



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SISTEMAS DINUCLEARES DE Rh(I) CON PUENTES
BISTIOLATO EN HIDROFORMILACION DE ESTIRENO.
MODULACION DE LAS PROPIEDADES CATALITICAS
CON FOSFINA Y DIFOSFINAS"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A
E D G A R V A R G A S M A L V A E Z



MEXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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 SEGÚN EL TEMA

PRESIDENTE : PROF. HUGO TORRENS MIQUEL
VOCAL: PROF. ARMANDO MARÍN BECERRA
SECRETARIO: PROF. ERIKA MARTIN ARRIETA
1er. SUPLENTE: PROF. VÍCTOR MANUEL UGALDE SALDÍVAR
2do. SUPLENTE PROF. LETICIA FLORES SANTOS

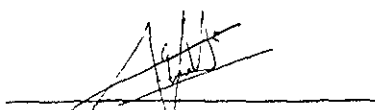
Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química. UNAM.

Asesora del tema:


Dra. Erika Martin Arrieta

Sustentante:


Edgar Vargas Malvaez

*Tal vez podamos saber el "cómo?"
pero no el "¿porqué?".*

Dedico este trabajo a dos personas importantísimas en mi vida: mi Madre y mi Padre, porque he aprendido que ellos nunca te dejan y siempre están contigo hasta el final. A mi hermano le agradezco que me haya soportado en el transcurso de este difícil compromiso. También quisiera agradecer a toda mi familia: mis abuelos, mis tíos, mis primos, todos me han demostrado su cariño y apoyo. Quisiera poner el nombre de cada uno de Uds., pero no quiero cometer el error de omitir a alguien.

GRACIAS

Agradezco a Erika Martín por todos los consejos, enseñanzas y ayuda que me ha brindado (gran parte de este trabajo es suyo), además como persona y amiga vale mucho. Agradezco también a los pobladores del 217 (ICA, Instituto de Catálisis Asimétrica): la incansable Lety, Lino, Paola, Ruy, Paula y a Edgar M. (mi tocayo, gracias por ayudarme en estos últimos días). Mi amigo Carlos se merece una mención aparte. Y a Gineta y Toño también.

Un agradecimiento especial a Gustavo Trujillo (GRACIAS) y a Adriana.

A los vecinos del 210 y del 216 (sin excluir a los agregados culturales). Y porqué no?. A todos los demás del departamento que hacen más placentera la estancia en el Posgrado.

A mis Amigos que les puedo decir: Alejandro-Compadre- cuida mucho a tu mujer y a tus niñas Domingo-felicidades-, Joel-Sarro-gracias-. Esos buenos momentos que pasamos juntos nunca los voy a olvidar (y los que nos faltan ..!!!!). Marco, gracias por haberme ayudado a comprender algunas cosas. Andreita, que cambio, ehh.

Un agradecimiento a todos aquellos que han compartido conmigo eso que llamamos vida. A los del primer semestre: Roberto-gracias hermano-, Ileana (amibota), Naibi, Carlos, Chucho, Manuel. A mí bebe. A las inseparables Maribel y Eva junto con su contaquímico Javier. A Paty y Cindi. A esos que apenas comenzamos la maestría ojalá nos vaya bien: Ana Laura, Mauro, Fred, Ofelia y mi tocayo. A los moderados del B, Paris, Ana, Luz, Mariana, Ana, Norma, Bety, David, Paty, Sandin, Sergio, Mauricotas, etc. A Miguel angel, Pilar, Carlos A., Adela, Agustín, Azucena, Erwin, Fabian, Luisa, Isela, Armando. A los mayonesos. A los cuates de la casa: Asael, Carlos, Uriel. Aris y a todos aquellos que por desgracia se me escapan de la memoria.

Finalmente y no por eso menos importante quisiera agradecer a la UNAM, que gracias a ella hemos platicado, aprendido, bebido, en fin convivido. Por todo eso y más se ha ganado ese gran nombre: *La Universidad*. Quisiera también agradecer a todos los maestros que a lo largo de mi vida me han enseñado tanto.

Y al final, ¿es eso lo importante?

Edgar Vargas Malvaez
06 de Enero de 2000

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| I. ANTECEDENTES..... | 6 |
| I.1. Catálisis..... | 6 |
| I.1.1. ¿Qué es "catálisis"?..... | 6 |
| I.1.2. Complejos de metales de transición como catalizadores..... | 7 |
| I.1.3. Catálisis Homogénea vs. Heterogénea..... | 8 |
| I.1.4. Ciclo catalítico..... | 9 |
| I.2. Hidroformilación..... | 10 |
| I.2.1. Historia..... | 10 |
| I.2.2. Cinética de la reacción de hidroformilación..... | 12 |
| I.2.3. Selectividad..... | 12 |
| I.2.4. Catalizadores..... | 15 |
| I.2.4.1. Catalizadores con ligantes fosforados..... | 15 |
| I.2.4.2. Catalizadores con ligantes azufrados..... | 22 |
| I.2.4.2.1. Generalidades..... | 23 |
| I.2.4.2.2. Compuestos bimetálicos tipo Kalck..... | 28 |
| I.2.4.2.3. Compuestos bimetálicos tipo Claver..... | 30 |
| I.2.4.2.4. Ciclo catalítico en compuestos bimetálicos..... | 31 |
| II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS..... | 39 |
| III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 43 |
| III.1. Síntesis del ligante 1-feniletanotiol..... | 44 |
| III.1.1. Caracterización del ligante 1-feniletanotiol..... | 48 |
| III.1.1.1. Espectro de infrarrojo del ligante 1-feniletanotiol..... | 48 |
| III.1.1.2. Espectrometría de masas del ligante 1-feniletanotiol..... | 49 |
| III.1.1.3. RMN de ^1H del ligante 1-feniletanotiol..... | 51 |
| III.1.1.4. RMN de ^{13}C del ligante 1-feniletanotiol..... | 53 |
| III.2. Síntesis del <i>pre</i>-catalizador dinuclear de rodio..... | 54 |
| III.2.1. Síntesis del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}(\phi)\text{Me})_2(\text{COD})_2]$ | 54 |

| | |
|---|-----------|
| III.2.1.1. Caracterización del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}\phi\text{Me})_2(\text{COD})_2]$ | 55 |
| III.2.1.1.1. Espectro de infrarrojo del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}\phi\text{Me})_2(\text{COD})_2]$ | 55 |
| III.2.1.1.2. Espectrometría de masas del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}\phi\text{Me})_2(\text{COD})_2]$ | 56 |
| III.2.1.1.3. RMN de ^1H del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}\phi\text{Me})_2(\text{COD})_2]$ | 58 |
| III.2.1.1.3.1. Análisis de la dinámica molecular del complejo | 58 |
| III.2.1.1.3.2. Análisis del espectro de ^1H de RMN | 66 |
| III.2.1.1.3.3. Efecto de la temperatura | 69 |
| III.2.1.1.4. RMN de ^{13}C del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}\phi\text{Me})_2(\text{COD})_2]$ | 73 |
| III.3. Evaluación de los sistemas catalíticos | 74 |
| IV. CONCLUSIONES | 88 |
| V. SECCIÓN EXPERIMENTAL | 91 |
| V.1. Equipo y Materias Primas | 91 |
| V.1.1. Análisis elemental | 91 |
| V.1.2. Espectroscopia de infrarrojo | 91 |
| V.1.3. Resonancia magnética nuclear..... | 91 |
| V.1.4. Espectrometría de masas | 92 |
| V.1.5. Cromatografía de gases | 92 |
| V.1.6. Reactor catalítico | 92 |
| V.2. Síntesis del ligante azufrado 1-feniletanotiol..... | 93 |
| V.2.1. Seguimiento de la reacción por cromatografía de gases..... | 94 |
| V.3. Síntesis del <i>pre</i> -catalizador dinuclear de rodio..... | 97 |
| V.3.1. Síntesis de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$ y $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$ | 97 |
| V.3.2. Síntesis de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}\phi\text{Me})_2(\text{COD})_2]$.. | 97 |
| V.3.3. Evaluación catalítica de los complejos..... | 98 |
| APÉNDICE I ESPECTROS DE LOS COMPUESTOS Y EXPERIMENTOS DE RMN DE ^1H A TEMPERATURA VARIABLE..... | 100 |
| APÉNDICE II RESULTADOS DE EVALUACIONES CATALÍTICAS DE LOS SISTEMAS... 116 | |

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN EL TEXTO

| | |
|-------------------------------|---|
| BCOSH ₂ | (+)- <i>trans</i> -2,3- <i>bis</i> (mercaptometil)-biciclo[2.2.2]octano |
| bdpp | (2,4)- <i>bis</i> (difenilfosfina)pentano |
| BDT | 1,4-butanoditiol |
| BINAPHOS | (2-(difenilfosfino)-1,1'binaftalen-2,2'-il)fosfito |
| BINAS | 1,1'binaftalen-2,2-ditiol |
| BIPHEMPOS | (5,5'-dicloro-2-difenilfosfino-4,4',6,6'-tetrametilfenil-2'-il)(1,1'-binaftalen-2,2'-ditiol)fosfito |
| COD | cicloocta-1,5-dieno |
| COSY | <i>Correlated Spectroscopy</i> |
| CHIRASUL | (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-2,3-butanoditiol |
| DIOP | 2,3-O-isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4- <i>bis</i> (difenilfosfino)butano |
| DIOS | 2,3-O-isopropiliden-1,4-ditiotreitol |
| dppb | (1,4)- <i>bis</i> (difenilfosfina)butano |
| dppe | (1,2)- <i>bis</i> (difenilfosfina)etano |
| dppm | <i>bis</i> (difenilfosfina)metano |
| dppp | (1,3)- <i>bis</i> (difenilfosfina)propano |
| EDT | 1,2-etanoditiol |
| FAB* | <i>Fast Atom Bombardment</i> |
| FENILPROSUIL | (2 <i>R</i>)-3-fenil-1,2,propanoditiol |
| HETCOR | <i>Heteronuclear Correlation</i> |
| HPIR | <i>High Pressure Infrared Spectroscopy</i> |
| HPNMR | <i>High Pressure Nuclear Magnetic Resonance</i> |
| ins | insaturado |
| MANDELAS | (<i>R</i>)-1-fenil-1,2,etanoditiol |
| ⁿ J _{X-Y} | Constante de acoplamiento a <i>n</i> enlaces entre los núcleos X y Y |
| PDT | 1,3-propanoditiol |
| Ph | fenilo |
| P-P | fosfina bidentada |
| PPh ₃ | trifenilfosfina |
| R | <i>rectus</i> |
| S | <i>sinistrus</i> |
| TMS | <i>Tetrametilsilano</i> |
| TOF | <i>turnover frequency</i> (número de recambio) |

INTRODUCCIÓN

El ser humano en su afán de explotar de la mejor manera el medio ambiente para su beneficio, encuentra maneras por las cuales obtiene productos que mejoran su nivel de vida. Una de estas, es el uso de la química como medio para abastecerse de comida, medicinas, ropas, enseres, productos de belleza y aseo para su persona, etc.

La mayoría de los productos anteriores se obtiene directa o indirectamente de reacciones químicas reguladas por el hombre. En la actualidad se requieren grandes cantidades de reactivos y energía en este tipo de procesos para satisfacer la demanda de la población. Una de las soluciones a este problema, es la catálisis, que aumenta la velocidad de un proceso químico, incrementando la cantidad de producto obtenido por unidad de tiempo y disminuyendo así su costo.

La catálisis es crucial para el desarrollo de la industria química. Más del 80% de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren el empleo de por lo menos una etapa en la que se emplea un catalizador^{1a}. Los productos sintetizados mediante procesos catalíticos son muy variados, tanto en su naturaleza química como en la cantidad producida y su costo por unidad de peso. Desde los combustibles líquidos ó el ácido sulfúrico, que son sustancias de estructura química simple y se producen en cantidades enormes a un precio relativamente bajo, hasta diferentes tipos de polímeros, disolventes, productos agroquímicos, aditivos, fragancias, fármacos, entre otros.

Una de las ventajas que supone el empleo de los procesos catalíticos, es que algunas reacciones, a pesar de ser termodinámicamente muy favorables, no establecen el equilibrio en un tiempo razonable. Es decir, presentan velocidades de reacción tan bajas que son inviables para una producción industrial. Un catalizador adecuado cambia esta situación aumentando la velocidad de reacción. Además, mediante el empleo de catalizadores se pueden llevar a cabo reacciones en condiciones menos drásticas de

¹ a) *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*; CYTED, Oro L., Sola E., Eds., INO Reproducciones S.A., España; 2000. p 2,3 b) 77 c) p 78 d) p 80, 81

presión y temperatura, lo que en un proceso industrial supone una gran ventaja económica. A presiones bajas se reducen reacciones laterales o secundarias, disminuyendo la formación de subproductos no deseados que involucrarían tratamiento, reciclaje o almacenaje, suponiendo esto, un problema económico y ecológico.

Es importante señalar que una reacción catalítica se puede dirigir hacia un producto deseado, de entre varios que se puedan formar, mediante la modificación del catalizador. Probablemente, esta sea la esencia de la catálisis: diseñar y modificar catalizadores, para llevar a cabo reacciones de forma selectiva.

Existen dos grandes clases de catálisis: homogénea y heterogénea. Una reacción catalítica es homogénea si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos y productos, o heterogénea si se encuentran en fases diferentes. La homogénea presenta varias ventajas entre las que se pueden mencionar: condiciones de reacción más suaves, mayor actividad, selectividad, entre otras.

Un catalizador puede ser un protón o una enzima. Su naturaleza puede ser orgánica, inorgánica ó una mezcla de ambas. Dentro de los catalizadores que tienen naturaleza tanto inorgánica como orgánica encontramos que los complejos de metales de transición tienen gran aceptación, debido a que presentan varias ventajas: alta disponibilidad de enlace, variabilidad de geometrías, variabilidad en el estado de oxidación, versatilidad en la elección de ligantes y sus efectos. Pero tal vez lo más importante de las características anteriores es la facilidad y rapidez con la que pueden acceder a uno u otro *status*.

Algunos de los procesos industriales más importantes catalizados por complejos de metales de transición en fase homogénea incorporan monóxido de carbono y/o H_2 como reactivos. El CO y el gas de síntesis (*syn-gas*, mezclas de CO y H_2), se pueden obtener a partir del carbón, gas natural, petróleo, y en principio de cualquier material que contenga carbono (turba, madera, biomasa, etc.). Una importante característica del CO es que es una molécula poco reactiva, la excepción a esta limitada reactividad, es la capacidad de formar complejos con muchos metales de transición, a menudo en condiciones suaves.

Dentro de las reacciones catalíticas más importantes, se encuentra la reacción de hidroformilación o proceso oxo. Fue descubierta accidentalmente por Otto Roelen en 1938 y permite añadir un hidrógeno y un grupo formilo (hidro-formilo) a los carbonos de un

doble enlace, mediante CO y H₂, para generar un aldehído con un carbono más que el alqueno de partida (Figura a).

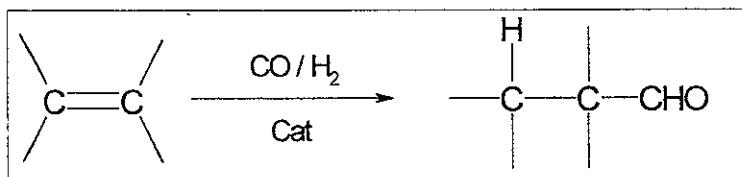


Figura a Reacción de hidroformilación.

Debido a las diferentes posiciones en las cuales se pueden insertar el hidrógeno y el grupo formilo, se pueden obtener varios posibles productos. Por este motivo, se tiene que controlar la selectividad y esto puede lograrse modificando la estructura del catalizador y las condiciones de reacción.

Hoy en día los productos oxo son de gran importancia, siendo de los primeros lugares en tonelaje dentro de los productos obtenidos empleando procesos catalíticos. La capacidad mundial de producción de los productos "oxo" hasta 1992 era de 5, 000,000 toneladas por año²

Dentro de los procesos industriales de reacciones de hidroformilación catalítica, se emplean tres tipos de catalizadores: el de cobalto no modificado, el modificado y el de rodio modificado. En la década de los 80's se empezaron a examinar catalizadores bimetalicos de rodio con puentes azufrados en reacciones de hidroformilación³. Comparados con los monometálicos, los dinucleares de rodio presentan mucho mejor desempeño; lográndose preparar con una amplia gama de ligantes azufrados y catalizando en una amplia escala de condiciones de reacción⁴.

A pesar de lo anterior, existe actualmente una discrepancia de si existe relación entre el excelente desempeño de estos catalizadores y la mono- ó dinuclearidad del catalizador.

² Elschenbroich, Ch.; Satzer, A.; *Organometallics A Concise Introduction*, 2nd ed; VCH, Germany; 1992.

³ Kaick P., Frances J., Pfister P., Southern T., Thorez A., *J Chem Soc, Chem. Commun*; 1983, 510

⁴ a) Gladiali S., Bayón J., Claver C., *Tetrahedron Asymmetry*, 1995, 6, 7, 1453. b) Bayón J., Claver C., Masdeu-Bultó A.; *Coord Chem Rev* 1999, 193, 73

Motivados por lo anterior, nuestro grupo de trabajo, interesado en contribuir al esclarecimiento de los factores que gobiernan la actividad y selectividad en la reacción catalítica de hidroformilación, ha estudiado compuestos bimetálicos con ligantes azufrados y los ha evaluado en las reacciones catalíticas.

Así, la presente tesis, es parte de un proyecto global de investigación en catálisis homogénea y pretende correlacionar la estructura del catalizador con su eficacia. Para ello se ha sintetizado un compuesto dinuclear de rodio (I) con ligantes tiolato puente, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{Me})_2(\text{COD})_2]$, (Figura b) y se ha evaluado en la hidroformilación catalítica de estireno a diferentes condiciones de reacción.

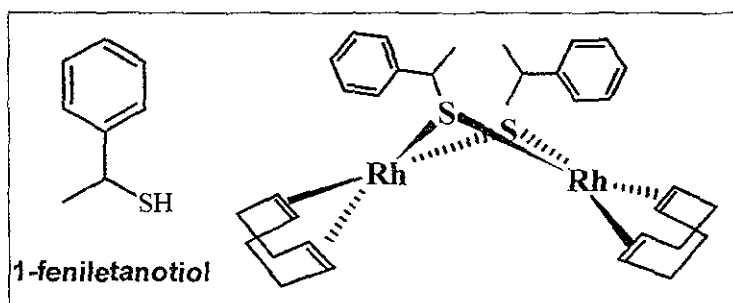


Figura b Ligante tiolato y su respectivo complejo dinuclear

Asimismo se ha evaluado el efecto producido por tres ligantes fosforados auxiliares en la actividad y selectividad de la reacción de hidroformilación: trifenilfosfina (PPh_3), 1,3-bis(difenilfosfina)propano (dppp) y 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb).

Cabe señalar que los resultados obtenidos a partir de este trabajo serán aplicables en la síntesis del respectivo complejo de $\text{Rh}(\text{I})$ conteniendo al ligante azufrado en su forma enantioméricamente pura, así como su evaluación en hidroformilación asimétrica.

La presente tesis consta de seis capítulos. En el primero, se presentan los antecedentes de esta investigación con los aspectos generales de la catálisis, una exposición de la reacción catalítica de hidroformilación y los catalizadores más empleados en este tipo de reacciones haciendo mayor énfasis en los complejos bimetálicos de rodio. En el segundo capítulo se hace una breve exposición de las hipótesis y objetivos que se plantearon en

este trabajo y que están relacionados con los últimos resultados alcanzados en nuestro grupo de investigación.

En el tercer capítulo se discuten los resultados experimentales obtenidos de la síntesis del ligante 1-feniletanotiol y de su correspondiente complejo dinuclear de Rh(I). Se incluye la caracterización de estos compuestos por medio de análisis elemental, IR, espectrometría de masas, RMN de ^1H , ^{13}C y un estudio de RMN de ^1H a temperatura variable del complejo dinuclear $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{Me})_2(\text{COD})_2]$. Se presentan los resultados de las pruebas catalíticas empleando estireno como sustrato debido a que se utiliza como modelo en la hidroformilación de vinilarenos y se discuten las diferencias observadas al emplear las tres diferentes fosfinas ya mencionadas como co-catalizadores. Finalmente, se comparan los resultados obtenidos con trabajos similares con el fin de encontrar correlaciones entre la estructura y actividad/selectividad de los catalizadores.

En el cuarto capítulo se plasman las conclusiones de esta investigación y en el quinto capítulo se describen las técnicas y aparatos empleados en el trabajo experimental realizado. En el sexto y último capítulo se añade un suplemento en el cual se presentan los espectros de todos los compuestos obtenidos y aislados, los espectros de los experimentos de RMN de ^1H a temperatura variable, así como una colección de datos de reacciones de hidroformilación de distintos complejos.

I. ANTECEDENTES

I.1. Catálisis

I.1.1. ¿Qué es “catálisis”?

Una reacción química es un proceso en el cual una o más sustancias son transformadas en uno o más compuestos químicos diferentes. Si se considera un sistema general en el cual A y B reaccionan para dar C y D (Figura 1-a), la posición de equilibrio químico, según la termodinámica, sería la diferencia de energía libre ΔG° entre reactivos y productos⁵.

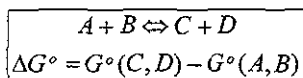


Figura 1-a Energía libre de una reacción

Un $\Delta G^\circ < 0$ determina que el equilibrio del sistema está desplazado a la derecha, es decir a productos. Aún así, por ejemplo, para la hidrogenación de eteno con un ΔG° igual a -101 KJ/mol, la mezcla de eteno e hidrógeno permanece casi indefinidamente sin reaccionar hasta la adición de un compuesto apropiado conocido como *catalizador*.

Un catalizador es una sustancia que altera la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, sin consumirse en dicha reacción y sin afectar la posición final de equilibrio. Esencialmente, un catalizador ofrece a los reactivos una ruta alternativa y de más baja energía a productos (Figura 1-b).

La velocidad de una reacción está determinada por la barrera más alta de energía libre a lo largo de la trayectoria de reactivos a productos, y es representada por ΔG^* (energía libre de activación). El efecto de un catalizador es puramente cinético, alterando ΔG^* sin alterar el ΔG° .

⁵ Alberty R ; Silbey R., *Physical Chemistry*, 2nd ed; John Wiley & Sons, Inc, USA, 1996, p 132.

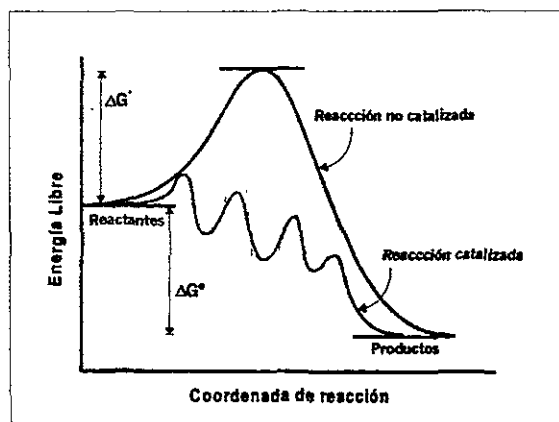


Figura 1-b Esquema de la energía libre de una reacción catalizada y una no catalizada

I.1.2. Complejos de metales de transición como catalizadores

Un catalizador puede ser tan simple como un protón o tan complejo como una enzima. Su naturaleza puede ser puramente orgánica o inorgánica, o una mezcla de ambas. Puede presentarse en la misma fase que los reactivos (catálisis homogénea) ó en diferente fase (catálisis heterogénea).

Dentro de los catalizadores que tienen naturaleza tanto inorgánica como orgánica encontramos que los complejos de metales de transición tienen varias características importantes que contribuyen para que sean un ingrediente esencial en este tipo de catalizadores⁶:

Alta disponibilidad de enlace y variabilidad de geometrías.

Versatilidad en la elección de ligantes y sus efectos.

Variabilidad en el estado de oxidación.

⁶ Masters C., *Homogeneous Transition-metal Catalysis. A gentle art*; Chapman & Hall, Londres; 1981, pp 4-19

Alta disponibilidad de enlace y variabilidad de geometrías.

Un metal de transición tiene nueve orbitales de valencia $-d_z^2, d_{x^2-y^2}, d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}, s, p_x, p_y, p_z$ — en los cuales se acomodan sus electrones más externos y con los que se pueden formar enlaces de diversa naturaleza con los ligantes.

Además, dada la gran posibilidad de uso de estos orbitales de valencia, los metales de transición pueden sufrir cambios rápidos y continuos no solo en el número de coordinación, sino también, en la geometría alrededor del centro metálico.

Versatilidad en la elección de ligantes y sus efectos.

Los metales de transición se enlazan con casi cualquier otro elemento de la tabla periódica, por lo que tienen una química de coordinación bastante rica la cual es especialmente relevante en su rol catalítico.

Esto ofrece la posibilidad de modificar sus propiedades electrónicas y estructurales por medio de la coordinación de distintos ligantes, los cuales pueden ser catalíticamente participativos o no.

Variabilidad en el estado de oxidación.

Un metal de transición en un complejo puede tener acceso fácilmente a varios estados de oxidación. Esta propiedad les ayuda a formar complejos con un amplio conjunto de otros elementos y compuestos, y se relaciona con su variabilidad de geometrías y números de coordinación.

I.1.3. Catálisis Homogénea vs. Heterogénea

Una reacción catalítica es homogénea si el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos y/o productos, o heterogénea si se encuentran en fases diferentes⁶. Las ventajas y desventajas de ambos se muestran en la Tabla I-1.

En catálisis homogénea el catalizador es una entidad discreta, lo cual significa que es un complejo ó una combinación discreta de complejos. En catálisis heterogénea la reacción ocurre en la interfase. Esta diferencia implica amplias ventajas de la catálisis en fase

homogénea sobre la heterogénea, tales como: condiciones de reacción más suaves, mejor difusión en el sistema, mayor actividad y selectividad. Tal vez el mayor problema en catálisis homogénea a escala industrial sigue siendo la separación del catalizador de los productos de reacción¹

Tabla I-1 Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea

| | HOMOGÉNEA | HETEROGÉNEA |
|---|-----------------|-------------|
| Condiciones de reacción | Suaves | Drásticas |
| Separación de productos | Difícil | Fácil |
| Recuperación del catalizador | Costosa | No requiere |
| Estabilidad térmica del catalizador | Baja | Alta |
| Tiempo de vida del catalizador | Variable | Alta |
| Actividad | Alta | Variable |
| Selectividad | Alta | Baja |
| Determinación de propiedades estéricas v electrónicas del catalizador | Posible | Muy difícil |
| Determinación del mecanismo | Posible | Muy difícil |
| Problemas de difusión | Insignificantes | Importantes |

I.1.4. Ciclo catalítico

Como se mencionó anteriormente, un catalizador en una reacción química no se consume, pero interviene en la modificación de reactivos a productos regenerándose, vía un ciclo catalítico. Un ciclo catalítico es una serie de reacciones conectadas de manera cíclica, tal que, en una vuelta, el sustrato es convertido a producto. Habitualmente, la actividad del catalizador se mide por el número de ciclos por unidad de tiempo que es capaz de realizar. Esto se conoce como número de recambio (TOF, *turnover frequency*). Una característica notable de los procesos homogéneos es la posibilidad de deducir el mecanismo a partir de información experimental, lo cual requiere de la combinación de estudios cinéticos, espectroscópicos y de reactividad^{1a}.

Aunque los mecanismos en los ciclos catalíticos varían, dependiendo de entre otros factores de la reacción que se efectúe, de manera general se pueden identificar las siguientes reacciones: a) activación del enlace del reactivo XY por coordinación del centro metálico, o bien ruptura del enlace XY por adición oxidante; b) ataques intra o intermoleculares al sustrato coordinado o a fragmentos de este (p. ej. inserción migratoria en ataque intramolecular), c) reacciones de eliminación, β -eliminación o eliminación

reductora^{6,7}. Algunas de las reacciones mencionadas se ejemplifican en el ciclo catalítico mostrado en la Figura 1-c.

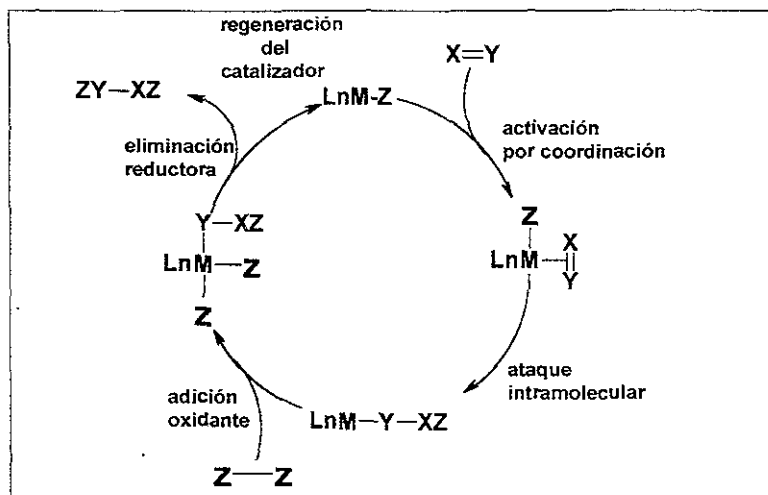


Figura 1-c Esquema de un ciclo catalítico

I.2. Hidroformilación

I.2.1. Historia

La reacción de hidroformilación, también conocida como proceso oxo (Figura 1-d), fue descubierta por Otto Roelen a finales de 1937 en la empresa química alemana Ruhrchemie. Esto sucedió en un intento por reciclar "gasol" (compuestos $\text{C}_2\text{-C}_4$ incluyendo olefinas y principalmente etileno) con el fin de obtener combustibles, se empleaba como catalizador una mezcla de óxidos metálicos entre los que se incluía al cobalto.

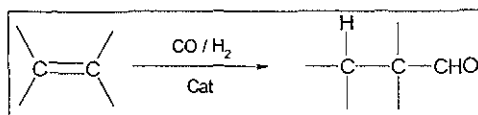


Figura 1-d Reacción de hidroformilación

⁷ Wilkinson G., Bulletin de la Société Chimique de France; 1968, 12 5055

El descubrimiento se debió a que dos reactores, uno de los cuales había sido cargado con etileno y gas de síntesis (CO/H_2) y el otro con amoníaco, fueron conectados. En el curso del experimento un residuo blanco con olor de aldehído y amoníaco fue detectado, era aldímína, derivada del amoníaco y propionaldehído, donde el último había surgido de la reacción de etileno con gas de síntesis.

El 17 de julio de 1952 Roelen patentó su descubrimiento reclamando los siguientes derechos:

“Procedimiento para la preparación de compuestos que contienen oxígeno en el que hidrocarburos insaturados (ej. hidrocarburos olefinicos) son tratados a elevadas presiones y temperaturas de hasta aproximadamente 200 C con gas-agua u otras mezclas de gases conteniendo monóxido de carbono e hidrógeno⁸.”

El término “oxo” fue acuñado por el departamento de patentes de Rurchemie y fue sugerido como un término general para la síntesis de productos oxigenados (aldehídos y cetonas)⁹.

Hoy en día los productos oxo son de gran importancia, ya que con ellos podemos obtener desde compuestos “clásicos”, como disolventes, plastificantes, materias primas para pintura, lubricantes, detergentes, intermedios orgánicos y fármacos de gran complejidad^{10a}. La capacidad mundial de producción de los productos “oxo” hasta 1992 era de 5, 000,000 toneladas por año².

Gran parte de la importancia industrial de la hidroformilación de olefinas radica en su aplicación para transformar propeno a n-butanal (el proceso de mayor tonelaje de entre los que emplean catalizadores homogéneos), ya sea para producir posteriormente butanol mediante hidrogenación ó para la obtención de 2-etilhexanol (proceso ALDOX), cuyos ésteres son los plastificantes habituales del PVC^{1b}.

⁸ Roelen O (Chemische Verwertungsgesellschaft mbH) DE 849.548. 1938, 1952

⁹ Cornils B., Herrmann W.A.; Rasch M., *Angew Chem Int Ed Engl.*, 1994, 33, 2144-2163.

¹⁰ a) Cornils B.; *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Falbe J., Ed.; Springer-Verlag, Berlin; 1980; p 1; b) p 17

I.2.2. Cinética de la reacción de hidroformilación.

Como se mencionó anteriormente la reacción de hidroformilación implica la adición de H₂ y CO a una olefina para generar el aldehído con un carbono más que el alqueno de partida. La ecuación cinética más simple^{10,11} para la reacción de hidroformilación es mostrada en la Figura 1-e.

$$\frac{d(\text{aldehído})}{dt} = k [\text{olefina}] [\text{catalizador}] \frac{P_{H_2}}{P_{CO}}$$

Figura 1-e Ecuación cinética de la reacción de hidroformilación.

De acuerdo a la ecuación anterior, la velocidad de reacción es independiente de la presión total cuando la relación CO:H₂ es 1. Esto se debe a los efectos inversos de las presiones parciales de CO e H₂.

Se debe observar que a altas presiones parciales de H₂ se incrementa la velocidad de reacción, pero esta presión está confinada a ciertos límites, debido a que se forman especies catalíticamente activas en hidrogenación, disminuyendo así la quimioselectividad del proceso. Por otro lado, cuando se incrementa la presión parcial de CO disminuye la velocidad de reacción debido a que se estabilizan complejos carbonilo que no son activos en hidroformilación. Así la ecuación anterior se cumple, si las condiciones de la reacción no provocan cambios irreversibles en la naturaleza del catalizador, ni se favorecen reacciones de competencia.

I.2.3. Selectividad

En el caso de un 1-alqueno existen dos posibles productos de reacción, el aldehído lineal y el ramificado. La reacción puede producir además alquenos internos a causa de la isomerización (excepto en el caso del eteno y propeno); alcanos debido a la hidrogenación de la olefina; alcoholes a causa de la hidrogenación de los aldehídos y productos de condensación de los aldehídos (Figura 1-f).

¹¹ Considerando por ejemplo el caso particular de la hidroformilación de R-CH=CH₂ por el catalizador CoH(CO)₄

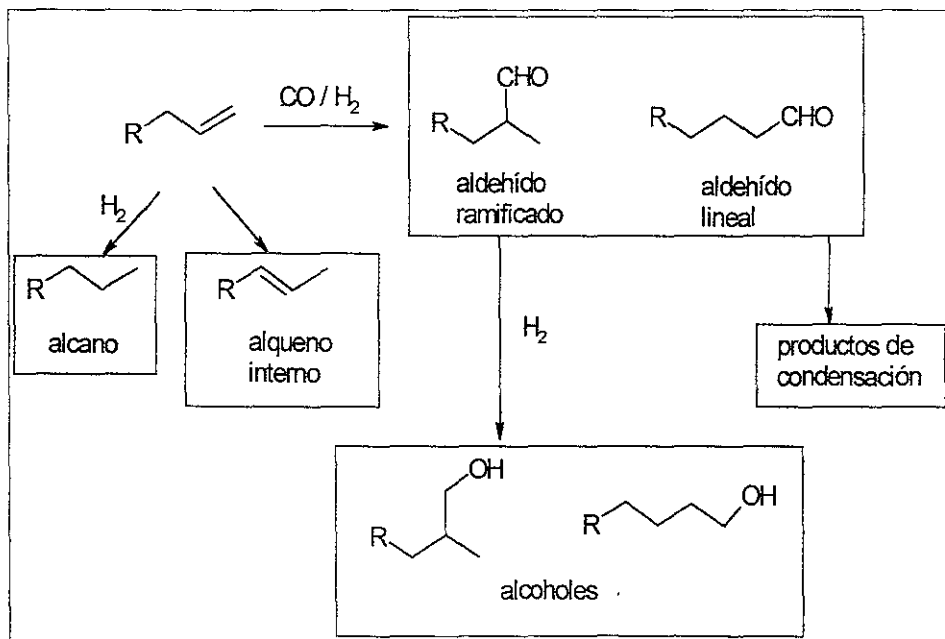


Figura I-f Diferentes productos que se pueden obtener de la hidroformilación.

Se puede observar que, en la formación de aldehídos es posible obtener dos regioisómeros, en donde uno de ellos, el aldehído ramificado, puede existir en dos formas enantioméricas. Por este motivo, el control de varios parámetros en la reacción tiene que ser planteado con el fin de obtener una reacción lo más selectiva posible. A continuación se esquematizan los posibles productos que pueden ser obtenidos con la hidroformilación de estireno, tomando en cuenta la posibilidad de enantioselectividad (Figura I-g).

El estireno es un sustrato de gran relevancia dado que se utiliza como modelo en la hidroformilación asimétrica de vinilarenos, cuya importancia radica en que a partir de estos pueden obtenerse agentes antiinflamatorios no esteroideos como naproxén, ibuprofén entre otros¹².

¹² Smith; Williams; *Drug Design and Action*; 3ª ed, 1998, 150

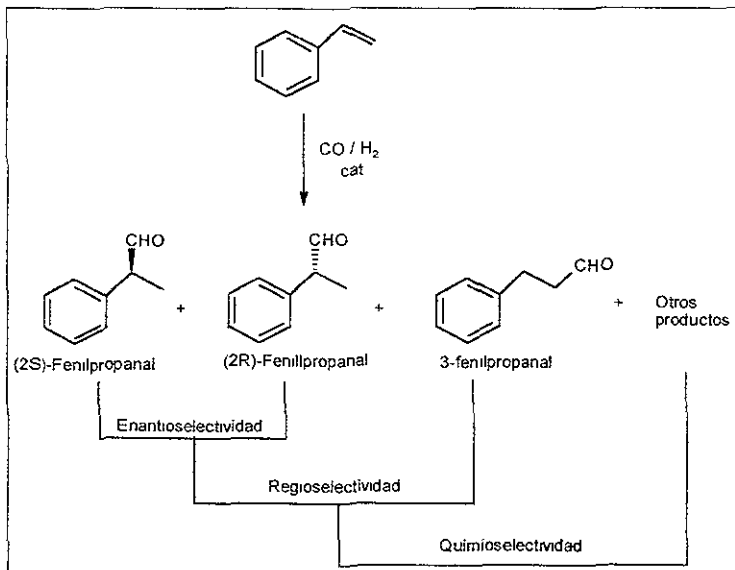


Figura I-g Hidroformilación de vinilarenos indicando los parámetros de selectividad.

Para obtener los diferentes parámetros de selectividad de una reacción de hidroformilación asimétrica se emplean las siguientes expresiones matemáticas:

$$\text{Conversión(\%)} = \frac{\text{mol de estireno consumido}}{\text{mol de estireno inicial}}$$

$$\text{Quimioselectividad(\%)} = \frac{\text{mol de aldehídos producidos}}{\sum \text{mol productos}} * 100$$

$$\text{Regioselectividad(\%)} = \frac{\text{mol de aldehído ramificado}}{\sum \text{mol de aldehídos}} * 100$$

$$\text{Exceso enantiomérico(\%)} = \frac{|(\text{mol de aldehído ramificado (R)} - (\text{mol de aldehído ramificado (S)}))|}{[(\text{mol de aldehído ramificado (R)} + (\text{mol de aldehído ramificado (S}))]} * 100$$

Figura I-h Expresiones para determinar la selectividad de un catalizador

La quimioselectividad se refiere a la formación preferente de un producto químicamente diferente de otros posibles en la misma reacción; la regioselectividad, a la formación preferente de uno de los dos regioisómeros y finalmente el porcentaje de exceso en que se encuentra el enantiómero preponderante (ee) nos indica la enantioselectividad de la reacción

La actividad de un catalizador conocida como frecuencia de recambio ó TOF (*turnover frequency*) se calcula con la ecuación en la Figura I-i.

$$TOF = \frac{\text{mol de aldehídos producidos}}{\text{mol de catalizador} \cdot \text{tiempo}}$$

Figura I-i Cálculo de TOF (frecuencia de recambio)

I.2.4. Catalizadores

I.2.4.1. Catalizadores con ligantes fosforados

En un principio se atribuyó la formación de productos oxo en la reacción de hidroformilación al catalizador heterogéneo del Proceso Fischer-Tropsch, que era una mezcla de óxidos metálicos, entre ellos cobalto. Tiempo después se encontró la naturaleza homogénea del catalizador que resultó ser $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$. El óxido de cobalto reaccionaba con CO e H_2 para formar esta especie soluble⁹. El mecanismo de reacción fue sugerido por Heck y Breslow¹³ y se esquematiza en la Figura I-j.

De este mecanismo se puede observar que el primer paso es la salida de un carbonilo del precursor catalítico **1**, con el fin de dejar un complejo coordinativamente insaturado **2**, y permitir así la adición de la olefina para formar **3**. Una hidrometalación en el intermediario **3** da como resultado un alquil-complejo **4** o **6**. La regioselectividad proviene de las velocidades de formación y consumo del complejo **4** respecto de las del complejo **6**.

A estos últimos complejos se les adiciona carbonilo para formar, en el caso del alquil-complejo lineal, el respectivo complejo **7**. Posteriormente, una inserción migratoria del alquilo al carbonilo da como resultado **8**, que por posterior adición oxidante de hidrógeno y eliminación reductora del aldehído produce el complejo **2** para reiniciar el ciclo. El mismo esquema puede ser trazado para el aldehído ramificado.

¹³ Heck F., Breslow S., *J Am Chem Soc.*, 1961, 83, 4023

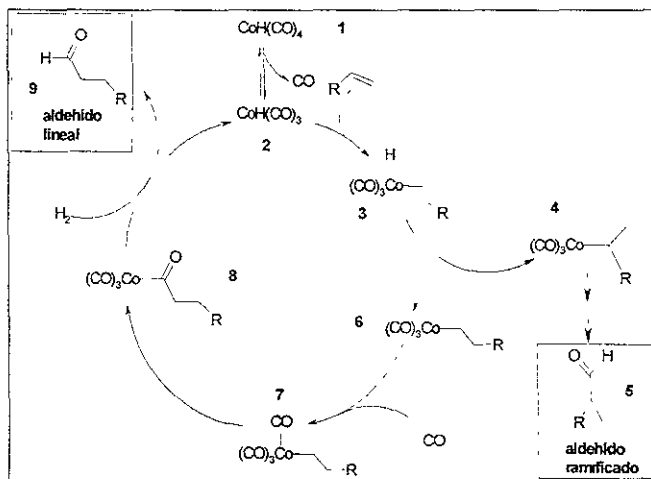


Figura I-j Mecanismo propuesto para el catalizador de cobalto no modificado

Como se mencionó anteriormente, el proceso produce además alcoholes a causa de la hidrogenación de los aldehídos. Las etapas para esta reacción se esquematizan en la Figura I-k y son las siguientes: coordinación del aldehído recientemente formado al complejo metálico, migración de hidrógeno sobre el carbono carbonílico con formación del alcoxicomplejo, adición oxidante de hidrógeno y posterior eliminación reductora para producir el alcohol¹⁴.

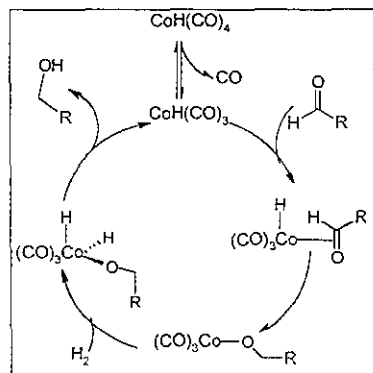


Figura I-k Mecanismo propuesto para la formación de alcoholes.

¹⁴ Pruett R.; Advances in Organometallic Chemistry; 1979, 17, 1.

Al introducir variaciones a este tipo de catalizador, esto es, al reemplazar algunos de los ligantes CO en los catalizadores hidrurocarbonilmetálicos por ligantes que favorezcan interacciones π con el metal, se retiene la actividad oxo además de modular la regioselectividad por medio de efectos estéricos y electrónicos². Entre los ligantes que más se han investigado se encuentran las fosfinas, debido a que son buenos donadores- σ y buenos aceptores- π , por lo que sirven como un receptáculo esencial para proveer ó retirar densidad electrónica cuando un intermediario lo requiera.

A estos ligantes se les da el nombre de cocatalizadores ó ligantes auxiliares. En este contexto un ligante auxiliar es una especie química la cual se enlaza al metal pero no forma parte de los reactivos o productos y solo contribuye modificando las propiedades electrónicas y estéricas del centro metálico en los intermediarios catalíticamente activos.

Adicionalmente al catalizador de cobalto no modificado, se ha utilizado e investigado el de cobalto modificado, $[\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ y el de rodio modificado $[\text{RhH}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{4-n}]$. Los complejos más representativos para estos últimos dos casos son presentados en orden cronológico.

Después del hallazgo del catalizador de cobalto homogéneo, $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$, Shell Oil Company descubrió y comercializó en la década de los años 60 un sistema catalítico de cobalto¹⁵. Se encontró que la adición de fosfinas a este tipo de catalizadores de cobalto, permitía trabajar a presiones menores (5-10 atm) que las usualmente requeridas y generaba mayor selectividad hacia el producto lineal (90%); aunque el producto mayoritario era el alcohol derivado de la hidrogenación del aldehído correspondiente¹⁶. Respecto a la formación de alcanos, para el caso de olefinas funcionalizadas, la formación del producto de hidrogenación es considerable, como por ejemplo en el caso de estireno, donde se llega a obtener hasta >50 % de etilbenceno¹⁷.

El mecanismo de la reacción para este catalizador de cobalto modificado no difiere en lo esencial del anterior, excepto que la fosfina ocupa una posición de coordinación en lugar

¹⁵ G. Schiller, Patente alemana, 1956, 953.605.

¹⁶ Pinilla J.; Tesis de Licenciatura, Universitat Autònoma de Barcelona, 1992.

¹⁷ Pruett R., *J Chem Ed.* 1986, 63, 3, 196

de un CO durante todo el ciclo catalítico, lo que le confiere al metal propiedades electrónicas y estéricas diferentes.

También a mediados de la década de los 60, Wilkinson reportó que el complejo $[RhH(CO)(PPh_3)_2]$ hidroformilaba 1-hexeno y 1-penteno a 1 atm y 25 C ^{18,19}.

El mecanismo de esta depende de la concentración de fosfina y CO ya que se forman diferentes especies catalíticamente activas con una diferente actividad y selectividad. Un mecanismo simplificado²⁰ se presenta en la Figura I-I.

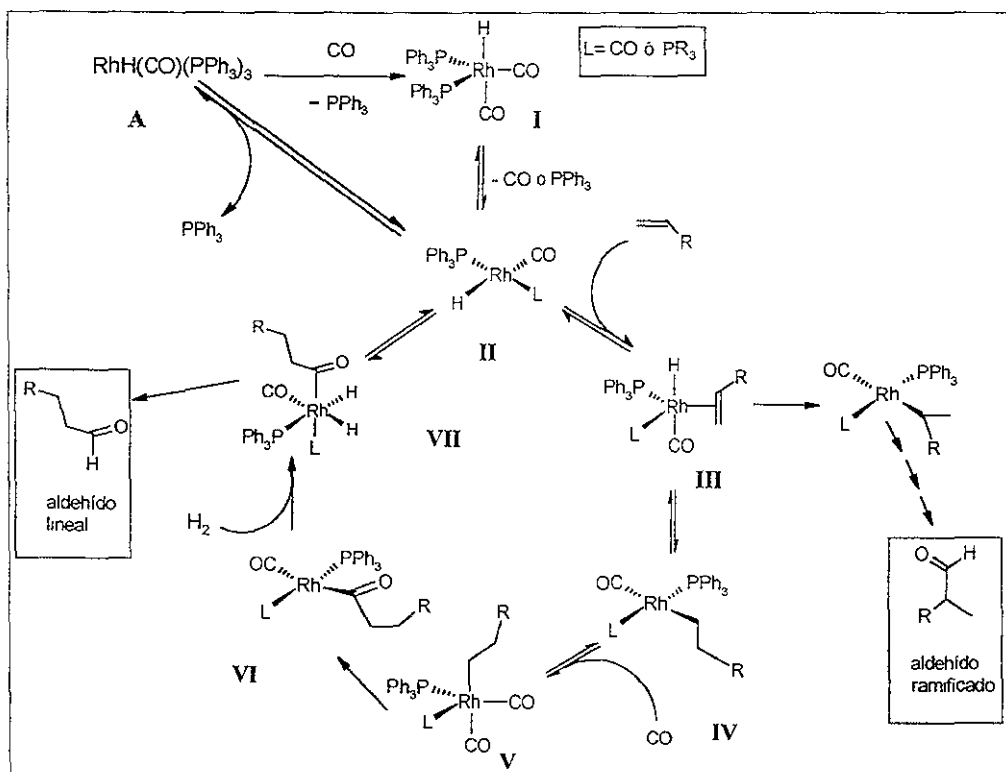


Figura I-I Mecanismo de la reacción de hidroformilación catalizada por Rh y PPh₃

¹⁸ Evans D., Osborn J., Wilkinson G., *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 3133

¹⁹ Osborn J., Wilkinson G., Young J.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1965, 17.

²⁰ a) Casey P., White G., *J. Am. Chem. Soc.*; 1992, 114, 5535. b) Casey P., Petrovich, L., *J. Am. Chem. Soc.*; 1995, 117, 6007

La complejidad del mecanismo no simplificado se debe a que en disolución se pueden encontrar distintas especies, todas ellas con actividad catalítica en diferente grado. Las concentraciones de estas especies dependerán, de entre otros factores, de las presiones de CO, H₂, concentración de fosfina, disolvente y de la naturaleza del ligante fosforado.

Se ha sugerido que el paso que determina la actividad del catalizador es la formación del complejo **II**. El incremento en la concentración de fosfina o CO disminuye la velocidad, este hecho puede ser explicado ya que altas concentraciones de CO o PR₃ impiden la formación de la especie coordinativamente insaturada **II**. Adicionalmente el exceso de CO produce complejos carbonil-metálicos inactivos en hidroformilación^{10b}.

La obtención preferencial del aldehído lineal requiere tener la especie **II** con dos ligantes fosfina^{20,16}, esto se logra aumentando la relación PR₃:CO, este hecho se justifica por la mayor compresión estérica que produce las fosfinas respecto al CO¹⁴. van Leeuwen y colaboradores proponen que independientemente de la disposición de los dos átomos de fósforo (en el complejo **III**) (*bis*-ecuatorial ó axial-euatorial), la olefina ocuparía la última posición ecuatorial. Casey y colaboradores²⁰ han probado que para mejorar la regioselectividad hacia el aldehído lineal la disposición de los ligantes fosforado en el catalizador debe ser *bis*-ecuatorial por lo cual se han utilizado difosfinas quelatantes que mantengan esta conformación para la obtención de ese regioisómero. Además y de manera análoga a los catalizadores de cobalto, la regioselectividad es determinada por la formación y consumo del alquil-complejo **IV** respectivo²¹.

Al igual que en el caso de los catalizadores de cobalto, se pueden llegar a obtener otros productos distintos a aldehídos en la reacción de hidroformilación, reduciendo con esto la quimioselectividad. Entre estos productos encontramos aquellos derivados de la hidrogenación y/o isomerización del sustrato. La formación de los primeros (hidrogenación) se ha explicado por la adición oxidante de H₂ al complejo **IV**, seguida de inserción migratoria del hidruro al alquilo y posterior eliminación reductora del alcano (Figura I-m). La hidrogenación se favorece a altas presiones de H₂ (esto ocurre frecuentemente con catalizadores de platino).

²¹ van Leeuwen P. W. N. M., Buisman G. J. H., van Roy A., et al: *Rec Trav Chim. Pays-Bas*; 1994, 113, 61

Por otro lado, los productos derivados de la isomerización, se obtienen a partir del paso IV y provienen de la β -eliminación del alquil complejo ramificado (la β -eliminación del alquil-complejo lineal regenera el complejo III). Se ha propuesto que para rodio el paso de la β -eliminación es mucho más lento que el paso de la migración alquímica a CO coordinado¹⁷, por lo que se obtienen predominantemente productos de hidroformilación respecto a productos de isomerización. La Figura I-m esquematiza los pasos de hidrogenación e isomerización discutidos^{1d}.

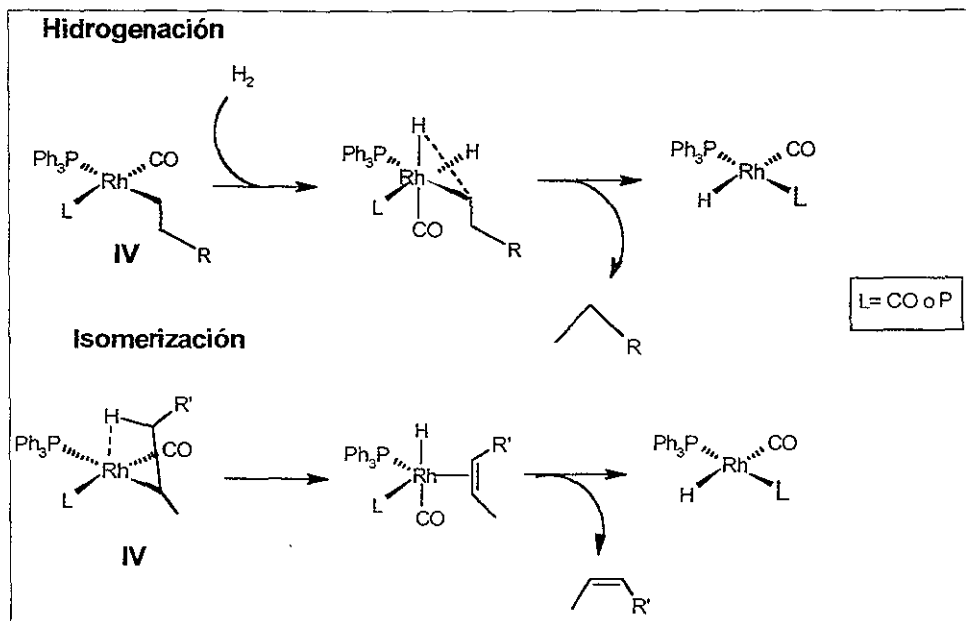


Figura I-m Mecanismo de hidrogenación e isomerización con Rh.

Habiendo discutido distintos sistemas, los cuales incorporan o no fosfinas, podemos afirmar que la adición de estos cocatalizadores, mejoran las condiciones de reacción tanto de sistemas con rodio como con cobalto. La Tabla I-2 presenta una comparación entre estos dos tipos de metales², presentando además las ventajas que se obtienen cuando se combinan con fosfinas en la reacción de hidroformilación. En esta se presenta una característica denominada "sensibilidad al envenenamiento" y se refiere a la factibilidad de

que compuestos como HCN, H₂S, COS se enlacen fuertemente al metal evitando que los sustratos se coordinen.

Tabla I-2 Comparación de catalizadores de rodio y cobalto

| METAL | Cobalto | | Rodio | |
|---|-------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | clásico | modificado | clásico | modificado |
| Catalizador | [HCo(CO) ₄] | [HCo(CO) ₃ L] | [HRh(CO) ₄] | [HRh(CO) ₃ L] |
| Temperatura (C) | 110-180 | 160-200 | 100-140 | 60-120 |
| Presión (bar) | 200-300 | 50-100 | 200-300 | 1-50 |
| Concentración del Metal (%) (relativo a olefina) | 0.1-1 | 0.6 | 10 ⁻⁴ -0.01 | 0.01-0.1 |
| Formación de hidrocarburos | Baja | Alta | Baja | Alta |
| Principal producto de reacción | aldehídos | Alcoholes | Aldehídos | Aldehídos |
| Relación lineal:ramificado | 80:20 | 88:12 | 50-50 | 92-8 |
| Sensibilidad a venenos | Baja | Baja | Alta | Alta |

Adicionalmente al uso de cobalto y rodio en reacciones de hidroformilación catalítica, se ha reportado que sistemas basados en Pt-Sn hidroformilan con moderadas e incluso bajas actividades y pobres quimio y regioselectividades. Sin embargo estos sistemas tienen la ventaja de presentar altas enantioselectividades en hidroformilación asimétrica, por lo que se siguen investigando^{22,23}.

Una comparación de reactividad relativa de diferentes metales en hidroformilación se presenta en la Tabla I-3. Ésta muestra al cobalto como referencia con una reactividad de 1, se observa también una justificada preferencia por rodio como sistema catalítico.

Tabla I-3 Comparación de reactividad relativa de varios metales en hidroformilación

| Metal | Rh | Co | Ru | Mg | Fe | Cr, Mo, W, Ni |
|---------------------------|----------------------------------|----|------------------|------------------|------------------|---------------|
| Reactividad relativa a Co | 10 ³ -10 ⁴ | 1 | 10 ⁻² | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻⁵ | casi 0 |

De lo anteriormente expuesto, se puede afirmar que los esfuerzos de los grupos de investigación están encaminados al diseño y mejoramiento de catalizadores de rodio; ya que estos presentan mayor actividad, menor concentración en el proceso, alta conversión en condiciones de reacción suaves y son más selectivos. Tal vez la única desventaja que tiene el rodio respecto a los otros metales es su alto precio, lo que implica que el catalizador debe tener alta vida catalítica.

²² Gladiali S., Fabbri D., Köllar L.; *J. Organomet. Chem.*; 1995, 491, 91-96

²³ Naili S., Carpentier J. F., Agbossou F., Mortreux A.; *Organometallics*, 1995, 14, 401-406

El mejoramiento de catalizadores esta en gran parte orientado al diseño de nuevos ligantes auxiliares. En el estudio de ligantes fosforados se han ensayado fosfinas, fosfitos, difosfitos, fosfinas-fosfitos, aminofosfinas, aminofosfitos, ligantes fósforo-azufre, ligantes bidentados P-N, entre muchos otros²⁴.

Dichas modificaciones están dirigidas a áreas de hidroformilación que aún no han sido del todo resueltas; como por ejemplo: a) hidroformilación de olefinas impedidas; b) separación del catalizador de los sustratos orgánicos, que implica la heterogeneización usando polímeros funcionalizados, catálisis en medio ácido empleando fosfinas sulfonadas ó la catálisis en medio fluorado, FBS²⁵, que implica el uso de ligantes fosforados con cadenas orgánicas perfluoradas y c) catálisis asimétrica utilizando ligantes quirales como inductores asimétricos.

En esta última rama se han sintetizado una gran variedad de ligantes fosforados^{4a}. El grupo de J. Babin de la Union Carbide Corporation ha patentado catalizadores de rodio con ligantes difosfito²⁶ y H. Takaya y colaboradores han obtenido buenas enantioselectividades de hasta 95% con catalizadores de rodio con ligantes fosfina-fosfito

^{27,28,29}

I.2.4.2. Catalizadores con ligantes azufrados

La química de coordinación de los ligantes azufrados ha sido ampliamente estudiada y ha mostrado una variedad única de estructuras con metales de transición en diferentes estados de oxidación. Los ligantes azufrados pueden estabilizar geometrías y estados de oxidación inusuales además de interacciones intra o intermoleculares³⁰

²⁴ Agbossou F, Carpentier J.F., Mortreux A; *Chem Rev*; **1995**, 85, 2485.

²⁵ FBS es abreviación de Fluorous Biphasic System

²⁶ Babin J., Whiteker G.; WOUS. Pat.; **1992**, 911.518.

²⁷ Nozomu S.; Nosaki K.; Takaya H.; *J. Chem. Soc., Chem Commun*; **1994**, 395

²⁸ Sakai N., Mano S., Nosaki K., Takaya H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7033

²⁹ Higashizima T., Sakai N., Nozaki K., Takaya H.; *Tetrahedron Lett.*; **1994**, 35, 2023

³⁰ a)Dance I. G., Blower P. J., Dilworth J. R.; *Coord Chem Rev.*, **1987**, 76, 121 b)Torrens H.; *Coord Chem Rev.*, **2000**, 196, 331.

I.2.4.2.1. Generalidades

Los complejos de azufre son de gran relevancia debido a sus procesos catalíticos^{4b} tanto en especies monometálicas (como por ejemplo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{BINASR}_2)]^+$, $\text{R}=\text{Me}$, iPr que ha sido usado como precursor catalítico en la hidroformilación de estireno³¹) como en especies bimetálicas, las cuales recientemente han sido bastante estudiadas.

Esta capacidad de formar dímeros se debe a que el azufre es capaz de utilizar sus pares de no enlace para formar puentes entre los metales. Además, es posible manipular las propiedades estéricas y electrónicas de los ligantes tiolato variando la basicidad y tamaño de los sustituyentes R (Figura 1-n)³². Se ha demostrado que dependiendo de la basicidad de R, los tiolato estabilizan monómeros, dímeros, ó compuestos de mayor nuclearidad. Especies diméricas homo- y hetero-metálicas son formadas por átomos de azufre puente o empleando ligantes tiolato con átomos donadores³³.

El azufre puede estar en los ligantes de diversas formas, siendo las más comunes, tioéteres o tiolatos. En los ligantes tioéter SR_2 , dos de los cuatro pares electrónicos de valencia del azufre se ocupan en los enlaces con la cadena hidrocarbonada, por lo que el enlace al metal se lleva a cabo mediante pares electrónicos de no enlace y generalmente de forma terminal. Por su parte, los ligantes tiolato pueden unirse al metal en forma terminal a través de uno de sus pares electrónicos, o bien, formar puentes entre dos centros metálicos a través de otro de los pares electrónicos (Figura 1-n)³⁴.

³¹ Claver C., Castillón S., Ruiz N., Delogu G., Fabbri D., Gladiali S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1833.

³² a)Torrens H.;*Coord Chem. Rev*; **2000**, 196, 331. b)Torrens H.; *Trends Organomet Chem.*, **1994**, 1, 523.

³³ Raper E S., *Coord Chem Rev*, **1996**, 153, 199

³⁴ Rauchfuss T. Shu J, Roundhill D; *J Am Chem Soc*, **1975**, 97, 3386

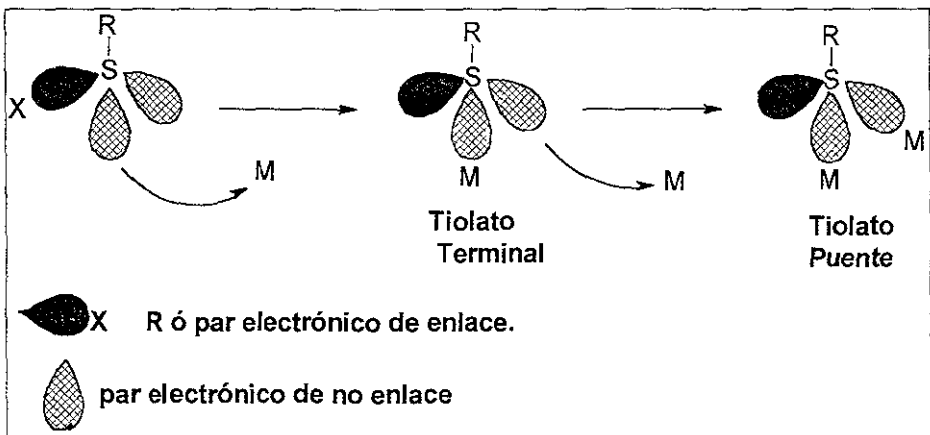


Figura 1-n Proceso de formación del enlace metal-azufre

Como ligante tiolato terminal, el grupo SR tiene libre rotación sobre el enlace S-R Y M-S; como ligante tiolato puente el grupo S-R puede adoptar diversas conformaciones³⁵ dependientes de L, M y R (Figura 1-o).

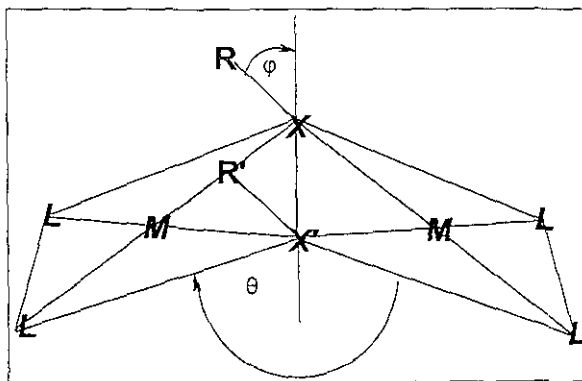


Figura 1-o Estructura esquemática mostrando θ y ϕ

Las características anteriores permiten que compuestos dinucleares con doble puente adopten una amplia gama de geometrías. Un estudio teórico de estas fue llevado a cabo por Aullón *et. al.*³⁶ para complejos del tipo $[M_2(\mu-XR_n)_2L_4]$

³⁵ a) Dance I. G., *Polyhedron*, **1986**, 5, 1037 b) Blower P. J., Dilworth J. R.; *Coord. Chem. Rev.*; **1987**, 76, 121

Para los compuestos más simples, es decir aquellos con $n=0$ ($X = S$ y $M = Rh$ en relación con la presente tesis); la estructura puede ser únicamente planar o angular, el grado de torsión esta definido por el ángulo θ (Figura 1-o).

Para aquellos casos con ligantes puente monosustituídos ($n=1$), el número de isómeros conformacionales aumenta dado que los sustituyentes pueden adoptar diferentes orientaciones relativas (ver Figura 1-p).

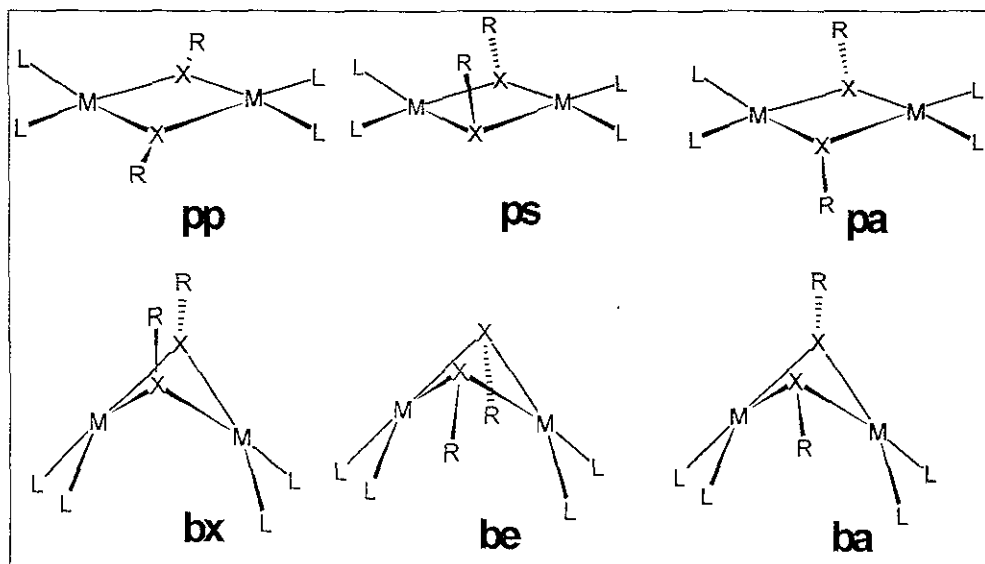


Figura 1-p Conformaciones estructurales posibles para $[M_2(\mu-XR)_2L_4]$

Es posible asignar una clasificación a estas estructuras con dos letras, la primera indica si el esqueleto M_2X_2 es planar (p) o angular (b); la segunda letra se refiere a la orientación relativa de los sustituyentes en los átomos puente: coplanar (p), *syn* (s), *anti* (a), *exo* (x) ó *endo* (e).

Así, para una molécula planar $[M_2(\mu-XR)_2L_4]$ hay tres diferentes conformaciones: coplanar (pp), *syn* (ps) ó *anti* (pa). Si la molécula es angular hay dos conformaciones *syn*: *syn-endo* (be) ó *-exo* (bx); y una conformación *anti* (ba)

³⁶ Aullón G., Ujaque G., Lledós A., Alvarez S.; *Chem Eur J*; 1999, 5, 5

Finalmente, se puede esperar isomerismo geométrico cuando los dos ligandos terminales en cada centro metálico son diferentes, teniendo isómeros *cis-trans* para cada compuesto del tipo $[M_2(\mu-XR_n)_2L_2L'_2]$. Para el caso *ba* y *pa*, un isómero *cis* adicionalmente se puede encontrar con dos formas no equivalentes (Figura 1-q).

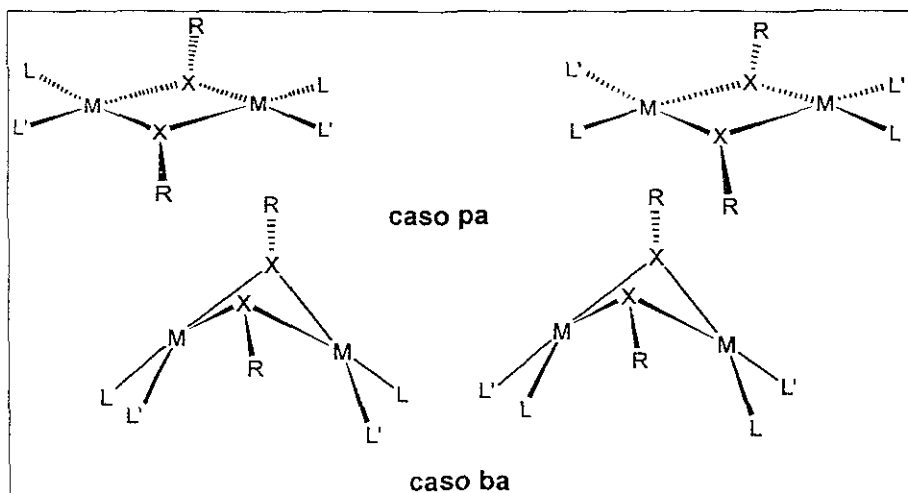


Figura 1-q Isomería geométrica para $[M_2(\mu-XR)_2L_2L'_2]$

Como se puede observar existe una amplia gama de posibles estructuras en un complejo bimetálico con puentes azufrados; así, el número de isómeros posibles aumenta al aumentar el número de sustituyentes sobre el azufre. Estos isómeros pueden estabilizar su estructura en estado sólido, pero en disolución los conformeros e isómeros geométricos pueden coexistir dependiendo de entre otros factores de la temperatura, la naturaleza electrónica y estérica del ligante y el metal.

Los equilibrios en disolución que pueden llevarse a cabo son aquellos en los que el esqueleto M_2X_2 es planar o angular $p \rightleftharpoons b$; equilibrios $bx \rightleftharpoons be$, usualmente estos equilibrios se llevan a cabo a velocidades muy altas, pudiendo estabilizar un conformero solo a muy baja temperatura.

Equilibrios del tipo *syn* \rightleftharpoons *anti* se observan incluso a temperatura ambiente y equilibrios *cis* \rightleftharpoons *trans* se observan solo por ruptura y formación de enlaces a alta temperatura o en

presencia de ligante libre. El mecanismo que sigue un equilibrio $bx \rightleftharpoons be$ es esquematizado en la Figura 1-r.

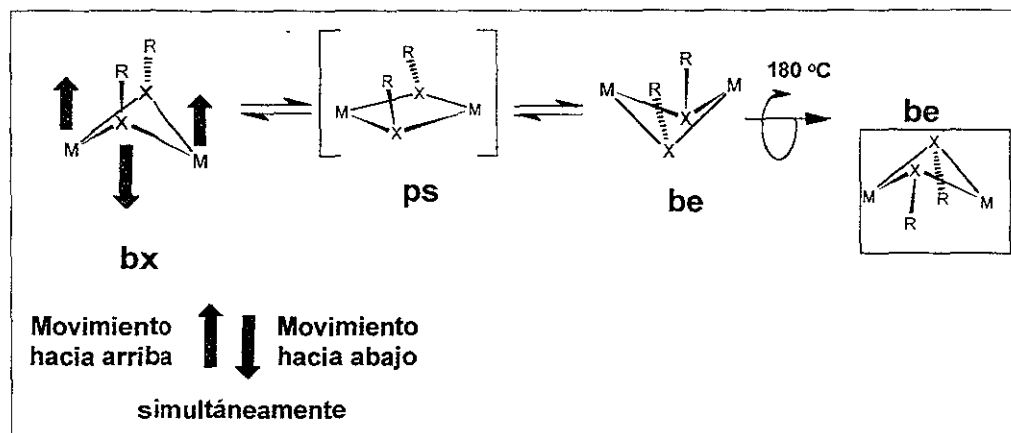


Figura 1-r Interconversión $bx \rightleftharpoons be$

Adicionalmente el intercambio dinámico entre los isómeros $syn \rightleftharpoons anti$ es explicado por cambios en las conformaciones debidas al proceso de inversión que sufren los átomos de azufre^{37,38}. Aunque el fenómeno de inversión puede presentarse en especies moleculares no planas, el término se encuentra restringido a la inversión de configuración de un átomo enlazado a tres sustituyentes en una geometría piramidal con un par electrónico libre. Los dos isómeros son llamados invertómeros y son considerados rearrreglos moleculares entre sí, ya que no se presentan ruptura de enlaces y no se requiere de un segundo reactivo.

Haake y Turley^{39,40} proponen que el mecanismo de inversión de estos sistemas procede vía el intermediario A (Figura 1-s), donde el azufre retiene un arreglo tetraédrico distorsionado (a), en contraposición con el mecanismo clásico que supone un intermediario trigonal (b). Respecto a los isómeros geométricos *cis* y *trans*, su equilibrio involucra ruptura de enlaces lo cual, como ya se comentó, ocurre a muy altas temperaturas.

³⁷ Orrel, K., *Coord Chem Rev.*, **1989**, 96, 1

³⁸ Martín E., Toledo B., Torrens H., Lahoz F., Terreros P., *Polyhedron*, **1998**, 17, 23, 4091.

³⁹ Haake P., Turley P.; *J. Am Chem Soc.*, **1967**, 89, 4611.

⁴⁰ Turley P., Haake P.; *J. Am Chem Soc.*, **1967**, 89, 4617

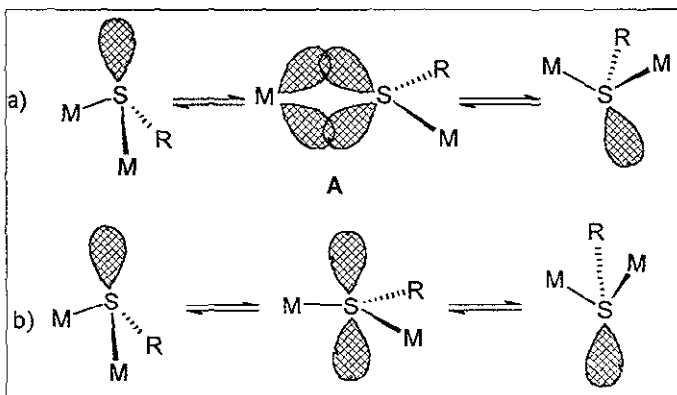


Figura 1-s Mecanismos propuestos para la inversión de azufre en compuestos de coordinación. a) mecanismo Haake-Turley, b) mecanismo clásico

I.2.4.2.2. Compuestos bimetálicos tipo Kalck

El uso de ligandos azufrados en hidroformilación catalítica básicamente inició en la década de los 80 por Kalck y colaboradores³. Este grupo examinó la actividad de los complejos dinucleares de rodio $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(P(OMe)_3)_4]$ (1) y $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_2(P(OMe)_3)_2]$ (2) comparando su actividad con la que presentaba el complejo mononuclear de Wilkinson $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ (3). En la Figura 1-t se muestra la actividad presentada por los 3 complejos:

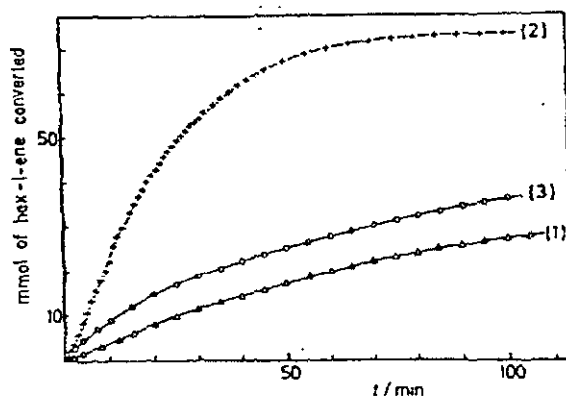


Figura 1-t Conversión de 1-hexeno usando los complejos 1-3 P = 5 bar, $CO:H_2$, 1:1; T = 80 C; 10 cm^3 de 1-hexeno en 40 cm^3 de tolueno; 0.55 mg-átomo de rodio.

De este estudio se observó que el catalizador de Wilkinson (3) requiere 16 hr para completar la reacción, mientras el complejo 2 requiere menos de 1 hr para completar al menos 90% de la reacción. Además, cuando se adiciona más alqueno la velocidad del complejo 2 vuelve a incrementarse indicando que no hay desactivación del catalizador. Al final de la reacción de hidroformilación, siempre se obtiene el compuesto dinuclear inicial.

El complejo 2 fue quimioespecífico hacia aldehídos y con una regioselectividad de 80:20 en lineal: ramificado. Esta publicación trajo como consecuencia una nueva era de catalizadores, los cuales están aún en estudio y se les conoce como *catalizadores tipo Kalck* (Figura 1-u).

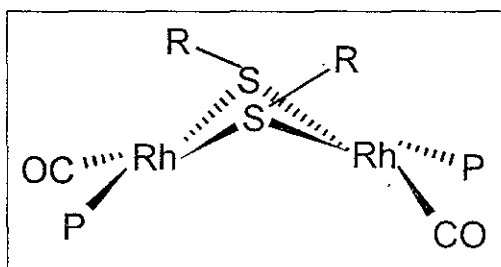
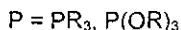


Figura 1-u Catalizadores de rodio tipo Kalck



Con el fin de observar el efecto de la asimetría en estos complejos se diseñaron los complejos $[Rh_2(S-t-Bu)(\mu-az)(CO)_2(P(OCH_3)_2)_2]$, con az = pirazolato y $[Rh_2(S-t-Bu)(\mu-btz)(CO)_2(P(OCH_3)_2)_2]$, con btz = benzotriazolato, los que mostraron menor actividad catalítica y selectividades similares en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno a 5 bar y 80 C, respecto del complejo de Kalck original $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_2(P(OMe)_2)_2]$ ⁴¹.

Para resolver el problema de la recuperación del catalizador, se usó también el ligante tris(*m*-sulfofenil)fosfina en el complejo $[Rh_2(\mu-SR)_2(CO)_2L_2]$, con el cual se obtuvo 96% de selectividad hacia el aldehído lineal en la hidroformilación de 1-hexeno y su separación se logro por decantación⁴².

⁴¹ Claver C., Kalck P., Mohamed R., Thorez A., Oro L., Pinillos M. T., Apreada C., Cano F., Concha F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1988, 1523

⁴² Kalck P., *Pure & Applied Chem*; 1989, 61, 5, 967

I.2.4.2.3. Compuestos bimetalicos tipo Claver

Habiendo observado la gran actividad catalítica de los complejos tipo Kalck, Claver y colaboradores sintetizaron, diez años después, los primeros complejos dinucleares de rodio con ligantes ditiolato, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{COD})_2]_x$ con $n=2, 3$ y 4 , y $x = 1$ o 2 ; a partir de ditiolos aquirales de fácil adquisición⁴³. A este tipo de compuestos se les llamará de ahora en adelante compuestos tipo Claver, y su esquema se presenta en la Figura I-v.

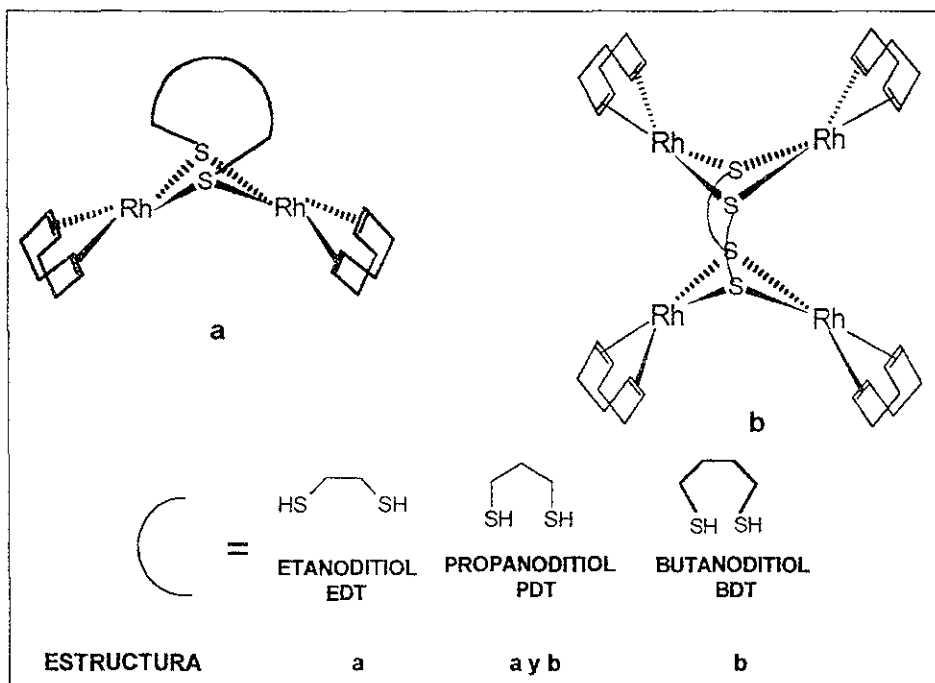


Figura I-v Catalizadores de rodio tipo Claver (a) y tetranucleares (b).

Este tipo de sistemas catalíticos pueden ser fácilmente preparados por la reacción de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{COD})_2]$ con un apropiado ligante donador de fósforo bajo condiciones de hidroformilación (Figura I-w).

⁴³ Masdeu A., Ruiz A., Castellón S., Claver C., Hitchcock P., Chaloner P., Bó C., Pobet J., Sarasa P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*; 1993, 2689

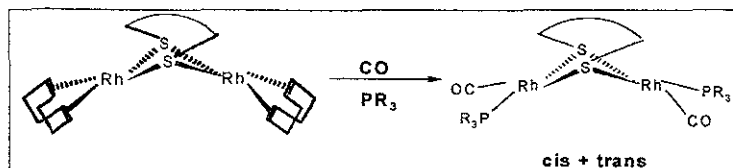


Figura 1-w Formación de especies mixtas CO/PR₃

Los complejos anteriores se obtuvieron de la reacción de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})(\text{COD})_2]$ con $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, obteniendo para $n=2$ el complejo dinuclear, para $n=3$ se sugiere que se forma una mezcla de compuestos dinucleares y *tetra*-nucleares (del tipo $[\{\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})\}(\text{COD})_2]_2$); y para $n=4$ solo se aísla el complejo *tetra*-nuclear. Estos complejos son activos en hidroformilación catalítica de 1-hexeno en la presencia de PPh_3 , y los correspondientes compuestos diolefinicos $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{COD})_2]$ o los tetracarbonílicos son inactivos bajo condiciones suaves de hidroformilación⁴⁴. Esto es debido a que en presencia de PPh_3 , se generan *in situ* compuestos mixtos CO/ PPh_3 los cuales son las especies catalíticamente activas (Figura 1-w)

El complejo con el ligante BDT es activo aún a bajas presiones (5 bar) mientras que los derivados de los ligantes ligeramente más rígidos de EDT y PDT requieren al menos 30 bar de gas de síntesis ($\text{CO}:\text{H}_2$) para ser activos, esto tal vez, a causa de la rigidez del metalobicio generado.

Una ventaja de los compuestos tipo Claver es que es factible modificar las propiedades estéricas, la flexibilidad del puente y la naturaleza de los sustituyentes tanto por los ligantes fosforados como por los ligantes azufrados puente; estos últimos podrían proveer una estructura suficientemente rígida que proporcione un mejor control estereoquímico, y por ende un aumento en la selectividad.

I.2.4.2.4. Ciclo catalítico en compuestos bimetalícos

Desde la primera publicación de Kalck y colaboradores, en la que se reportan complejos dinucleares en hidroformilación³, se llevaron a cabo estudios cinéticos, espectroscópicos, y de reactividad que proporcionaron información para deducir el mecanismo de la

⁴⁴ Aallti A., Masdeu A., Ruiz A., Claver C.; *J. Organomet. Chem.*; 1995; 489, 101

reacción. Entre las piezas de información que se obtuvieron en ésta primera publicación, por ejemplo, se observa que el complejo $[Rh_2(\mu S-t-Bu)_2(CO)_2\{P(OMe)_3\}_2]$, permanece sin cambio después de calentarse a 80 C en presencia de una mezcla $H_2:CO$, 1:1³.

Posteriormente, a través de un estudio conjunto con cálculos teóricos de un complejo en el que se variaron los sustituyentes alquilo de los ligantes puente azufrados y los ligantes auxiliares fosforados, Kalck y colaboradores, propusieron el siguiente mecanismo que en principio podría ser similar para los compuestos tipo Claver⁴⁵ (Figura 1-x).

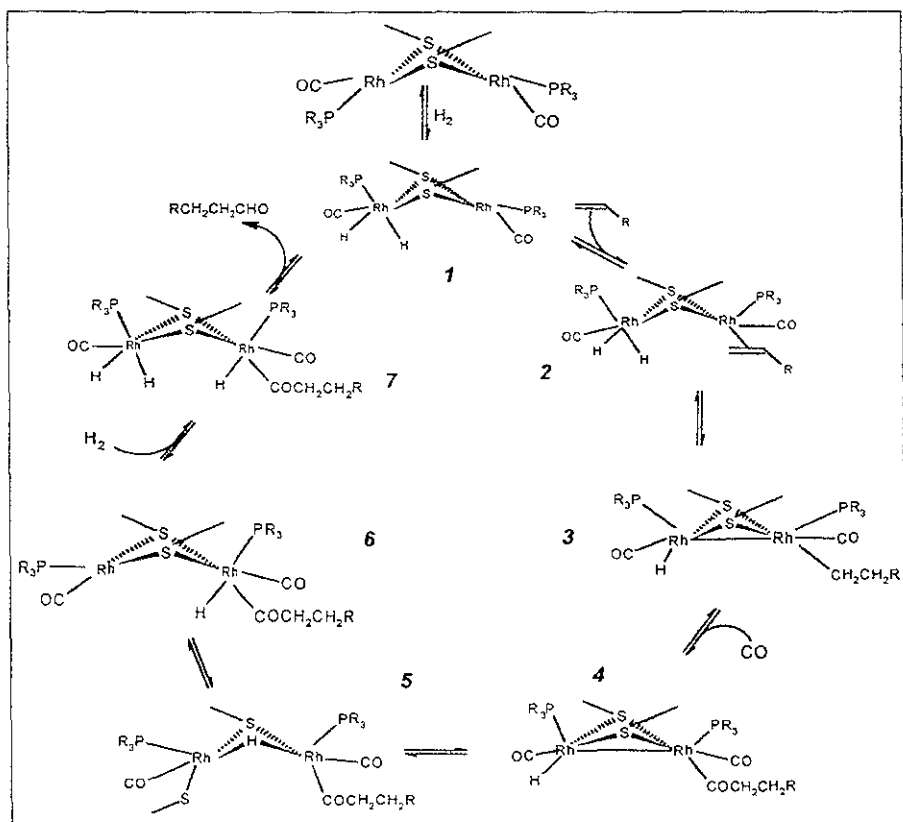


Figura 1-x Mecanismo propuesto para catalizadores tipo Kalck

⁴⁵ Dedieu A., Escaffre P., Frances J., Kalck Ph., Thorez A.; *Nouveau Journal de Chimie*, 1986, 10, 11, 631.

Sevin y colaboradores⁴⁶ plantearon que en el mecanismo anterior, la adición de la molécula de dihidrógeno a un metal es más probable que la adición de dihidruro a cada centro metálico, ya que esta última daría como resultado un complejo diradical que requeriría de un importante re-arreglo en los ligantes para estabilizar un enlace metal-metal. La adición del alqueno en el átomo metálico inalterado en **1** es favorecida por la disminución de densidad electrónica en éste, producida por el átomo de Rh(III) inmediato. La hidrometalación del alqueno en **2** es *syn* e intermetálica produciendo el alquilcomplejo **3**, el cual, por adición de CO y migración del alquilo a CO genera el acil-complejo **4**. La transferencia del hidruro de un metal a otro en la especie **4** se lleva a cabo por apertura de un puente M-SR-M con posterior formación del puente hidruro formando **5**. La subsecuente regeneración del puente tiolato desplaza al hidruro hacia el segundo puente metálico provocando la formación de **6**. Una posterior adición oxidante de hidrogeno genera **7**. El aldehído se produce por la eliminación reductora del acilo e hidruro en **7** regenerando **1**.⁴⁷

Existe una controversia muy importante respecto de la mono- ó di-nuclearidad de las especies involucradas en el ciclo catalítico. Por ejemplo existen estudios cinéticos, en los que el orden de la reacción sugiere la presencia de especies mononucleares en al menos uno de los intermediarios en el ciclo catalítico de la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por $[\text{Rh}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2(\text{CO})\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ ⁴⁸

También se ha comprobado que sistemas dinucleares con ligantes puente tiolato (en condiciones de hidroformilación), sufren reacciones de entrecruzamiento esquematizadas en la Figura 1-y⁴⁹. Esto sugiere que la dinuclearidad del complejo encontrada al final de la reacción puede deberse a este tipo de reacciones, indicando que podría existir ruptura de la integridad dinuclear durante la reacción.

⁴⁶ Sevin A., Hengtai Y, Chaquin P.; *J. Organometal. Chem.*; **1984**, 262, 391

⁴⁷ Kalck P. *Organometallics in Organic Synthesis*; Edited by Meijere A. and Dieck H., Ed., Springer-Verlag: Berlin; **1987**; pp 297-320

⁴⁸ Southern T.; *J. Mol. Catal.*; **1985**, 30, 267.

⁴⁹ Davies R., Epton J., Southern T., *J. Mol. Catal.*; **1992**, 77, 159

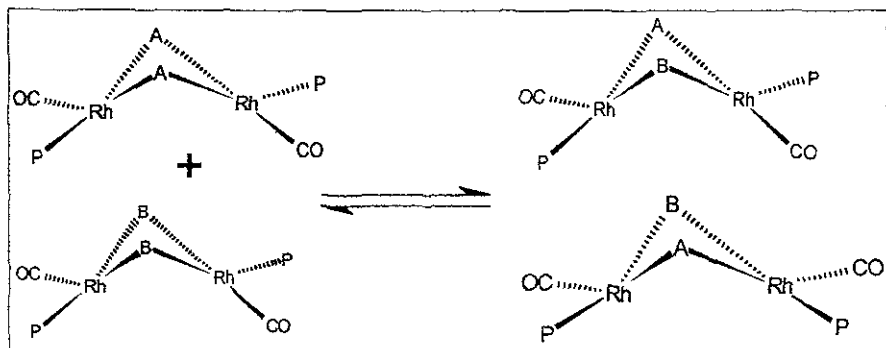


Figura 1-y Esquema de una reacción de entrecruzamiento.

En principio, los complejos que contienen puentes alquil-ditiolato deberían ser más resistentes a la ruptura del puente, comparándolos con los correspondientes monotioltos, debido a sus propiedades quelato.

Otros estudios proponen que la mono- ó di-nuclearidad de los intermediarios en el ciclo catalítico depende de la naturaleza del precursor catalítico y de las condiciones de reacción.

Por ejemplo, se recuperó al final de la reacción el complejo dinuclear $[[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ adicionando ácido sulfúrico para formar la sal respectiva y posteriormente regenerarlo con una base, se debe aclarar que no hubo disminución de la actividad⁵⁰. Sin embargo para el mismo precursor catalítico con tris(2-*t*-butilfenol)fosfito se aislaron especies mononucleares al final de esta⁵¹.

Recientemente se ha identificado por estudios de IR de alta presión (HPIR), en condiciones de hidroformilación, que el compuesto dinuclear $[[\text{Rh}(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ genera especies tipo Wilkinson que se reconocen como las responsables de la actividad catalítica⁵².

⁵⁰ Bayón J., Real J., Claver C., Polo A., Ruiz A., *J Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1989**, 1058.

⁵¹ Polo A., Claver C., Castellón S., Ruiz A., *Organometallics*, **1992**, 11, 3525.

⁵² Diéguez M., Claver C., Masdeu-Bultó A. M., Ruiz A., van Leeuwen P. W. N. M., Schoemaker G., *Organometallics*, **1999**, 18, 2107

Se señala en este mismo estudio que no se detectaron especies monoméricas para los compuestos tipo Claver, por lo que la actividad del catalizador puede seguir siendo adjudicada a especies dinucleares.

El complejo sintetizado por Kaick $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-t-Bu})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_4]$ resultó también sin cambios en la nuclearidad después de la catálisis, aún en la presencia de un ligero exceso de ligante fosfito⁵³. Cabe señalar que la especie dinuclear encontrada al final de la reacción, no implica que durante el ciclo catalítico conserve su naturaleza dimérica.

Con respecto a la cooperatividad de los centros metálicos, se llevaron a cabo estudios teóricos del cálculo de densidad electrónica para el complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{S})(\text{COD})_2]$, observándose un orden de enlace de cero, pero mostrando una interacción débil identificada por medio del análisis de la topología de la densidad de carga⁴⁸, lo que podría apoyar la propuesta de cooperatividad entre los dos centros metálicos. De hecho, en la búsqueda de cooperatividad entre centros metálicos se han desarrollado compuestos en los que los átomos de rodio tengan un contacto más estrecho. Para este fin se diseñaron dos tipos de complejos, uno heterotrimetalico, y el otro en el que los átomos de rodio tienen además de los tiolato puente una difosfina quelatante que une los dos átomos metálicos (Figura 1-z).

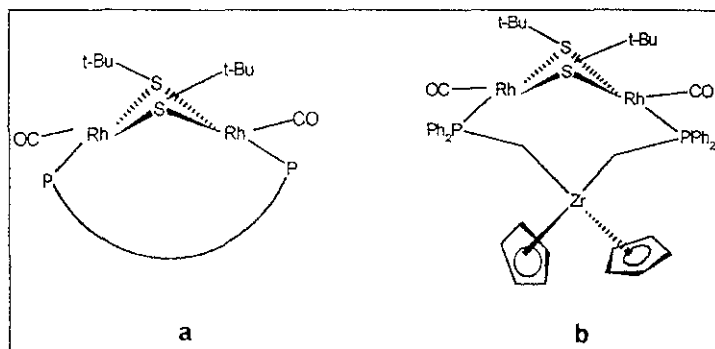


Figura 1-z a) Complejo homobimetalico b) complejo heterotrimetalico.

⁵³ Escaffre P., Thorez A., Kaick P., Besson B., Perron R., Colleuille Y.; *J Organometallic Chem.*, 1986, 302, C17.

El complejo bimetálico Zr-Rh (b) es más activo que el complejo (a). Al parecer la geometría tetraédrica conseguida por el átomo de Zr es la responsable de mantener a los átomos de rodio en contacto estrecho⁵⁴, además se sugiere que el Zr proporciona densidad electrónica favoreciendo la adición oxidante de H₂.

Los complejos (a) con fosfina quelatante fueron los siguientes [Rh₂(μ-S-t-Bu)(CO)₂(L-L)] con P-P = dppp y dppb⁵⁵. Los resultados obtenidos de la hidroformilación de 1-hexeno con estos compuestos se presentan en forma de tabla (Tabla I-4).

Tabla I-4 Actividad catalítica de complejos del tipo [Rh₂(μ-S-t-Bu)(CO)₂(L-L)].^c

| precursor | Conversión (%) | Tiempo (hr) | TOF (min ⁻¹) | Regio. (%) |
|---|----------------|-------------|--------------------------|------------|
| [Rh ₂ (μ-S-t-Bu) ₂ (CO) ₂ (dppp)] | 97 | 6 | 2.3 ^a | 64 |
| [Rh ₂ (μ-S-t-Bu) ₂ (CO) ₂ (dppb)] | 96 | 8 | 0.2 ^a | 70 |
| [Rh ₂ (μ-S-t-Bu) ₂ (CO) ₄] + dppp | 98 | 5 | 7.1 ^b | 69 |

^a Calculado después de 60 min, ^b calculado después de 30 min; ^cRh 2X10⁻⁴ átomo g, 1 hexeno 40 mmol, 25 cm³ tolueno. T = 80 C, P = 5 bar, CO/H₂ = 1: 1

En un estudio similar, se evaluó la reactividad de los complejos de rodio tetracarbonilados [Rh₂(μ-ditiolato)₂(CO)₄] (ditiolato = S(CH₂)₄S y BCOS) (Figura I-aa) con difosfinas aquirales tales como dppe y dppp, para conocer las especies formadas bajo condiciones catalíticas. Encontrándose que la reacción estequiométrica P/Rh produce una mezcla de compuesto dinuclear y sistemas iónicos [Rh(dppp)₂]⁺[Rh₂(ditiolato)₂(CO)₂]⁻, y [Rh(CO)(dppp)₂]⁺[Rh(ditiolato)(CO)₂]⁻. Si se adiciona un exceso de fosfina el complejo dinuclear ya no es observado⁵⁶.

Se llevaron también a cabo estudios de RMN de alta presión (HPNMR) con el fin de estudiar el sistema [Rh₂(μ-BCOS)(COD)₂]₂ con la difosfina quiral bdpp. Estos revelaron al

⁵⁴ Kalck P.; *Polyhedron*; 1988, 7, 22/23, 2441.

⁵⁵ a) Senocq F., Randrianalimanana C., Thorez A., Kalck P., Choukroun R., Gervais D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1376. b) Senocq F., Randrianalimanana C., Thorez A., Kalck P., Choukroun R., Gervais D.; *J. Molec. Catal.*; 1986, 35, 213.

⁵⁶ Castellanos-Páez A., Thayaparan J., Castellón S., Claver C.; *J. Organomet. Chem.*; 1998, 551, 375.

complejo mononuclear $[RhH(bdpp)(CO)_2]$ en equilibrio con $[RhH(bdpp)(CO)_2]_2$. También se encontraron especies dinucleares como $[Rh_2(\mu-BCOS)(\mu-bdpp)(CO)]_2$ ⁵⁷. (Figura 1-aa)

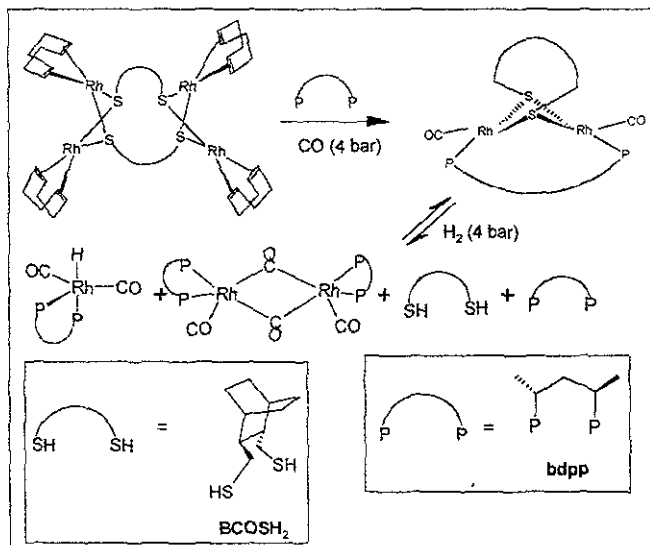


Figura 1-aa Especies observadas en hidroformilación con $[Rh_2(\mu-BCOS)(COD)_2]_2/bdpp$

Con la finalidad de observar el efecto del ligante *bdpp* en hidroformilación catalítica de estireno, se adicionó (+)-*bdpp* al complejo de rodio dinuclear $[Rh_2(\mu-S-t-Bu)_2(CO)_4]$ obteniéndose conversión total en el aldehído con una regioselectividad hacia el aldehído ramificado de 90%, pero el ee fue de solo 10%. En el caso del complejo ditiolato dinuclear aquiral $[Rh_2(\mu-S(CH_2)_3S(COD)_2)]_2$, la adición de (+)-*bdpp* incrementó el ee hasta 42% a 30 bar y 65 C con una relación molar de P/Rh de 2. La regioselectividad fue del 94% hacia el aldehído ramificado⁵⁸.

El efecto de difosfinas en compuestos dinucleares y su evaluación catalítica también ha sido estudiado por Sanger⁵⁹ que mostró que complejos en los que los dos átomos de

⁵⁷ Castellanos-Paéz A., Castillón S., Claver C., van Leeuwen P., de Lange W.; *Organometallics*, **1998**, *17*, 2543.

⁵⁸ Masdeu-Bultó A., Orejón A., Castillón S., Claver C.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, *6*, 1885

⁵⁹ Sanger A. R.; *Homogeneous Catalysis with Metal-phosphine Complexes*; Pignolet L. H., Ed.; Plenum Press, New York; **1983**

rodio con dos puentes *bis*(difenilfosfina)metano, dppm, presentan una baja actividad catalítica en hidroformilación asimétrica.

Por otro lado Stanley⁶⁰ y colaboradores empleando ligantes del tipo P—R—P propone un mecanismo en el que se sugiere cooperación bimetálica, lo que explica el incremento en la actividad catalítica con respecto a un complejo tipo Wilkinson.

Como ya se dijo una de las variantes que surge de la reacción de hidroformilación es la catálisis asimétrica; obtenida ya sea por inducción quiral de los ligantes puente o de los ligantes auxiliares.

Una estrategia adicional para aumentar los ee ha sido la adición de difosfinas quirales con el fin de encontrar un efecto cooperativo en la inducción quiral. A pesar de que algunos ligantes azufrados quirales han sido examinados en hidroformilación asimétrica con rodio, los ee obtenidos han sido muy bajos⁵⁸ (Figura 1-bb). Siendo de los mejores resultados el proporcionado por el sistema $[Rh_2(\mu-(+)\text{-BCOS})(COD)_2]_2/(+)\text{-bdpp}$ con ee del 55% y regioselectividad del 95% en el aldehído ramificado⁶¹.

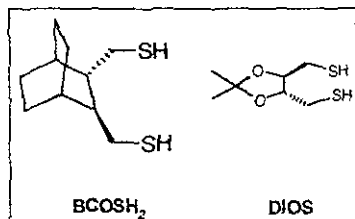


Figura 1-bb Ligantes ditiolato quirales.

⁶⁰ Broussard M., Juma Booker., Train S., Peng W., Laneman S., Stanley G.; *Science*; **1993**, 260, 1784.

⁶¹ Castellanos-Paéz A., Castillón S., Claver C; *J. Organomet Chem*; **1997**, 539, 1.

II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

A pesar de que se ha realizado una ardua investigación en el campo de la hidroformilación con ligantes puente azufrados, no se ha realizado un estudio sistemático que permita encontrar los factores que gobiernan la actividad, la regio y la enantioselectividad.

En este sentido nuestro grupo de trabajo pretende, por medio del diseño de ligantes azufrados y su uso como ligantes puente en compuestos dinucleares de rodio, estudiar los efectos estéricos y electrónicos que gobiernan la actividad y selectividad de éste tipo de sistemas.

Así, se han sintetizado los ligantes Mandelas, Prosul, Fenilprosul y Chirasul^{62,63}, cuyos centros quirales están localizados en posición α , así como los respectivos complejos dinucleares. Estos fueron activos en hidroformilación de estireno solo a altas presiones, empleando PPh_3 como ligante auxiliar. Fueron quimioespecíficos, selectivos en 89% hacia el aldehído ramificado, no se observó enantioselectividad y solo funcionaron a 30 atm. Esto fue explicado por la rigidez de la estructura formada por el ditiolato y los centros metálicos, dando lugar a la decoordinación de los ligantes, generando en todos los casos especies mononucleares tipo Wilkinson.

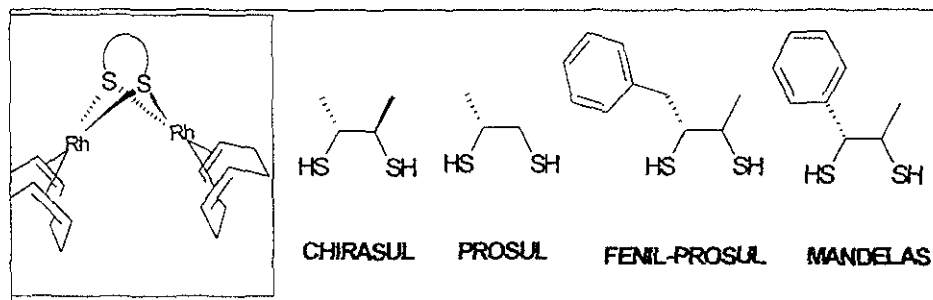


Figura II-a Algunos complejos sintetizados en el grupo de trabajo

⁶² Almeida K.; Tesis de Licenciatura, UNAM, 1997.

⁶³ Martín E., Almeida K., Freixa Z., Bayón J., *J. Organomet. Chem.*; enviado a publicación

También se ha sintetizado un ligante de 6 miembros conteniendo centros quirales en posición α y su respectivo complejo dinuclear. Éste hidrofornila estireno a 50 C y presión de 5 bar, mostrando excelente quimio y regioselectividad, pero muy bajo ee (4% S)⁶⁴. (Figura II-b)

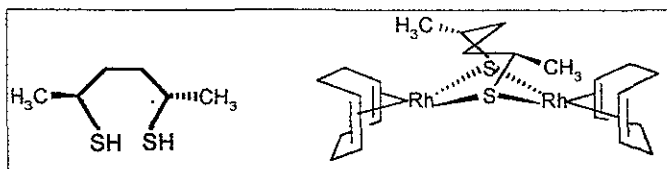


Figura II-b Complejo con ligante de seis miembros sintetizado por el grupo

Como sistema intermedio a los desarrollados anteriormente, se sintetizó otro complejo, que también ha sido probado en hidroformilación de estireno. Este es un complejo dimérico con un ligante ditiolato de cinco miembros con sustituyentes metilo en posiciones α al átomo de azufre (Figura II-c)⁶⁵. Este es activo a 5 atm y 40 C, es quimioselectivo; los resultados de regioselectividad indican que más de una especie es activa en hidroformilación (probablemente tanto especies diméricas como monoméricas).

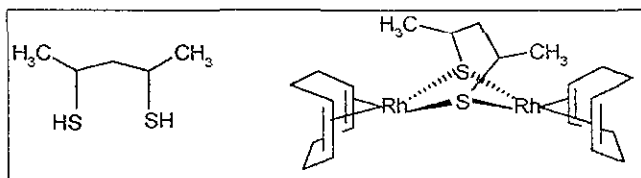


Figura II-c Ligante de 5 miembros y su respectivo complejo dinuclear

Los resultados anteriores sugieren que el compuesto con el ditiolato de 6 miembros (Figura II-d) es suficientemente flexible para permitir la reacción en condiciones suaves sin ruptura de la dinuclearidad, pero no genera huecos estereoespecíficos que produzcan enantioselectividad. Dado lo anterior actualmente se está trabajando en el efecto que tienen las posiciones en la cadena hidrocarbonada⁶⁶, modificando los ligantes de seis miembros con sustituyentes en las posiciones 3,4.

⁶⁴ Rivera C., Tesis de Licenciatura; UNAM, en proceso

⁶⁵ Pimentel V., Tesis de Licenciatura, UNAM, 2000.

⁶⁶ Flores L., Tesis de Doctorado, UNAM, en proceso

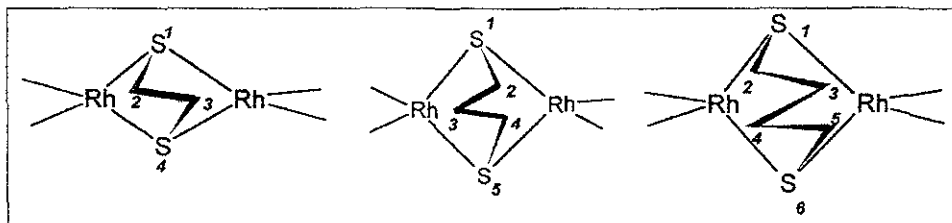


Figura II-d Complejos con ligantes de 4, 5 y 6 miembros

Como complemento de la estrategia se encuentra el estudio de compuestos dinucleares con puentes *bis*-tiolato, en los que se pueda modular su flexibilidad / rigidez con el empleo de ligantes mono y difosfina como ligantes auxiliares.

Así, empleando PPh_3 y como tiolato 1-feniletanotiol se tendría un sistema altamente flexible cuya rigidez pueda incrementarse con las difosfinas quelatantes *dppp* y *dppb* (Figura II-e)

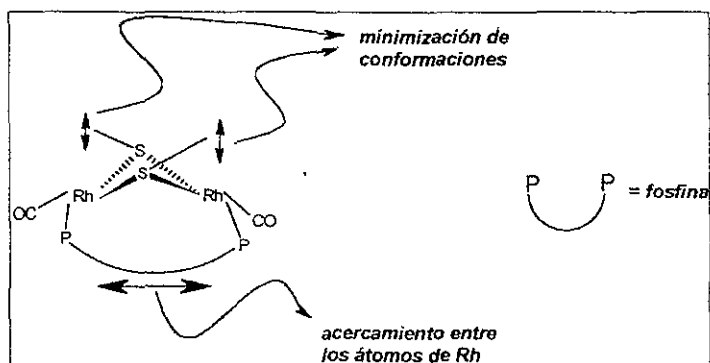


Figura II-e Modificaciones debidas al uso de P—P.

Adicionalmente y suponiendo que el aumento en la actividad con compuestos dinucleares esta dado por la interacción metal-metal (ciclo Kalck), el acercar estos dos metales conducirá a un incremento en la actividad. Lo anterior se puede lograr por la introducción de difosfinas quelatantes que aproximen a los dos centros metálicos. Además minimizaría las conformaciones que el sistema dinuclear pudiera generar. La única configuración existente sería la *cis*, respecto de los ligandos terminales. Esto disminuiría el número presente de especies en disolución y por ende aumentaría la selectividad del sistema.

Así, este proyecto está orientado a la síntesis y evaluación de un compuesto dinuclear de rodio con puentes *bis*-tioiato para hidroformilación catalítica de estireno en fase homogénea. Se observará como influye la flexibilidad molecular debido al uso de un compuesto *bis*-tioiato respecto a los análogos ditiolato. También se intenta observar como se modifica la actividad y selectividad al adicionar trifenilfosfina y difenilfosfinas (dppp y dppb) como ligantes auxiliares. Se espera que estas últimas induzcan una mayor cooperatividad metal-metal propuesta en el ciclo catalítico. De esta manera los objetivos del presente trabajo son los siguientes.

- Optimizar la síntesis del ligante 1-feniletanotiol.
- Sintetizar y caracterizar el complejo dinuclear de rodio(I) correspondiente.
- Evaluar la actividad y selectividad catalítica en hidroformilación de estireno.
- Evaluar el efecto producido por los ligantes fosforados auxiliares: trifenilfosfina (PPh_3), 1,3-*bis*(difenilfosfina)propano (dppp), 1,4-*bis*(difenilfosfina)butano (dppb), en la actividad y selectividad del catalizador.

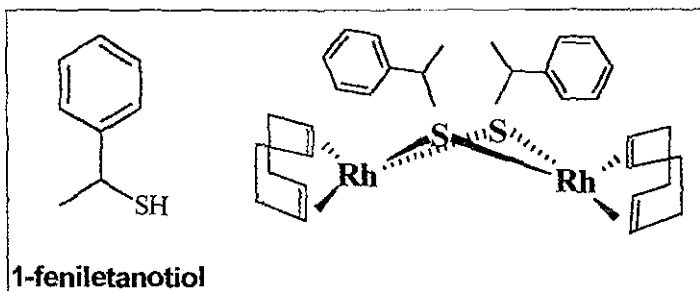


Figura II-f Ligante 1-feniletanotiol con su respectivo complejo dinuclear

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se incluirá el análisis de la síntesis del compuesto racémico azufrado, 1-feniletanotiol, C, a partir de su alcohol homólogo A (Figura III-a), así como un estudio del avance de reacción seguido por cromatografía de gases. Este estudio se lleva a cabo con la finalidad de optimizar el rendimiento informado⁶⁷, ya que se tiene como objetivo futuro la aplicación de esta técnica en la síntesis del compuesto enantioméricamente puro y de su correspondiente complejo de rodio.

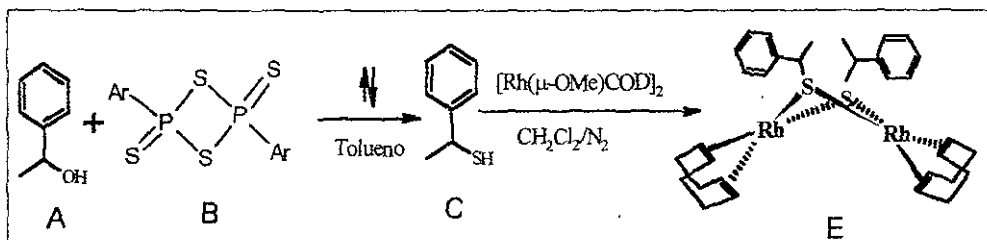


Figura III-a Síntesis del ligante azufrado y de los compuestos dinucleares de rodio.

Se presenta también la síntesis del complejo E que se obtuvo a partir de la mezcla racémica del ligante azufrado y el compuesto dinuclear $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})\text{COD}]_2$. Asimismo se analizan los espectros de IR, espectrometría de masas, RMN de ^1H y ^{13}C del ligante C y del complejo E, incluyendo un estudio de RMN de ^1H a temperatura variable de este último.

Posteriormente se discuten los resultados obtenidos (actividad y selectividad) en la hidroformilación catalítica de estireno con este complejo en función de la temperatura y tres diferentes cocatalizadores fosforados: trifenilfosfina (PPh_3), 1,3-bis(difenilfosfina)propano (dppp), 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb) (Figura III-b).

⁶⁷ a)Nishio T.; *J. Chem. Soc., Chem Commun*; 1989, 4, 205. b)Nishio T.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*; 1993, 1, 1113.

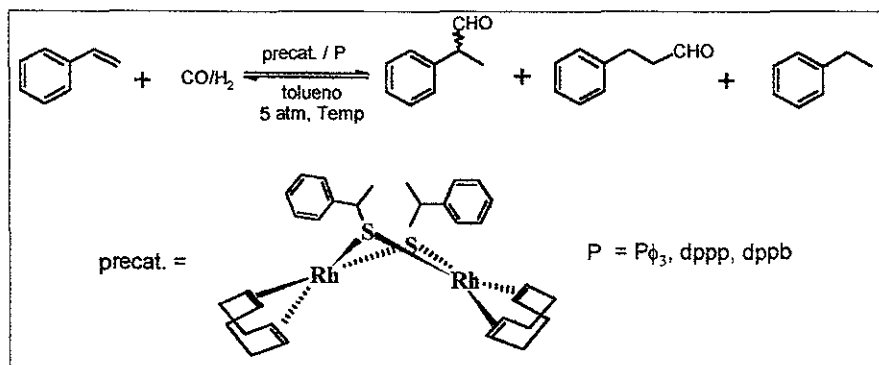


Figura III-b Reacción de hidroformilación catalítica

III.1. Síntesis del ligante 1-feniletanotiol

La selección de un monotiolato sencillo como ligante a ser sintetizado, fue realizada basándose en tres necesidades principales: la primera fue generar un complejo con alta flexibilidad molecular, la cual pudiera ser modulada con tres diferentes donadores de fósforo como ligantes auxiliares. La segunda probar y optimizar una ruta de síntesis corta para adaptarla a otros posibles tioles y principalmente para aplicarla en un futuro en la síntesis del ligante 1-feniletanotiol enantioméricamente puro, con el objetivo de emplearlo como ligante y evaluarlo en hidroformilación catalítica asimétrica.

Debido a que el reactivo de partida fue el alcohol homólogo (la mezcla racémica), se investigaron estrategias que permitieran la transformación de un alcohol a tiol. Entre estas encontramos una reportada por Siegel y colaboradores en los años 50, empleando tiourea y bromuro de 1-feniletilo⁶⁸. Esta síntesis involucra inversión de la configuración en varios pasos de la reacción, y ya que se pretende emplearla para sintetizar un compuesto enantioméricamente puro, no se quiere tomar el riesgo de alterar la configuración absoluta del centro quiral. Otra síntesis, ampliamente utilizada por nuestro grupo de trabajo, consiste en la tosilación del alcohol, sustitución del grupo tosilo por un tioacetato, seguida de una reducción a tiol^{62,65}. Esta técnica tiene la desventaja de tener un rendimiento total muy bajo, debido a los decrementos acumulados por varios pasos de reacción.

⁶⁸ Siegel S., Graefe A. F.; *J Am Chem Soc* 1953, 75, 4521.

Igualmente existen varias técnicas que permiten formar tioles a partir de alcoholes empleando H_2S . Una de ellas implica un catalizador normalmente heterogéneo, altas temperaturas y altas presiones. El uso de pentasulfuro de fósforo permite que los alcoholes sean convertidos a dialquiditiosfosfatos y con posterior hidrólisis ácida produzcan los correspondientes tioles⁶⁹. Se tiene la desventaja de que el pentasulfuro de fósforo es muy reactivo y se hidroliza fácilmente.

Los tioles pueden ser obtenidos de haluros de alquilo y sulfuros de hidrógenos metálicos, (frecuentemente la sal sódica) en solución alcohólica. Este método presenta la desventaja de que se forman alquenos y otros sub-productos como los sulfuros de dialquilo.

Recientemente se desarrolló un procedimiento que permite la conversión directa de un alcohol a tiol empleando un compuesto llamado reactivo de Lawesson⁷⁰; 2,4-bisulfuro de 2-4, bis(*p*-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiofosfetano⁶⁷. En esta estrategia se trata el 1-feniletanol, A, con el reactivo de Lawesson, B, a temperatura de reflujo de tolueno (Figura III-c).

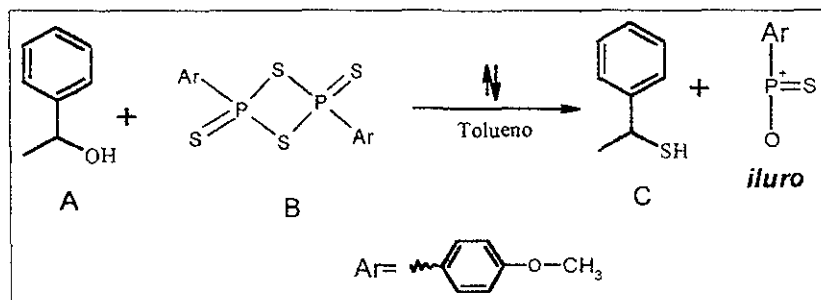


Figura III-c Reacción de síntesis del 1-feniletanotiol

El trabajo de T. Nishio⁶⁷ indica que con una relación alcohol: reactivo de Lawesson de 1:1 se obtiene un rendimiento de 25% a 30 min de reacción, utilizando como método de

⁶⁹ Patai S.; *The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of the thiol group, Part I*; Patai S., Ed.; John Wiley & Sons; 1974, p 179.

⁷⁰ Este reactivo también ha sido usado en la conversión de compuestos carbonílicos a tiocarbonílicos.: Cava M. P., Levinson M. I.; *Tetrahedron*; 1985, 41, 22, 5061. y referencias ahí citadas.

purificación cromatografía en columna con mezclas benceno /hexano con gradiente de polaridad 4:1- 1:4.

Dado que el rendimiento obtenido fue bajo, en el presente trabajo se llevó a cabo un seguimiento de la reacción por medio de cromatografía de gases con el propósito de optimizar y elevar el rendimiento. La siguiente gráfica muestra la formación del tiol y el consumo del alcohol en función del tiempo (Figura III-d). La cantidad de compuesto se encuentra expresada en fracción molar y el tiempo en minutos.

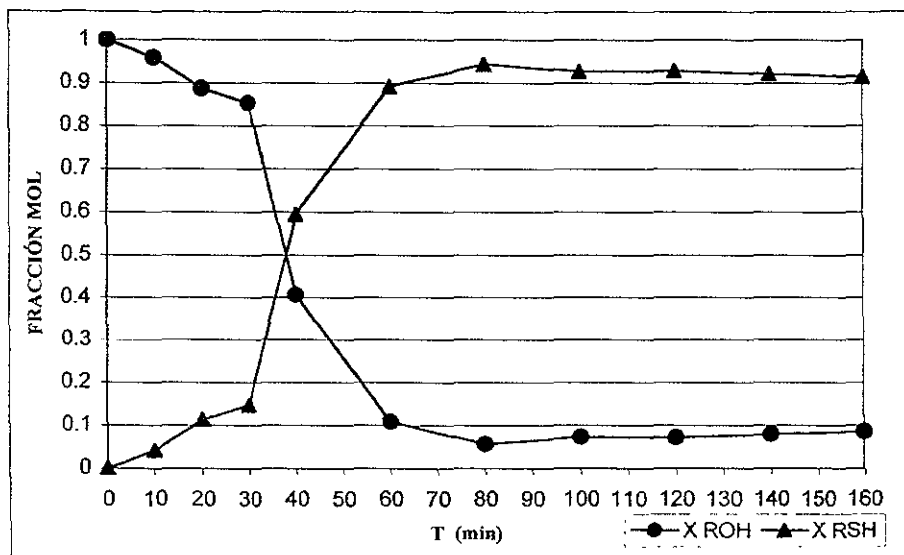


Figura III-d Gráfica del avance de reacción en la síntesis del ligante azufrado C

Debe hacerse notar, como se observa en la gráfica, que el rendimiento *total* de la reacción es de aproximadamente el 90% a los 80 min. Al purificarse el crudo por destilación, el rendimiento disminuye a 42.67%. Al utilizar cromatografía en columna con alumina ó silica gel como adsorbato, varias mezclas de disolventes (inclusive la informada) y gradientes de polaridad, el rendimiento disminuye considerablemente, observándose productos de descomposición.

De lo anterior se puede deducir que el empleo de destilación a presión reducida como método de purificación es más eficiente que el empleo de cromatografía en columna, aunque se debe tener cuidado con la temperatura de destilación ya que se pueden obtener productos de eliminación, lo cual se puede explicar con el mecanismo propuesto para esta reacción⁸⁷(Figura III-e).

El ataque nucleofílico de A sobre una especie monomérica del reactivo de Lawesson (la cual se encuentra en equilibrio con el dímero), forma un ácido tiofosfórico (ácido O-alquilfosfonoditióico) como especie intermediaria. Posteriormente, el azufre del fragmento P-SH ataca al carbono que soporta al oxígeno, O-CR₃, enseguida se da la ruptura del enlace oxígeno-carbono obteniéndose el compuesto C y un iluro O-S-fosfino.

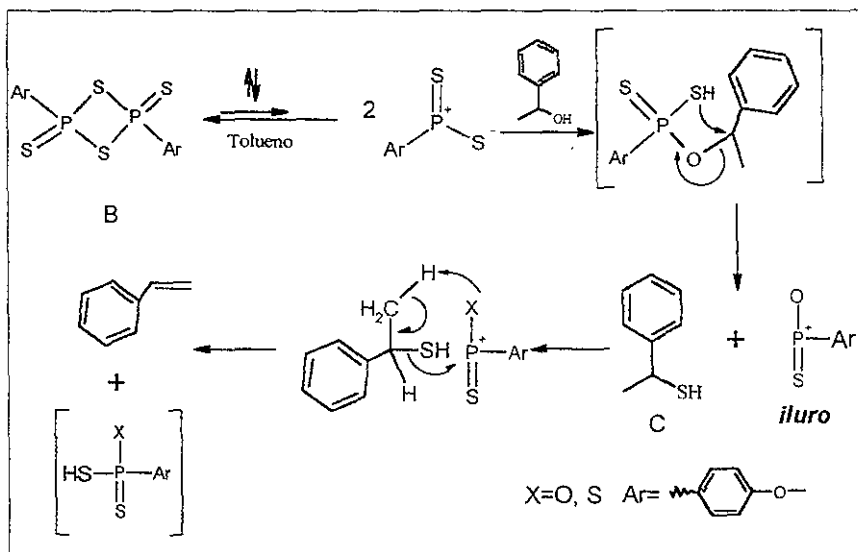


Figura III-e Mecanismo propuesto para la reacción de síntesis del 1-feniletanol

El iluro y la especie monomérica del reactivo de Lawesson (cuando X = S), pueden atacar a un hidrógeno en la posición α al azufre, produciendo el alqueno correspondiente, como producto de eliminación, perdiendo sulfuro de hidrógeno. Este producto de eliminación se favorece con el aumento de la acidez del hidrógeno α .

III.1.1. Caracterización del ligante 1-feniletanotiol

Debido a que en la literatura se encuentra parcialmente informada la caracterización del 1-feniletanotiol, en esta sección se presenta la caracterización completa de éste. El compuesto 1-feniletanotiol es un líquido incoloro de olor azufrado característico; miscible con diclorometano, cloroformo y éter; poco miscible con acetona y ligeramente miscible con hexano y heptano. Los resultados obtenidos para el análisis elemental del ligante 1-feniletanotiol se presentan en la Tabla III-1.

Tabla III-1 Análisis elemental del ligante 1-feniletanotiol

| COMPUESTO ^a | ELEMENTO | EXPERIMENTAL | TEORICO | % ERROR |
|------------------------|----------|--------------|---------|---------|
| 1-feniletanotiol | % C | 69.45 | 69.54 | 0.013 |
| <chem>C8H10S</chem> | %H | 7.34 | 7.30 | 0.5 |
| PM=158.05032 | %S | 23.10 | 23.16 | 0.26 |

^a PM en g/mol

III.1.1.1. Espectro de infrarrojo del ligante 1-feniletanotiol

Las principales bandas de absorción observadas en el espectro de infrarrojo del compuesto C se presentan en la Tabla III-2. Además con fines comparativos se presentan también las del alcohol precursor A. Ambos espectros se muestran al final de esta tesis en el Apéndice I.

Tabla III-2 Bandas de absorción en IR del compuesto A y C

| COMPUESTO | BANDAS (cm ⁻¹) |
|-----------|---|
| A | 3356, 3084, 3062, 3028, 2972, 2926, 2876, 1950 a aprox. 1750, 1602, 1492, 1452, 1368, 1204, 1098, 1078, 760, 700. |
| C | 3061, 3027, 2968, 2923, 2865, 2564, 1946 a 1751, 1601, 1491, 1450, 1373, 1341, 1225, 1087, 1026, 760, 697. |

Se puede observar que el espectro del compuesto A muestra las bandas características a la parte alquílica (2972, 2926, 2876 cm⁻¹), además se confirma la presencia del grupo CH₃ en 1452 y 1368 cm⁻¹. Las señales correspondientes a la vibración C_{ms}-H de la parte aromática (3084, 3062, 3028 cm⁻¹), los sobretonos en la región de 1950 a aprox. 1750 cm⁻¹ y dos bandas finas en 760 y otra en 700 cm⁻¹ indican la existencia de un sistema aromático monosustituido. En el espectro se puede observar también una banda ancha en 3356 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del enlace O-H. Una señal de gran intensidad y

relativamente ancha en 1078 cm^{-1} corresponde a la vibración C-O de un alcohol secundario.

El espectro del compuesto C exhibe las bandas características de la parte alquílica (2968 , 2923 , 2865 cm^{-1}), confirmándose la presencia del grupo metilo en 1450 y 1373 cm^{-1} . Muestra bandas en 3081 y 3027 cm^{-1} que se atribuyen a la vibración $C_{\text{ms}}-H$ de la parte aromática. Los sobretonos en la región de 1946 a 1751 cm^{-1} y las dos bandas finas intensas en 760 y 697 cm^{-1} , son patrones característicos de un grupo aromático monosustituido.

No se detectan vibraciones asignables al enlace O-H ni a C-O, pero se observa una banda débil en 2564 cm^{-1} , correspondiente al grupo $-SH$. Lo anterior confirma la sustitución del grupo $-OH$ por el $-SH$.

III.1.1.2. Espectrometría de masas del ligante 1-feniletanotiol

El análisis por espectrometría de masas de este compuesto se llevó a cabo por impacto electrónico y permitió sobre todo corroborar la masa molecular del mismo mediante la detección del ión molecular en $m/z = 138$. En la Tabla III-3 se muestran los fragmentos identificados en el espectro y la posible asignación a cada uno. El espectro de masas se muestra en el Apéndice I.

Tabla III-3 Espectrometría de masas del compuesto C

| Relación m/z | Fragmento |
|----------------|--------------|
| 138 | $C_8H_{10}S$ |
| 121 | C_7H_8S |
| 105 | C_8H_9 |
| 104 | C_8H_8 |
| 103 | C_8H_7 |
| 79 | C_6H_7 |
| 78 | C_6H_6 |
| 77 | C_6H_5 |
| 63 | C_5H_3 |
| 51 | C_4H_3 |

Los patrones isotópicos de las señales fueron simulados en el programa *IsoPro V. 3.0*. A continuación se presentan las señales experimentales y simuladas para el pico base ($m/z=105$) y para el ión molecular ($m/z=138$). Se puede observar que existe una

concordancia entre los dos patrones, lo que confirma el tipo y la cantidad de átomos presentes en los fragmentos (Figura III-f).

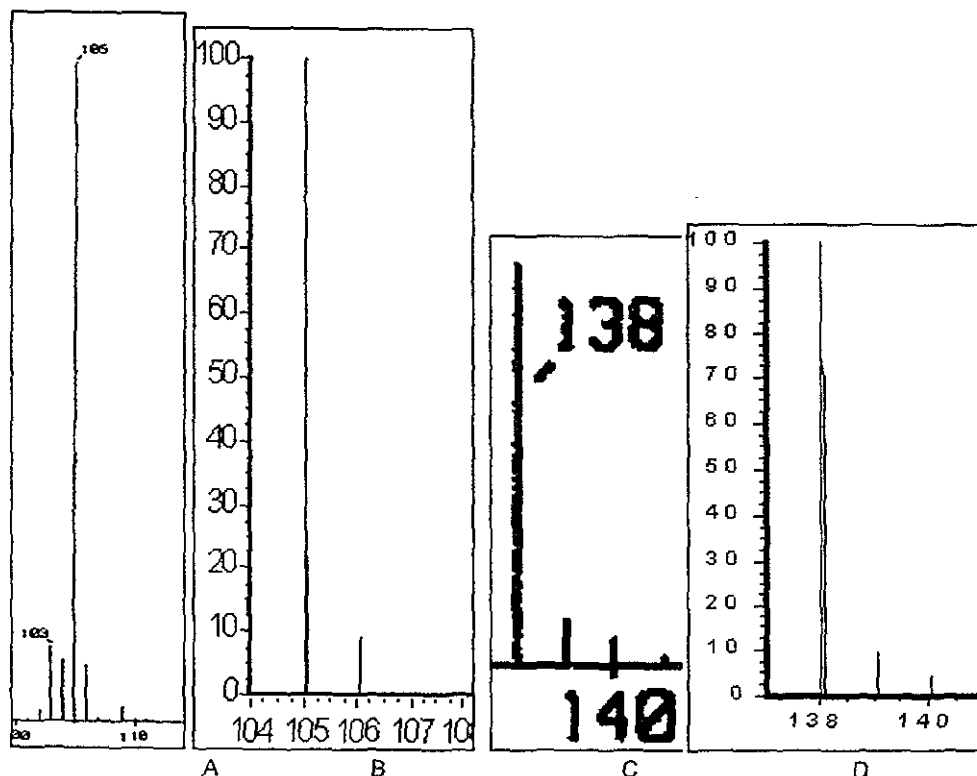


Figura III-f A) Pico base ($m/z=105$) experimental, B) simulado en el programa *IsoPro V. 3.0*, C) ión molecular ($m/z=138$) experimental, D) simulado en el programa *IsoPro V. 3.0*.

Un posible patrón de fragmentación que explica los picos observados se muestra en la Figura III-g. En general se han propuesto pérdidas de fragmentos estables como HS, H₂S, CH₄, HCECH, CES y H₂. Cabe señalar que el ión molecular presenta tres posibles rutas de fragmentación, siendo la pérdida de H₂S en una de esas fragmentaciones, congruente con lo observado en la purificación del ligante por destilación a alta temperatura.

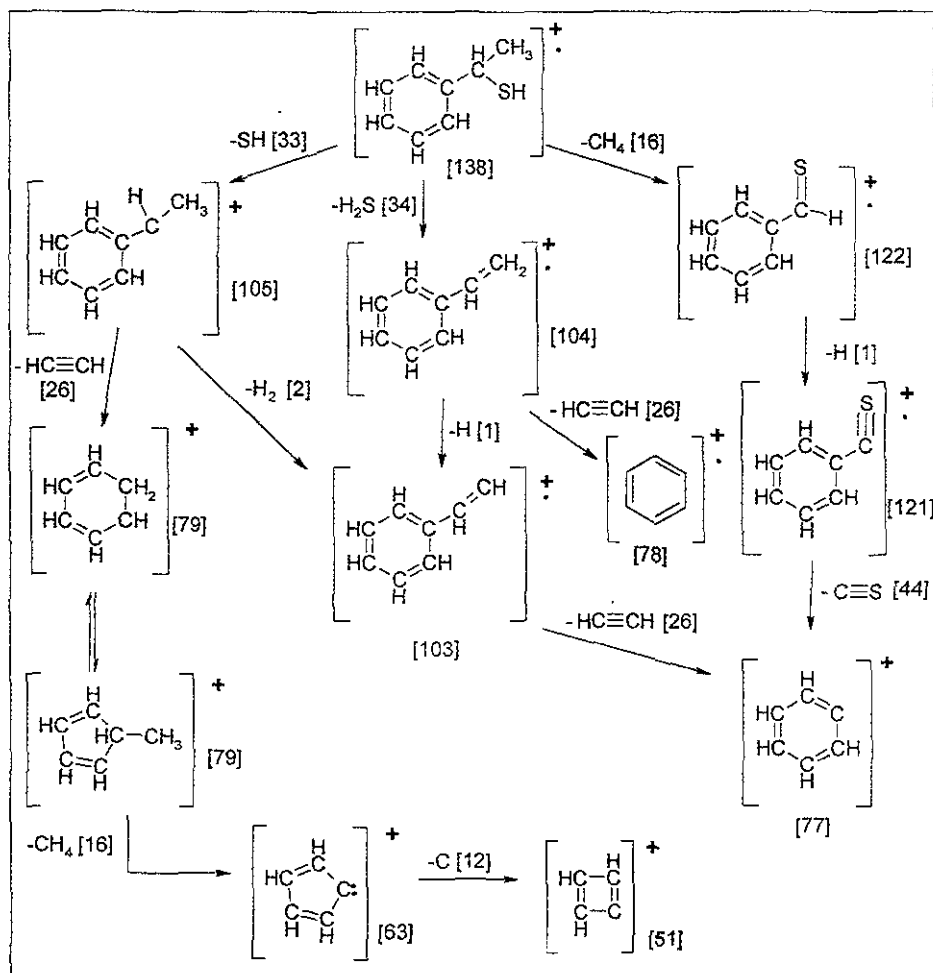


Figura III-g Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto C

III.1.1.3. RMN de ^1H del ligante 1-feniletanotiol

Se debe recordar que por RMN, un par de enantiómeros (ej. *R* y *S* 2-fenilpropanal) no pueden ser distinguidos uno del otro. Por lo que, si se analiza por RMN una muestra que contenga un par enantiomérico, el análisis efectuado para uno será idéntico al de su imagen especular. Dado que nuestro compuesto es una mezcla racémica del ligante

quiral, el análisis efectuado es aplicable a los dos enantiómeros y por lo tanto a la muestra en su conjunto.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto C, que se presenta en el Apéndice I, muestra 5 grupos de señales. A alto campo, en 1.67 ppm, se encuentra un doblete dobleteado (señal a) que integra para 3.53 protones, esta señal se asigna al CH_3 de la molécula. La señal en 1.99 ppm (señal b) corresponde al grupo $-\text{SH}$, su multiplicidad es un doblete (debido a la interacción con el grupo $-\text{CH}$) y presenta un cuadruplete adicional debido a la interacción con los protones metílicos. Cabe señalar que este segundo acoplamiento solo es observable en una de las señales del doblete, debido probablemente a una baja resolución al adquirir el espectro.

El protón metínico se presenta en 4.23 ppm (señal c) como un cuarteto dobleteado, debido al acoplamiento con los hidrógenos metílicos y el protón del tiol. Por último, a bajo campo, se encuentran las señales atribuibles a los protones aromáticos en 7.29 ppm (señal d) las cuales integran para 5.2 protones.

En la Tabla III-4 se muestra la asignación atribuida a cada señal junto con su multiplicidad, su integración y sus constantes de acoplamiento.

Tabla III-4 Señales en RMN ^1H para el compuesto C

| Señal | Desplazamiento Químico (δ) (ppm) | Multiplicidad | Integración | Constante de acoplamiento (Hz) | Asignación |
|-------|---|------------------------|-------------|--|------------------------|
| a | 1.67 | Doblete dobleteado | 3.53 | $^3\text{J}_{\text{CH}_3-\text{CH}} = 6.89$ $^4\text{J}_{\text{CH}_3-\text{SH}} = 0.60$ | CH_3 |
| b | 1.99 | Doblete cuadrupleteado | 0.92 | $^3\text{J}_{\text{SH}-\text{CH}} = 5.09$ | SH |
| c | 4.23 | Cuarteto dobleteado | 1.00 | $^3\text{J}_{\text{CH}-\text{CH}_3} = 6.89$ | CH |
| d | 7.29 | Multiplete | 5.21 | | C_6H_5 |

En la Figura III-h se presenta la señal correspondiente al grupo $-\text{SH}$; una simulación en un programa comercial de espectroscopia (ACD/ChemSketch Demo V 2.70), estableciendo el parámetro *ancho de banda* en 0.7 Hz y el análisis de diagrama de árbol.

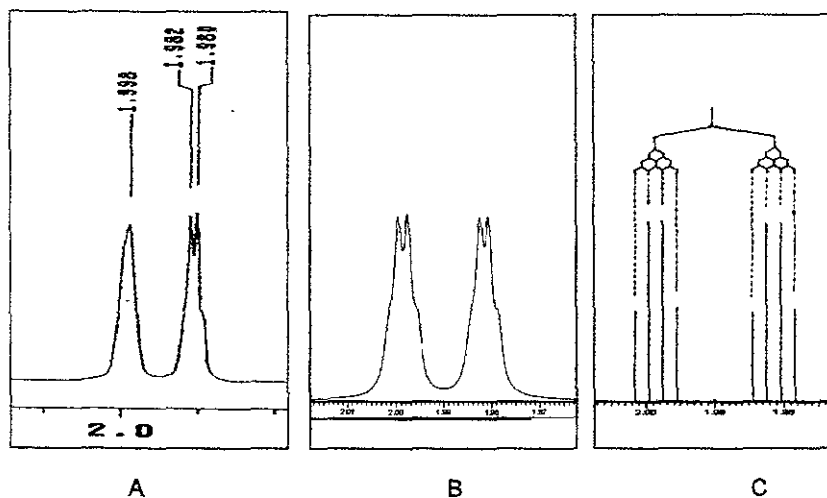


Figura III-h Señal de RMN ^1H correspondiente al grupo tiol del compuesto C. A) experimental, B) Simulación en *ACD/ChemSketch Demo V 2.70*, C) análisis del diagrama de árbol.

III.1.1.4. RMN de ^{13}C del ligante 1-feniletanotiol

El espectro de RMN de ^{13}C muestra una señal en 26.026 ppm (señal a) que se atribuye al $-\text{CH}_3$ de la molécula, una señal en 38.683 ppm (señal b) correspondiente al $-\text{CH}$. Un triplete en 77 ppm, que corresponde al carbono del cloroformo deuterado (CDCl_3). Existe además un conjunto de tres señales alrededor de 127 ppm que corresponden a tres conjuntos de carbonos en el anillo aromático. La asignación propuesta para estos tres carbonos es la que sigue: señal en 126.330 ppm (señal c) atribuible a los carbonos *orto*, otra señal en 128.589 ppm (señal e) corresponde a los carbonos en *meta* y por último una señal de menor intensidad en 127.105 ppm es asignable al carbono *para* (señal d). Estas asignaciones se corroboraron también con una simulación en el programa *ACD/ChemSketch Demo V 2.70*. Existe también un singulete en 145.803 ppm (señal f) el cual se asigna al carbono aromático *ipso* que se encuentra unido directamente a la cadena alquílica.

En la Tabla III-5 se encuentran resumidas las señales correspondientes a la RMN de ^{13}C , mostrando el desplazamiento químico y la asignación de cada señal y el espectro de ^{13}C se presenta en el Apéndice I.

Tabla III-5 Señales en RMN ¹³C para el compuesto C

| Señal | Desplazamiento Químico (δ) (ppm) | Asignación |
|-------|----------------------------------|-------------------|
| a | 26.026 | CH ₃ |
| b | 38.683 | CH |
| c | 126.330 | C _{orto} |
| d | 127.105 | C _{para} |
| e | 128.589 | C _{meta} |
| f | 145.803 | C _{ipso} |

III.2. Síntesis del pre-catalizador dinuclear de rodio

III.2.1. Síntesis del complejo [Rh₂(μ-SCH₂Me)₂(COD)₂]

El complejo E se diseñó pensando en tener un complejo altamente flexible para que fuera probado en hidroformilación catalítica de estireno con diferentes ligandos auxiliares fosforados: PPh₃, dppp y dppb, presumiblemente, estos dos últimos aumentarían su rigidez induciendo mayor selectividad (Ver Capítulo 2 –Hipótesis y Objetivos–).

Para obtener el complejo E es necesario hacer reaccionar al ligante con el compuesto dinuclear de rodio D (Figura III-i).

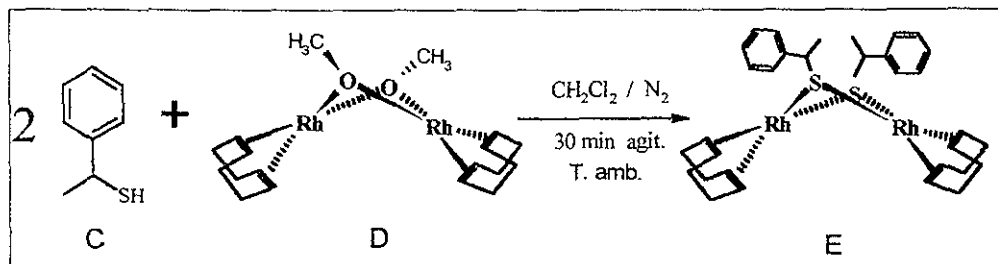


Figura III-i Reacción de síntesis para el complejo E.

La reacción anterior es muy limpia observándose que como subproducto se obtiene metanol, el cual se elimina en el procedimiento de purificación por medio de evaporación, obteniéndose un aceite naranja que por enfriamiento en un baño de hielo seco-acetona produce el complejo E.

III.2.1.1. Caracterización del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3\text{Me})_2(\text{COD})_2]$

El complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3\text{Me})_2(\text{COD})_2]$ se obtuvo como un sólido microcristalino naranja, soluble en cloroformo, diclorometano y ligeramente soluble en benceno. Descompone a 147-148 C. Los resultados obtenidos para el análisis elemental de este complejo se presentan en la Tabla III-6.

Tabla III-6 Análisis elemental del complejo E.

| COMPLEJO E | %C | 55.57 | 55.17 | 0.72 |
|---|----|-------|-------|------|
| $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{S}_2\text{Rh}_2$ | %H | 6.15 | 6.08 | 1.15 |
| PM=696.08380 | %S | 8.93 | 9.19 | 2.83 |

^a PM en g/mol

III.2.1.1.1. Espectro de infrarrojo del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3\text{Me})_2(\text{COD})_2]$

Las principales bandas observadas en este espectro son las correspondientes a la parte metálica y metínica (2992, 2955, 2911, 2869, 2823 cm^{-1}), confirmándose la presencia de metilos en 1473 y 1365 cm^{-1} del ligante y la presencia de metilenos en 1487 cm^{-1} del COD. Se encuentran también bandas en la región de insaturaciones (3057, 3020 cm^{-1}) que corresponden a la parte aromática del ligante y a las insaturaciones del ciclooctadieno. La banda en 3020 cm^{-1} corresponde a la vibración del doble enlace del COD. Existen además bandas intensas en 696 y 761 cm^{-1} asignables a un aromático monosustituido, comprobándose el patrón característico de la sustitución con los sobretonos de la región de 2000 a 1700 cm^{-1} . Cabe destacar que la banda en 2564 cm^{-1} que se observa en el espectro del ligante correspondiente a la vibración del S-H no se presenta en este espectro, corroborando la coordinación del ligante monotiolato. Adicionalmente se observa una banda ancha en 3400 cm^{-1} , la cual puede ser asignada a la vibración del OH debida a la humedad presente en la pastilla de KBr. En la siguiente tabla se muestran las principales bandas observadas en el espectro de infrarrojo el cual se muestra en el Apéndice I.

Tabla III-7 Principales bandas observadas en espectro de infrarrojo del complejo E

| COMPUESTO | BANDAS (cm^{-1}) |
|-----------|---|
| E | 3057, 3020, 2992, 2955, 2911, 2869, 2823, 1597, 1487, 1473, 1448, 1428, 1365, 1326, 1299, 1259, 1212, 1174, 1150, 1075, 1040, 1023, 941, 847, 811, 761, 696, 651. |

III.2.1.1.2. Espectrometría de masas del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3\text{Me})_2(\text{COD})_2]$

El análisis por espectrometría de masas se llevó a cabo por el método FAB⁺ (fast atom bombardment). En el espectro se puede corroborar que existe el ión molecular ($m/z=696$), el cual es también pico base. Esta señal corrobora la masa molecular del complejo y por lo tanto la naturaleza dimérica del mismo. El espectro de masas se muestra en el Apéndice I. A continuación se presenta una tabla con la mayoría de los fragmentos identificados y una posible asignación a cada uno de ellos.

Tabla III-8 Espectrometría de masas del compuesto E

| Relación m/z | Fragmento | Relación m/z | Fragmento |
|--------------|---|--------------|--|
| 696 | $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{S}_2\text{Rh}_2$ | 449 | $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{SRh}_2$ |
| 695 | $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{S}_2\text{Rh}_2$ | 342 | $\text{C}_8\text{H}_9\text{SRh}_2$ |
| 591 | $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{S}_2\text{Rh}_2$ | 136 | $\text{C}_8\text{H}_8\text{S}$ |
| 559 | $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{SRh}_2$ | 105 | C_8H_9 |
| 484 | $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{S}_2\text{Rh}$ | 77 | C_6H_5 |

Los patrones isotópicos de las señales fueron simulados en el programa *IsoPro V. 3.0*, y en la Figura III-j se presenta la señal experimental y la simulada para el pico base ($m/z=696$), observándose el mismo patrón isotópico.

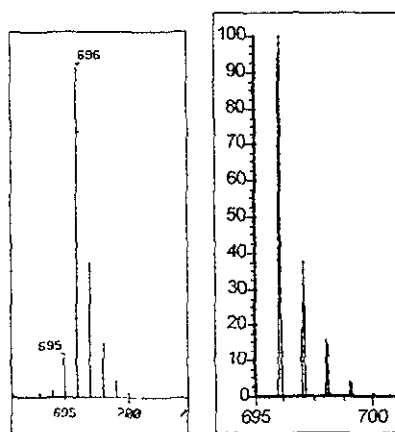


Figura III-j Pico base y ión molecular ($m/z=696$) del espectro de masas del compuesto E. Experimental y simulado en el programa *IsoPro V. 3.0*

Un posible patrón de fragmentación que explica los picos observados se muestra en la Figura III-k. Como en el caso del ligante, las rutas fueron propuestas basándose en la lógica de que el fragmento saliente sea relativamente estable o el fragmento que genera la señal también lo sea.

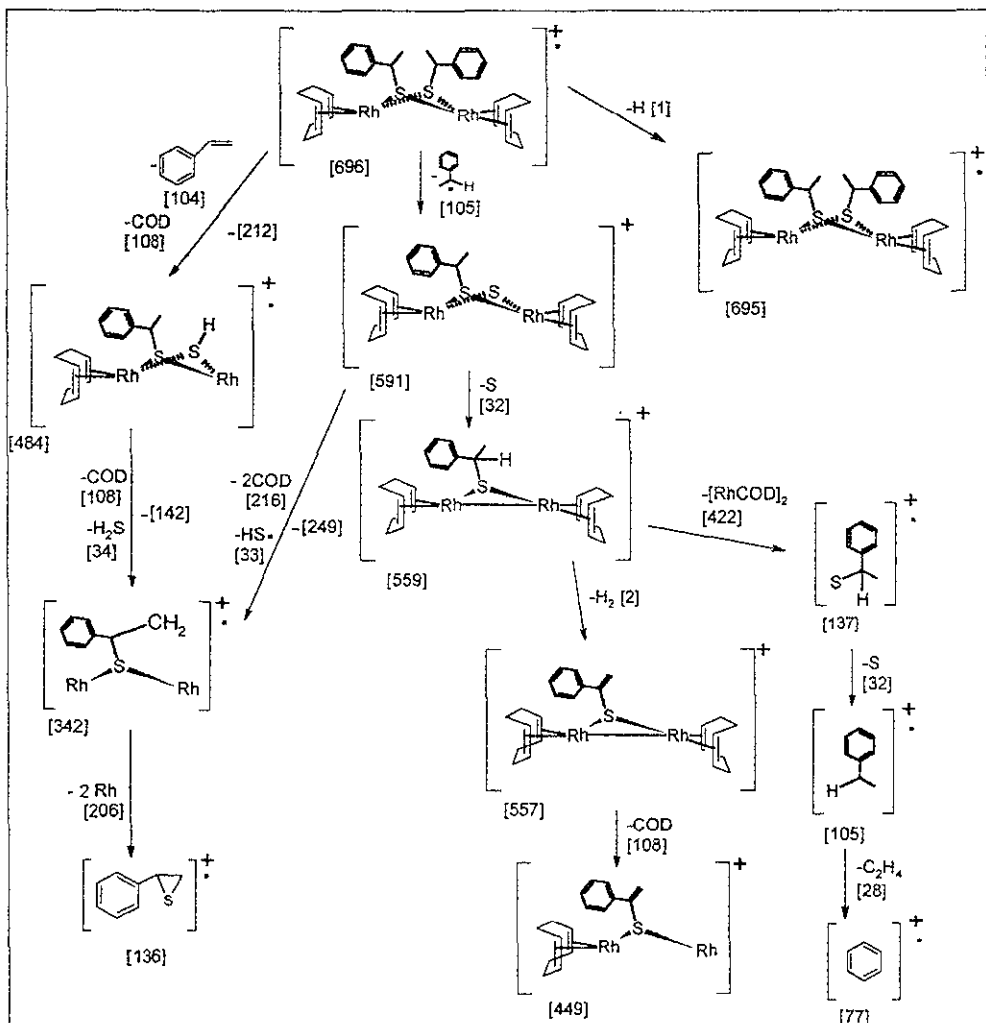


Figura III-k Patrón de fragmentación propuesto para el compuesto E

III.2.1.1.3. RMN de ^1H del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{COD})_2]$

III.2.1.1.3.1. Análisis de la dinámica molecular del complejo

En esta sección se analizan los espectros de RMN de ^1H del complejo E, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{COD})_2]$, los cuales se obtuvieron a distintas temperaturas (21, 30, 40, 50, 60, 70 y 75 C). El objetivo principal de este estudio de RMN de ^1H a temperatura variable es la caracterización del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_3)_2(\text{COD})_2]$ en disolución, para establecer en la medida de lo posible correlaciones en el comportamiento catalítico.

Es por lo anterior, que se decidió hacer el estudio en benceno deuterado (similar polaridad al tolueno, disolvente en el que se efectuaron las reacciones catalíticas) y en el intervalo de 21 a 75 C (temperaturas que cubren el intervalo de temperaturas utilizados en la reacción de hidroformilación).

Para entender lo que realmente sucede en el seno de la reacción catalítica, en un sentido formal y riguroso, sería necesario burbujear una mezcla de CO/H_2 1:1, añadir las respectivas fosfinas y el estireno. Sin embargo, los estudios que aquí se presentan, servirán como primer acercamiento hacia la comprensión del sistema catalítico.

El espectro de RMN de ^1H a 21 C del complejo E se presenta en el Apéndice I y en el se pueden observar 7 grupos de señales, todas ellas anchas. Se puede observar una señal en 1.65 ppm, dos señales más a mayor desplazamiento químico de la señal anterior, una en 1.80 y otra en 2.21 ppm. La integración se hizo acumulada para estas tres señales y resultó ser 22.02.

Existe además una señal centrada en 4.3 ppm con integración de 10.11. Por último, a bajo campo se encuentran dos conjuntos de señales, uno de ellos está centrado en 7.12 ppm y el otro en 7.52 ppm. La integración de estos últimos dos grupos se hizo por separado, dando como resultado que la primera señal integre para 8.18 protones y la segunda integre para 4.25.

Una de las características que más resaltan del espectro a 21 C es lo ancho de las señales. Se debe resaltar que al ir aumentando la temperatura de los espectros estas se

afinan. Esto puede ser racionalizado de la siguiente manera. Las señales anchas son el resultado de la superposición de señales (con similares desplazamientos químicos) de muchas conformaciones distintas que adopta el mismo complejo. Para entender y poder analizar este hecho, es necesario aprender un poco más de la dinámica molecular de este complejo en disolución.

Para complejos dinucleares del tipo $[M_2(\mu-XR_n)_2L_4]$ la estructura puede ser únicamente planar o angular. En estado sólido, se puede distinguir una estructura (probablemente la más estable), pero en disolución y a temperatura ambiente el complejo coexiste entre las estructuras angular y planar, dándose este equilibrio a muy alta velocidad, $b \rightleftharpoons p$, (Figura III-I).

La rapidez de este equilibrio se debe a que la energía libre de activación entre una y otra estructura es muy baja y se alcanza aún a temperatura ambiente. Si se quisiera detectar la estructura del complejo por RMN (ya sea angular ó planar) a temperatura ambiente, sería muy difícil, por la alta velocidad de intercambio entre estas dos distintas estructuras. Así lo único que se podrá observar por RMN a temperatura ambiente o mayores será un promedio de las estructuras presentes.

Para entender este ejemplo es posible imaginar que las estructuras que la espectroscopia de RMN detecta son como fotografías y cuando una estructura se intercambia por otra a muy alta velocidad la fotografía detecta solo un promedio de ambas (Figura III-I).

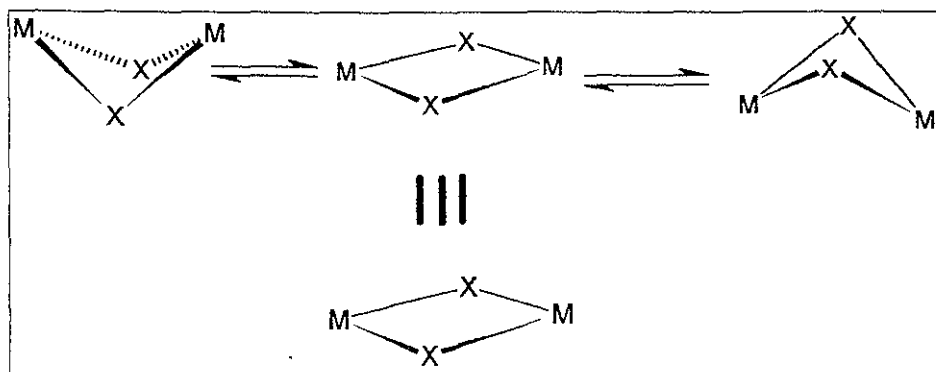


Figura III-I Interconversión entre estructuras angulares, dando como resultado la estructura planar a temperatura ambiente.

Así, la estructura que en realidad se observará bajo un intercambio rápido es un promedio de las estructuras angular y planar, lo cual, para efectos prácticos, se puede razonar como si la estructura promedio que se detectara se pudiera visualizar como la estructura planar. Aunque lo anterior es cierto, no debe dejarse de lado que en disolución las dos estructuras (planar y angular) coexisten a alta temperatura, y pueden ser observables por RMN a muy baja temperatura.

Otro factor estructural que tiene que analizarse es la conformación *syn* ó *anti* que el complejo pueda presentar. El equilibrio $syn \rightleftharpoons anti$ es relativamente lento a temperatura ambiente, pudiéndose obtener la suma de espectros de cada estructura. Al aumentar la temperatura se encontraría el promedio de los dos conformeros. Esto es, las estructuras (*syn-anti*) serían indistinguibles obteniendo una estructura coplanar a temperatura alta. Debido a que en el caso anterior hemos restringido a que la única estructura observable por RMN será planar, tendremos que si la temperatura es alta, la única estructura observable ahora será la *pp* (Figura III-m), debido ahora a la restricción que impone la rapidez del equilibrio $syn \rightleftharpoons anti$.

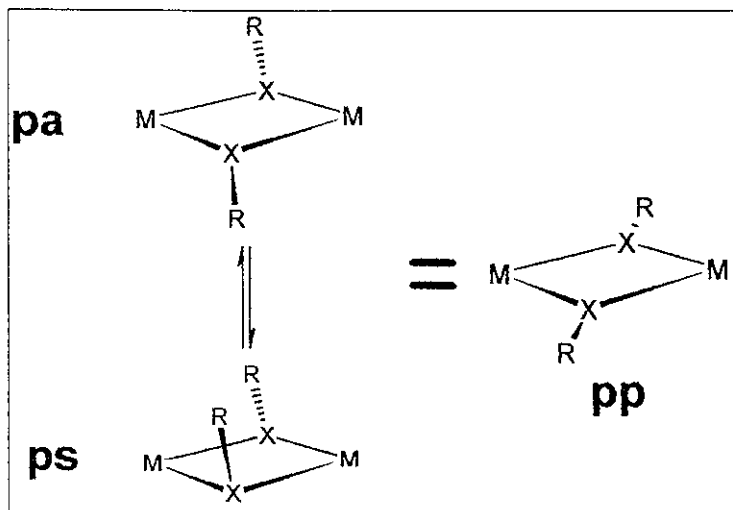


Figura III-m Interconversión entre estructuras $syn \rightleftharpoons anti$, para dar lugar a la estructura coplanar

El otro tipo de disposición espacial que presentan este tipo de compuestos, es aquel en el que la quiralidad interviene. Debido a que el ligante azufrado es quiral y a que se tienen

por lo tanto dos centros quirales en el complejo, se pueden tener cuatro combinaciones de estos centros: RR, RS, SR y SS. Dos de ellos serán enantiómeros entre sí (RR y SS) y los dos restantes son el mismo compuesto (*meso*), debido a que tienen un plano de simetría (RS y SR). Así se esperaría observar 2 conjuntos de señales en RMN: uno para los enantiómeros (RR y SS); y otro para el compuesto *meso* (RS ó SR). Dado que los centros quirales no se intercambian por un cambio de temperatura, se observará una mezcla de estos dos conjuntos tanto a baja como a alta temperatura.

De hecho, para que exista una conversión de uno a otro, se requiere ruptura y formación de enlaces, lo que implica una reacción química, la cual requiere de mayor energía para llevarse a cabo.

Ya que se partió de una mezcla racémica del ligante azufrado para la formación del complejo, se tendrá una mezcla 50% de compuesto *meso* y 50% del par de enantiómeros. Estos últimos, no pueden ser distinguidos en RMN, por lo que de ahora en adelante se le considerará como un compuesto único para el análisis en RMN y se le denominará "*racémico*". Al otro compuesto se le denominará "*meso*".

Dadas las consideraciones anteriores, a temperatura ambiente, es posible imaginar al sistema en estudio como una mezcla de estructuras planas *syn* y *anti* (ps y pa respectivamente), el porcentaje de una con respecto a la otra está determinado de entre otros factores por la electronegatividad, el impedimento estérico de cada ligante y la temperatura. Aunque se podría predecir que cuando la interconversión entre uno y otro es lenta a una temperatura relativamente baja, existirá una mayor población *anti* respecto de la *syn*, principalmente por impedimento estérico. Adicionalmente, como ya se mencionó la relación *meso*: racémico es 1:1.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se lleva a cabo un análisis isomérico o de equivalencia espaciales. Es decir se observará que átomos son equivalentes en cada isómero, esto con el fin de determinar cuantas y que tipos de señales serían visibles en el espectro de RMN

Dado lo anterior se debe insistir de nuevo en que se tiene la posibilidad de observar cuatro estructuras por RMN: ps-*meso*, ps-racémico, pa-*meso* y pa-racémico. Se debe aclarar que las cuatro conformaciones del complejo siempre coexisten, siendo posible

observar las cuatro a baja temperatura y ya que la diferencia entre sus desplazamientos químicos es pequeña se obtendrían señales anchas. Al aumentar la temperatura, la velocidad del equilibrio $syn \rightleftharpoons anti$ también aumenta y viceversa. Cuando se alcanza una temperatura en la cual el desdoblamiento de las señales se manifiesta, se dice que se ha alcanzado la temperatura de coalescencia.

Así, a alta temperatura, es decir, a una temperatura más alta que la temperatura de coalescencia, las dos estructuras observables (lo que no quiere decir que las otras no estén presentes) serán el promedio de sus respectivas precursoras. pp-racémico provendrá de ps-racémico y pa-racémico. pp-meso provendrá de ps-meso y pa-meso (Figura III-n).

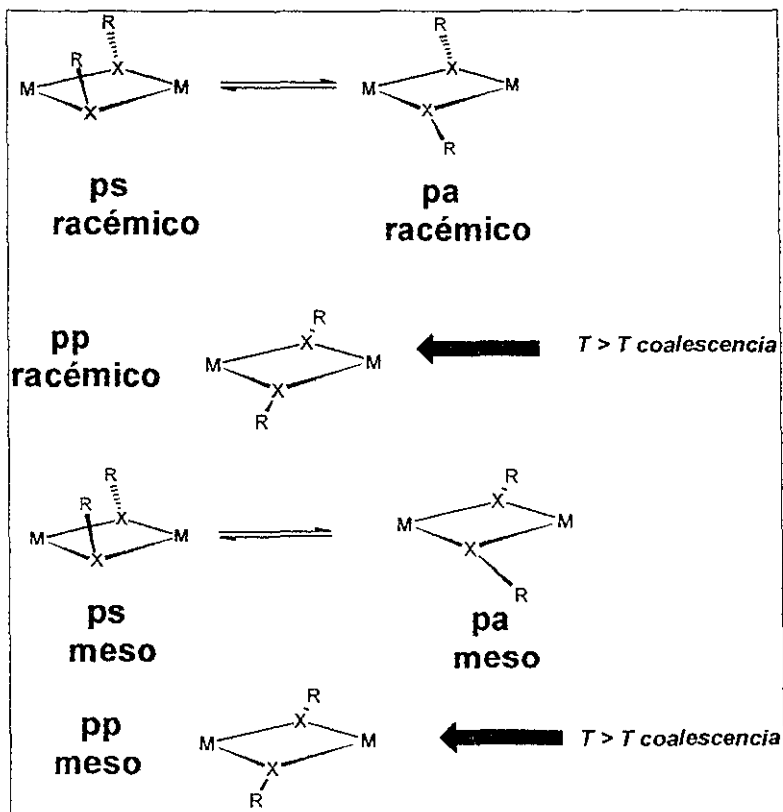


Figura III-n Estructuras observables por RMN del complejo E

ps-racémico

Para este isómero y suponiendo libre rotación de los enlaces C-S; el CH₃, el CH y el grupo fenilo del ligante serán equivalentes con su respectiva contraparte en el otro tiolato puente de la molécula (Figura III-o)

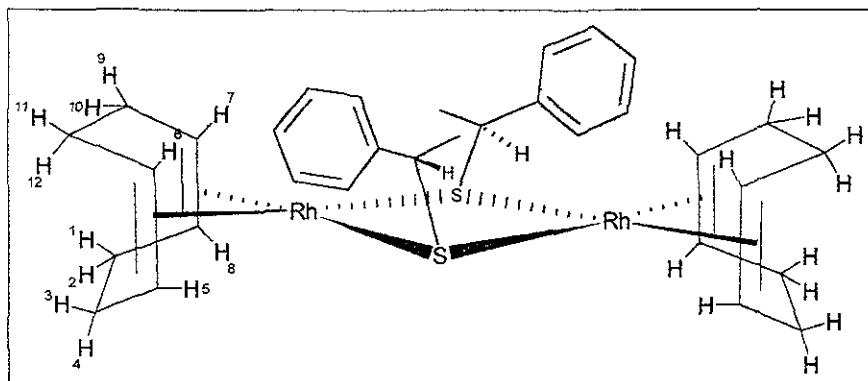


Figura III-o Estructura del enantiómero S,S del compuesto ps-racémico.

Cada grupo en el COD enlazado a cada átomo de Rh sería equivalente debido también a la libre rotación de ligante S-C. Aunque como molécula aislada se puede pensar que el COD es simétrico, el hecho de que este coordinado al Rh rompe esta simetría; así, si se considera un plano formado por el ciclo Rh-S-Rh-S este dividiría al COD en dos partes, la superior y la inferior, en donde la primera observaría al par de ligantes tiolato en la misma cara, a diferencia de la inferior.

De lo anterior podemos decir que el grupo de CH₂ 9-12, son no equivalentes respecto del grupo de CH₂ 1-4. Ocurre lo mismo con los CH 6,7, respecto de los CH 5,8. Se debe tomar en cuenta también otro factor. Debido a que el ligante COD se encuentra fijo en una posición formando un quelato con el Rh, los hidrógenos de los CH₂ no serán equivalentes entre sí, teniendo uno la posición axial y el otro la ecuatorial. Así H₉ será diferente de H₁₀, H₁₁ de H₁₂, H₁ de H₂ y H₃ de H₄⁷¹.

⁷¹ a) Denise, B., Pannetier, G., *J. Organomet. Chem.*, 1975 99, 455. b) Denise, B., Pannetier, G., *J. Organomet. Chem.*, 1978, 148, 155

ps-meso

Un análisis similar al anterior conduce a deducir equivalencias similares con el compuesto ps-racémico, con la diferencia de que a parte del plano Rh-S-Rh-S que divide a dos partes del COD no equivalentes; un plano perpendicular a éste, pasando por los átomos de Rh, divide al COD en otros dos grupos no equivalentes. La Figura III-p esquematiza esta situación.

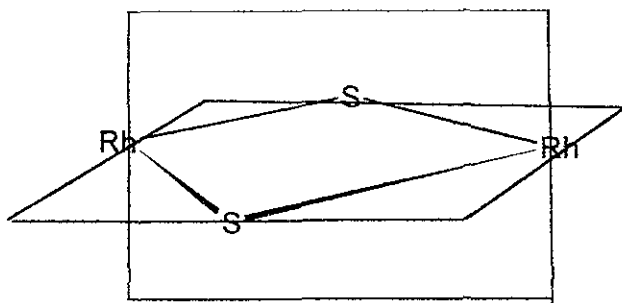


Figura III-p Planos que dividen a la molécula ps-meso

Lo anterior es debido a que una parte del COD es *cis* al grupo tiolato en configuración R y otra es *cis* al grupo tiolato en configuración S (enantiocaras). Sin embargo, esta no-equivalencia no es distinguible por RMN.

Adicionalmente, existirá una no-equivalencia entre los grupos del compuesto ps-meso y el ps-racémico. Lo anterior es debido a que los diastereoisómeros sí pueden distinguirse por RMN.

pa-racémico

Si observamos al CH₃, al CH y al grupo fenilo del ligante, y tomando en cuenta que existe libre rotación del enlace S-C, se encuentra que estos grupos serán equivalentes con su respectiva contraparte en el otro azufre de la molécula (Figura III-q).

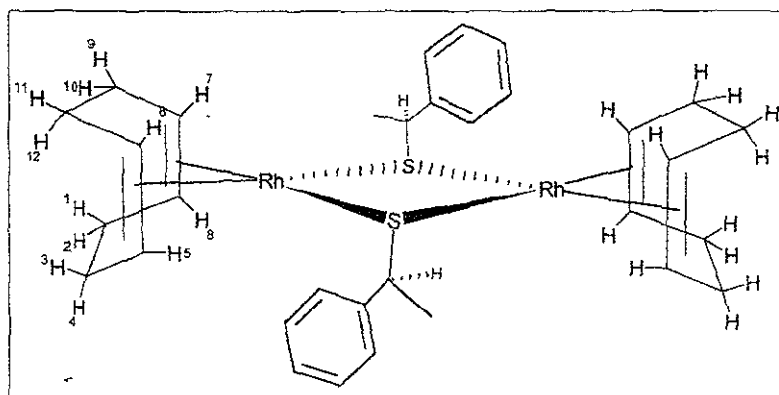


Figura III-q Estructura del enantiómero S,S del compuesto pa-racémico

En este isómero los grupos equivalentes del COD tendrán ahora una relación diagonal debido a la geometría *anti* de la molécula. Es decir, el CH₂ 9-10 será equivalente al CH₂ 3-4. El CH₂ 1-2 al CH₂ 11-12. El CH 5 respecto al CH 7, y el CH 6 respecto al CH 8 serán también equivalentes. Como en el caso anterior, los grupos del COD de cada Rh de la molécula serán equivalentes en una relación diagonal con su contraparte en el otro Rh. En este caso también existirá también un parámetro adicional en la molécula, en lo que respecta a las posiciones axiales y ecuatoriales de los hidrógenos metilénicos.

pa-meso

El análisis en este caso indica que se tienen las mismas equivalencias que en el caso del pa-racémico. Finalmente y con la diferencia adicional de la no-equivalencia magnética en las enantiocaras, la cual no es distinguible por RMN y debido al carácter *meso* y racémico de los dos compuestos, tendremos que serán distinguibles uno del otro.

Como se mencionó al principio de esta sección, se obtuvieron varios espectros a distintas temperaturas, además se mencionó también que el único equilibrio apreciable por RMN sería el equilibrio *syn* ⇌ *anti* en el intervalo de estudio. La velocidad de intercambio entre uno y otro aumentaría al aumentar la temperatura; y viceversa. La variación de una señal a otra con distintas temperaturas se puede esquematizar con la señal del CH₃ del ligante en el compuesto (Figura III-r).

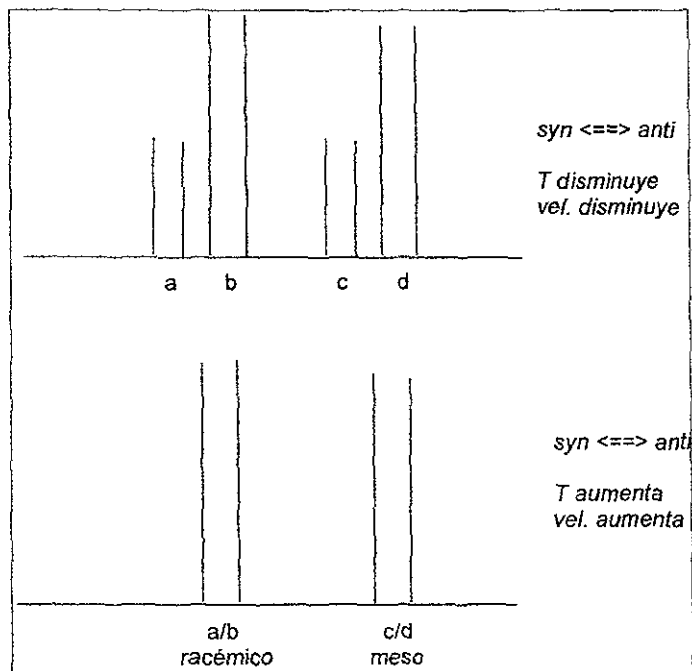


Figura III-r Esquema hipotético de la variación de la señal del CH_3 en RMN de ^1H del compuesto E al incrementar la temperatura.

A baja temperatura podremos observar los dos confómeros, el *syn* y el *anti*, en sus respectivas formas *meso* y *racémica*. Si esperamos un doblete para el CH_3 debido a su acoplamiento con el CH , veremos 4 dobletes representándolos; a, b, c y d respectivamente, en donde los de menor intensidad se espera correspondan a la forma *syn*, debido a razones estéricas. A alta temperatura observaremos solo dos dobletes, correspondientes a los isómeros *meso* y *racémico*, en donde las formas *syn* y el *anti* se estarán interconvirtiendo a una velocidad tan alta que solo se observará su promedio, es decir la estructura coplanar pp.

III.2.1.1.3.2. Análisis del espectro de ^1H de RMN

Los espectros de resonancia de protón se pueden observar en el Apéndice I. Se iniciará el análisis del espectro a 21 C, para posteriormente emplear estos resultados en la discusión de los espectros a temperaturas mayores (30, 40, 50, 60, 70 y 75 C).

El espectro de RMN de ^1H a 21 C presenta señales complejas. Esta complejidad se debe a que el compuesto adopta distintas conformaciones, las cuales son observables por RMN y cuyo desplazamiento químico varía muy poco entre sí, dando lugar a señales anchas. Además se presenta una mezcla de enantiómeros y un compuesto *meso*, estas diferencias hacen que los ligantes COD interactúen de manera diferente en cada diastereoisómero.

El compuesto adopta distintas conformaciones debido, como se explicó en la sección anterior, a los equilibrios entre estructuras planar y angular ($b \rightleftharpoons p$), los cuales se llevan a cabo a temperatura ambiente. Los equilibrios de inversión del átomo de azufre ($syn \rightleftharpoons anti$) son lentos a temperatura ambiente, pero a temperaturas altas se presentan, encontrándose el promedio de los conformeros $syn \rightleftharpoons anti$ (la estructura coplanar).

El espectro de RMN de ^1H a 21 C del complejo E presenta 7 grupos de señales, la mayoría de las cuales son anchas. Se puede observar un conjunto de señales que van desde 0 ppm hasta 1.5 ppm, las cuales se asignan a impurezas.

A alto campo, en 1.65 ppm se observa una señal ancha (señal a) que no presenta desdoblamientos aparentes y puede ser asignada a los hidrógenos del CH_3 del ligante puente azufrado. Debe recordarse que al analizar el espectro del ligante sin coordinar, se observa un doblete dobleteado en 1.67 ppm asignable al CH_3 del ligante tiolato.

Existen dos señales anchas más a mayor desplazamiento químico de la señal anterior. Una en 1.80 (señal b) y otra en 2.21 ppm (señal c), estas son asignables a los CH_2 del COD. La asignación de estas dos señales fue posible gracias a comparaciones con otros sistemas similares que fueron asignados con distintas técnicas como COSY y HÉCTOR^{62,65}.

La integración (22.02), que se hizo acumulada para las señales a, b y c, corresponde adecuadamente a la asignación realizada (CH_3 y $\text{CH}_2\text{-COD}$).

La razón de que se encuentren dos señales para los CH_2 de la molécula (que en principio sin coordinarse serían equivalentes) como vimos anteriormente, puede ser debido a que nuestro sistema se encuentra dividido en dos por el plano formado por los átomos Rh-S-Rh-S, además de que los protones pueden ser axiales o ecuatoriales y por consiguiente

diferentes en desplazamiento químico. El motivo de que las señales sean anchas puede ser debido a dos factores principalmente: la superposición de señales con similares desplazamientos químicos y/o los distintos efectos magnéticos inducidos a distancia por las distintas conformaciones que adopta el complejo y a los equilibrios de inversión que sufre el azufre del grupo tiolato. Estos últimos provocan que cada señal cambie un poco su desplazamiento químico induciendo señales anchas.

Existe además una señal ancha centrada en 4.3 ppm (señal d), que por su desplazamiento químico y su integración (10.11) corresponde a los 8 CH de los COD y a los dos CH de los ligantes. Esta señal no se divide como en el caso anterior, lo que implicaría en el razonamiento anterior que lo que establece la diferencia entre los dos grupos de señales del CH₂ del COD es la característica de axial y ecuatorial, más que la división que genera el/los planos de la molécula. El mismo razonamiento que se utilizó para el ancho de las señales anteriores se puede emplear para explicar por que estas también lo son.

Por último, a bajo campo se encuentran dos conjuntos de señales atribuibles a los protones aromáticos del ligante tiolato. Un grupo esta centrado en 7.12 ppm (señal e), debe recordarse que la señal del disolvente no deuterado (benceno) se encuentra en esta misma zona. El otro conjunto de señales esta centrado en 7.52 ppm (señal f). Se puede asignar la señal e para los protones en posición *meta* y *para* y la señal f para los protones *orto*, debido a la mayor desprotección característica de este último tipo de protones. La integración de estos grupos se hizo por separado, dando como resultado que la señal e integre para 8.18 protones y la señal f integre para 4.25, corroborando también la asignación anterior.

En la Tabla III-9 se muestra la asignación atribuida a cada señal junto con su desplazamiento químico, su integración y su asignación. Debe sin embargo aclararse que, debido a que las señales son anchas y poco definidas, no permiten determinar constantes de acoplamiento, identificar los isómeros presentes ni su población relativa.

Tabla III-9 Señales en RMN ^1H para el compuesto E

| Señal | Desplazamiento Químico (δ) (ppm) ^a | Integración | Asignación |
|-------|--|-------------|--|
| a | 1.65 | 22.02 | CH ₃ |
| b | 1.80 | | CH ₂ COD |
| c | 2.21 | | CH ₂ COD |
| d | 4.3 | 10.11 | CH _{COD} y CH _{lig} |
| e | 7.12 | 8.18 | C ₆ H ₅ meta, para |
| f | 7.52 | 4.25 | C ₆ H ₅ orto |

^aSeñal centrada en:

III.2.1.1.3.3. Efecto de la temperatura

Como ya se esbozó en la sección III.2.1.1.3.1, los equilibrios entre una estructura angular y otra pasando por una estructura planar son rápidos a temperatura ambiente. Dado lo anterior, se puede proponer que a temperatura ambiente y a temperaturas mayores la estructura en disolución es la planar.

Respecto al equilibrio *syn* \rightleftharpoons *anti*, este es lento a temperatura ambiente, pudiéndose obtener la suma de espectros de cada estructura, generando señales anchas. Al aumentar la temperatura encontraríamos el promedio de los dos conformeros, produciendo señales finas a la temperatura de coalescencia, de hecho como se mencionará posteriormente, se está llevando a cabo el proceso de inversión, obteniéndose señales anchas debido a que este equilibrio no es tan rápido a temperatura ambiente como para poder definir las señales.

Respecto de la disposición quiral de la molécula y dado que la configuración absoluta de los centros quirales no se cambia por un cambio de temperatura, se observará una mezcla de estos dos conjuntos (*meso* y mezcla racémica) tanto a baja como a alta temperatura.

Como primera observación, podemos darnos cuenta que al aumentar la temperatura las relaciones de integración permanecen aproximadamente iguales. Esto es indicativo de que a pesar de que las formas de las bandas están cambiando, la relación de protones permanece igual. Lo anterior demuestra que en esa zona lo único que se está

experimentando son cambios rápidos de conformación debidos al incremento de temperatura.

A continuación se muestra en la Tabla III-10 las relaciones de integrales con respecto a la variación de la temperatura, en la que se puede observar valores relativamente constantes de las integrales.

Tabla III-10 Relaciones de integrales con respecto a la variación de la temperatura de los espectros de ^1H de RMN

| INTEGRACIÓN | | TEMPERATURA (C) | | | | | | |
|-------------|---|-----------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| | | 21 C | 30 C | 40 C | 50 C | 60 C | 70 C | 75 C |
| SEÑAL | a | | | | | | | |
| | b | 22.02 | 22.28 | 22.32 | 22.4 | 23.4 | 22.8 | 22.92 |
| | c | | | | | | | |
| | d | 10.1 | 10.1 | 10.2 | 10.28 | 10.22 | 10 | 10 |
| | e | 8.18 | 8.68 | 8.36 | 8.8 | 9.28 | 8.8 | 8.96 |
| | f | 4.22 | 3.8 | 3.94 | 3.92 | 3.6 | 3.92 | 3.76 |

Para poder llevar a cabo un análisis de lo que sucede en la molécula cuando la temperatura se eleva, se seleccionó una zona en la que se puedan identificar cambios que ayuden al análisis. En principio un análisis podría llevarse a cabo con cada zona del espectro, sin embargo la mayoría de estas presentan señales superpuestas, lo que dificulta el análisis. Además se necesita una zona en la que se presente: cambio de forma en las señales, aparición o desaparición de multipletes y/o señales o definición de estas, etc.

Al observar los espectros se advierte que una zona con las características anteriores que puede servirnos para el análisis es la zona de los metilos comprendida entre 1.2 y 2.6 ppm. A continuación se presenta en la Figura III-s la zona de los metilos de los espectros a las distintas temperaturas, y posteriormente un análisis que nos permitirá evaluar lo que sucede con el complejo al variar la temperatura.

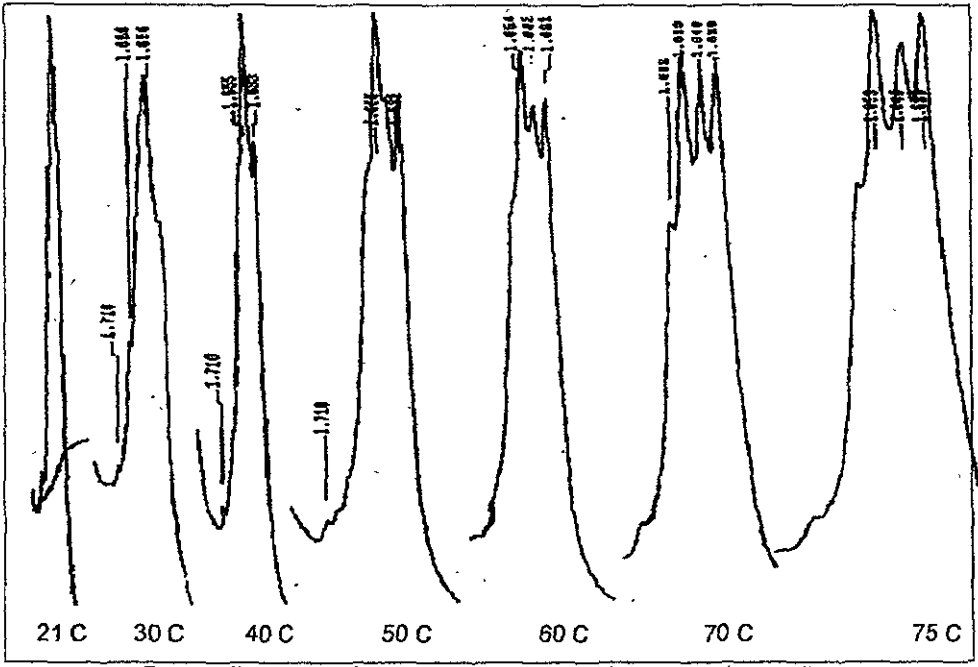


Figura III-s Variación de la temperatura en la zona de los metilos

Observamos que a 21 C tenemos una señal que se presenta como singlete y que corresponde a los metilos en 1.65 ppm. La multiplicidad que presenta esta señal es engañosa, ya que si se considera el sistema más simple posible del CH₃ del ligante coordinado se debería observar por lo menos un doblete (cuando estuviera en su forma enantioméricamente pura y en la conformación pp).

La engañosa forma en que nos presenta esta señal nos puede sugerir que a esta temperatura existen los 4 isómeros previamente planteados: ps-meso, ps-racémico, pa-meso y pa-racémico; y por lo tanto contribuyendo cada uno con un doblete. Es decir, al estar presentes todos y tener desplazamientos químicos muy semejantes se superponen dando lugar a una señal ancha.

Lo anterior no descarta que la inversión del átomo de azufre este llevándose a cabo, pero si lo está, la velocidad de este equilibrio (*syn* ⇌ *anti*) debe ser lenta tal que la espectroscopia de RMN pueda detectar estas estructuras.

Al aumentar la temperatura, el primer cambio que sobresale es que la señal del CH_3 se empieza a definir y se observa mejor el límite con las otras señales laterales (el mismo efecto sucede con todas las demás señales del espectro).

Otro cambio importante y decisivo en la discusión, es que al aumentar la temperatura empiezan a definirse más señales. A 50 C empiezan a presentarse como pequeños hombros a los costados de la señal base. Es hasta los espectros a 70 y 75 C donde se pueden diferenciar ahora cuatro señales relativamente bien definidas, donde antes solo podía diferenciarse una.

En el espectro a 70 C se puede proponer que la señal adquiere forma de dos dobletes, definiéndose como tales en el espectro a 75 C. Esta zona del espectro (a 75 C) proporciona una de las mejores conclusiones de la espectroscopía de RMN de ^1H . Así, nos indica que al tener dos dobletes, tenemos como se esperaba dos estructuras detectadas a alta temperatura: **pp-racémico** y **pp meso** (Figura III-n)

En principio se podría asegurar que al aumentar la temperatura todavía más, se podrían definir más estas señales, sin embargo, el punto de ebullición del benceno es de 80.1 C, así que la temperatura máxima de trabajo es de 75 C.

Un análisis extra de los dobletes nos permite asignar mediante el espectro a 75 C las constantes de acoplamiento de los CH_3 con los CH del ligante. En la Tabla III-11 se condensan las constantes de acoplamiento para cada doblete junto con su desplazamiento. Existe una pequeña diferencia entre las constantes de acoplamiento de cada doblete (representando al compuesto **pp meso** y al **pp racémico**).

Tabla III-11 Constantes de acoplamiento para los dobletes en el espectro de RMN de ^1H a 70 C.

| Señal del doblete centrado en: (ppm) | Constante de acoplamiento (Hz) |
|--------------------------------------|--|
| 1.6415 | $^3J_{\text{CH}_3-\text{CH}} = 6.9046$ |
| 1.651 | $^3J_{\text{CH}_3-\text{CH}} = 6.6044$ |

Cabe añadir que a 21 C en la zona de 3.8 a 4.8 ppm se observan señales muy anchas que corresponden a los CH del COD y del ligante. Esta misma señal a 75 C se define mejor en tres señales y abarcan ahora de 4.0 a 4.45 ppm.

De las discusiones anteriores podemos llegar a una suposición: se esperaría que ligantes con capacidades de retrodonación mayores que el COD (por ejemplo; PPh₃, CO) hagan que la inversión del azufre sea más rápida provocando que en la reacción catalítica el sistema se encuentre como el isómero *pp meso* y el *pp racémico*.

III.2.1.1.4. RMN de ¹³C del complejo [Rh₂(μ -SCH₃Me)₂(COD)₂]

En RMN de ¹³C solo se obtuvo el experimento a 21 C también en C₆D₆ como disolvente. Las señales en 28.73 ppm corresponden a los -CH₃ del ligante azufrado (señal a). Existen dos señales en 31.89 (señal b) y 32.87 (señal c) ppm asignables a los CH₂ del COD. Una característica de estas señales es que son anchas, indicios de la coexistencia de varios isómeros conformacionales en las moléculas.

Aproximadamente en 44 ppm, existe una señal ancha de baja intensidad que por su desplazamiento químico puede ser asignado al CH del ligante (señal d). La señal en 79.90 ppm corresponde a los CH del COD, y como en los casos anteriores es una señal ancha.

Existe un triplete que se debe al benceno deuterado, el cual se localiza en 128.00 ppm, Y alrededor de este encontramos entre 126.49 a 129.02 (señales f) un conjunto de señales en donde la señal de 127.83 ppm es ancha. Todas estas son asignables a los carbonos no sustituidos del anillo aromático. Se encuentra además otra señal en 148.08 ppm que corresponde a los carbonos *ipso* de la molécula (señal g). Estas últimas asignaciones se corroboraron también con una simulación en el programa *ACD/ChemSketch Demo V 2.70*

En la Tabla III-12 se encuentran resumidas las señales correspondientes a la RMN de ¹³C, mostrando el desplazamiento químico y la asignación de cada señal. El espectro de ¹³C se presenta en el Apéndice I.

Tabla III-12 Señales en RMN ^{13}C para el compuesto E

| Señal | Desplazamiento Químico (δ) (ppm) | Asignación |
|-------|---|--|
| a | 28.73 | CH_3 |
| b | 31.89 | $\text{CH}_2_{\text{carb}}$ |
| c | 32.87 | |
| d | aproximadamente 44 | CH_{lig} |
| e | 79.90 | CH_{carb} |
| f | 126.49-129.02 | $\text{C}_{\text{orto}}, \text{C}_{\text{para}}, \text{C}_{\text{meta}}$ |
| g | 148.08 | C_{ipso} |

III.3. Evaluación de los sistemas catalíticos

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad y selectividad del *pre*-catalizador sintetizado en la hidroformilación catalítica de estireno variando temperatura y ligantes fosforados auxiliares: trifenilfosfina (PPh_3), 1,3-*bis*(difenilfosfina)propano (dppp), 1,4-*bis*(difenilfosfina)butano (dppb)⁷².

En la reacción de hidroformilación se empleó estireno como sustrato ya que sirve como estándar en la mayoría de los estudios catalíticos, los cuales principalmente se dirigen a la hidroformilación de vinilarenos, que por posterior oxidación producen ácidos arilpropiónicos de alto valor comercial.

Como se indicó en el Capítulo 1, la reacción de hidroformilación implica la adición de CO y H_2 a una doble ligadura carbono-carbono, formando un aldehído. Dependiendo a que carbonos se adicionan el grupo formil y el hidrógeno, se pueden obtener dos regioisómeros: lineal y ramificado, este último puede presentar dos enantiómeros, *R* ó *S*. La proporción de cada isómero, depende de las propiedades estructurales y electrónicas del catalizador. Es importante indicar que cuando el catalizador es de rodio, la quimioselectividad es casi completa hacia aldehídos, no presentándose reacciones de hidrogenación (Figura III-t).

⁷² Para simplificar la discusión, de ahora en adelante al sistema con PPh_3 se le nombrará sistema F, al sistema con 1,3-*bis*(difenilfosfina)propano (dppp) como sistema G, y al sistema con 1,4-*bis*(difenilfosfina)butano (dppb) como sistema H.

Con relación al disolvente, se ha observado que éste tiene una influencia importante en la actividad del catalizador. Entre otras características el disolvente empleado tiene que ser inerte, CO y H₂ deben ser solubles en el y difundirse fácilmente. Estudios previos han demostrado que disolventes polares y poco coordinantes mejoran el desempeño de los catalizadores²⁴. Con esta base se ha seleccionado como disolvente tolueno.

Como se advirtió en el Capítulo I, el adicionar fosfinas como co-catalizadores permite la modulación de la regioselectividad por medio de efectos estéricos y electrónicos. Los ligantes fosfinas son buenos donadores-σ y buenos aceptores-π, por lo que sirven como un receptáculo esencial para proveer ó retirar densidad electrónica cuando un intermediario así lo requiera. Se ha encontrado que una relación 4:1 P/Rh es adecuada para obtener especies activas y selectivas^{4b}.

En ese mismo capítulo se comenta que Stanley y colaboradores⁶⁰ prepararon complejos dinucleares de Rh en los que utilizaban cuatro distintos ligantes fosforados. Dos átomos de fósforo se enlazaban a cada centro metálico y el complejo resultante mostraba un excelente rendimiento en hidroformilación catalítica de 1-alquenos. Resultó que éste es 40% más rápido que el catalizador comercial Rh/PPh₃ y se obtenía una regioselectividad mayor. Se sintetizaron además cuatro complejos monometálicos con cuatro distintos ligantes de este tipo y se evaluaron en al hidroformilación catalítica, todos ellos mostraron muy baja actividad catalítica (<2%). Se propuso además un mecanismo en el que existía cooperación bimetalica entre los dos centros de rodio.

Dado lo anterior, las estructuras de los complejos al adicionar las fosfinas se proponen como los que muestra la Figura III-v, aclarando que no se llevaron a cabo estudios que comprobaran que los complejos adoptaban tales estructuras.

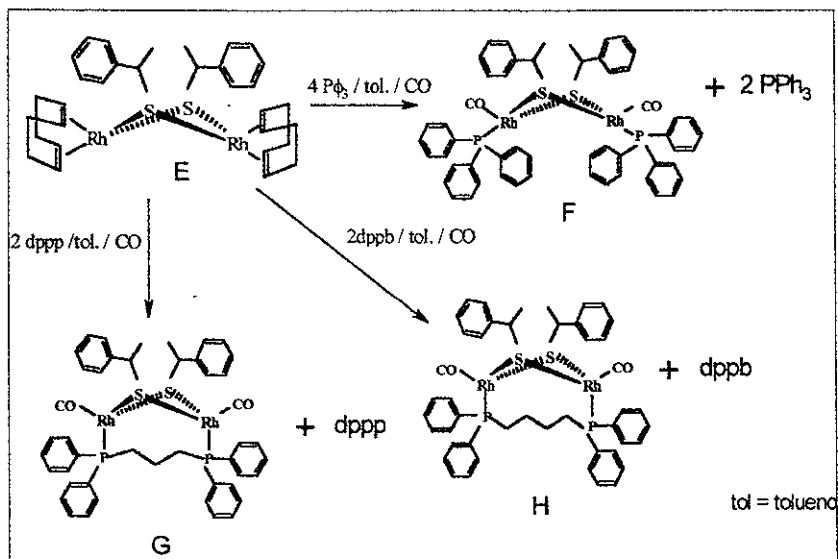


Figura III-v Posibles estructuras de los complejos F, G y H

La razón de que se proponga una fosfina en cada metal es principalmente estética, por ejemplo, en el complejo F sería poco probable que dos PPh_3 se enlacen a un solo centro metálico.

Como se observa en la Figura III-v, existe un exceso de ligante fosforado libre durante la reacción catalítica. Esto se lleva a cabo con el fin de evitar la formación de especies tetracarboniladas inactivas, ya que su presencia es favorecida con presión de CO (Figura III-w), y el exceso de ligante fosforado libre desplazaría el equilibrio hacia complejos mixtos carbonil-fosfinas que son precursores de especies catalíticamente activas.

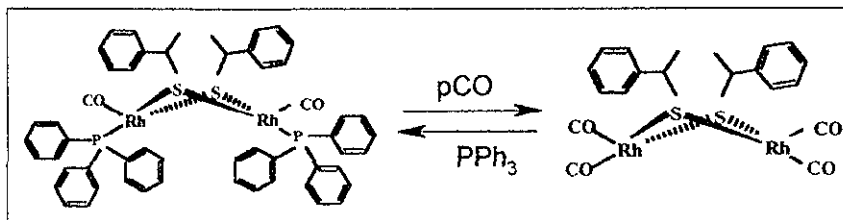


Figura III-w Efecto de un exceso de presión de CO en el sistema F

A continuación en la Tabla III-13 se presentan los resultados correspondientes de la hidroformilación de estireno, con el sistema F

Tabla III-13 Resultados de la evaluación catalítica del sistema F (P = PPh₃) en la hidroformilación de estireno a una P = 5 atm^a

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión ^b (%) | Quimio. ^c (%) | Regio. ^d (%) |
|-----------|----------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 80 | 0.75 | 82 | 100 | 68 |
| 80 | 1.6 | 97 | 100 | 68 |
| 60 | 0.5 | 58 | >99 | 86 |
| 60 | 1.3 | 83 | >99 | 85 |
| 60 | 2.0 | 97 | >99 | 86 |
| 40 | 0.8 | 20 | >98 | 93 |
| 40 | 1.5 | 25 | >99 | 93 |
| 40 | 2.3 | 52 | >99 | 93 |
| 40 | 4 | 88 | >99 | 93 |

^a [estireno]/[prec. catalítico]=400; [PPh₃]/[prec. catalítico]=4; disolvente=tolueno

^b Conversión = [Estireno consumido]/[Estireno inicial] * 100

^c Quimioselectividad = [aldehídos obtenidos]/[total de productos]*100

^d Regioselectividad = [2-fenilpropanal]/[3-fenilpropanal]*100

De la tabla anterior se concluye que el sistema es quimioselectivo, puesto que una diferencia de menos del 1% no es significativa con el método de determinación empleado. Esto coincide con todos los demás estudios llevados a cabo con catalizadores de rodio^{4b}.

Adicionalmente se observa para cada experimento, una constancia de la regioselectividad con el transcurso del tiempo, lo que es indicativo de que existe solo una especie catalíticamente activa en disolución.

Efecto de la temperatura sobre la actividad y la regioselectividad

Se advierte que al incrementar la temperatura, la actividad aumenta y la regioselectividad disminuye. A pesar de esto, no debe dejarse de lado, la excelente actividad que se obtiene aún a 40 C. El efecto de la temperatura puede ser explicado de la siguiente manera y esquematizado con el siguiente diagrama (Figura III-x).

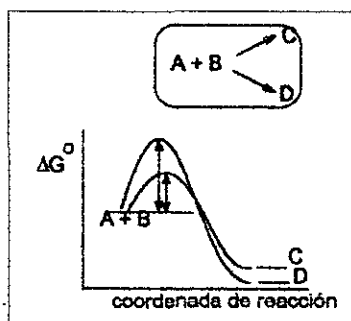


Figura III-x Gráfica esquemática de coordenada de ΔG^\ddagger vs. coordenada de reacción de dos regioisómeros.

A temperatura baja solo se puede alcanzar la energía libre de activación menor, obteniéndose el producto C mayoritariamente. Si C y D fueran regioisómeros, este efecto se vería reflejado en una mayor regioselectividad hacia C. Por el contrario al aumentar la temperatura se alcanzan los dos estados de activación, obteniéndose ahora también el producto D con lo que disminuiría la regioselectividad. Se debe tener en cuenta que al aumentar la temperatura se favorecen las colisiones entre moléculas reactantes, produciendo un aumento global en la velocidad catalítica del sistema y por tanto un incremento en el porcentaje de conversión.

Además cuando la temperatura aumenta no se puede descartar la existencia de un equilibrio entre una especie dinuclear y una especie monomérica tipo Wilkinson. Esto es debido a que al aumentar la temperatura, se puede favorecer el rompimiento de los puentes tiolato liberando especies monometálicas tipo Wilkinson, cuya particularidad es ser bastante activas, por lo que aumentaría el porcentaje de conversión.

Se debe resaltar del sistema F el excelente desempeño catalítico mostrado, incluso a baja temperatura respecto de complejos con *bis*-tiolato fluorados (Figura III-y)⁷⁴, de complejos ditiolato previamente sintetizados en nuestro grupo de trabajo (Figura III-z)^{62,64,65,75} y de complejo tipo Wilkinson (2.5 h, 60 C, 81% conversión, 57% regioselectividad) a las

⁷⁴ Germán J., Tesis de Licenciatura; UNAM, en proceso

⁷⁵ Las tablas completas de los resultados de hidroformilación de los sistemas I-VII se presentan completas en el Apéndice II al final de esta tesis.

mismas condiciones catalíticas⁶⁸. Esto parecería indicar que la entidad dinuclear con puentes azufrados es mantenida durante el ciclo catalítico.

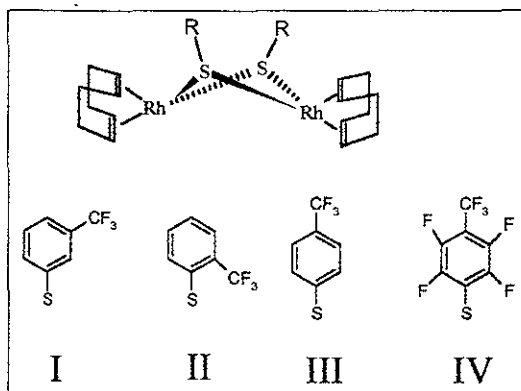


Figura III-y Complejos con ligantes *bis*-tioato fluorados

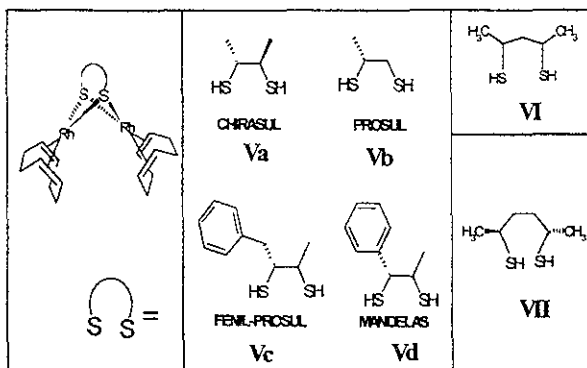


Figura III-z Distintos complejos ditiolato sintetizados en nuestro grupo de trabajo

Efecto de las variaciones de las propiedades electrónicas

El modificar las propiedades electrónicas de los puentes azufrados influye considerablemente en el desempeño de catalizadores similares al sistema F. Para esquematizar este hecho, se muestra en la Figura III-aa la actividad (expresada en TOF) y la regioselectividad del sistema F, comparadas con las de los sistemas I-IV (Figura III-z). Esta comparación se lleva a cabo con experimentos en las mismas condiciones: T = 60 C, presión CO:H₂ de 5 atm, [estireno]/[prec. catalítico]=400, [PPh₃]/[prec. catalítico]=4, 0.0125 mmol de precursor catalítico en 7.5 mL de tolueno.

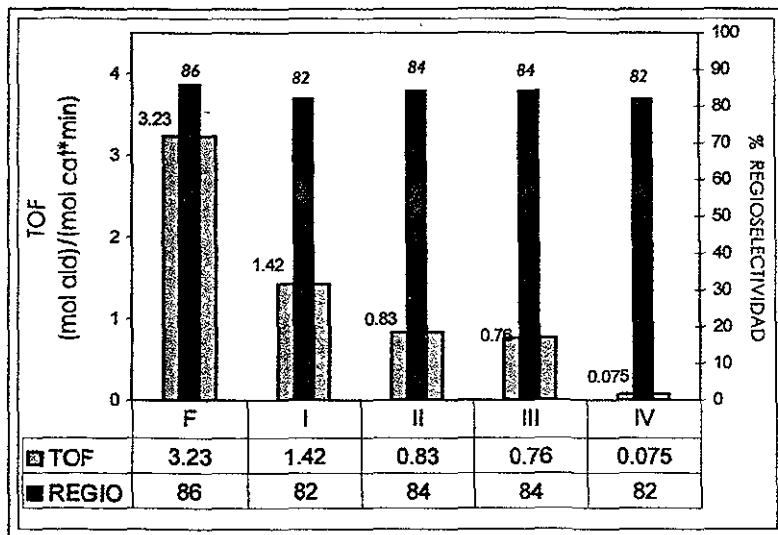


Figura III-aa TOF y Regio del sistema F comparado con los sistemas fluorados

Los complejos con ligantes *bis*-tiolato fluorados, poseen similar flexibilidad molecular y similar efecto estérico que el sistema F, por lo que la diferencia en su desempeño es atribuida al efecto electrónico únicamente. De la gráfica anterior, se puede observar que el sistema F presenta una mejor actividad que los sistemas fluorados. Este hecho puede deberse al efecto electroatractor de los sustituyentes fluorados en el fenilo, los cuales reducen la densidad electrónica del metal, dificultando por ejemplo, la adición oxidante de H₂ en el ciclo catalítico.

Si ahora se compara a los complejos con ligantes *bis*-tiolato entre sí (complejos del I al IV) podemos identificar en primer lugar, que la presencia de sustituyentes fluorados en el anillo disminuye la actividad. Así, si existe un solo sustituyente, su posición en el anillo influye importantemente, la actividad es menor si el sustituyente se encuentra en posición *orto* o *para*, que en *meta*. Esto se puede explicar por el principio, bien conocido y aplicado en química orgánica, de los desactivantes y activantes *orto-para*, en el que la resonancia a través de los enlaces π del anillo, retiran densidad electrónica del metal dificultándole, por ejemplo, la adición oxidante de H₂. Cuando el sustituyente es perfluorado como en el caso del complejo con el ligante IV se suman dos efectos: el de resonancia y el inductivo.

Así se obtiene, para este último sistema, una actividad extremadamente baja de 27 % de conversión a 24 hr de reacción. (Ver Apéndice II)

Respecto de la regioselectividad, la comparación con los complejos del tipo I al IV indica que este parámetro es prácticamente constante, con pequeñas variaciones entre cada uno, siendo ligeramente mayor la regioselectividad del sistema F

Efecto de la flexibilidad del ciclo Rh-S-Rh-S

Con el fin de poder llevar a cabo un análisis del efecto de la flexibilidad de este ciclo en la reacción de hidroformilación, se han seleccionado los resultados de los complejos con puentes ditiolato (Figura III-z) y se comparan con el desempeño catalítico del sistema F (Tabla III-14).

Las condiciones en todos los casos son: presión CO:H₂ de 5 atm, [estireno]/[prec. catalítico]=400, [PPh₃]/[prec. catalítico]=4, 0.0125 mmol de prec. catalítico en 7.5 mL de tolueno; con excepción de CHIRASUL (Va) que solo es activo a P de 30 atm.

Tabla III-14 Resultados de distintos sistemas con variaciones en la flexibilidad del ciclo^a.

| FLEXIBILIDAD | Complejo | Temp. (C) | Tiempo (hr) | Conversión (%) | Regio. (%) |
|--------------|----------|-----------------|-------------|----------------|------------|
| | - | ^b Va | 80 | 4.4 | 100 |
| | VI | 60 | 2.7 | 88 | 55 |
| | VI | 40 | 4.5 | 31 | 90 |
| | VII | 60 | 2.8 | 92 | 86 |
| | VII | 40 | 10 | 88 | 92 |
| | F | 60 | 2 | 97 | 86 |
| + | F | 40 | 4 | 88 | 93 |

^a Presión CO:H₂ de 5 atm, [estireno]/[prec. catalítico]=400, [PPh₃]/[prec. catalítico]=4, 0.0125 mmol de prec. catalítico en 7.5 mL de tolueno

^b Solo es activo a presión de 30 atm.

Se puede observar que los complejos se han ordenado ascendentemente con respecto a la flexibilidad del ciclo. Se observará que al aumentar la flexibilidad, la actividad se incrementa.

Debido a que todos los *pre*-catalizadores con ligantes ditiolato de 4 miembros actúan de manera muy semejante, se eligió al CHIRASUL (Va) para compararlo con los sistemas VI y VII, ya que posee grupos metilos en posiciones α a los átomos de azufre. El complejo Va es mucho menos activo que sus análogos VI y VII ya que solo presenta actividad catalítica cuando se trabaja a 30 atm de presión y 80 C, indicando que es un sistema exageradamente rígido y posiblemente no pueda adoptar las diferentes conformaciones requeridas en el ciclo catalítico.

Los complejos VI y VII son activos a baja presión, debido a un incremento en la flexibilidad del metalociclo azufrado, así, la actividad del VII es mayor que la del VI, lo cual es explicable por el mismo argumento.

Finalmente si se comparan estos resultados con los del sistema F, se observa que el *bis*-tíolato es mucho más activo que los complejos ditiolato aún a 2 hr de reacción. Por lo que se concluye que al aumentar la flexibilidad del metalociclo azufrado, la actividad se incrementa.

A 60 C, se observa que el incremento en flexibilidad molecular (de VI hacia VII) conduce a un incremento en la regioselectividad. Sin embargo, la diferencia de la flexibilidad entre VII y F no tiene efecto sobre este parámetro.

A 40 C, se presenta un ligero incremento de la regioselectividad al incrementar la flexibilidad molecular del catalizador, sin embargo, los cambios en estos valores de regioselectividad no son significativos.

Estos resultados indicarían que la flexibilidad molecular del metalociclo azufrado no es factor determinante en la regioselectividad y el caso del sistema VI a 60 C puede ser explicado por la presencia de mezclas *meso*-racémico del precursor catalítico en la reacción de hidroformilación.

Modulación de las propiedades catalíticas con fosfina y difosfinas

Debido a los resultados anteriores, se optó por elegir la temperatura de 60 C para llevar a cabo las reacciones de hidroformilación y evaluar el efecto producido por los ligantes fosforados quelatantes. Como se ha mencionado en secciones anteriores, el uso de

ligantes auxiliares quelatantes es con el fin de modular la flexibilidad del compuesto para obtener incrementos en la selectividad sin menoscabo de la actividad catalítica.

Ya que se estableció para la relación [P]/[Rh] una proporción de 4:1 y debido a que las fosfinas a emplear son quelatantes: 1,3-bis(difenilfosfina)propano (dppp) y 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb), la relación molar para estas difosfinas es de 2, ya que cada molécula de fosfina quelatante posee dos átomos de fósforo. Se propone que cada átomo de fósforo se enlace a un centro metálico diferente, debe señalarse que no hay evidencia que sustente completamente esta propuesta. La Tabla III-15 muestra los parámetros catalíticos para el sistema G (Figura III-v).

Tabla III-15 Resultados de la evaluación catalítica del sistema G (P = dppp) en la hidroformilación de estireno a una P = 5 atm^a.

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión ^b (%) | Quimio. ^c (%) | Regio. ^d (%) |
|-----------|----------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 60 | 0.8 | 13 | 99 | 87 |
| 60 | 2.0 | 30 | >98 | 87 |
| 60 | 3.0 | 45 | >99 | 88 |
| 60 | 4.0 | 77 | 100 | 88 |
| 60 | 4.5 | 82 | 100 | 88 |

^a [estireno]/[prec. catalítico]=400; [P]/[prec. catalítico]=2, disolvente=tolueno

^b Conversión = [Estireno consumido]/[Estireno inicial] * 100

^c Quimioselectividad = [aldehídos obtenidos]/[Total de productos]*100

^d Regioselectividad = [2-fenilpropanal]/[3-fenilpropanal]*100

Como era de esperarse, el sistema es casi quimioespecifico, a excepción del valor obtenido para 2 horas de reacción. Este puede ser debido a un error experimental en la inyección de la muestra ya que tiene antes y después valores mayores para la quimioselectividad.

Si comparamos este sistema G con el sistema F se puede observar algo muy interesante. A dos horas de reacción la conversión del sistema G es del 30 % mientras que en el sistema F es del 97%. Una posible explicación a esta significativa disminución en la actividad, la puede ofrecer el mecanismo propuesto por Kaick para compuestos dinucleares (Figura III-bb).

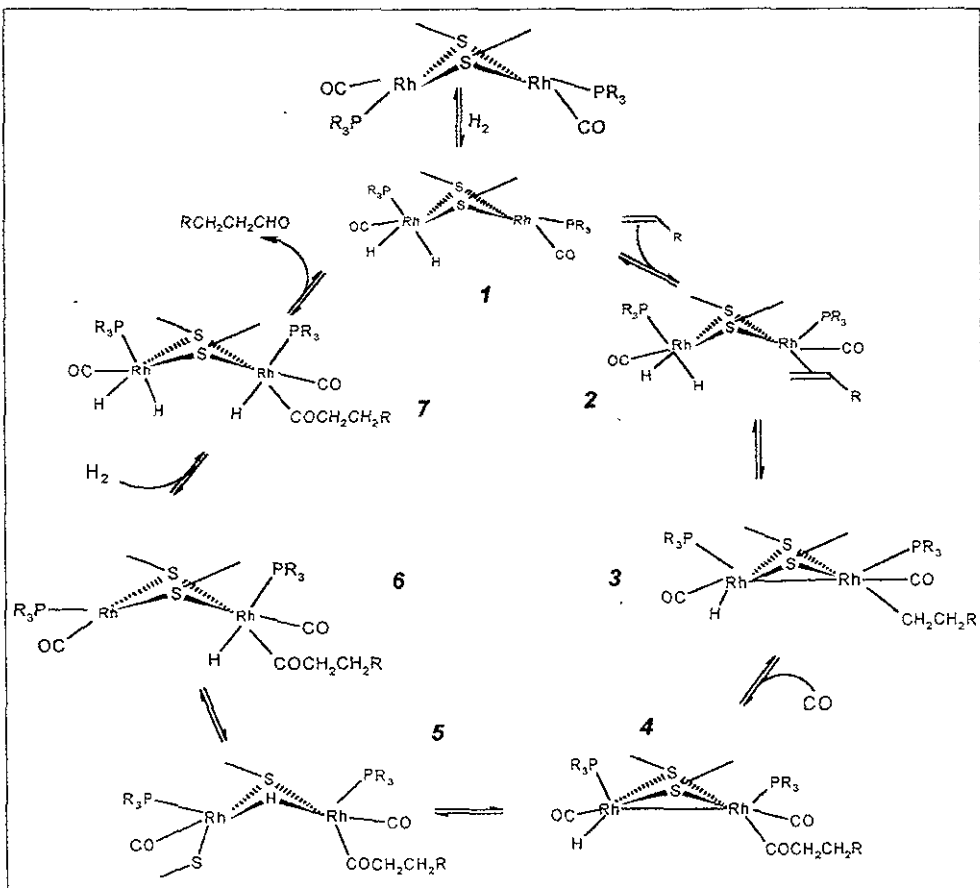


Figura III-bb Mecanismo propuesto para catalizadores tipo Kaick

En este ciclo los centros metálicos cambian constantemente de geometría, de cuadrado a pirámide cuadrada, octaédrica, bi-pirámide trigonal; todo esto varias veces en un ciclo. Si se considera que cada fósforo de la fosfina se enlaza a cada centro metálico (sin dejar de lado la consideración de que estos podrían enlazarse a un solo centro metálico) y por lo tanto la conformación de la fosfina podría suponerse como preferentemente *cis*, las geometrías intermedias del ciclo no serían fácilmente accesibles debido a la rigidez que impone la fosfina quelatante, disminuyendo con esto la actividad del catalizador. Incluso podría dificultarse la transferencia de hidrogeno para la formación del alquil-complejo.

Desgraciadamente no se tiene evidencia sustentable de la existencia de ninguno de los dos tipos de coordinación en el presente trabajo (Figura III-cc).

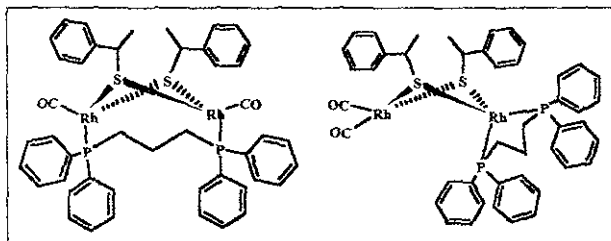


Figura III-cc Tipos de coordinación de la dppp.

Suponiendo que la propuesta anterior fuera cierta, es decir que la fosfina se enlazara a cada centro metálico, la actividad del sistema H tendría que aumentar respecto de la del sistema G (Figura III-v) debido a que la dppb es mas larga, de manera que no impondría rigidez como la dppp. Se verá más adelante que esto no sucedió. Se puede observar además que la reacción es muy lenta y ni con 4 h se puede alcanzar la conversión del sistema F en esas condiciones.

Por otra parte, la regioselectividad sigue siendo prácticamente un parámetro constante, lo que es indicativo de que existe solo una especie catalíticamente activa en disolución. Cabe señalar que aunque la regioselectividad de G (88%) es mayor que la obtenida con F (86%), la diferencia no es significativa. Con este resultado se puede corroborar la conclusión obtenida anteriormente. Al comparar el sistema G con el sistema F y compuestos *bis*-tolato se concluye que la flexibilidad molecular no influye en la regioselectividad.

Como se dijo anteriormente no se tiene certeza de que la coordinación de la difosfina sea aquella en la que cada átomo de fósforo se enlace a cada centro metálico. Aún así y suponiendo que nuestra propuesta no sea del todo correcta, los resultados experimentales y las explicaciones a estos concuerdan con la otra suposición (es decir con aquella en la que los dos átomos de fósforo están coordinándose a un solo centro metálico) a excepción de la disminución en la actividad, la cual no podría ser explicada por el mismo razonamiento de la accesibilidad en las conformaciones.

Por último, en la evaluación del sistema H se muestran resultados sorprendentes en la hidroformilación de estireno (Tabla III-16).

Tabla III-16 Resultados de la evaluación catalítica del sistema H ($P = dppb$) en la hidroformilación de estireno a una $P = 5 \text{ atm}^a$.

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión ^b (%) | Quimio. ^c (%) | Regio. ^d (%) |
|-----------|----------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| 60 | 3.0 | 12 | 100 | 78 |
| 60 | 4.0 | 15 | 100 | 69 |
| 60 | 19.5 | 32 | 100 | 64 |

^a [estireno]/[prec. catalítico]=400; $[P]/[prec. catalítico]=2$, disolvente=tolueno

^b Conversión = [Estireno consumido]/[Estireno inicial] * 100

^c Quimioselectividad = [aldehídos obtenidos]/[Total de productos]*100

^d Regioselectividad = [2-fenilpropanal]/[3-fenilpropanal]*100

De los datos anteriores se puede deducir que el sistema 3 es quimioselectivo, y se puede resaltar que la actividad que presenta es sumamente baja, a diferencia de lo que se hubiera esperado en función de los resultados obtenidos con los sistemas F y G.

Lo anterior puede ser debido a que la difosfina no este tomando una configuración *cis*, sino *trans*, lo que provocaría que la rigidez fuera mucho mayor, tal vez más que la adoptada por la *dppp* en conformación *cis*. Esto impediría que se llevarán a cabo varios pasos del ciclo catalítico, o bien, que la difosfina forme puentes intermoleculares entre dos átomos metálicos de distintas especies dinucleares, conduciendo a especies de mayor peso molecular con poca o nula actividad catalítica.

El hecho de que la regioselectividad disminuya a lo largo de la reacción es indicativo de que existe más de una especie catalíticamente activa implicada en la reacción e incluso podría estar ocurriendo una desactivación lenta del catalizador.

Finalmente, en comparación con los análogos ditolato de 4, 5 y 6 miembros, el sistema F resulta ser más efectivo que estos. Esto debido a la mayor flexibilidad que presenta el catalizador en el sistema F. Sin embargo, empleando los mismos ligantes puente, pero ahora con difosfinas (*dppp* y *dppb*), se reduce la actividad, al contrario de lo que se había propuesto, debido a la rigidez que impone la *dppp* al sistema y al emplear la *dppb* se favorece la formación de más de una especie catalítica durante la reacción.

IV. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el ligante 1-feniletanotiol optimizando el rendimiento (42.67% a 1.3 hr de reacción) respecto de lo informado (25% a 30 min). Además, mediante un seguimiento cromatográfico se observó que la reacción entre el 1-feniletanol y el reactivo de Lawesson es cuantitativa (90%), siendo los procesos de aislamiento y purificación los responsables del bajo rendimiento. Respecto a la caracterización del tior, pudo mejorarse esta, obteniéndose constantes de acoplamiento en RMN y el patrón de fragmentación de masas. Asimismo se sintetizó y caracterizó el complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{Me})_2(\text{COD})_2]$, (E), estableciendo su naturaleza dinuclear por medio de espectrometría de masas (FAB+).

A continuación se presentan las principales conclusiones obtenidas al desarrollar el presente trabajo de investigación. Además, se proponen estudios que pretenden resolver algunas de las muchas incógnitas que surgieron al concluir esta tesis.

- El estudio por RMN a temperatura variable del complejo E, indica que a temperatura ambiente, el sistema se presenta como una mezcla de isómeros: diastereoisómeros y confórmeros. Al incrementar la temperatura estos últimos se interconvierten mediante procesos de inversión del metalociclo y del átomo de azufre, observándose a 75 C, la presencia únicamente de los diastereoisómeros pp meso y pp racémico..
- Los sistemas F, G y H; con trifenilfosfina, dppp y dppb respectivamente son activos en hidroformilación de estireno en condiciones suaves de presión y temperatura (5 atm y 60 C) y quimioespecíficos hacia la formación de aldehídos.
- La constancia en los valores de regioselectividad a lo largo de cada experimento indica que para el sistema F y G, solamente una especie es la responsable del desempeño catalítico. En el caso del sistema H, la presencia de varias especies explica el decremento de la regioselectividad a lo largo de la reacción y se propone que estas sean de tipo polimérico.

- Al disminuir la flexibilidad molecular por medio de ligantes fosforados la actividad disminuye, lo cual se observa claramente al comparar al sistema F con el sistema G. El sistema H, con el que se esperaba una actividad intermedia, mostró pobre actividad debido a la presencia de varias especies con baja ó nula actividad catalítica.
- La rigidez impuesta por el ligante dppp en el sistema G no influye significativamente en la regioselectividad, ya que solamente se incrementa un 2 % respecto al sistema F.
- Al disminuir la temperatura en la evaluación del sistema F, disminuye la actividad y la regioselectividad se incrementa, sin embargo, el sistema catalítico es bastante activo aún a 40 C y presenta una excelente regioselectividad hacia el aldehído ramificado (93 %).
- Como resultado de la comparación de F con sistemas similares conteniendo grupos fluorados, se propone que un aumento en la electronegatividad del grupo tiolato puente, dificulta la adición oxidante al centro metálico disminuyendo así la actividad. Por otro lado, el efecto electrónico de los grupos tiolato no incide significativamente sobre la regioselectividad de la reacción.
- Como resultado de la comparación de F con sistemas ditiolato puente, se concluye que un aumento en la flexibilidad del metalociclo azufrado, incrementa la actividad catalítica probablemente por el fácil acceso a los estados de transición requeridos. Sin embargo, la regioselectividad alcanzada por sistemas con ditiolatos de 6 miembros es igual que la obtenida por el sistema con *bis*-tiolato (F).
- A pesar de que se han hecho variaciones electrónicas y estéricas, se observa (en sistemas que mantienen una sola especie catalíticamente activa) que la regioselectividad no muestra cambios significativos, lo que indica que está siendo controlada por las propiedades electrónicas del sustrato empleado.

De las conclusiones anteriores, surgen distintas líneas de investigación que sería interesante explorar con el fin de incrementar nuestro conocimiento en el tema:

Estudio del sistema F con el ligante 1-feniletanotiol enantioméricamente puro, para observar su comportamiento en hidroformilación asimétrica.

Evaluación catalítica de compuestos dinucleares *bis*-tiolatos con grupos electrodonadores, que en principio, podrían conducir a sistemas más activos.

Evaluación del efecto estérico producido por sustituyentes voluminosos en sistemas dinucleares con *bis*-tiolatos y con ditiolatos de seis miembros, con el propósito de influir en la regio y enantioselectividad de la reacción.

Se emplearía como ligante auxiliar trifenilfosfina, evitando la adición de fosfinas quelatantes. Una variación adicional en el estudio de los efectos electrónicos sobre la eficiencia de catalizadores dinucleares, sería el empleo de monofosfinas con diferentes capacidades electrodonadoras.

V. SECCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se puntualizan las características del equipo empleado en la caracterización de los compuestos obtenidos y en la reacción de hidroformilación catalítica de estireno. Se detallan también las técnicas destinadas a la síntesis de ligantes y compuestos organometálicos de Rh(I), así como la utilizada en la evaluación catalítica.

V.1. Equipo y Materias Primas

V.1.1. Análisis elemental

Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y azufre fueron efectuados en los Laboratorios Galbraith de Knoxville, Tennessee.

V.1.2. Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer con transformada de Fourier (FTIR 1605) con una ventana de $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química de la UNAM. Para las muestras líquidas se utilizaron celdas de KBr y para las sólidas se utilizaron pastillas de KBr.

V.1.3. Resonancia magnética nuclear

Los espectros de los compuestos sintetizados se obtuvieron en espectrómetros de resonancia magnética nuclear de alta resolución Varian (Unity Inova) operando a 299.7 ó 300.2 MHz para ^1H y a 75.502 MHz ó 100 MHz para ^{13}C en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM. Se utilizó CDCl_3 ó C_6D_6 como disolvente para el ligante y el complejo respectivamente y los desplazamientos químicos son con referencia a diclorometano (CHCl_3 : $\delta\ ^1\text{H}=7.3$ ppm, $\delta\ ^{13}\text{C}=77.0$ ppm) o a Tetrametilsilano (TMS: $\delta\ ^1\text{H}=0$ ppm, $\delta\ ^{13}\text{C}=0$ ppm).

V.1.4. Espectrometría de masas

Los espectros de masas por impacto electrónico y FAB⁺, (matriz de alcohol 3-nitrobencílico) fueron obtenidos en un espectrómetro de masas de alta resolución Jeol (JMS-SX102A) acoplado a un cromatógrafo de gases. Ambos en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, UNAM.

V.1.5. Cromatografía de gases

Las determinaciones cromatográficas se realizaron en un cromatógrafo Varian (GC-3800) con un detector de ionización de flama y una columna capilar polar (J&W Scientific, DB-WAX de 30 m, d.i.=0.32 mm, grosor =0.5 μm), en el Laboratorio 217 de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

V.1.6. Reactor catalítico

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable modelo *Trallero & Schlee* con capacidad de 120 mL, presión máxima de 60 atm y con controlador de temperatura de ± 0.1 C en el Laboratorio 217 de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

El sistema de mezclado y suministro de gases, así como su descripción se presentan en la Figura V-a y en la Tabla V-1 respectivamente.

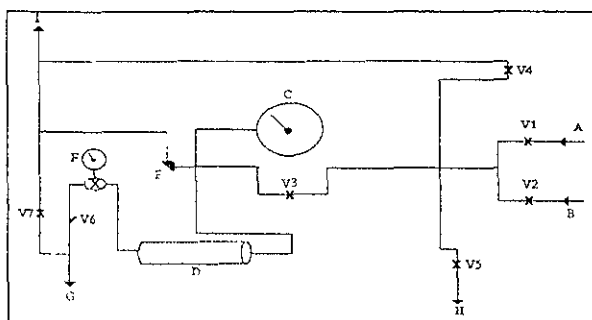


Figura V-a Sistema de mezclado y suministro de gases

Tabla V-1 Dispositivos del sistema de gases

| | | | |
|---|--|----|---|
| A | Entrada de H ₂ | V1 | Válvula de alimentación de H ₂ |
| B | Entrada de CO | V2 | Válvula de alimentación de CO |
| C | Manómetro (Presión del cilindro de mezcla) | V3 | Válvula de alimentación al cilindro |
| D | Cilindro de mezcla | V4 | Válvula de liberación |
| E | Válvula de seguridad | V5 | Válvula de alimentación directa |
| F | Regulador de baja presión | V6 | Válvula de alimentación mezcla |
| G | Salida de baja presión (regulada, máx. 17 atm) | V7 | Válvula de liberación de mezcla |
| H | Salida de alta presión (directa, máx. 50 atm) | | |
| I | Conexión a vacío | | |

V.2. Síntesis del ligante azufrado 1-feniletanotiol

Se sintetizó el ligante 1-feniletanotiol (C) a partir de la reacción del alcohol homólogo (la mezcla racémica) con el reactivo de Lawesson; 2,4-bisulfuro de 2,4-bis(*p*-metoxifenil)-1,3,2,4-ditiofosfetano; que a partir de una reacción directa con alcoholes produce tioles según el procedimiento descrito en la literatura (Figura V-b)⁷⁶.

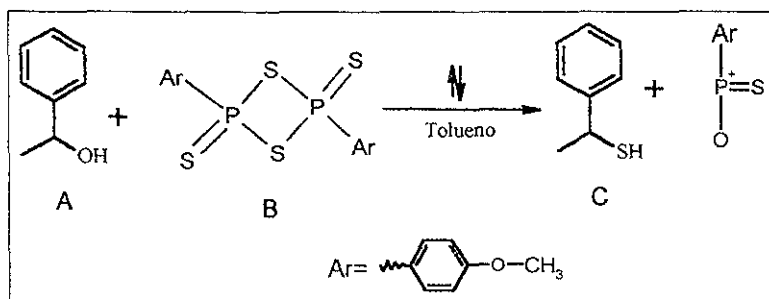


Figura V-b Reacción de Síntesis para 1-feniletanotiol.

Una disolución de 1.5250 g (12.483 mmol) de 1-feniletanol (A) y 5.0976 g (12.603 mmol) de reactivo de Lawesson (B) en 70 mL de tolueno seco se coloca con agitación a temperatura de reflujo bajo atmósfera de N₂. La mezcla de reacción es inicialmente incolora y el reactivo de Lawesson se disuelve después de 5 ó 10 min de iniciado el reflujo, tomándose la disolución color amarillo limón.

⁷⁶ La relación R-OH/reactivo de Lawesson empleada en estas referencias es 1:1.

Después de 1.3 hr de reacción⁷⁷ se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente, se reduce, mediante evaporación, el volumen de disolvente a la mitad, se elimina el exceso del reactivo de Lawesson por filtración y se evapora el disolvente en la línea de vacío. El crudo obtenido es un líquido viscoso blanco que se purifica por destilación a presión reducida en un equipo *Kugelrohr* a una presión de 0.05 mm Hg y 95 C. Se obtienen 725.2 mg (5.246 mmol) de un líquido incoloro de olor penetrante. R = 42.67 %. Purificación por cromatografía en columna empleando como adsorbatos alumina ó silica gel y mezclas hexano/ diclorometano 5:1, hexano/ éter y mezclas benceno /hexano con gradientes de polaridad produjeron decrementos significativos del rendimiento debido a descomposición del producto, caracterizado por un color negro en la columna.

Adicionalmente esta reacción se realizó con relación alcohol / reactivo de Lawesson 2:1, 1.5416 g (12.6184 mmol) de A y 2.4490 g (6.05483 mmol) de B^{76c}. El tiempo de reacción fue de 150 min. La destilación como medio de purificación, produjo un rendimiento del 42.48%.

V.2.1. Seguimiento de la reacción por cromatografía de gases

Debido a que en la literatura se encuentra reportado un rendimiento del 25% a 30 min de reacción, se optó por encontrar el tiempo de reacción óptimo que asegurase el mejor rendimiento. Para esto se determinaron las concentraciones del 1-feniletanol y 1-feniletanolol en función del tiempo, empleando cromatografía de gases.

Se realizó un análisis cuantitativo por cromatografía de gases calculando previamente el factor de respuesta que cada compuesto muestra en el equipo. Este factor de respuesta es calculado utilizando curvas de calibración Para la construcción de estas, se prepararon 10 mL de estándares con las concentraciones mostradas en la Tabla V-2, empleando tolueno como disolvente. Se inyectan 3 veces cada uno de los 5 estándares. El volumen de la inyección es de 1 μ L.

⁷⁷ El tiempo óptimo de reacción de la reacción se determinó realizando un seguimiento por cromatografía de gases durante 2.5 hrs, observándose que a 80 min se obtenía 94% de conversión total.

Tabla V-2 Estándares para cromatografía

| Estándar | Concentración 1-feniletanol (M) | Concentración 1-feniletanotiol (M) |
|----------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0.0097 | 0.0109 |
| 3 | 0.0195 | 0.0217 |
| 4 | 0.0390 | 0.0435 |
| 5 | 0.0609 | 0.0649 |
| 6 | 0.0896 | 0.0905 |

A partir de los cromatogramas anteriores, se obtienen automáticamente los factores de respuesta para cada uno de los compuestos, $FR(1\text{-feniletanol}) = 522405200$ y $FR(1\text{-feniletanotiol}) = 402540900$; además de sus respectivas desviaciones estándar relativas, $DER(1\text{-feniletanol}) = 16.11\%$ $DER(1\text{-feniletanotiol}) = 37.29\%$.

A continuación se presentan las curvas de calibración del 1-feniletanol (Figura V-c) y del 1-feniletanotiol (Figura V-d).

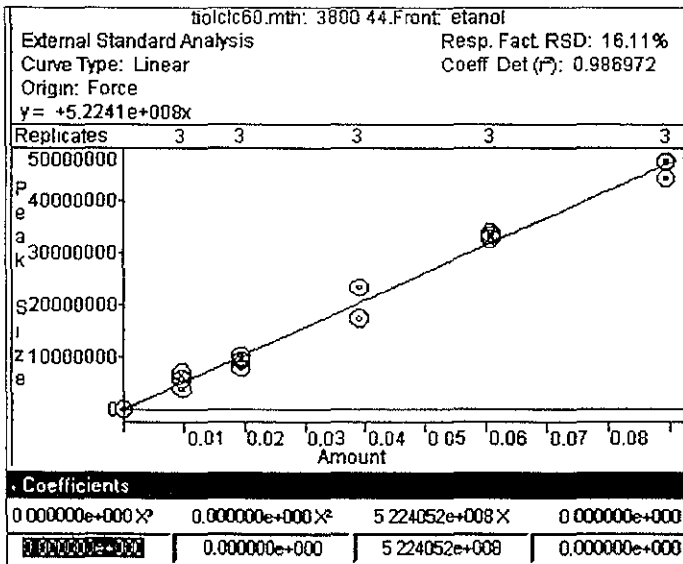


Figura V-c Curva de calibración para el 1-feniletanol

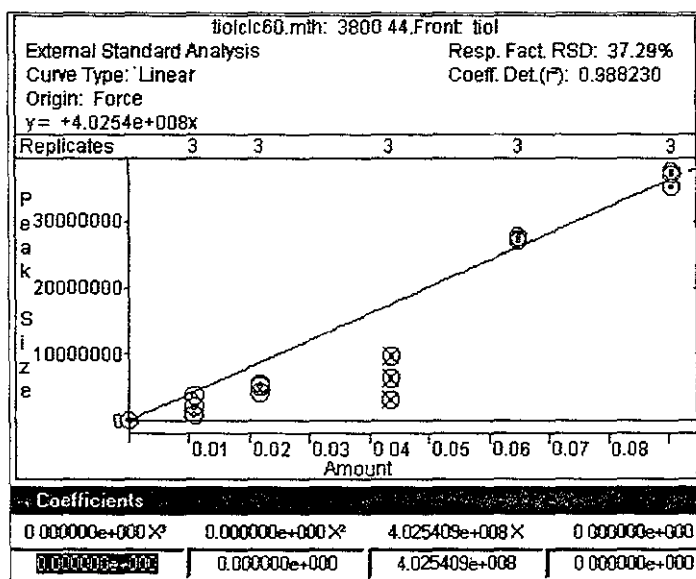


Figura V-d Curva de calibración para el 1-feniletanol

Las condiciones cromatográficas empleadas en las inyecciones se muestran en la Tabla V-3

Tabla V-3 Condiciones cromatográficas para la inyección de los estándares

| | | | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------|
| Temperatura del inyector | 230 C | Presión en cabeza de la columna | 13 psi |
| Temperatura del detector | 230 C | Presión exterior del gas portador | 80 psi |
| Temperatura de la columna | 150 C | Flujo de make up (N ₂) | 25 mL/min |
| Split-rampa (Δt^* , split) | (0-0.2, off) (.2-2,20) (2-60,4) | Flujo de aire | 300 mL/min |
| Gas portador | Helio | Flujo de H ₂ | 30 mL/min |

* t = tiempo(min)

Tiempo de retención de los compuestos: 1-feniletanotiol, 4.755min; 1-feniletanol, 8.279min.

V.3. Síntesis del pre-catalizador dinuclear de rodio

V.3.1. Síntesis de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$ y $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$

La síntesis de los precursores $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$ ⁷⁸ y $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$ ⁷⁹ se realiza siguiendo los procedimientos informados en la literatura. Solo se realiza una modificación en la purificación de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$ re-cristalizando de diclorometano-etanol 1:1, obteniéndose cristales amarillos.

V.3.2. Síntesis de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}(\phi)\text{Me})_2(\text{COD})_2]$

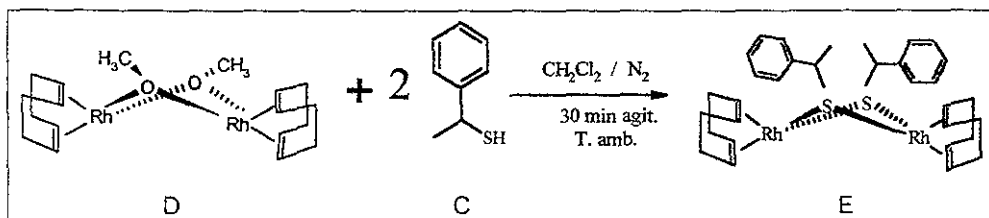


Figura V-e Reacción de síntesis para el compuesto $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}(\phi)\text{Me})_2(\text{COD})_2]$

A una disolución de 253 mg (0.5225 mmol) de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\text{COD})_2]$ en 50 mL de CH_2Cl_2 , se le adiciona lentamente con agitación y bajo N_2 , una disolución de 168.4 mg (1.2182 mmol) de 1-feniletanotiol en 15 mL de CH_2Cl_2 , se observa inmediatamente un cambio de color amarillo a naranja. Después de 30 minutos de agitación, la disolución se lleva a sequedad, evaporando el disolvente en línea de vacío. Se observa la formación de un aceite naranja, que se enfría con baño de hielo seco-acetona para obtener un sólido microcristalino naranja. El sólido se lava con 3 porciones de 5 mL de etanol frío y se obtienen 284.8 mg de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}(\phi)\text{Me})_2(\text{COD})_2]$ que corresponden a un rendimiento de 78.24 %. El compuesto descompone a 147–148 C

⁷⁸ Chatt J., Venanzi L. M.; *J. Chem. Soc.*; 1957, 4735

⁷⁹ Usón R., Oro L. A., Cabeza; *J. Inorg. Synth.*, 1985, 23, 126.

V.3.3. Evaluación catalítica de los complejos

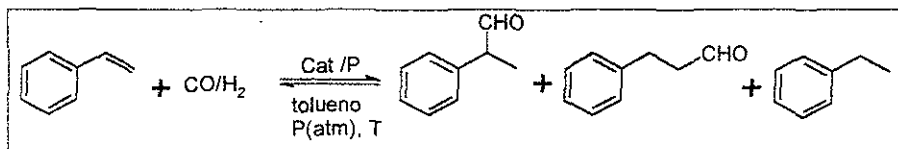


Figura V-f Reacción de hidroformilación catalítica de estireno

Se colocan 8.7 mg (0.0125 mmol) del complejo E y 13.1 mg (0.05 mmol) de trifenilfosfina en un Schlenk bajo N₂, y se adicionan 0.6 mL (5 mmol) de estireno y 5 mL de tolueno seco, recién destilado y desgasificado. En el interior del reactor se coloca un vaso Pyrex, un agitador magnético y se cierra. Se procede a cargar el tanque de mezcla que alimenta el reactor con H₂ y CO hasta una presión mínima de 20 bar. En todos los casos se usaron mezclas CO/H₂ 1:1.

El reactor se conecta al tanque de mezcla y se purga tres veces con vacío/mezcla CO/H₂, dejándolo finalmente a vacío. Con una jeringa se introduce la mezcla de reacción a través de la cánula de la entrada; el matraz Schlenk se lava con 2.5 mL de tolueno seco y recién destilado y estos se adicionan al reactor catalítico con la misma técnica para tener un volumen total de 7.5 mL de tolueno. Se eleva la presión del reactor a 4 atm y se ajusta la temperatura (80, 60 ó 40 C) mediante el controlador electrónico del reactor. Cuando el controlador estabiliza la temperatura deseada, la presión se eleva a 5 atm y se inicia la agitación.

Cuando se utilizaron otros cocatalizadores diferentes de la trifenilfosfina se emplearon 10.3 mg (0.025 mmol) de dppp ó 10.7 mg (0.025 mmol) de dppb.

Para el seguimiento de la reacción catalítica en cuanto a su actividad y selectividad (quimioselectividad y regioselectividad) se utilizó cromatografía de gases tomando 0.1 mL de muestra y diluyendo en 2 mL de tolueno por medio de una jeringa. Se desprecia siempre el primer medio mililitro extraído por considerar que podría haber quedado en la cánula y no en contacto con la mezcla de reacción.

Se inyectó un microlitro de la disolución, con las siguientes condiciones cromatográficas:

Tabla V-4 Condiciones cromatográficas para el seguimiento de la reacción catalítica

| | | | |
|--|--|------------------------------------|------------|
| Temperatura del inyector | 240 C | Presión en cabeza de la columna | 10 psi |
| Temperatura del detector | 240 C | Presión exterior del gas portador | 80 psi |
| Temperatura de la columna rampa (Δt^* , C, C/min) | (0-0.10, 120, 0) (0.10-10.02, 155, 23) | Flujo de make up (N ₂) | 10 mL/min |
| Split-rampa (Δt^* , split) | (0-0.75, 50) (0.75-0.76, off) (0.76-10.02, 50) | Flujo de aire | 240 mL/min |
| Gas portador | Helio | Flujo de H ₂ | 24 mL/min |

*t = tiempo(min)

Tiempo de retención de los compuestos: etilbenceno, 2.2 min; estireno, 2.536 min; 2-fenilpropanal, 4.700 min; 3-fenilpropanal, 6.493 min.

La actividad (dada en TOF) y selectividad del catalizador en la hidroformilación de estireno se calculan mediante las siguientes ecuaciones.

$$TOF = \frac{\text{mol de aldehídos producidos}}{\text{mol de catalizador} \cdot \text{tiempo}}$$

$$\text{Quimioselectividad(\%)} = \frac{\text{mol de aldehídos producidos}}{\sum \text{mol productos}} \cdot 100$$

$$\text{Regioselectividad(\%)} = \frac{\text{mol de aldehído ramificado}}{\sum \text{mol de aldehídos}} \cdot 100$$

Figura V-g Ecuaciones para calcular los parámetros de selectividad.

APÉNDICE I

**Espectros de los compuestos y experimentos de RMN de
 ^1H a temperatura variable**

Figura h Espectro de IR del compuesto A

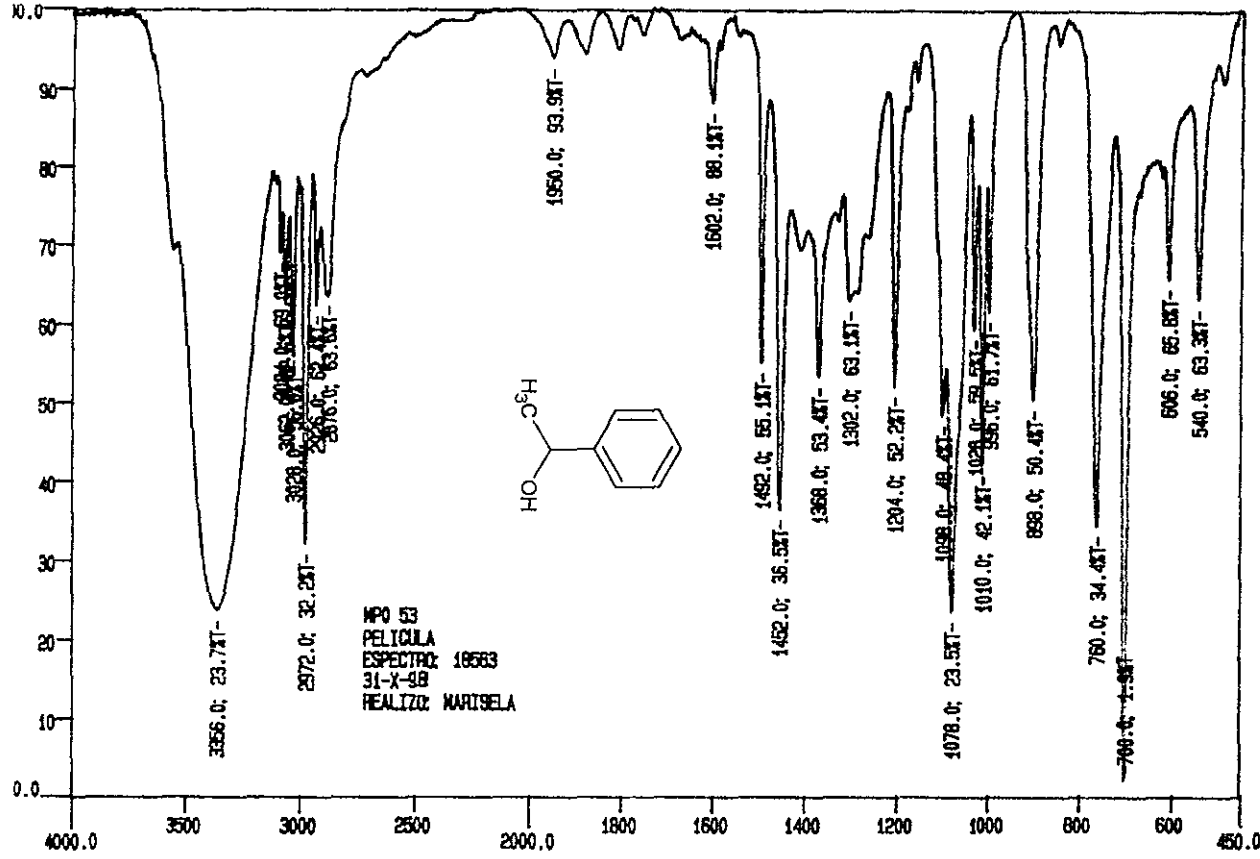
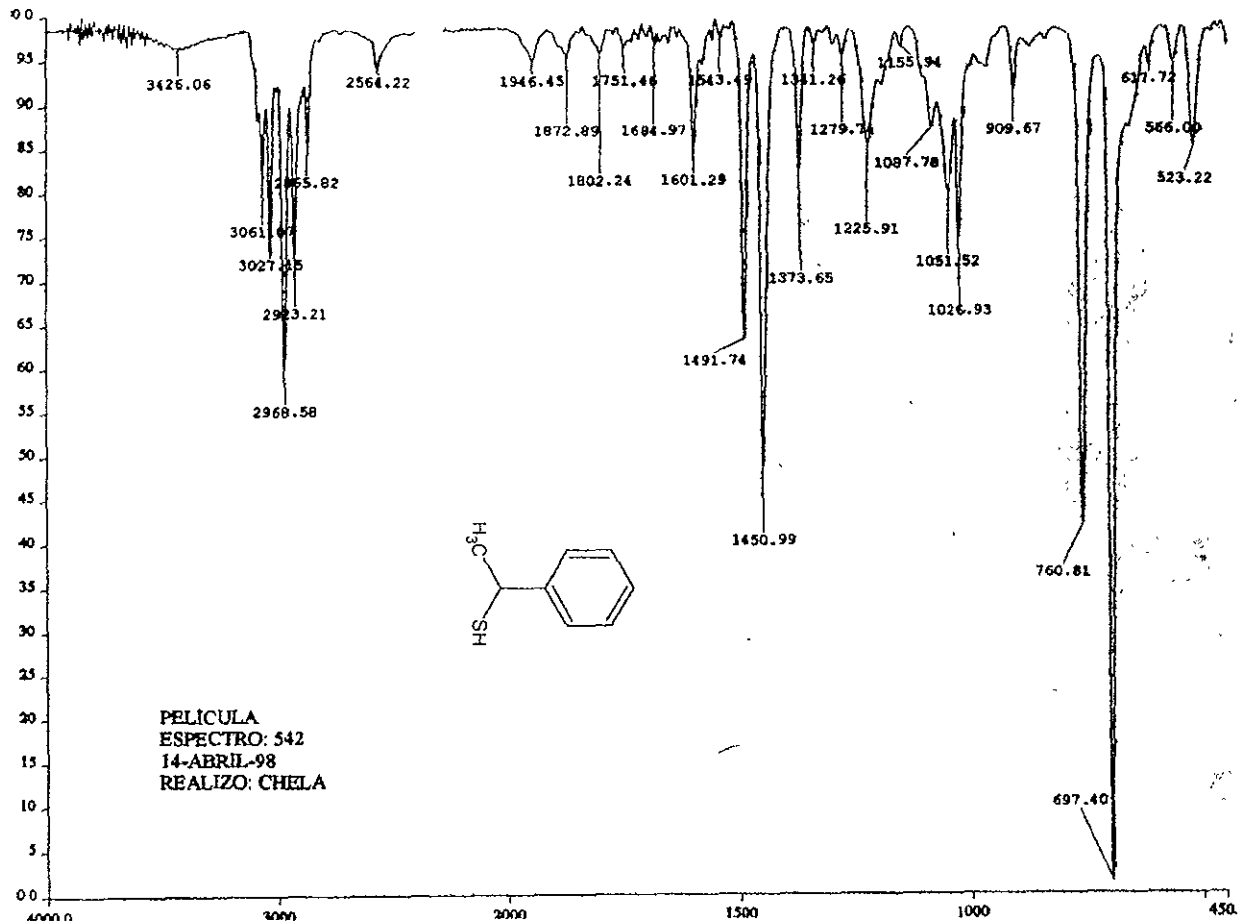


Figura 1 Espectro de IR del compuesto C



Nota: USAI, Fac. de Química, UNAH.
Inlet: GC Ion Mode: ESI+
Spectrum Type: Normal Ion (HF-Lines)
RT: 7.74 min Scan#: 299-299-318 Temp: 29.5 deg.C
BP: m/z 185.0000 Int.: 486.88
Output: m/z range: 50.0000 to 200.0000 Cut Level: 8.00 %

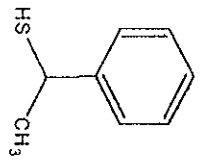
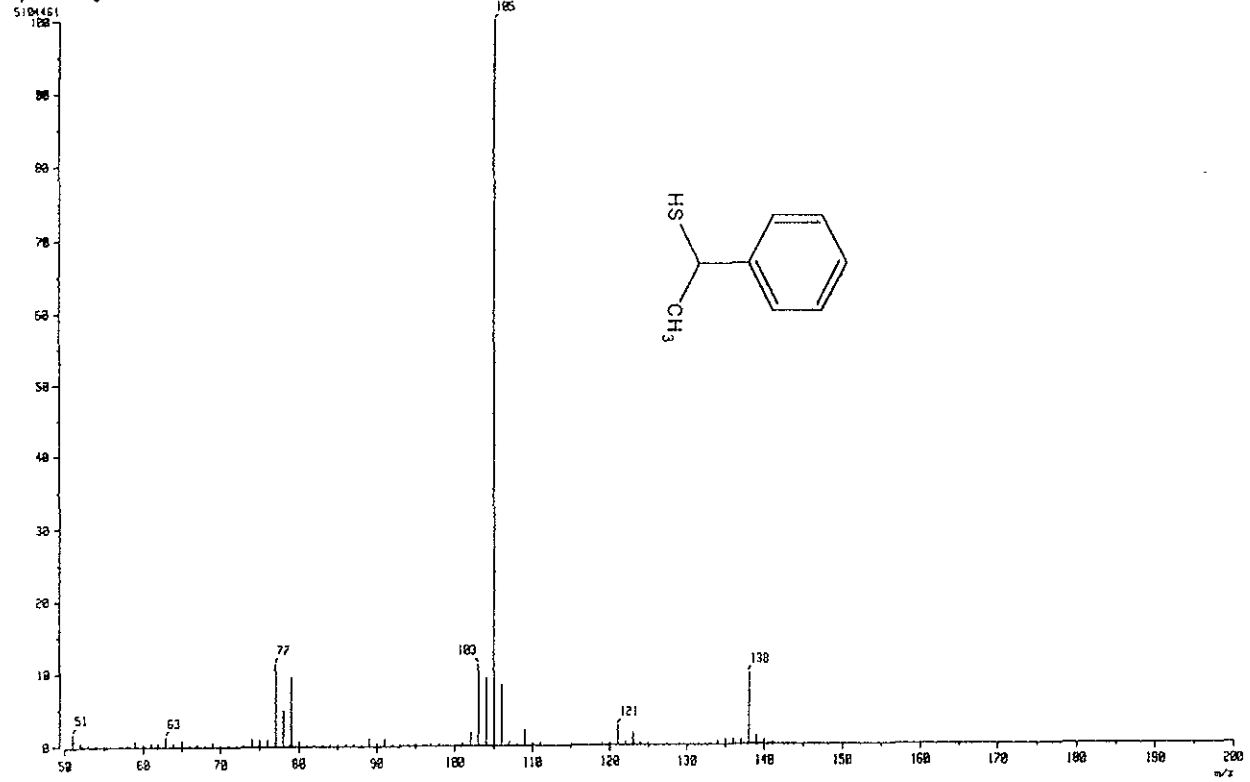
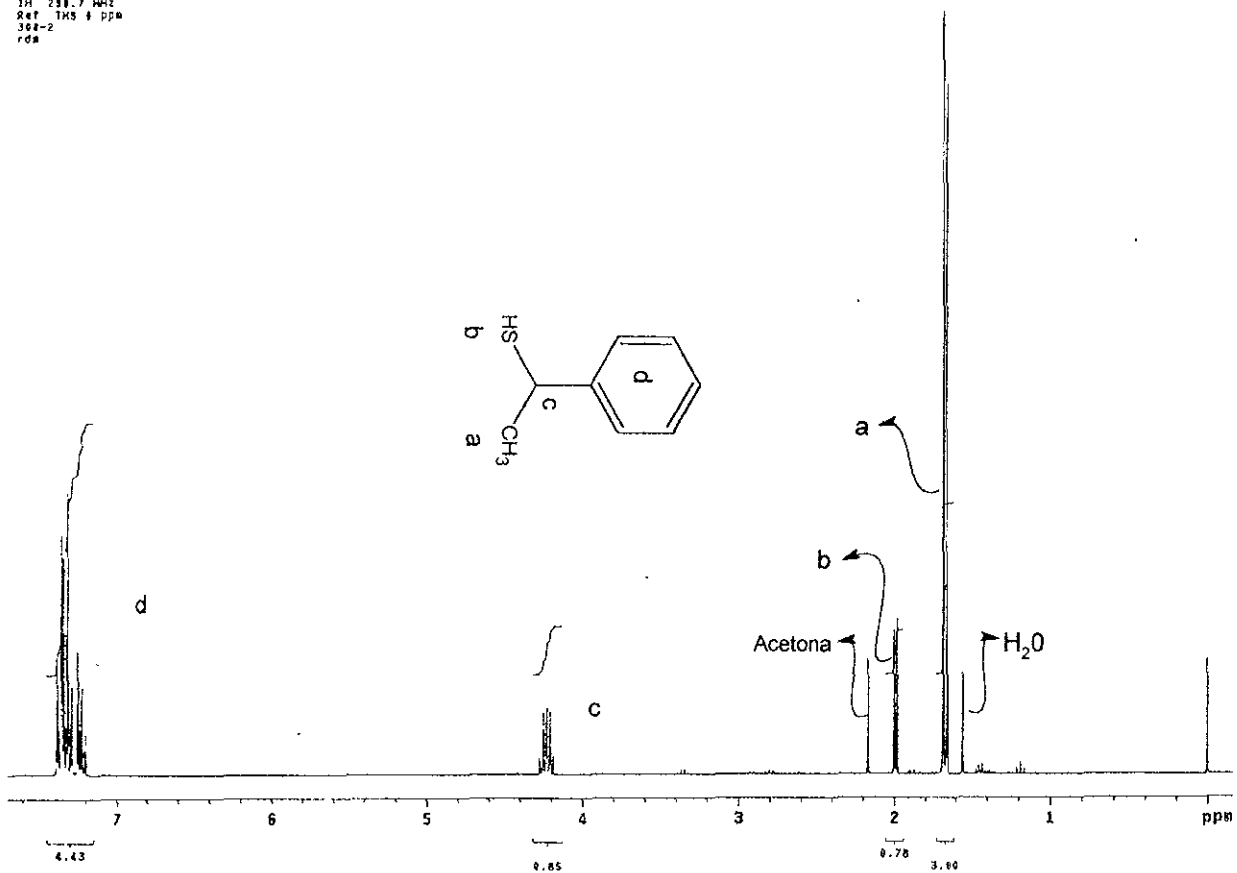


Figura j Espectrometría de masas del compuesto C

1H 200.7 MHz
Ref TMS 4 ppm
300-2
rda

Figura K Espectro de RMN de ^1H del compuesto C



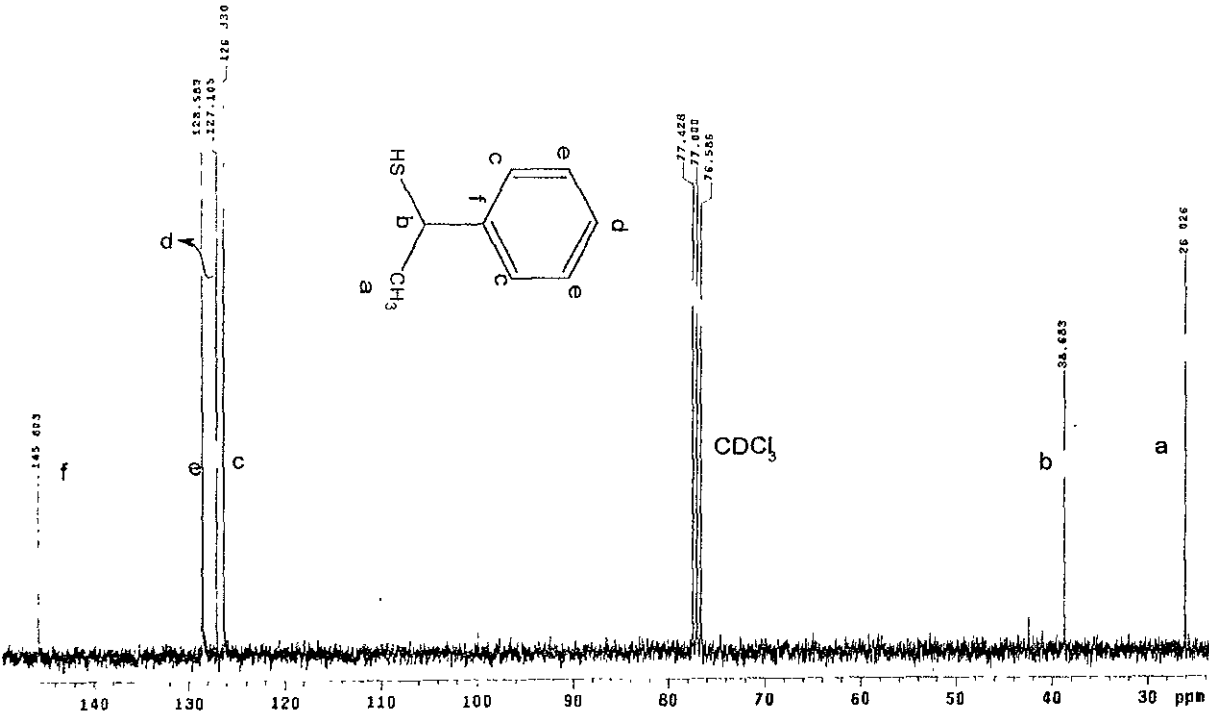
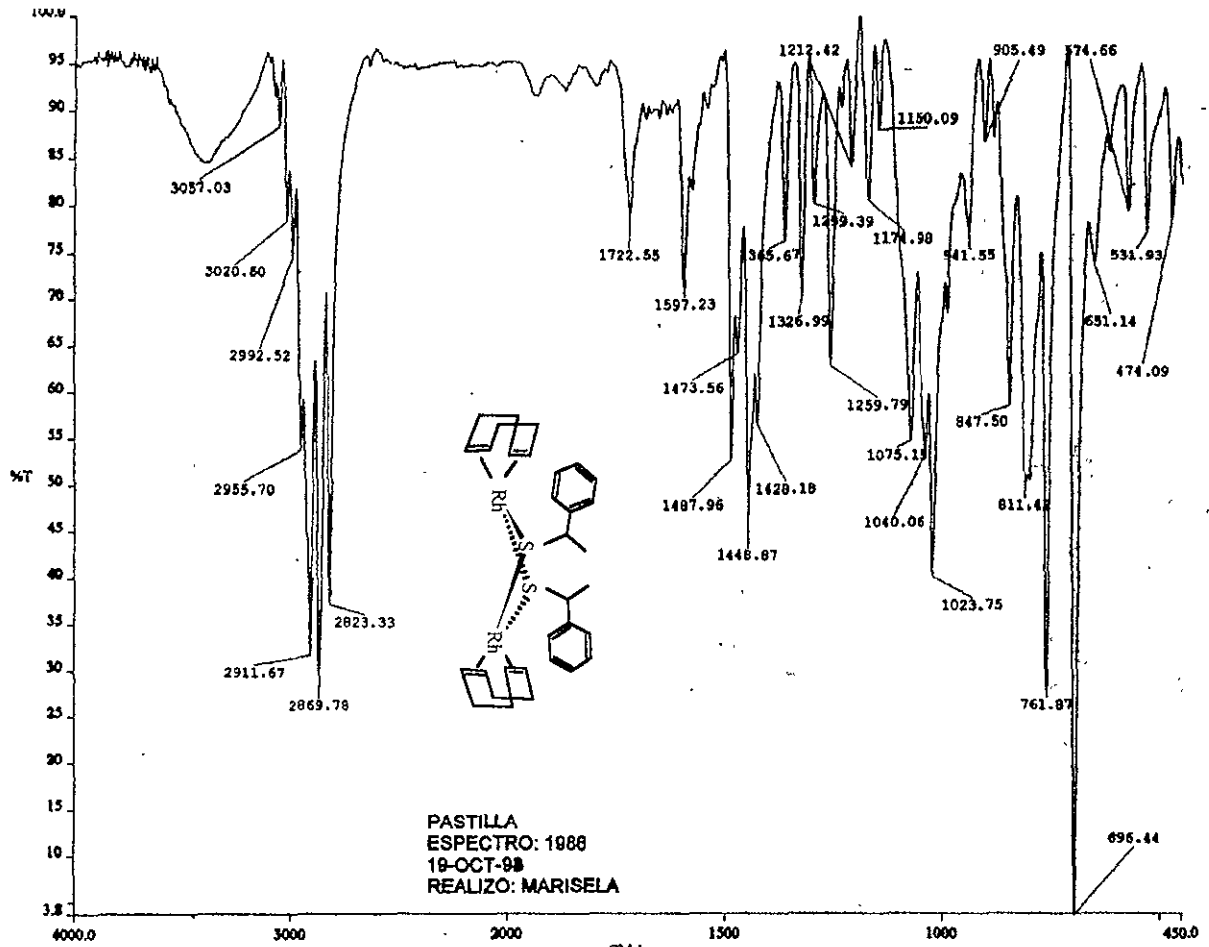


Figura 1 Espectro de RMN de ¹³C del compuesto C

Figura m Espectroscopia de IR del complejo E



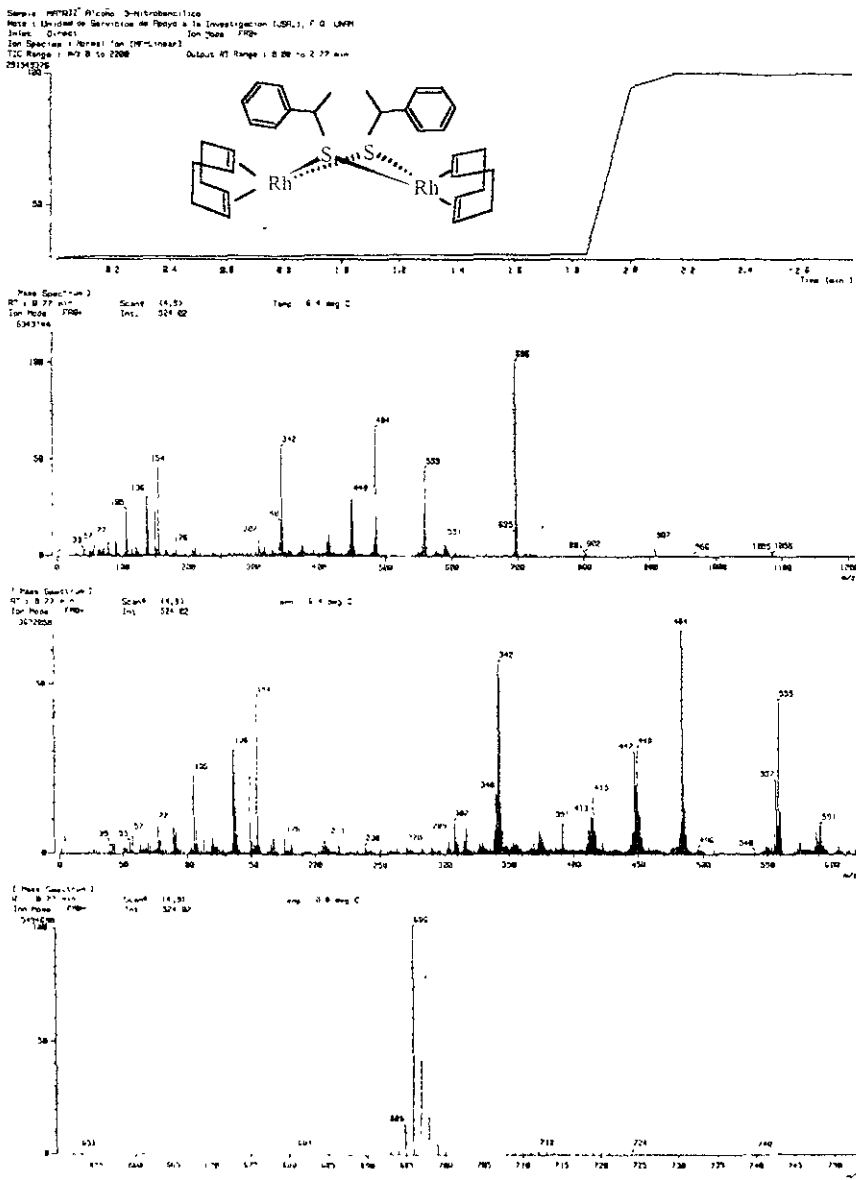


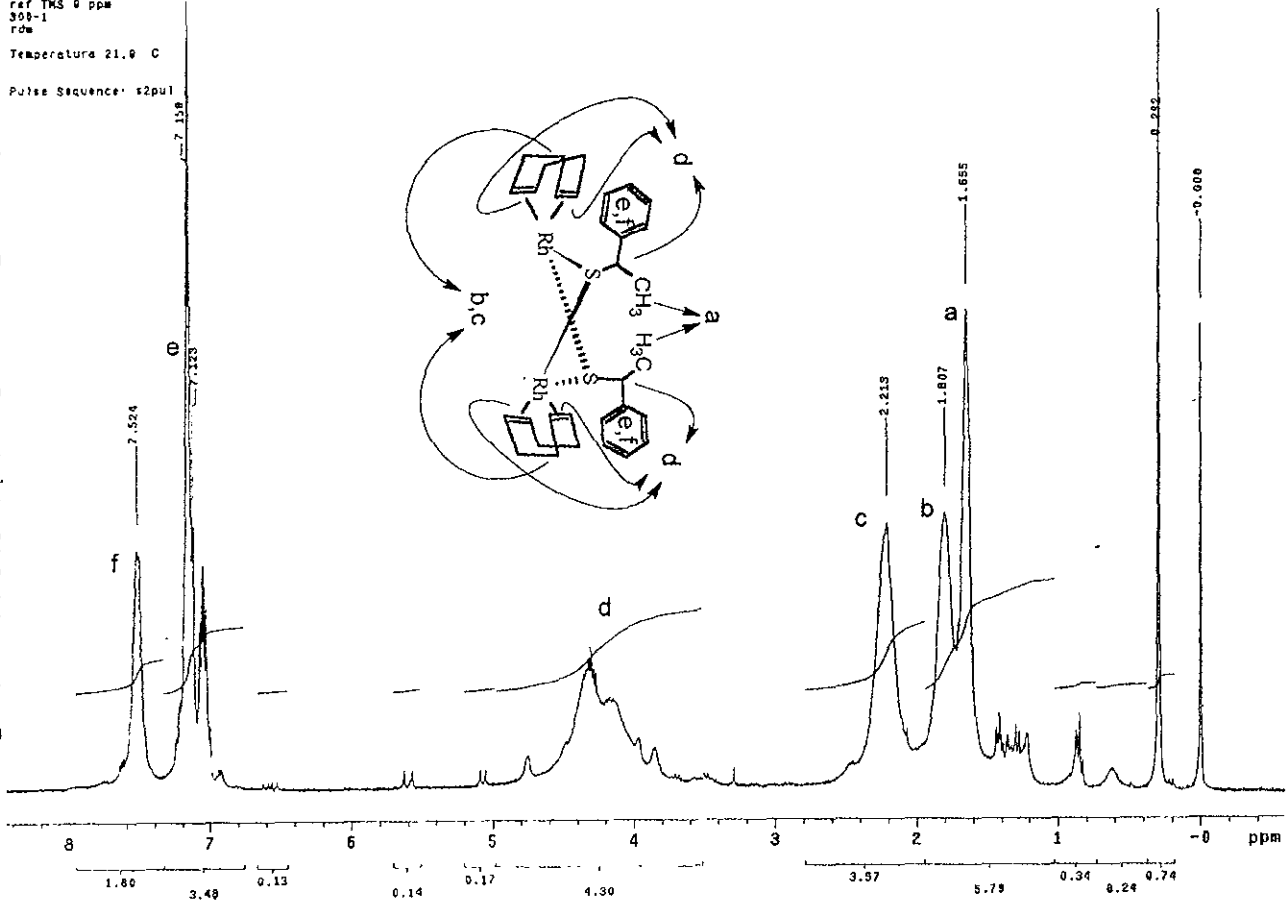
Figura n Espectrometría de masas del complejo E

M1 300.2 MHz/ Benceno
ref TMS 0 ppm
360-1
rom

Temperatura 21.0 C

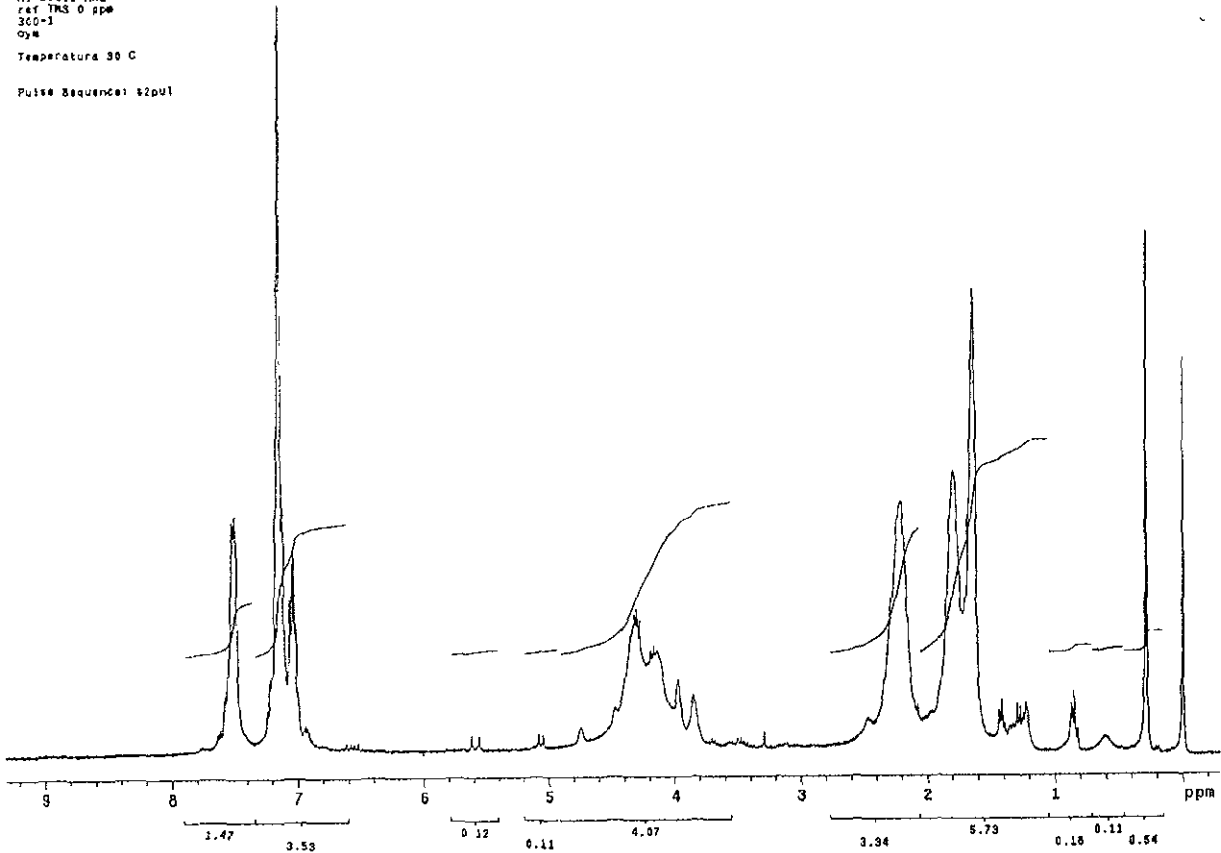
Pulse Sequence: s2pul

Figura o Espectro de RMN de ^1H a 21 C del complejo E



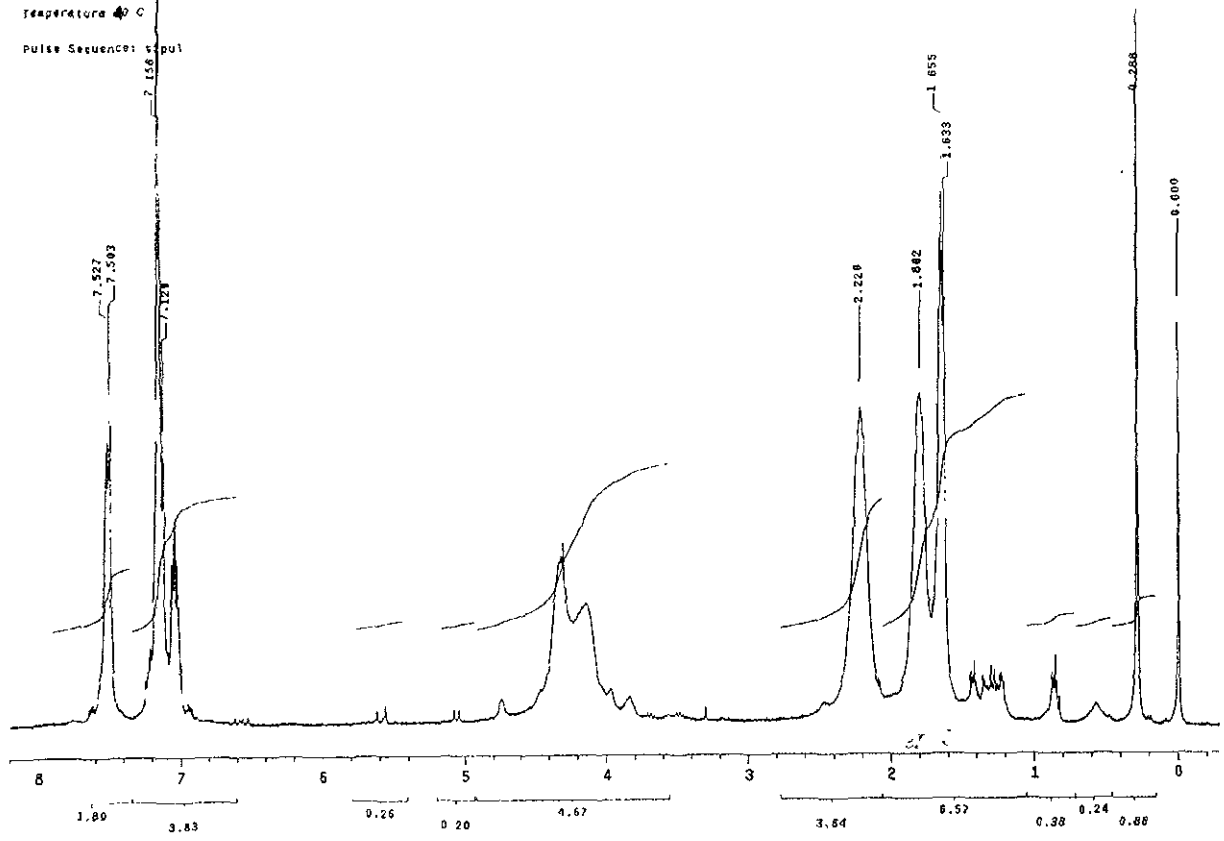
USA1
Dra. Érika Martín
OT-14 / Benceno
H1 300.2 MHz
ref TMS 0 ppm
300-1
0yM
Temperatura 30 C
Pulse Sequence: s2pul

Figura p Espectro de RMN de ^1H a 30 C del complejo E



USAI
Dra. Erika Martin
GT-14 / Benceno
H1 300.2 MHz
ref TMS 0 ppm
300-1
rda
temperatura 40 C
Pulse Sequence: zgpg30

Figura q Espectro de RMN de ¹H a 40 C del complejo E



USAT
Op: Erica Martin
OT-14 y benzeno
M1 300 2 MHz
ref TMS 0 ppm
300-1
rca
temperatura 50 C

Pulse Sequence: zgpg3

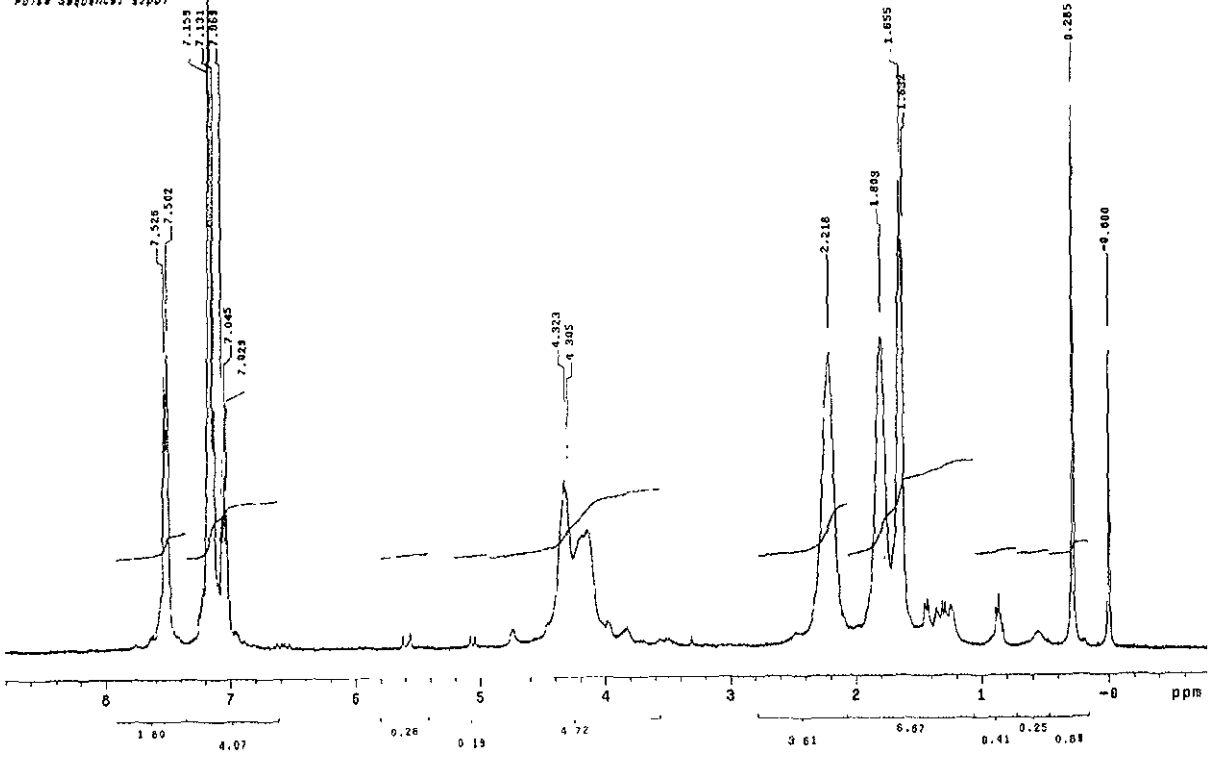


Figura 1 Espectro de RMN de ¹H a 50 C del complejo E

USAI
DFA Erika Martin
DT-14 / Benzene
M1 300 MHz
ref TMS C ppm
322-1
rfa

Temperatura 60 C

Pulse Sequence: zgpg30

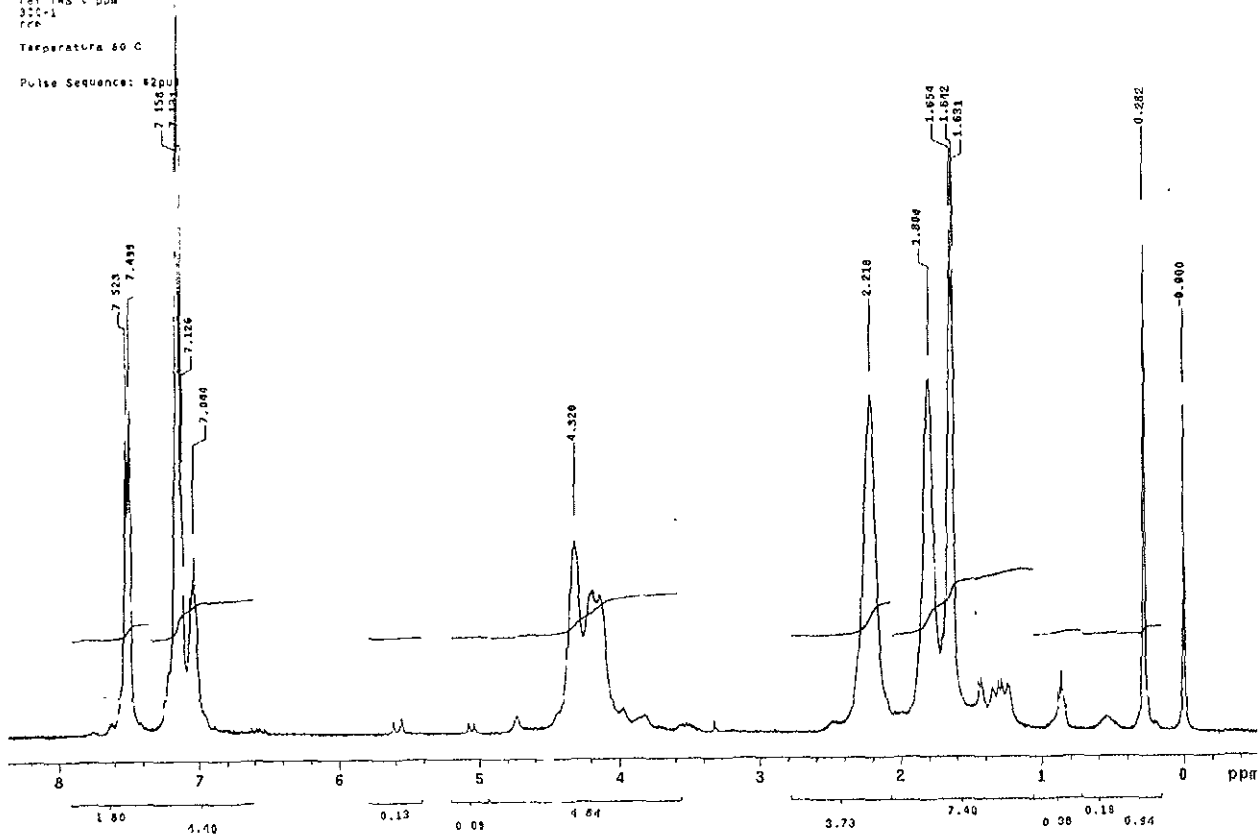


Figura 5 Espectro de RMN de ^1H a 60 C del complejo E

USAT
Dra. Erika Martín
DT-11 / Saiceneo
41 300 2 MHz
ref TMS 0 ppm
300-T
rsm

Temperatura 70 C

Pulse Sequence: s2pvt

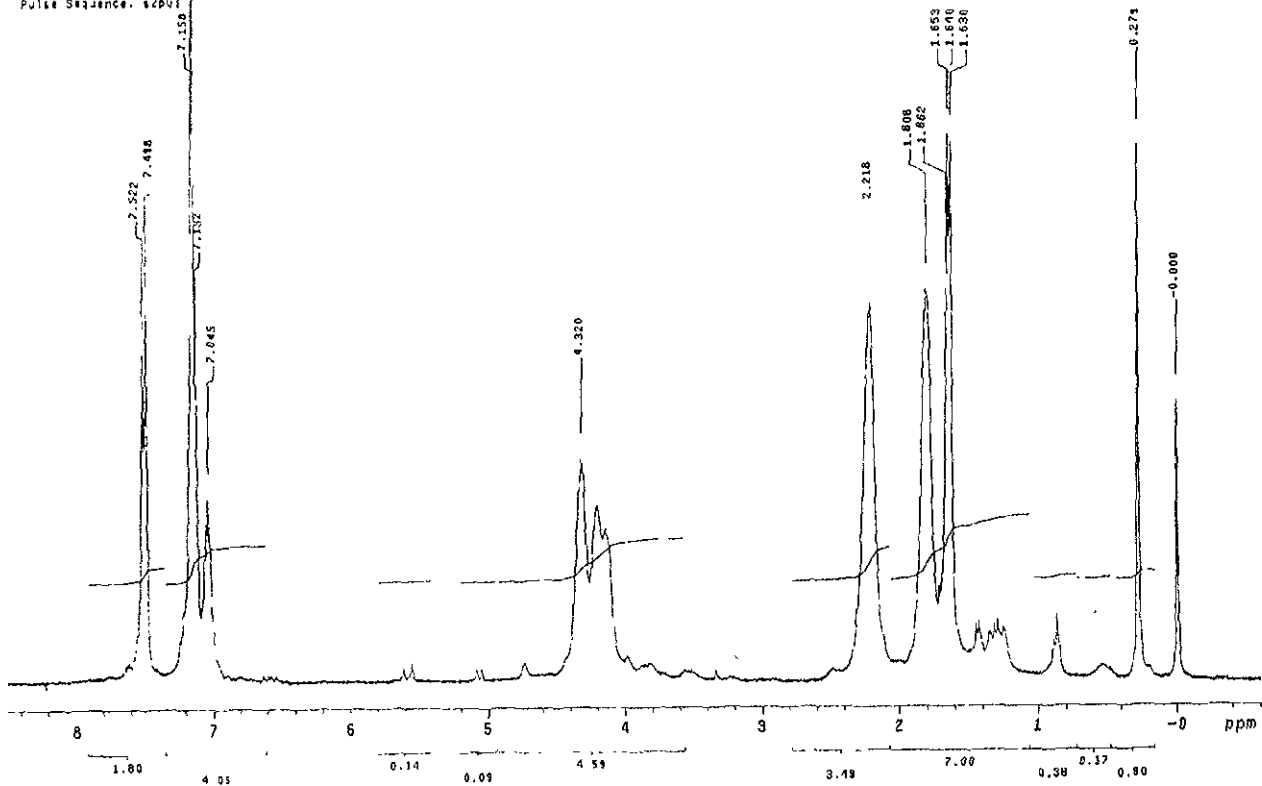


Figura 1 Espectro de RMN de ^1H a 70 C del complejo E

USAJ
Gra. Erika Martin
GT-14 / Benceno
HJ 300.2 MHz
ref TMS 0 ppm
300-1
f5a

Temperatura 25 C

Pulse Sequence: zgpg30

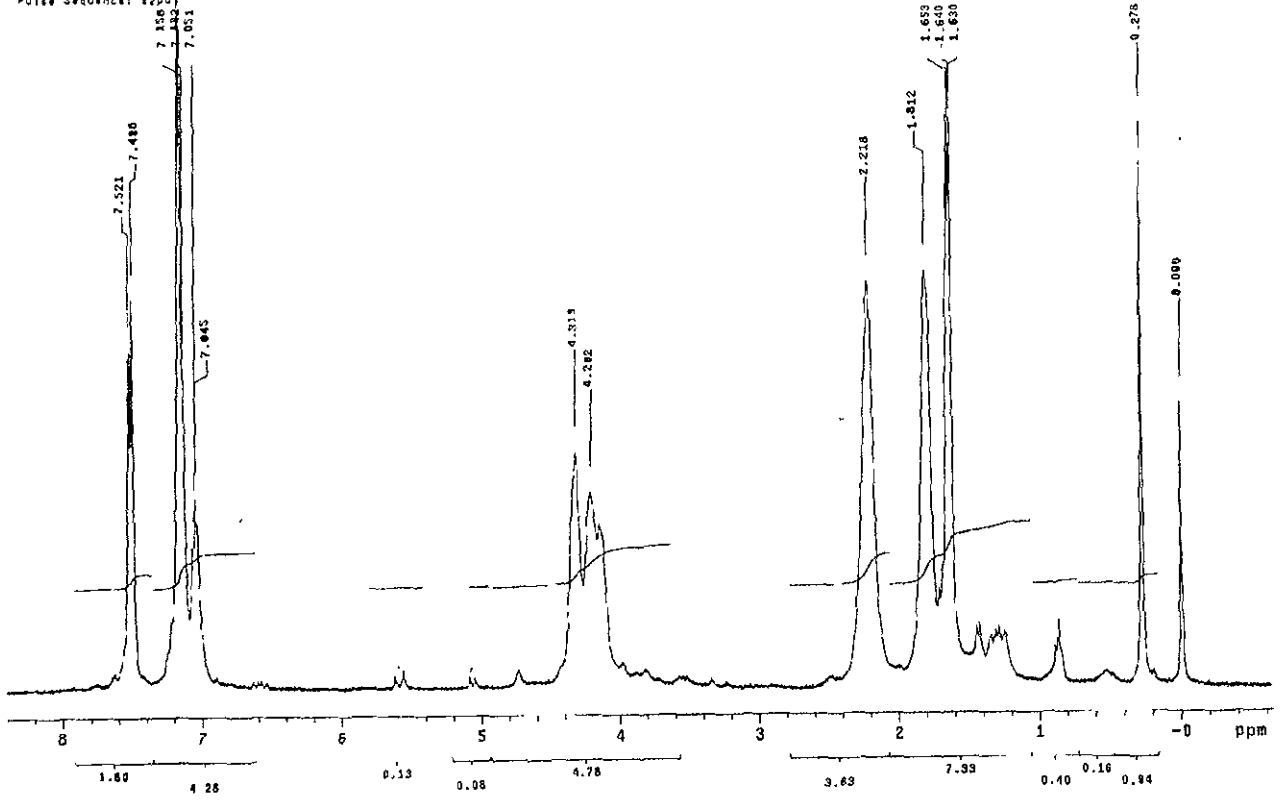


Figura u Espectro de RMN de ¹H a 75 C del complejo E

APÉNDICE II

Resultados de evaluaciones catalíticas de los sistemas

A continuación se muestran los resultados (Tabla 5 a la Tabla 11) obtenidos de la evaluación catalítica de distintos complejos dinucleares de rodio con puentes azufrados^{82,85,84,74}. Las estructuras de los ligandos de los complejos se muestran en la Figura w. y Figura x. Todos los complejos fueron quimióespecíficos, además se ha evitado añadir el ee obtenido ya que no se analizará en este trabajo.

Las condiciones a las que se llevaron a cabo estos experimentos son las mismas (excepto cuando se mencionan otras), es decir: [estireno]/[prec. catalítico]=400; [P]/[prec. catalítico]=4, [P]=PPh₃, mmol, 0.0125 mmol de estireno en 7.5 mL de tolueno La presión y la temperatura se especifican para cada experimento.

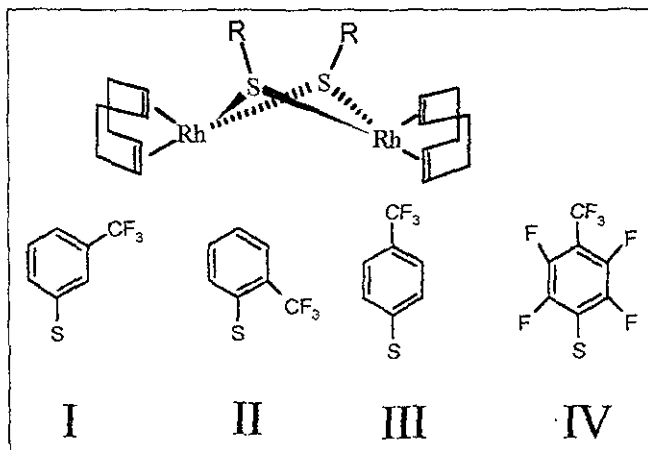


Figura w Complejos con ligandos *bistiolato* fluorados

Tabla 5 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema I a P =5 atm

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión(%) | Regio.(%) |
|-----------|----------------|---------------|-----------|
| 60 | 1 | 28 | 80 |
| 60 | 2 | 53 | 81 |
| 60 | 3 | 78 | 82 |
| 60 | 4 | 90 | 82 |
| 60 | 4.5 | 96 | 82 |

Tabla 6 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema II a P =5 atm

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión(%) | Regio.(%) |
|-----------|----------------|---------------|-----------|
| 60 | 1 | 15 | 81 |
| 60 | 2 | 31 | 83 |
| 60 | 3 | 51 | 83 |
| 60 | 4 | 65 | 85 |
| 60 | 5 | 78 | 84 |
| 60 | 7 | 87 | 84 |

Tabla 7 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema III a P =5 atm

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión(%) | Regio.(%) |
|-----------|----------------|---------------|-----------|
| 60 | 1 | 18 | 80 |
| 60 | 2 | 32 | 82 |
| 60 | 3 | 49 | 82 |
| 60 | 4 | 60 | 82 |
| 60 | 5 | 71 | 83 |
| 60 | 7 | 80 | 84 |

Tabla 8 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema IV a P =5 atm

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión(%) | Regio.(%) |
|-----------|----------------|---------------|-----------|
| 60 | 1 | 2 | 76 |
| 60 | 2 | 3 | 77 |
| 60 | 4 | 5 | 78 |
| 60 | 7.5 | 11 | 79 |
| 60 | 22 | 26 | 78 |
| 60 | 24 | 27 | 82 |

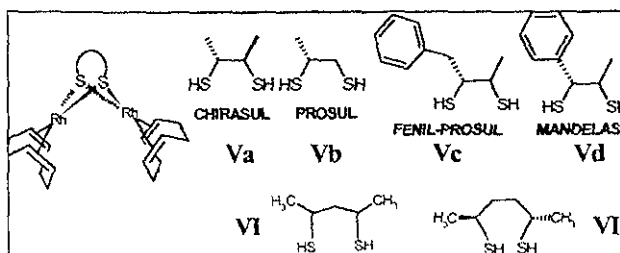


Figura x Distintos complejos ditiolato sintetizados en nuestro grupo de trabajo

Tabla 9 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con los sistemas V a una P = 30 atm. 5 mmol de estireno en 10 mL de tolueno

| Complejo | Presión (atm) | Temp. (C) | Tiempo (hr) | Conv. (%) | Regio. (%) |
|----------|---------------|-----------|-------------|-----------|------------|
| Va | 5 | 80 | 5 | 0 | 0 |
| Va | 10 | 80 | 603 | 60 | 70.4 |
| Va | 30 | 80 | 4.4 | 100 | 90 |
| Vb | 30 | 80 | 4.0 | 100 | 88 |
| Vc | 30 | 80 | 4.0 | 99 | 87 |
| Vd | 30 | 80 | 4.5 | 97 | 88 |

Tabla 10 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema VI a P = 5 atm

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión(%) | Regio.(%) |
|-----------|----------------|---------------|-----------|
| 80 | 1 | 57 | 34 |
| 80 | 2.25 | 76 | 35 |
| 80 | 2.7 | 87 | 36 |
| 60 | 1 | 47 | 50 |
| 60 | 2 | 63 | 52 |
| 60 | 2.7 | 88 | 55 |
| 40 | 1 | 7 | 84 |
| 40 | 2 | 12 | 87 |
| 40 | 2.7 | 21 | 89 |
| 40 | 4.5 | 31 | 90 |

Tabla 11 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema VII a P = 5 atm

| Temp. (C) | Tiempo (horas) | Conversión(%) | Regio.(%) |
|-----------|----------------|---------------|-----------|
| 80 | 2.5 | 99 | 66 |
| 60 | 2.8 | 92 | 86 |
| 50 | 3.0 | 93 | 89 |
| 40 | 10.0 | 88 | 92 |