Soc., (1973) 95, 7234.
- 51.- Cotton A. and Wilkinson G. : Advanced Inorganic Chemistry, Wiley Interscience, Fifth Edition, 1988, Chap. 23.
- 52.- Cotton A. F. and Troup M. J. : J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1974) 800.
- 53.- Chini P. and et. al. : J. Organomet. Chem., (1973) 59, 379.
- 54.- Moser R. W. and Slocum W. D. : Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, D. C., V. 230, p. 349, 1992.
- 55.- Laine R. M. : J. Org. Chem. (1980) 45, 3370.

- 56.- Alper H. and Petrigani J. F. : J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1983) 1154.
- 57.- Fusi A., Ugo R., Braunstein P.B. and Dehand J. : J. Mol. Catal. (1982) 16, 217.
- 58.- Hidai M., Fukuoka A., Koyasu Y. and Uchida Y. : J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984) 516.
- 59.- Hidai M., Orisaku M., Ue M., Koyasu Y., Kodama T. and Uchida Y. : Organometallics (1983) 2, 292.
- 60.- Coq B., Khumbar P.S., Moreau C. Moreau P. and Warawdekar M.G. : J. Mol. Catal. (1993) 85, 215.
- 61.- Iwao O. : J. Mol. Catal. (1986) 37, 25.
- 62.- Gelmini L. and Stephan W. D. : Organometallics, (1988) 7, 849.
- 63.- Suleimanov G. Z. and et. al. : J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1984) 529.
- 64.- Molander A. and Harris Ch. : Chem. Rev. (1996) 96, 307.
- 65.- Jolly L. W. : The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1970.
- 66.- McLafferty F. and Turecek F. : Interpretation of Mass Spectra. University Science Book, California Fourth Edition 1992.
- 67.- Cornu A. and Massot R. : Compilation of Mass Spectral Data. Heyden & Son. LTD. N. Y. 2^aed. 1975.
- 68.- Conley, R. T. : Espectroscopía Infrarroja, Ed. Alhambra Madrid, 1^a ed. en español 1979.
- 69.- Silverstein, Bassler and Morrill, : Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sonc. Inc.4^a, 1991.
- 70.- Murata K. and Matsuda A. : Bull. Chem. Soc. Jpn. (1982) 55, 2195.
- 71.- Cabrera A., Samain H., Mortreux A., Potat F. and Welch J. : Organometallics (1990) 9, 959.
- 72.- Murata K. and Matsuda A. : Jour. Mol. Catal. (1984) 23, 121.
- 73.- Murata K. and Matsuda A. : Bull. Chem. Soc. Jpn. (1981) 54, 245.
- 74.- Escaffre A. and Thorez A. : Jour. Mol. Catal. (1985) 33, 87.
- 75.- Douglas B., McDaniel D. and Alexander J. : Concepts and Models of Inorganic Chemistry, John Wiley & sonc. Inc., Third edition, 1994.
- 76.- Powell P. : Principles of Organometallic Chemistry, Chapman and Hall, London-New York, 2^a ed. 1988 Chap. 5, page 152.
- 77.- Heck R. F. and Breslow D. S. : J. Am. Chem. Soc. (1961) 83, 4023.
- 78.- Bor G. y Markó L. : Chem. and Industry (1963) 912.
- 79.- Ridwan et. al. : Jpn. J. Appl. Phys. (1992) 31, 3559.
- 80.- Crabtree H. R. : The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. John Wiley & Sonc. Second Edition 1994, Chap. 12.
- 81.- Wender I., Levine R. and Orchin M. : J. Am. Chem. Soc.(1950) 72, 4375.

- 82.- Imamoto T. : Lanthanides in Organic Synthesis. Academic Press, 1994, Chap. 4, Page 23-40.
- 83.- Cotigny G. C. et Poilblanc R. : Bull. Soc. Chim. Fr. (1967) N°4, 1440.
- 84.- Falbe J. und Korte F. : Chem. Ver. (1967) 97, 1104.
- 85.- Rosenthal A and Abson D. : J. Am. Chem. Soc. (1964) 86, 5356. Rosenthal A. and Koch H.: J. Can. Chem., (1964) 42, 2025.
- 86.- The Sadtler Standard Spectra : NMR Spectra.
- 87.- Lee Ch. W. and Lee J. S. : J. of Mol. Catal. (1993) 80, 31. Fergusson J. and Coll R. : Inorg. Chim. Act., (1993) 207, 191.
- 88.- Altomare A., et al. : App. Cryst. (1994) 27, 435.
- 89.- Seldrick G. M. : SHELXT/PC, User Manual Siemens Analytical X-Rays Instrument. Madison Wisconsin USA 1990.
- 90.- Collman J. P., et al. : J. Am. Chem. Soc., (1973) 95, 249.
- 91.- Heck R. and Breslow D., : J. Am. Chem. Soc., (1961) 83, 1097.
- 92.- Heck R., Bartoletti I. and Schoenberg A. : J. Org. Chem., (1974) 39, 3318.
- 93.- Girard P., Namy J. L. and Kagan H. B. : J. Am. Chem. Soc., (1980) 102, 2693.
- 94.- Pierrard J.C., Rimbault J. and Hugel P. J. : J. Inorg. Nucl. Chem. (1977) 39, 1625.
- 95.- Bates R. B., Kroposki L. M. and Potter D. E. : J. Org. Chem., (1972) 87, 560.
- 96.- Eisenmann L. J. : J. Org. Chem. (1962) 27, 2706.
- 97.- Eisenmann L. J., Yamartino R. L. and Howard Jr. F. J. : J. Org. Chem. (1961) 26, 2102.
- 98.- Takegami Y., Yokokawa Y., Watanabe Y. and Masada H. : Bull. Chem. Soc. Japan (1964) 37, 673.
- 99.- Takaki K., Beppu F., Tanaka S., Tsubaki Y., Jintoku T. and Fujiwara Y. : J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1990) 516.
- 100.- Jianchun B., Merzhi B., Jun L., Zhang J. and Qingtao S. : Chin. Chem. Lett., (1993) 4, 593; C. A. (1994) 120, 8221q.
- 101.- Inanaga J., Handa Y., Tabuchi T., Otsubo K., Yamaguchi M. and Hanamoto T. : Tetrahedron Lett. (1991) 32, 6557.
- 102.- Cabrera A. and Alper H. : Tetrahedron Lett.: (1992) 33, 5007.
- 103.- Cabrera A., Rosas N., Alvarez C., Sharma P., Toscano A., Salmon M and Arias J.L. : Polyhedron (1996) 15, 2971.

COMMUNICATION

THE CRYSTAL STRUCTURE OF A NOVEL COMPLEX $[\text{Sm}(\text{HMPA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}3[\text{I}^-]$ FORMED IN THE REDUCTIVE CYCLODIMERIZATION OF LINEAR α,β -UNSATURATED KETONES BY SmI_2

ARMANDO CABRERA,* NOÉ ROSAS, CECILIO ALVAREZ,
 PANKAJ SHARMA, ALFREDO TOSCANO and MANUEL SALMÓN

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

and

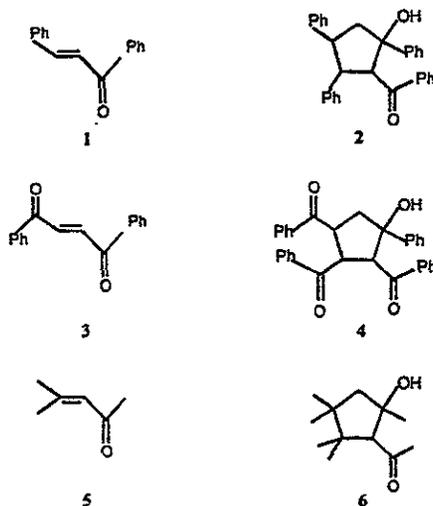
JOSE LUIS ARIAS

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México,
 Cuautitlán Izcalli. Estado de México, México

(Received 22 November 1995; accepted 7 February 1996)

Abstract—The samarium iodide/HMPA has been used to promote cyclodimerization of linear α,β -unsaturated ketones. A novel complex $[\text{Sm}(\text{HMPA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}3[\text{I}^-]$ (1) was isolated from the reaction and its X-ray crystal structure was determined. The Sm ion is hepta-coordinated displaying a pentagonal bipyramid geometry and an extensive hydrogen-bond network which keeps together the molecules in the crystal. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd

There appear to be only two reports on the metal-promoted cyclodimerization of α,β -unsaturated carbonyl compounds using Yb–THF–HMPA and NdCl_3 lithium naphthalide systems.^{1,2} On the other hand, Inanaga *et al.*³ reported that the reaction between conjugate acid derivatives and SmI_2 gave only hydrodimerization products. Previously we reported that the C—C double bonds of the α,β -unsaturated esters are reduced by SmI_2/HMPA .⁴ Here we wish to communicate the reductive ability of the SmI_2 on some linear α,β -unsaturated ketones (Fig. 1) to give cyclodimerized products in higher yields in shorter times than those reported for Yb and Nd metals.



* Author to whom correspondence should be addressed.

Fig. 1.

Table 1. Dimerization of α,β -unsaturated ketones promoted by SmI_2^a

Substrate	Dimeric product	(%)	C=C reduced monomer (%)	Reaction time (min)
(1)	(2)	85	15 ^b	1
(3)	(4)	43	57 ^b	1
(5)	(6)	61 ^c	—	1
(5) ^d	(6)	82 ^c	—	1

^a Conditions: substrate (0.25 mmol), SmI_2 (0.5 mmol), room temperature (N_2 atm).

^b Yields are based on ^1H NMR analysis.

^c Yields on GC-MS analysis.

^d HMPA (1.14 mmol).

Hexamethylphosphoramide was added (see Table 1 for proportions) to a solution of a carbonyl compound (0.25 mmol) in dry THF with 0.1 M SmI_2 (0.5 mmol) in THF under nitrogen. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 min and then diluted with water. The mixture was extracted with ether, dried over MgSO_4 and concentrated to obtain pure products after crystallization.

From the set of reactions shown in Table 1 we can infer that the SmI_2 induces reduction as well

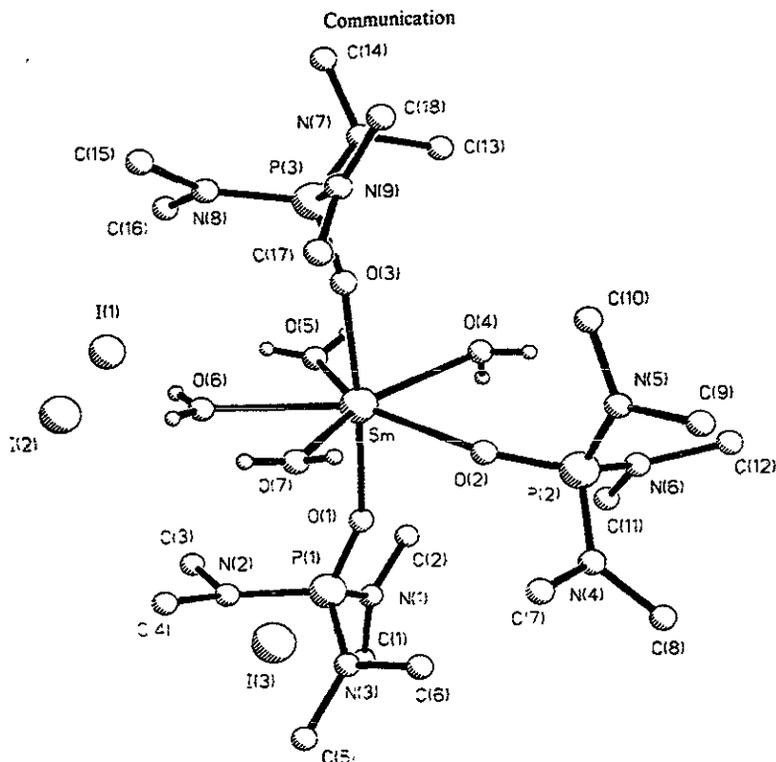
as reductive cyclodimerization of the C—C double bond of α,β -unsaturated ketones. The use of HMPA improves the yield of dimeric products. It is interesting to note that the yield of cyclodimerized products using this system is better and the time to complete the reaction is shorter than by using Yb and Nd metals. The dimeric products were characterized as their *cis*-chelated diastereomers by spectroscopy and compared with reported data,^{5,6} while in the case of 2 the stereochemistry was determined by X-ray diffractometry as the racemic mixture of (1*R*, 2*S*, 3*R*, 4*S*) and (1*S*, 2*R*, 3*S*, 4*R*). When HMPA was used, the initial blue SmI_2/THF solution turned violet developing a pale yellow colour at the end of the reaction, at this point, a crystalline white solid (1) was formed when the solution came in contact with the air. This product was sensitive to moisture, yielding other compounds whose X-ray structures are under study. The isolated compound (1) is soluble in chloroform, dichloromethane and acetone but insoluble in hexane and ethyl ether. No reaction was observed when 1 was used as a promoter.

The X-ray structure* (Fig. 2) showed a slightly distorted pentagonal bipyramidal configuration where the $[\text{Sm}(\text{HMPA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ cation is surrounded by I^- anions. These I^- ions are hydrogen bonded to the coordinated water molecules in an intimate ion pair fashion. The three HMPA molecules coordinate the samarium atom through their O atoms. Two of the HMPA ligands are in the apical positions of the bipyramid, the remaining HMPA moiety and the four water molecules form the pentagonal basal plane of the coordination polyhedron. In the crystal, two water molecules interact with two iodide anions forming endless chains along the *c*-direction. To summarize the results, SmI_2 promotes the cyclodimerization of non-cyclic α,β -unsaturated carbonyl compounds, which has not been achieved previously by other metals except Yb and Nd. The yields of cyclodimerized products are higher in less time than Yb and Nd systems. The existence of 1 supports the $\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ pathway in the reaction media.

X-ray structure of $[\text{Sm}(\text{HMPA})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} 3[\text{I}^-]$

Mean distances: Sm—O(water) = 2.439(9);
Sm—O(HMPA)_{apical} = 2.279(11); Sm—
O(HMPA)_{equatorial} = 2.324(7); P—O = 1.498(5);
P—N = 1.615(12); N—C = 1.447(16) Å. Mean
angles: O_{apical}—Sm—O_{apical} = 175(3); O—Sm—O
(basal plane) = 72(3); X—P—Y = 109(3).

* Crystal data for 1: $[\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_9\text{O}_4\text{P}_3\text{Sm}]^{3+} 3[\text{I}^-]$; $a = 15.872(2)$, $b = 14.480(2)$, $c = 19.138(3)$ Å, $\beta = 95.56(3)^\circ$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $Z = 4$, $F(000) = 2200$, $D_x = 1.731 \text{ mg m}^{-3}$, $\rho(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71073 \text{ Å}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 36.07 \text{ cm}^{-1}$, $T = 296 \text{ K}$. Data were collected on a Siemens P4 diffractometer with graphite-monochromatized Mo-K α radiation. The structure was solved by direct methods (SIR92)⁷ and refined by block matrix least-square procedure using SHELXTL.⁸ In the final cycles of refinement all non-hydrogen atoms except C18 were treated anisotropically, the H atoms of the water molecules were found in a difference Fourier map and their coordinates refined with restraints to give a mean O—H distance of ca 0.85 Å. The H atoms attached to C atoms were included as fixed contributions. The function minimized was $\sum w(F_o - |F_c|)^2$, where $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008F_o^2$ resulting in $R = 0.057$, $wR = 0.059$ and $S = 1.14$.



REFERENCES

1. K. Takaki, F. Beppu, S. Tanaka, Y. Tsubaki, T. Jintoku and Y. Fujiwara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 516.
2. B. Jianchun, B. Merzhi, L. Jun, J. Zhang and S. Qingtao, *Chin. Chem. Lett.* 1993, 4, 593; *C. A.* 1994, 120, 8221q.
3. J. Inanaga, Y. Handa, T. Tabuchi, K. Otsubo, M. Yamaguchi and T. Hanamoto, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 6537.
4. A. Cabrera and H. Alper, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 5007.
5. F. Fournier, J. Berthelot and J. J. Basselier, *Tetrahedron* 1985, 41, 5667.
6. F. Barba and J. L. De la Fuente, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 7685.
7. A. Altomare, G. Casciarane, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidoro and M. Camalli, *Appl. Cryst.* 1994, 27, 435.
8. G. M. Seldrick, *SHELXTL-PC User Manual*. Siemens Analytical X-Rays Instruments, Madison, Wisconsin, U.S.A. (1990).



U. N. A. M.

Hydroformylation versus hydrocarboxylation of cyclohexene under homogeneous WGSR conditions: The study of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ diphos/THF– H_2O system

Armando Cabrera ^a, Pankaj Sharma ^a, Jose Luis Garcia ^a, Luis Velasco ^a,
F. Javier Perez ^a, José Luis Arias ^{b,*}, Noe Rosas ^a

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

^b Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México

Received 20 June 1996; revised 25 September 1996; accepted 25 September 1996

Abstract

The catalytic system $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /diphos/THF– H_2O , an effective catalyst for carbonylation reactions, was studied for simultaneous hydrocarboxylation and hydroformylation of cyclohexene. Using this catalytic system, cyclohexene with CO and H_2O gives cyclohexenecarboxaldehyde and cyclohexenecarboxylic acid as the main reaction products and cyclohexylmethanol as by-product. The catalytic reaction shows that the hydrocarboxylation/hydroformylation ratio is dependent on water concentration and the reaction temperature. The effects of the other reaction variables such as CO pressure and catalyst concentration were also examined.

Keywords: Hydroformylation; Hydrocarboxylation; WGSR (water gas shift reaction); Homogeneous catalysis

1. Introduction

Catalytic hydroformylation and hydrocarboxylation reactions in homogeneous phase have aroused great interest, mainly due to their wide industrial and laboratory use in the production of aldehydes, alcohols and organic acids [1–4]. A convenient method to obtain these compounds is carbonylation of alkenes using the water–gas shift reaction (WGSR) conditions.

Early applications of homogeneous water–gas shift reaction in the hydroformylation of alkenes using $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ modified with diphos as catalyst were made in polar aprotic solvents such as THF, dioxan, Et_3N , etc., the ratio of linear/branched aldehydes obtained were approximately one [5,6]. Under the same reaction conditions in protic solvents, Murata et al. found the formation of C_4 acids and C_4 alcohols in the hydroformylation of propene [7]. Recently it has been reported that the presence of small amounts of water has an important effect on the alcohol/aldehyde ratio obtained on the hydroformylation of 1-octene using modified cobalt

* Corresponding author. Tel.: +52-6224421; fax: +52-616-2217.

carbonyl ($\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{P}(\text{nBu})_3$) as catalyst under phase transfer conditions [8]. Here we wish to report the catalytic hydroformylation and hydrocarboxylation of cyclohexene under homogeneous water–gas shift reaction conditions with the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ diphos/THF– H_2O system as catalytic precursor. We found regioselectivity in aldehyde or acid depending of several variables.

2. Experimental

The solvents and reagents were purified and deoxygenated by distillation under argon from sodium benzophenone ketyl before use. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ was purchased from Strem Chemical Company, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (diphos), from Aldrich, CO was from Matheson and used without further purification. The water was appropriately degassed prior to use.

The high pressure catalytic reactions were carried out in a 300 ml Parr reactor equipped with mechanical stirring and automatic temperature control. A typical experiment was performed as follows: 4.0×10^{-1} mM of the catalyst, 2.0×10^{-1} mM of diphos, water in a range of 60 to 300 mM and 15.0 mM of cyclohexene in THF solution (40 ml) were introduced in the high pressure reactor described above. Before introducing the CO at the desired pressure, the system was purged 2 or 3 times with CO. The reaction vessel was closed, pressurized with CO and heated with stirring at a temperature of 135°C. The reaction products were analyzed on a Hewlett Packard 5895 B GC-MS equipment with a 25 m \times 0.3 mm glass column packed with 5% phenylsilicone and compared with pure Aldrich samples, quantified by GC using hexane as an internal standard in a Hewlett Packard 5890 analyzer with a 20 m \times 0.2 mm glass column packed with Carbowax 20 M. The ^1H NMR spectra of the isolated compounds were obtained with a Gemini 200 MHz spectrometer using $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ as internal reference in CDCl_3 as solvent at 25°C.

3. Results and discussion

3.1. Effect of water concentration

In order to study the effect of water concentration on the acid/aldehyde ratio in the carbonylation of cyclohexene reaction, experiments were performed at 135°C with varying concentration of water, at constant CO pressure and at constant concentration of cyclohexene and catalyst. The effect was studied in the range of 60 to 300 mM concentration of water. The results reported in Fig. 1 show an increase of aldehyde formation with a maximum yield of 44.0% at 120 mM of water¹. Further increase of the water concentration results in significantly lower yields of aldehyde.

Fig. 1 also shows that the water concentration has a great effect on the acid/aldehyde distribution. Up to 120 mM of water aldehyde formation is greater in comparison to the acid formation. At higher water concentration acid formation curve increases with a maximum at 180 mM while the aldehyde yield decreases. At even higher water concentration all the reaction products decrease, this may be due to the formation of inactive $\text{Co}^{+2}(\text{H}_2\text{O})_n$ species at maximum water concentration [9,10].

3.2. Effect of temperature

This study was carried out by varying the temperature in the range from 110 to 185°C at two different water concentration and at constant concentration of the other reactants. The temperature dependence is illustrated in Figs. 2 and 3.

At 120 mM of water concentration and at 135°C (Fig. 2), we obtain aldehyde, acid and alcohol in 44.0%, 5.5%, 13.0%, yields, respectively. After this temperature there is a pro-

¹ All the % yields are based on the amount of cyclohexene introduced.

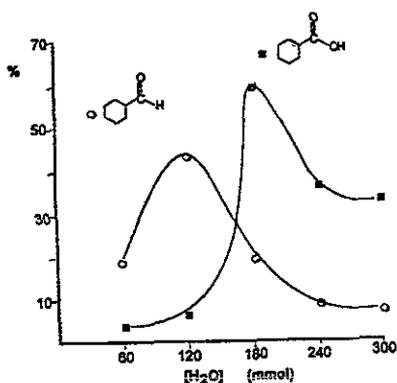


Fig. 1. Effect of the water concentration (0.0 to 300 mmol of H_2O), on the cyclohexene carbonylation: $Co_2(CO)_8$ 0.4 mmol, diphos 0.2 mmol, cyclohexene 9.85 mmol, P_{CO} 34 atm, THF 40 ml, temperature 135°C, reaction time 20 h, aldehyde (○), acid (■).

nounced decrease in the aldehyde formation with the increase of acid and alcohol formation (13.5 and 40.8, respectively, up to 160°C). At higher temperatures there is a decrease of acid and alcohol.

At 180 mM. water concentration a similar pattern was observed for aldehyde and acid (Fig. 3). The maximum yield of acid (59.6%) was obtained at 135°C. At higher temperatures

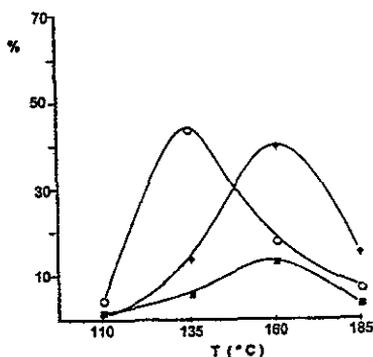


Fig. 2. Aldehyde/acid formation as a function of temperature (110 to 185°C): 120 mmol of H_2O , $Co_2(CO)_8$ 0.4 mmol, diphos 0.2 mmol, cyclohexene 9.85 mmol, P_{CO} 34 atm, THF 40 ml, reaction time 20 h, aldehyde (○), acid (■), alcohol (⊕).

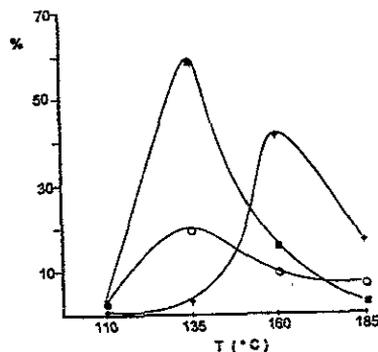


Fig. 3. Aldehyde/acid formation as a function of temperature (110 to 185°C): 180 mmol of H_2O , $Co_2(CO)_8$ 0.4 mmol, diphos 0.2 mmol, cyclohexene 9.85 mmol, P_{CO} 34 atm, THF 40 ml, reaction time 20 h, aldehyde (○), acid (■), alcohol (⊕).

the aldehyde and the acid formation curve shows a regular decrease, while the alcohol formation increases, probably by hydrogenation of aldehydes and acids. Above 160°C all products formation decrease due probably to the deactivation of catalyst.

3.3. Effect of CO pressure

In order to study the effect of CO pressure on the carbonylation of cyclohexene, experiments

Table 1
Effect of CO pressure: reactions conditions

	% compounds/ P_{CO} (atm)				
	27	34	40	47	34 ^a
Cyclohexene	16.46	25.00	15.39	16.71	4.24
Cyclohexane	14.93	13.50	12.34	9.67	11.32
Cyclohexylmethanol	5.56	13.00	5.65	5.46	3.99
Cyclohexanecarbaldehyde	41.15	44.00	29.92	27.29	20.88
Cyclohexanecarboxylic acid	21.91	5.50	36.20	40.84	59.57
Total conversion	83.54	75.00	84.61	83.29	95.76
Aldehyde selectivity	49.26	58.67	35.36	32.76	62.61

Cyclohexene 9.85 mmol, $Co_2(CO)_8$ 0.4 mmol, diphos 0.2 mmol, H_2O 120 mmol, CO pressure 27–47 atm, THF 40 ml, temperature 135°C, time 20 h.

^a Experiments performed at 180 mmol of H_2O concentration.

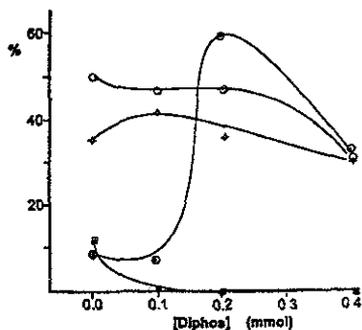


Fig. 4. Effect of diphos concentration (0.0 to 0.4 mmol of diphos) on the cyclohexene carbonylation: 120 mmol of H_2O , $Co_2(CO)_8$ 0.4 mmol, cyclohexene 9.85 mmol, P_{CO} 34 atm, THF 40 ml, reaction time 20 h (aldehyde (○), acid (■)), 180 mmol of H_2O (aldehyde (○), acid (○)).

were performed with 120 mM of water and varying CO. The results reported in Table 1 show the formation of aldehyde as the main product at 34 atm of CO pressure (58.7% in selectivity). At higher CO pressure a decrease in this product is observed while the acid formation increases. This behaviour could be rationalized by a plausible stabilization of the cobalt carbonyl precursor, which favors the addition-elimination pathway (acid), over the reductive elimination (aldehyde). This was further supported by using conditions favoring the acid formation (180 mM of H_2O); when the CO pressure was 34 atm the carboxylic acid (63.0 in selectivity) was mainly formed.

3.4. Effect of $Co_2(CO)_8$ and ligand concentration

We have found that the most active catalyst was formed with a ratio $Co_2(CO)_8$ /diphos = 2:1. This is shown in Fig. 4, where the highest formation of the aldehyde and acid is at 0.4 mM of $Co_2(CO)_8$ and 0.2 mM of diphos concentration. At 120 mM concentration of water the maximum concentration of aldehyde is obtained (44.0%) with a little amount of acid (Fig. 5). At 180 mM on the other hand, with the same catalyst-diphos concentration the maximum acid

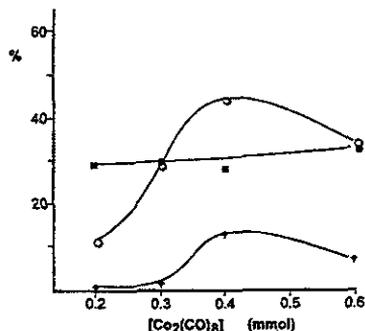


Fig. 5. Effect of $Co_2(CO)_8$ concentration (0.0 to 0.4 mmol of catalyst) on the cyclohexene carbonylation: 120 mmol of H_2O , diphos 0.2 mmol, cyclohexene 9.85 mmol, P_{CO} 34 atm, THF 40 ml, reaction time 20 h, aldehyde (○), acid (■), alcohol (⊕).

formation (59.6%) is obtained with a low yield of aldehyde (Fig. 6). These variation of aldehyde and acid yields as well as the overall selectivity of the reaction, at different water concentration, can be explained by the formation of different catalytic species.

At lower water concentration the species $Co_2(CO)_6$ -diphos is plausibly responsible for aldehyde formation. Increasing the water concentration or at higher temperature or CO pressure, the Co-Co bond might be expected to break to generate $HCo(CO)_4$ known to catalyze acid formation [11]. At even higher temperature,

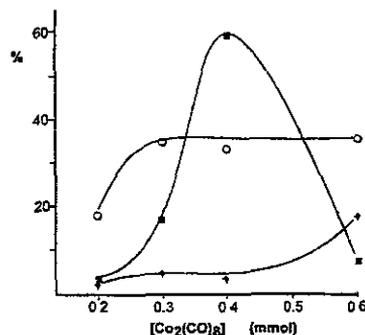


Fig. 6. Effect of $Co_2(CO)_8$ concentration (0.0 to 0.4 mmol of catalyst) on the cyclohexene carbonylation: 180 mmol of H_2O , diphos 0.2 mmol, cyclohexene 9.85 mmol, P_{CO} 34 atm, THF 40 ml, reaction time 20 h, aldehyde (○), acid (■), alcohol (⊕).

the WGSR becomes more efficient increasing the H_2 concentration and thus the yield of reduced products such as alcohols or alkanes increase.

4. Conclusion

Hydroformylation and hydrocarboxylation of cyclohexene by cobalt octacarbonyl modified with diphos under water–gas shift reaction conditions are competitive reactions. But these two reactions proceed with different mechanism depending on the reaction conditions. According to the special conditions mentioned in this work, such as water concentration, temperature and the CO pressure principally, one can obtain either aldehyde or acid with different ratio of aldehyde/acid. Likewise, the alcohol formation takes place for one Reppe modification reaction [12].

References

- [1] L.S. Hegedus, *J. Organomet. Chem.* 477 (1994) 269.
- [2] A. Chauvel, B. Delmon and W.F. Holderich, *Appl. Catal. A* 115 (1994) 173.
- [3] B. Cornils, in: J. Falbe (Editor), *New Synthesis with Carbon Monoxide* (Springer-Verlag, Berlin, 1980).
- [4] M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning and C.W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* 104 (1995) 17.
- [5] K. Murata, A. Matsuda, K. Bando and Y. Sugii, *J.C.S. Chem Commun.* 785 (1979).
- [6] K. Murata and A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 249.
- [7] K. Murata and A. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 245.
- [8] T. Bartik, B. Bartik and B.E. Hanson, *J. Mol. Catal.* 83 (1993) 121.
- [9] A. Cabrera, H. Sarnain, A. Mortreux, F. Potat and J. Welch, *Organometallics* 9 (1990) 959.
- [10] P.C. Ford and A.A. Rokicki, *Adv. Organomet. Chem.* 28 (1988) 139.
- [11] K. Murata, A. Matsuda and T. Masuda, *J. Mol. Catal.* 23 (1984) 121.
- [12] H.C. Kang, C.H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8323.

7. Fang, Z. X., Li, R. L., Jiang, Y. M., Gao, J. N. *yaoxue xuebao* 1988 23, 108-14 (Ch)

8. Macatone, D. P., Wentworth, S. E. *Synthesis*, 1974, 716

(Received in the USA 30 September 1997)

HYDRODIMERIZATION OF CYCLIC α, β UNSATURATED KETONES PROMOTED BY SAMARIUM IODIDE

A. Cabrera*, N. Rosas, P. Sharma, R. Le Lagadeuc, L. Velasco and M. Salmón
 Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad
 Universitaria, Circuito Exterior, Coyoacán 04510, México, D. F.

J.L. Arias, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, Universidad Nacional
 Autónoma de México, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, México.

Abstract. An example of hydrodimerization of some cyclic enones by SmI_2/THF system is described. The use of HMPA (hexamethyl phosphoramide), as a copromoter in the system, improves the yield of dimerized products. The X-ray structure of one of these dimers, bis-3,3'(3,5,5-trimethyl cyclohexanone), is also reported.

There are some reports on the reductive dimerization of α, β unsaturated acid derivatives promoted by SmI_2 ^{1,3}. On the other hand, it has been claimed⁴ that SmI_2 induces mixtures of 1,2- and 1,4- reduction products of conjugated ketones when N,N-dimethyl acetamide or N,N-dimethyl formamide was used as cosolvent with THF in the presence of alcohols as proton sources. Recently, we communicated the reductive cyclodimerization of linear α, β unsaturated ketones mediated by SmI_2/THF and $\text{SmI}_2/\text{HMPA}/\text{THF}$ systems⁵ affording cyclopentanol derivatives.

*To whom correspondence should be addressed.

Here we wish to report the intermolecular coupling ability of SmI_2 on some unsaturated cyclic ketones, to afford exclusively hydrodimerized products in good yield.

From the set of reactions shown in table 1, we infer that SmI_2 promotes the intermolecular reductive β coupling forming a C-C bond between the cyclic α, β unsaturated ketones

In this case, it is interesting to note the absence of products coming from the 1,2- enone reduction, as had been found from the same reaction performed with non cyclic enones.¹ Noteworthy, if the reaction is carried out with the sterically hindered *tert*-butylcyclohexenone, the dimerization at the double bond is forbidden, yielding instead a selective reduction of the carbonyl group. When in the process two mixed enones were used as substrates, the mixture of the three expected coupling products was obtained. The dimeric product (4) was characterized by its X-ray analysis (Fig. 1).² To summarize the results, SmI_2/TlHF and $\text{SmI}_2/\text{HMPA}/\text{TlHF}$ systems were found to promote the coupling of cyclic enones, which gives symmetrical (β C-C bonded) hydrodimers.

Experimental Procedure

In a typical reaction a solution of a carbonyl compound (0.25 mmol) in dry THF (5 mL) containing SmI_2 (5 mL of 0.1 M solution in THF) was stirred at room temperature for 1 min under nitrogen and then diluted with water. The mixture was extracted with ether, dried over MgSO_4 and concentrated. All compounds were analyzed with a Hewlett Packard 5890 Chromatograph with a flame ionization detector and a 20 m x 0.2 mm glass capillary column packed with 5%

Table 1. Reductive coupling of cyclic α, β unsaturated ketones promoted by SmI_2 ^a

Substrate	Product	Yield (%)
		82.34 87.12 ^b
		70.21 87.06 ^b
		52.62 83.35 ^b
		35.87 ^c 70.23 ^b
		*34.28 *74.12 ^b

^aConditions: substrate (0.25 mmol), SmI_2 (0.5mmol), room temperature, (N_2 , atm) reaction time 1min. Yields are based on GC and GC-MS analysis.

^bHMPA (1.14 mmol).

^cYield based on isolated product.

*Yield of the products mixture of (5)+(1)+(3) in a 1:1:1 ratio.

phenyl methyl silicon. The product characterization was made by GC-MS on a JEOL JMA-SX102.³ In some experiments, the coupling rate was improved by adding hexamethyl phosphoramide (1.4 mmol). Compound (4) was isolated as a white powder (m.p. 158-160°), the recrystallization from diethyl ether gave the

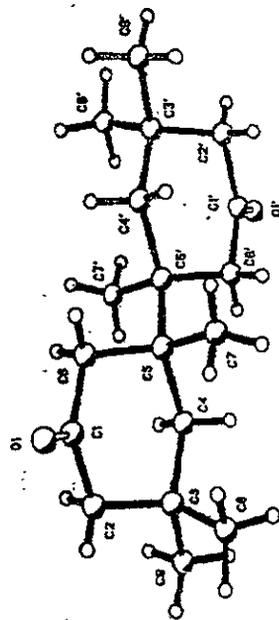


Figure 1. Crystal structure of (4). Selected bond lengths [Å] and angles [°]: C5C5' (1.593), C1O (1.221), C1C6 (1.485), C6C5C5' (109.0), C4C5C6 (108.9), C7C5C5' (110.7), O1C1C6 (122.4).

α,β UNSATURATED KETONES

pure product (m.p. 166°) in 70% yield. IR (CHCl_3) cm^{-1} : 3019, 2960, 1705, 759. ^1NMR (CDCl_3 , 300 MHz, δ ppm): 2.0, 2.4 (d, 4H), 2.18 (s, 4H), 1.3, 1.8 (d, 4H), 1.02 (s, 18H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz, δ ppm): 212.99 (s), 52.75 (s), 46.09 (s), 43.81 (s), 43.16 (s), 34.18 (s), 34.08 (s), 26.47 (s), 22.55 (s). MS (70 eV): 278, 139 (100), 125 (37), 97 (13), 83 (63), 89 (21), 55 (75), 41 (22). CIMS: 279 (29), 261 (100), 243 (9), 205 (19), 139 (33). The exact mass measurement was performed by FAB⁺ technique on a JEOL JMA-SX 102 mass spectrometer operated at an accelerating voltage of 10 kV, with 10000 resolution using electric field scans and polyethylene glycol 400 (FLUKA) as reference material. HRMS calculated for (4) $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$: 278.2244, found: 278.2253.

With the pure product a GC calibration curve was made using hexane as internal standard in order to determine the response factor for the hydrodimer (4).

In the case of compounds (1), (2), (3) the reaction mixture was treated as usual, giving oils which were analyzed by GC-MS. The identification of the expected dimers was based on the mass spectra because of the existence of a common M/2 parent peak (table 2). The quantification of the title products came from the correlation with the calibration chart determined for compound (4).

Acknowledgments

We thank the Mexican Council of Sciences (CONACyT) for the financial support (Grant CONACyT No. 1074P-N9507) and M.Sc. Ruben Alfredo Toscano for the X-ray analyses.

References and notes

1. Honda Y., Tsubouchi T., Otsuka K., Inanaga J. and Yamaguchi M., 567*h*

Table 2. Relative intensity of some fragments in the mass spectra of hydrodimers

Dimer	M (%)	M/2 (%)
	166 (50)	83 (100)
	194 (43)	97 (100)
	222 (10)	111 (100)
	278 (-)	139 (100)

National Meeting of the Chemical Society of Japan Tokyo 1988.

- Inanaga J., Handa Y., Tabuchi T., Otsuba K., Yamaguchi T., and Hanamoto T., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6557.
- Kanemasa S., Yamamoto H. and Kobayashi S., *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8505.
- Girard P., Namy J.L. and Kagan H.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2693.
- Cabrera A., Ross N., Alvarez C., Sharma P., Toscano A., Salmán M. and Aizas J. L., *Polyhedron* **1996**, *15*, 2971.
- Crystal data for (4) $C_{18}H_{14}O_2$; $a = 6.388(2)$, $b = 11.439(2)$ Å, $\alpha = 97.89$, $\beta = 99.43$, $\gamma = 114.19$, triclinic, space group $P\bar{1}$, $Z = 1$ ($V(000) = 154$, $D_x = 1.128$ mg. m^{-3} , $\lambda(Cu-K\alpha) = 1.54178$ Å⁰, $\mu(Cu-K\alpha) = 5.48$ cm⁻¹, $T^* = 296$ K. Data were collected on a Nicolet P3/F diffractometer with Ni-filter monochromatized Cu-K α radiation. The structure was solved by direct methods (SIR92, Altomare A. Appl. Cryst. **1994**, *27*, 435) and refined by full matrix least-squares procedure using SHELXTL (Soldatck, G. M. SHELXTL. PC User Manual Siemens Analytical X-Ray instruments, Madison, Wisconsin, U.S.A. 1990). In the final cycles of refinement all non-hydrogen atoms were treated anisotropically. The hydrogen atoms attached to carbon atoms were included as fixed contributions, the function minimized was $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, where $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F_o^2$ resulting in $R = 0.062$, $R_w = 0.068$ and $S = 1.43$.

(received in the USA 30 September 1997)

UNEXPECTED TRANSESTERIFICATION OF
N-(TRIFLUOROACETYL) DOXORUBICIN WITH
ACETYSALICYLIC ACID: FORMATION OF
4'-O-ACETYL-N-(TRIFLUOROACETYL) DOXORUBICIN

G. Bérubé* and M. Lopezgo

Département de Chimie-Biologie, Université du Québec à Trois-Rivières,
C. P. 500, Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7

Abstract: Three new N-(trifluoroacetyl) doxorubicin analogues have been synthesized under mild reaction conditions. An unexpected transesterification reaction was observed when N-(trifluoroacetyl) doxorubicin was treated with acetylsalicylic acid under the same conditions.

The anthracycline antibiotics have attracted considerable interest because of their great therapeutic value in treating a number of human cancers.^{1,2} Since its discovery, more than 2000 analogues of doxorubicin 1 have been synthesized and tested for biological activity.³ Some of these analogues presented better activity and less toxicity than the parent drug. Among which, the cyanomorpholino doxorubicin derivative 3 and, more recently, the 2-pyrrolino doxorubicin derivative 4 are two of the most powerful anthracycline analogues known.^{4,5} It was also observed that lipophilic anthracyclines were, generally, more potent than the hydrophilic anthracyclines. This was due to an increased accumulation of the lipophilic drug into the cells.⁶ Moreover, it was demonstrated that lipophilic N-alkylanthracyclines possess inherent abilities to circumvent multidrug resistance *in vitro* and *in vivo*, possibly through alterations in normal intracellular drug trafficking.⁷

* To whom correspondence should be addressed