



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS DEL TIPO ([γRh(μ-SR)(COD)γ₂] Y SU EVALUACION CATALITICA EN HIDROFORMILACION DE ESTIRENO.

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 :
GERMAN ACACIO, JUAN MANUEL



MEXICO, D.F.

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Torrens Miquel Hugo

VOCAL: Sosa Torres Martha Elena

SECRETARIO: Morgado Moreno Jorge

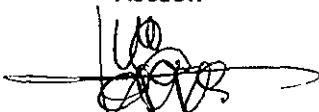
PRIMER SUPLENTE: Flores Álamo Marcos

SEGUNDO SUPLENTE: Altúzar Coello Patricia Eugenia

LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

**Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, División
de Estudios de Posgrado, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
laboratorio 209.**

Asesor:



Dr. Hugo Torrens Miquel.

Sustentante:



Germán Acacio Juan Manuel.

Ésta no es una dedicatoria, es una constatación para todas aquéllas que creyeron en mí, aún cuando yo no pude hacerlo. A mi familia soporte fundamental en cualquier situación; a mi papá, aunque adusto y poco expresivo, sé que es un verdadero hombre y padre, y a mi mamá por su inagotable fuente de cariño y pasión por hacer las cosas, y sin olvidarme de Pedro y Lina mis hermanos de quienes sé, que me apoyan a su manera.

Con amor para mi S.A.R.A.M.P.A.N.G.U.I.L.A., porque a través de ella he podido ver el valor de las cosas, y que al final lo valioso es disfrutarlas, sin importar que el camino haya sido tortuoso, aquí si se puede aplicar la frase "*Life sucks, but it's cool*", con gran admiración porque es una gran mujer y amiga de tu **eternal phre@k**.

Para Félix David, donde uno puede corroborar que la amistad no es necesariamente intereses propios, para él infinitas gracias por su amistad incondicional en todo momento, mi segundo hermano.

Y para quienes hicieron menos "ojete", la estancia en ésta inevitable travesía llamada "*Las estúpidas historias de Juan en la Facultad de Química*", a Arturo, Alberto Cadena, al policía gracias por su participación, por que sin él no se hubieran tejido ésas fabulosas anécdotas de intriga y suspenso, y por supuesto a Aldo "Aldosa" un gran amigo de toda la carrera, ¡creíste que me iba a olvidar de ti!

A Hugo por su ayuda durante la realización de todo éste trabajo, y a las personas del 209 que trabajan en este recinto de sabiduría y donde una que otra vez se practicaba la baraja para quitarnos la tensión, en especial a Efraín "Flasmidín", una persona súper chida, a Luis "Wuis" o "el niño pelón", como le dice Efraín y a la Guille por sus innumerables colaboraciones para que se concretara ésta tesis. Y no podía faltar el "Doctor Gaspar" por sus atinadas intervenciones, el cual siempre nos azoraba y dejaba estupefactos, al maquilar tanta alucinación aberrante.

Gracias a Ericka por su ayuda en la realización de la tesis, gracias a cada uno de los integrantes de ése laboratorio, y en general a todo el Departamento de Química Inorgánica.

Ahhhhhhhhh y ¿cómo olvidar?, ésa inolvidable estancia en el 217, gracias a los *aldehídos* que me dejaban un agradable olor a perro después de copular, agradezco los viáticos y las comidas.

Y por último el reconocimiento a la Universidad que ha dado lugar a la formación de profesionistas e investigadores de élite.

El que lucha contra los monstruos debe tener cuidado de no convertirse él mismo en un monstruo. Y cuando tu mirada penetra largo tiempo en el fondo del abismo, el abismo también penetra en ti.

F. Nietzsche. **Más allá del bien y el mal.**

La fortaleza es ¡cómo vivimos! el presente, vemos el futuro, y no, ¿cómo nos afecta el pasado?

1. INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO	4
2. ANTECEDENTES	6
2.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS	6
2.2 LA SITUACIÓN ACTUAL	9
2.2.1 Preparación de sistemas catalíticos en condiciones más suaves de presión y temperatura, o que permiten hidroformilar olefinas poco reactivas	9
2.2.2 Mejora de la quimio y regioselectividad de la reacción	17
2.2.3 Recuperación y reutilización del catalizador	18
2.2.4 Preparación de catalizadores quirales para la síntesis de aldehídos enantioméricamente puros	19
2.3. TIOFENOLATOS	21
2.3.1 Compuestos con tiolatos puentes μ_2	22
2.3.2 Compuestos con tiofenolatos fluorados	26
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
3.1 SÍNTESIS DE COMPUESTOS DINUCLEARES DE RODIO	28
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DINUCLEARES DE RODIO	30
3.2.1 Propiedades físicas	30
3.2.2 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	32
3.2.3 Difracción de rayos X	33
3.2.4 Espectroscopia de masas	35
3.2.5. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{19}F .	37
3.2.6. Hidroformilación del estireno.	49
a) Efecto de las variaciones de las propiedades electrónicas de los ligantes tiolato	57
b) Efecto de la presión sobre la actividad y regioselectividad	59
4. CONCLUSIONES	61
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	64
5.1 REACTIVOS E INSTRUMENTAL	64
5.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS	69
5.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS COMPUESTOS	71
APÉNDICE I Espectros de los compuestos y estructura de rayos X	73
APÉNDICE II Resultados de evaluaciones catalíticas de los sistemas	94

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN.

La reacción de hidroformilación, también conocida como proceso oxo, permite sintetizar aldehídos a partir de una olefina, hidrógeno y monóxido de carbono (figura 1.1)¹.

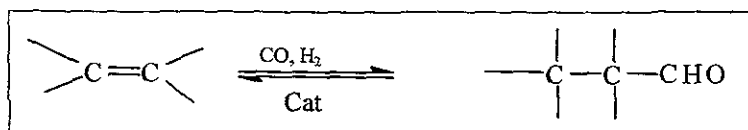


Figura 1.1 . Reacción de hidroformilación

Desde su descubrimiento en 1938², la hidroformilación se ha convertido en un proceso industrial sumamente importante. Actualmente millones de toneladas de productos oxo se producen a través de este método a nivel mundial, y además es uno de los procesos más versátiles para la funcionalización de olefinas, por lo que constituye una poderosa herramienta sintética³.

Existen diversos compuestos metálicos que catalizan esta reacción, sin embargo, sólo aquellos que contienen Rh, Co y en menor proporción, sistemas de Pt/Sn, han sido de los más estudiados. Se han empleado además, varios tipos de ligantes que contienen fósforo,

como fosfinas, fosfitos, difosfinas quirales, difosfitos, difosfinitos y fosfinas-fosfitos, con la finalidad de mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores^{3,4}.

En la actualidad, la empresa Shell utiliza catalizadores de cobalto en sus procesos de hidroformilación mientras que Union Carbide utiliza compuesto de rodio que contienen trifenilfosfina. Estos últimos presentan ventajas sobre los catalizadores de cobalto: la reacción a gran escala se lleva a cabo a 120°C y a presiones más bajas (30 bar)⁵, no hay pérdida de la olefina por hidrogenación, produciéndose solamente aldehídos¹ y permiten dirigir la regioselectividad de la reacción modificando los ligantes fosforados⁶.

La hidroformilación asimétrica de olefinas aromáticas, en particular de estireno, ha recibido más atención que las olefinas alifáticas. De hecho, el estireno se ha utilizado como modelo de vinilarenos y constituye, en este sentido, un sustrato importante para el estudio de hidroformilación selectiva del producto ramificado⁷. Mediante la hidroformilación asimétrica de vinilarenos se pueden obtener precursores inmediatos para la síntesis de

¹ Cotton F. A., Wilkinson, G. **Química Inorgánica Avanzada**. Limusa. 4a edición. 1997.

² Cornils B., Hermann W. A., Rasch, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2143.

³ Agbossou, F., Carpentier. J.F., Montreux, A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2485.

⁴ Galdiali, S., Bayon. J.C., Claver, C., *Tetrahedron, Assymetry*, **1995**, 6, 1453.

⁵ Van Leewen, P.W. N.M., van Koten, G., *Catálisis*, cap. 6, p 199, eds. Moulijn. J. A., van Leewen, P.W.N.M, van Santen. R.A., Netherlands Institute for Catálisis Research, Elsevier Science Publishers, 2a. Edición, 1995.

⁶ Kagan, H.B., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol 8, cap. 53, p. 463, ED. G. Wilkinson, Pergamon Press, 1982

ácidos 2-anipropiónicos quirales, como el Naproxén e Ibuprofen (figura 1.2) que constituye una clase importante de desinflamatorios⁸.

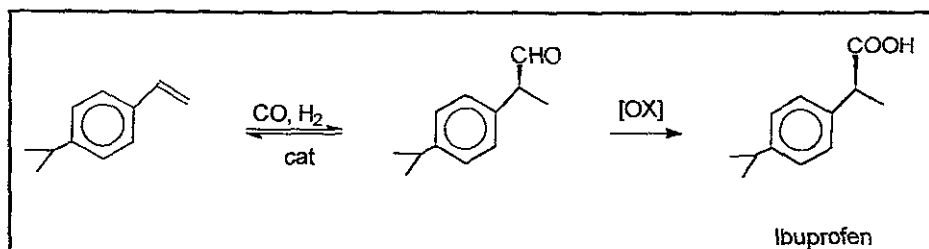


Figura 1.2. Posible ruta sintética para Ibuprofén

En el campo de la hidroformilación asimétrica, solo los catalizadores de Rh y Pt/SnCl₂ han arrojado resultados alentadores. Aunque los catalizadores Pt/SnCl₂ son más enantioselectivos, no son tan quimio ni regioselectivos como los de Rodio. Por otra parte, empleando compuestos de rodio con ligantes fosforados, se ha logrado aumentar la quimio y regioselectividad, así como la actividad catalítica, aunque la enantioselectividad es relativamente baja³. Existen sin embargo, trabajos donde se han logrado enantioselectividades sorprendentemente altas, empleando compuestos de Rodio con ligantes fosfina-fosfito; lamentablemente, la actividad de estos compuestos disminuye en forma notable³.

Se han publicado también el empleo de ligantes que contienen otros átomos donadores, en sistemas de rodio^{3,9}. En cuanto a ligantes azufrados, existen relativamente pocos informes de su uso en sistemas dinucleares. En particular, este tipo de compuestos ha generado gran interés debido a que presentan una gran actividad catalítica bajo condiciones suaves de reacción (5 bar y 80°C)¹⁰, además permiten introducir cambios en los ligantes puente y de esa manera dirigir la selectividad de la reacción¹¹.

El objetivo del presente trabajo, es principalmente, sintetizar cuatro nuevos compuestos dinucleares de rodio (I) del tipo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})\}_2]$ y, posteriormente presentar la evaluación de su actividad catalítica en hidroformilación, determinando su capacidad de conversión y regioselectividad en la transformación del estireno. La ruta sintética es común para la obtención de todos los compuestos mostrados en este trabajo (**figura 1.3**), todos los compuestos, se han identificado por medio de análisis elemental, espectrometría de masas, espectroscopia infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y ^1H .

⁷ Kwok, T. J.; Wink D.J., *Organometallics*, **1993**, *12*, 1954.

⁸ Higashizima, T.; Sakai, N.; Nozaki K.; Takaya H., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35* 13, 2023.

⁹ Gladiali, S.; Dore, A.; Fabbri, D., *Tetrahedron Asymmetry*, **1994**, *5*, 1143.

¹⁰ Kalc, Ph.; Frances, J.M.; Pfister, P.M.; Southern, T.G.; Thorez, A. *J Chem. Soc. Chem Commun.* **1983**, 510.

¹¹ Bayón J.C.; Esteban, P.; Real, J.; Claver, C.; Ruiz, A., *J Chem Soc Chem Commun.* **1989**, 1056

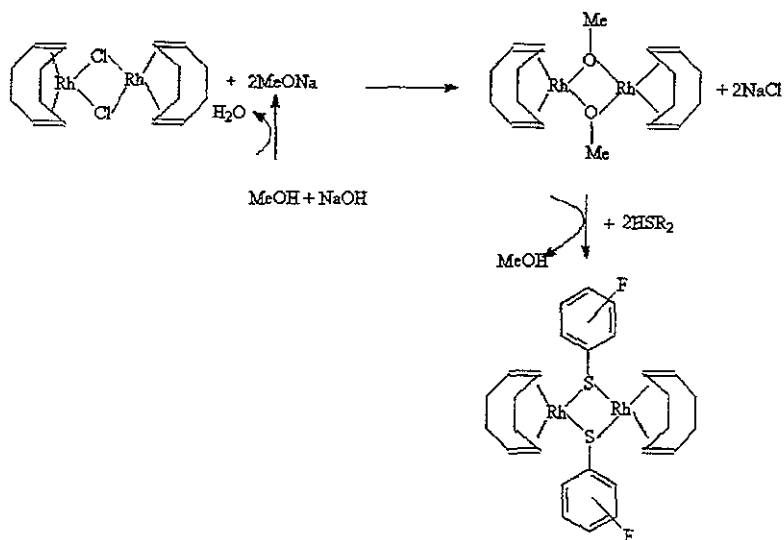


Figura 1.3 Ruta general sintética para la obtención de los compuestos del tipo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{COD})\}_2]$

⁷ Kwok, T. J., Wink D.J., *Organometallics*, **1993**, *12*, 1954.

⁸ Higashizima, T, Sakai, N., Nozaki K., Takaya H., *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35* 13, 2023.

⁹ Gladiali, S., Dore, A., Fabbri, D., *Tetrahedron Asymmetry*, **1994**, *5*, 1143.

¹⁰ Kalc, Ph., Frances, J.M., Pfister, P.M., Southern, T.G., Thorez, A. *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **1983**, 510.

¹¹ Bayón J.C., Esteban, P., Real, J., Claver, C., Ruiz, A., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, **1989**, 1056.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La reacción de hidroformilación fue descubierta en 1938 por el químico alemán Otto Roelen en la empresa Ruhrchemie (**figura 2.1**). Como se mencionó en los antecedentes, esta reacción permite obtener aldehídos a partir de olefinas en presencia de “gas de síntesis” ($\text{CO}+\text{H}_2$)¹².

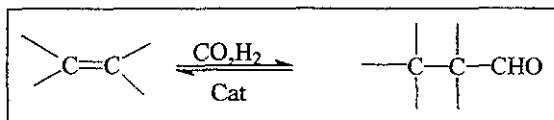


Figura. 2.1 Reacción de hidroformilación

Es interesante apreciar el contexto histórico en que se llevó a cabo este descubrimiento: en 1934 Roelen llega a la empresa Ruhrchemie para encargarse del desarrollo del proceso Fischer-Tropsh (FT), el cual permite obtener, a partir de CO , H_2 , y un catalizador de cobalto, alcanos de cadena que pueden ser utilizados como combustibles. En estos años Alemania estaba preparándose para la guerra y, al ser un país con escasos recursos petrolíferos y reservas de carbón, necesitaba aprovechar al máximo su industria química. En el curso de algunas pruebas para introducir “gasol” (hidrocarburos con cadenas de C_2 a C_4 , incluyendo olefinas) al proceso FT, Roelen observó la formación de una cantidad importante de aldehídos; a partir de esto, propuso que el catalizador heterogéneo de cobalto utilizado, también catalizaba la hidroformilación de olefinas¹³ Después se determinó que

ANTECEDENTES

dicho catalizador se convertía dentro del reactor en la especie $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$, la cual era responsable de la reacción de hidroformilación.

En un principio los catalizadores de cobalto requerían de altas presiones (200-350 atm) y temperaturas superiores a 100°C para trabajar, las cuales se lograron abatir utilizando fosfinas como ligantes. Sin embargo, tanto la actividad como la selectividad de estos catalizadores era inferior a la de los utilizados originalmente.

En la década de los 60's se comenzaron a utilizar compuestos de rodio como catalizadores de hidroformilación, siendo el primero de ellos el catalizador de Wilkinson¹⁴(figura 2.2).

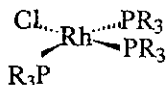


Figura 2.2 Catalizador de Wilkinson

Se han realizado numerosas modificaciones al compuesto anterior, dando lugar a los llamados catalizadores de Wilkinson modificados. Los catalizadores de rodio presentan claras ventajas sobre los de cobalto :

¹² Roelen O. Patente alemana, 849548, 1938.

¹³ Cornils B., Herrman W.A., Rasch M., *Angew. Chem. Int. Ed Engl* 1994, 33, 2144-2163

¹⁴ Osborn J.A. ; Wilkinson G.W. ; Young J.F. ; *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1965, 17.

¹⁵ Slauch L.S., Mullineaux R.D. Patente americana, 3 239566, 1966.

ANTECEDENTES

- Son más activos, lo que permite trabajar a menor concentración de catalizador.
- Permite obtener altas conversiones en condiciones más suaves de presión y temperatura.
- Son más selectivos.

En la hidroformilación de olefinas, a nivel industrial se siguen utilizando ambos catalizadores de rodio y cobalto. La primera planta industrial para la hidroformilación de olefinas se instala en el año de 1940 por la empresa Ruhrchemie. Actualmente existen plantas de hidroformilación con capacidades superiores a 500, 000 T/año.

En la primera mitad de la década de los 60's, se inicia la aplicación de los catalizadores de rodio a nivel industrial¹⁵. En los años 70's, la empresa alemana BASF inaugura el polígono de Tarragona la primera planta de hidroformilación de Europa que utilizaba catalizadores de rodio¹⁶.

El proceso industrial más importante de hidroformilación es la conversión de propeno a butanal. En el año de 1980 la producción de n-butanal va a ser de 4.5×10^{15} T. Estos aldehídos se utilizan para la obtención de butanol, pero principalmente va a servir para la preparación del 2-etilhexanol. Los ésteres de estos alcoholes se utilizan como plastificantes de cloruro de polivinilo (PVC).

¹⁶ Pinilla J A., Tesis Doctoral, UAB, 1993.

2.2 LA SITUACIÓN ACTUAL.

En la actualidad, la investigación en el área de la hidroformilación se concentra, fundamentalmente, en la preparación y aplicación de productos intermedios en síntesis orgánica. Aunque el gran potencial que ofrece la hidroformilación como una herramienta sintética, no ha sido explotada al máximo.

La investigación acerca de la hidroformilación se ha abocado a cuatro líneas de estudio:

2.2.1 Preparación de sistemas catalíticos activos en condiciones más suaves de presión y temperatura, o que permiten hidroformilar olefinas poco reactivas

En el año de 1983 Kalck presenta un nuevo tipo de catalizador dinuclear de rodio para la hidroformilación de olefinas (figura 2.3)¹⁷:

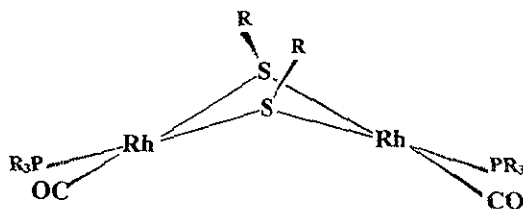


Figura 2.3 Catalizador dinuclear

¹⁷ Ph. Kalck, J.M. Frances, P.M. Pfister, T.G. Southern, A Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 510.

Este tipo de catalizadores pueden llegar a ser más activos que los catalizadores de Wilkinson en condiciones de reacción más suaves (5 atm y 80°C)

Se ha propuesto un ciclo catalítico (**figura 2.4**) para estos catalizadores, basado tanto en evidencia experimental indirecta como, fundamentalmente, en cálculos teóricos. En este modelo, el catalizador mantiene la estructura dinuclear durante todo el proceso¹⁸. Además, las etapas de este ciclo catalítico son relativamente parecidas a la del ciclo aceptado para los catalizadores mononucleares tipo Wilkinson (**figura. 2.5**).

¹⁸ A. Dedieu, P. Escaffre, J.M. Frances, Ph. Kalcik, A. Thorez, *Nouv J Chim* 1986, 10, 631

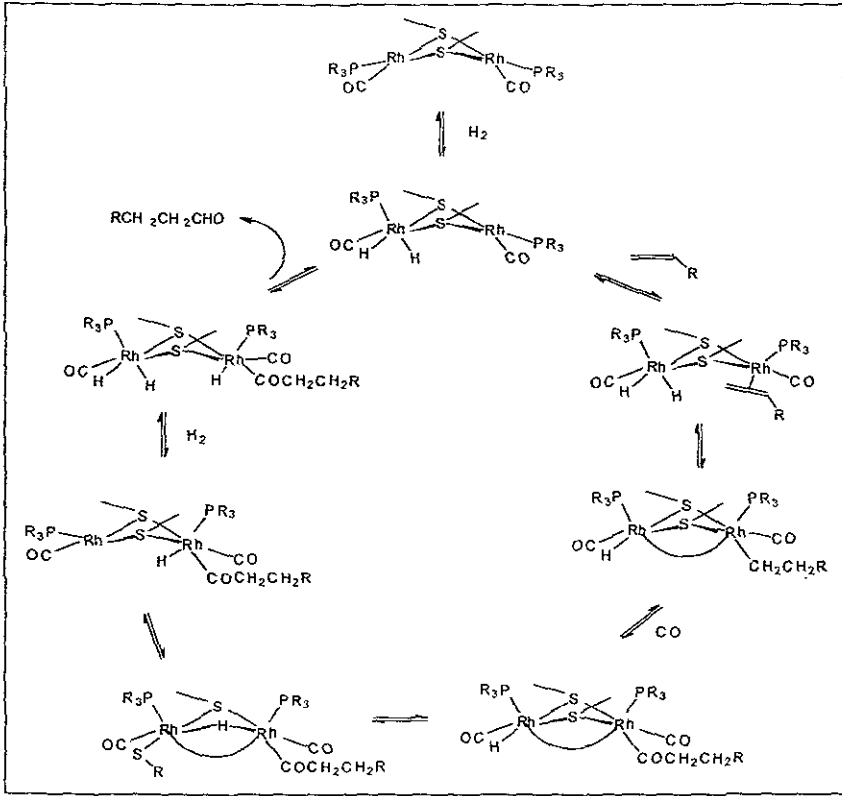


Figura 2.4 Ciclo catalítico propuesto para la hidroformilación de olefinas para catalizadores dinucleares con puentes tiolatos

En este ciclo catalítico (figura 2.4) se considera la existencia de un efecto cooperativo entre los dos núcleos de rodio, lo que arroja una discrepancia, ya que, existen estudios cinéticos que muestran que el orden de reacción con respecto al catalizador es de $\frac{1}{2}$, lo cual indica que la especie activa es mononuclear. A pesar de todo se ha demostrado que al final de la reacción, es posible recuperar la especie dinuclear¹⁹.

¹⁹ J.C. Bayon, P. Esteban, J. Real, C. Claver, A. Ruíz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1056.

²⁰ A. Polo, J. Real, C. Claver, S. Castellón, J.C. Bayón, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 600.

²¹ A. Polo, E. Fernández, C. Claver, S. Castellón, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 639.

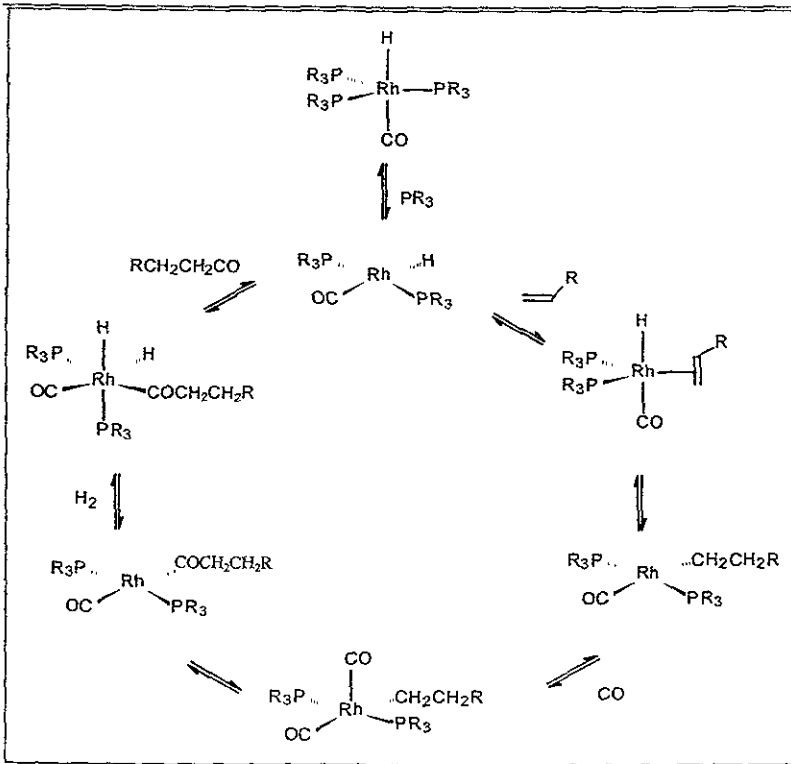


Figura 2.5 Ciclo catalítico simplificado para catalizadores tipo Wilkinson

Utilizando este tipo de catalizadores dinucleares se ha conseguido hidroformilar olefinas cíclicas, con dihidrofuranos²⁰ y dihidropiranos²¹, que son menos reactivos que las olefinas terminales, en estos casos, sin embargo no siempre se ha podido detectar la presencia de la especie dinuclear al final de la reacción.

Frente a la discrepancia sobre la existencia del ciclo catalítico propuesto por Kalck, Süß-Fink²², también corrobora que existe cooperatividad en los compuestos conteniendo

²² Süß-Fink, G. *Angew Chem Int Ed Engl* 1994, 33, 1.

Rh₂, con una alta actividad catalítica y alta regioselectividad, y atribuye estas notables capacidades de estos compuestos a la interacción de los dos centros de rodio durante el ciclo de hidroformilación (figura 2.6).

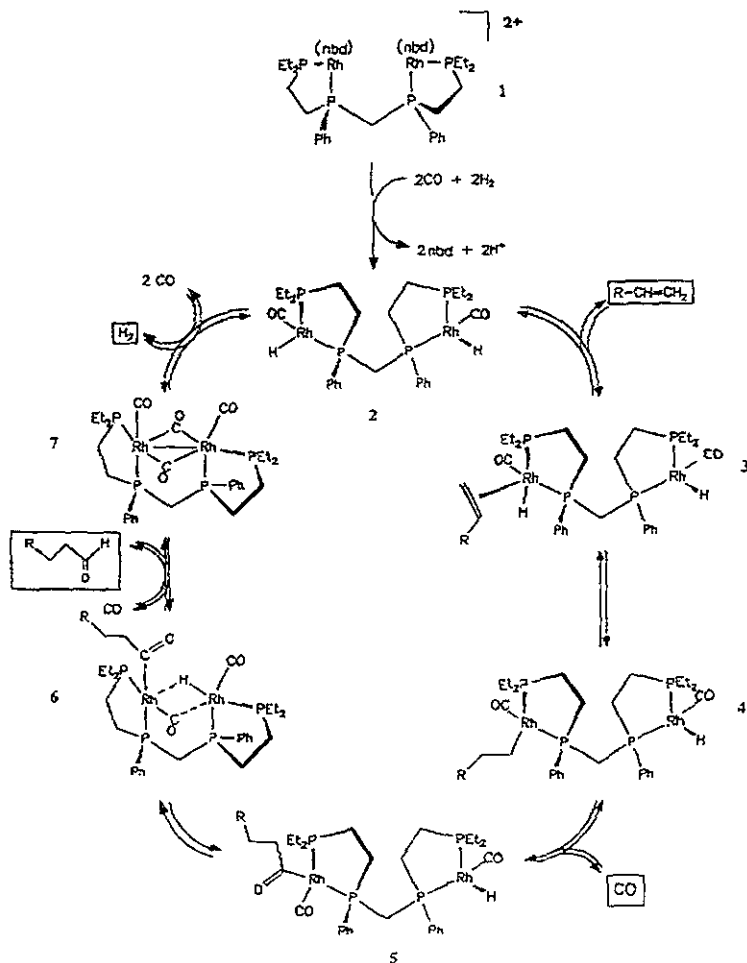


Figura 2.6 Ciclo catalítico propuesto para la hidroformilación de olefinas con el compuesto 1 como precursor catalítico

ANTECEDENTES

Bajo la presión del gas de síntesis, el compuesto catiónico **1** usado como precursor catalítico se convierte en un compuesto neutro **2** considerado como la principal especie activa. En este paso el norbornadieno (nbd) es eliminado y se introduce hidruro. Las especies coordinativamente insaturadas **2** (ambos átomos de Rh tienen 16 electrones) reaccionan ante la adición de la olefina dando **3** y, por la inserción del ligante olefínico en el enlace Rh-H forma **4**. El alquil complejo **4** se convierte al correspondiente acil complejo **5** por la incorporación del CO. Este es el paso que se considera determinante de la velocidad. Posteriormente **5** se rearregla a **6** teniendo puentes hidruro y carbonilo entre los dos átomos de rodio. El puente carbonilo del compuesto **6** forma el aldehído, que se libera por eliminación. El compuesto **7** se transforma nuevamente en **2** cuando el compuesto vuelve a retomar hidrógeno con la eliminación de monóxido de carbono, completándose el ciclo.

En este ciclo, el paso clave de la catálisis, es la transferencia del ligante hidruro de un átomo de rodio al otro en el compuesto bimetalico **6** en el cual la interacción de ambos metales aumenta la cooperatividad.

Tratando de demostrar la hipótesis de la transferencia del hidruro de forma intramolecular en la hidroformilación manteniendo la estructura bimetalica se han realizado investigaciones sistemáticas de experimentos bien diseñados.

Se sintetizó el compuesto **8** y el compuesto bimetalico **9** (figura 2.7), ambos en cierta forma análogos de **1**. Estos complejos modelo no catalizaron la hidroformilación o su catalización fue muy baja tanto en actividad como selectividad. Los compuestos **8** y **9** son

ANTECEDENTES

comparables tanto electrónicamente como estéricamente; por lo tanto una transferencia de hidruro de forma intramolecular es imposible tanto en el compuesto monometálico como en el bimetálico. En el caso del compuesto **9** ambos centros metálicos de Rh se mantienen muy alejados por el espacio creado por el fenileno, lo cual explica la diferencia entre las características catalíticas comparado con **1**.

Por otro lado, el aislamiento y caracterización de la especie catalítica **7** (propuesta en el ciclo catalítico), sugiere que hay un equilibrio crucial entre la especie **7** con **2**, lo cual sustenta el mecanismo bimetálico descrito

Las evidencias descritas parecen indicar que, si en lo posible, se pueden arreglar dos o más centros metálicos, para que cooperen de forma conjunta en un proceso catalítico particular, esto puede ayudar a controlar tanto la selectividad como la actividad catalítica.

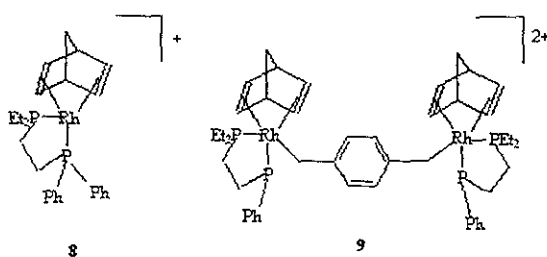


Figura 2.7 Estructura de los compuestos **8** y **9**

Otro punto importante es que los cúmulos metálicos (compuestos con más de dos centros metálicos) coordinativamente insaturados tienen lugares vacantes para coordinación. Para procesos catalíticos, este tipo de compuestos, presentan una aparente ventaja, al tener múltiples puntos de reactividad capaces de favorecer la reacción. Este potencial que tienen los cúmulos insaturados lo presentan la familia de compuestos de platino y de rodio, con fórmula $[(\mu-H) Rh L_2]_x$ ($x=2-4$). En cúmulos de Rh, cada átomo de rodio es cuadrado (H_2ML_2) y además tiene un sitio de coordinación "abierto".

Todos los cúmulos del tipo $[(\mu-H) Rh L_2]_x$ son altamente reactivos, lo cual complica su manipulación en el laboratorio, pero facilita su estudio en reacciones catalíticas. Todas estas reacciones proceden a temperatura ambiente o más baja y tiene intermediarios de larga vida, los cuales pueden ser detectados espectroscópicamente a muy bajas temperaturas²³.

²³ Muetterties E.L. and Krause J. M. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 1983, 22, 135-148.

2.2.2 Mejora de la quimio y regioselectividad de la reacción

La modificación química del co-catalizador fosforado (tanto el ángulo cónico como la basicidad), y el estudio del efecto en la adición de diferentes cantidades estequiométricas de este ligante con respecto al compuesto metálico es una de las estrategias más utilizadas para la mejora de la regioselectividad²⁴.

Se ha visto que, cuando se utilizan catalizadores de rodio tipo Wilkinson en la hidroformilación de olefinas lineales, si se aumenta la relación fosfina/catalizador, se incrementa la selectividad formándose favorablemente el aldehído lineal, aunque se produce una disminución en la actividad del catalizador. Contrariamente, en el caso de los vinilarenos, se produce una mayor proporción del isómero ramificado. En el primer caso, debido a la ausencia de efectos electrónicos importantes, la preferencia por el aldehído lineal se considera que es determinada por el menor impedimento estérico de los intermediarios que conducen a estos isómeros. También con estos catalizadores de Rodio, pero en el caso de la hidroformilación de los vinilarenos, se ha propuesto que es un efecto electrónico, que le da una mayor estabilidad al alquil complejo correspondiente, el que determina la preferencia del isómero ramificado²⁵.

²⁴ P.W.N.M, van Leeuwen, C.F. Roobeck, *J. Organomet Chem.*, 1983, 258, 343.

²⁵ Cuny G D., S.L. Buchwald, *J. Am. Chem Soc.* , 1993, 115, 2066.

²⁶ G. Parinello, J K; Stille, *J. Am. Chem Soc.* , 1987, 109, 7122

2.2.3 Recuperación y reutilización del catalizador.

El mayor problema para los catalizadores homogéneos, desde el punto de vista, industrial es la separación del catalizador de los productos de la reacción. En el caso de la hidroformilación homogénea, la industria lo ha resuelto parcialmente destilando continuamente los productos de la reacción (válido solamente para olefinas o aldehídos de bajo punto de ebullición) y el reciclaje químico periódico del residuo de la reacción, para la recuperación del metal.

Estos procedimientos son poco satisfactorios y se han buscado diversas alternativas, entre la cuales se destacan:

- a) Soportar el catalizador a un polímero orgánico insoluble o un óxido inorgánico²⁶.
- b) Recuperación de los catalizadores mediante el uso de catalizadores hidrosolubles²⁷.

2.2.4 Preparación de catalizadores quirales para la síntesis de aldehídos enantioméricamente puros

Probablemente la preparación de catalizadores enantioselectivos es el campo con más rápido progreso en lo que se refiere a la hidroformilación. La razón es, el espectacular aumento en la demanda comercial de productos enantioméricamente puros, productos como resultado de una legislación cada vez más restrictiva para la industria farmacéutica. Por otro lado, la reacción de hidroformilación es especialmente atractiva para la preparación de productos intermedios enantioméricamente puros de un alto valor comercial²⁷.

Como se mencionó antes, esto es especialmente cierto para el ácido 2-arilpropiónico con una considerable importancia comercial y farmacológica, ya que son agentes desinflamatorios, entre los que encontramos el Naproxén, Ibuprofen, Cetoprofén y Fenoprofén (**figura 2.8**):

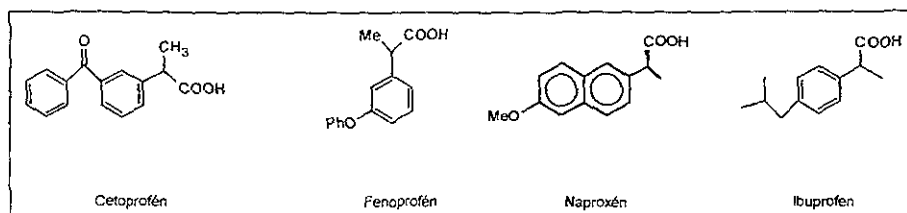


Figura 2.8. Agentes desinflamatorios no esteroideos

²⁷Pinilla Sánchez J. Antonio. Tesis Doctoral UAB. 1995.

ANTECEDENTES

El Naproxén es uno de los medicamentos más vendidos en el mundo. Se comercializa exclusivamente el isómero S, ya que el isómero R es tóxico. Actualmente se obtiene por resolución óptica de la mezcla racémica. No obstante la obtención selectiva del isómero S es industrialmente atractiva, ya que la patente del producto expiró en 1993. El ibuprofen se obtiene también de forma racémica. Aunque cualquiera de los dos isómeros son tóxicos, se conoce que el isómero S es mucho más activo que el R

Hay que tomar en cuenta que en la hidroformilación asimétrica a nivel industrial se deben considerar las siguientes cuestiones:

- En muchos de los casos se obtienen valores importantes de enantioselectividad (>95%)
- No siempre la regioselectividad en el aldehído quirál es satisfactorio (>95%)
- El número de ciclos (turnovers) y la velocidad de conversión de los catalizadores son bajos para la aplicación industrial.
- En muchos de los casos se produce la racemización del aldehído durante la reacción.

La actividad de un catalizador conocida como frecuencia de recambio o TOF (turnover frequency) se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = (\text{mol de aldehídos producidos}) / (\text{mol de catalizador} \times \text{tiempo})$$

2.3. TIOFENOLATOS

Los tiolatos SR^- son ligantes aniónicos, donadores por azufre, con una fuerte afinidad hacia los iones metálicos. La coordinación de los tiolatos a metales es variada, presentándose ejemplos en los que se coordinan de modo terminal, o bien como puentes entre dos y hasta tres centros metálicos²⁸.

La reactividad de los tiolatos SR^- está regulada, básicamente, por las características electrónicas del sustituyente R. Por ejemplo, mientras más electronegativo sea el sustituyente R, el azufre tendrá una menor basicidad por el efecto inductivo del grupo R, que retira densidad electrónica del azufre y este tendrá una menor tendencia a unirse a más de un centro metálico.

Una de las características de los tiolatos es la similitud que guardan en su reactividad química con la de algunos halógenos, por esta razón se les incluye dentro del grupo de los pseudohalógenos²⁹.

²⁸Blower, P.J. Dilworth, J.R. *Coord. Chem Rev.* **1987**, 76, 121.

²⁹Nyholm, R.S., Skinner, J.F. and Stidard, M.H.B. *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 38

³⁰Usón, R., Forniés, J., Usón, M. A. and Apaolaza, J. A. *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, 187, 175.

³¹Usón, R., Forniés, J., Tomás, M. And Navarro, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1989**, 169

³²Atherton, M.J., Coleman, K.S., Fawcett, J Holloway, J.H., Hope, E.G., Karacar, A., Peck, L.A. and Saunders G.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1995**, 4029.

2.3.1 Compuestos con tiolatos puentes μ_2

Los compuestos cuyo átomo donador es el azufre son ligantes eficientes para muchos metales y sales metálicas, en especial los ligantes tiolato tienden a formar compuestos de coordinación con alta nuclearidad, de modo que son frecuentes los polímeros $[M(SR)_n]_m$. Existe también una gran variedad de compuestos diméricos^{30,31} del tipo $[M_2(SR)_6]^{n-}$ como se ejemplifica en la (figura 2.9).

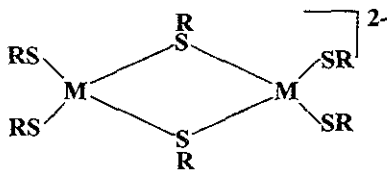


Figura 2.9 Compuestos del tipo $[M_2(SR)_6]^{n-}$ donde M puede ser: Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+}

Experimentalmente, se ha observado que pueden existir diversas conformaciones del anillo $M_2(SR)_2$ con respecto a la orientación de los sustituyentes R en los tiolatos puentes: cuando dicho anillo es plano, solo hay dos posibilidades, que ambos sustituyentes se encuentren sobre el plano del anillo lo que se conoce como isómero *syn* (figura 2.10), o bien que uno de los sustituyentes se encuentre por arriba del plano y el otro se dirija hacia la parte contraria, isómero *anti* (figura 2.11). Además, en la literatura se encuentran ejemplos en los que el anillo $M_2(SR)_2$ no es plano (figura 2.12)³², y se encuentra en una

Kennit, R.D.W. , Nichols, D.I and Peacock R.D. J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor. 1968.1898

ANTECEDENTES

conformación conocida como de mariposa. Esta conformación de mariposa puede arreglar a los grupos R de los puentes tiolato en tres distintas conformaciones: La primera *anti* (figura 2.13); la segunda *syn-exo* (figura 2.14), con los sustituyentes R apuntando hacia el lado contrario donde apuntan los vértices M del anillo, y la tercera, en la que ambos sustituyentes R apuntan en el sentido de los vértices M del anillo (*syn-endo*) (figura 2.15)²⁸.

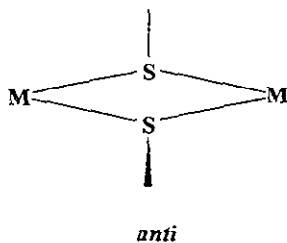
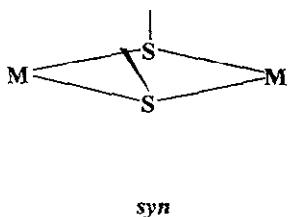


Figura 2.10 Conformación *syn*
del anillo $M_2(SR)_2$

Figura 2.11 Conformación *anti*
del anillo $M_2(SR)_2$

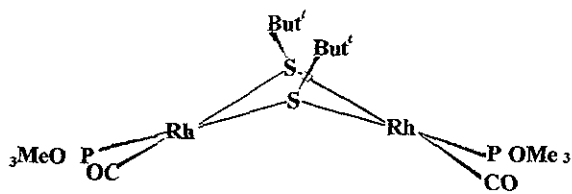
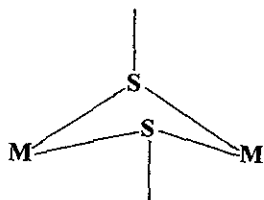
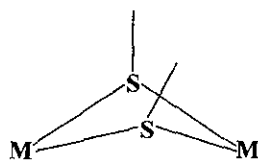


Figura 2.12 Ejemplo donde el anillo $M_2(SR)_2$ no es plano



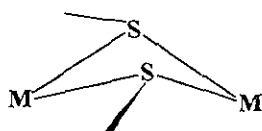
anti

Figura 2.13 Conformación de mariposa *anti*



syn-exo

Figura 2.14 Conformación de mariposa *syn-exo*



syn-endo

Figura 2.15 Conformación de mariposa *syn-endo*

Experimentalmente se ha observado que ninguna de estas distintas conformaciones²⁸ existe por sí sola, sino que, entre ellas, se establecen equilibrios dinámicos de interconversión. La existencia de este proceso en compuestos que contienen la unidad $M_2(\mu-SR)_2$ se debe al fenómeno *de inversión del átomo de azufre* (figura 2.16)²⁸.

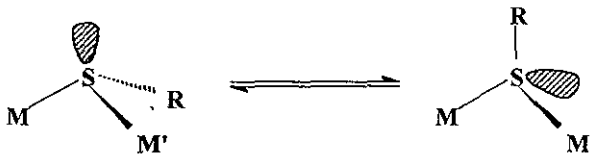


Figura 2.16 Fenómeno de inversión del átomo de azufre

Para la inversión en el átomo de azufre se han propuesto dos posibles mecanismos, que se sustentan en la formación de distintas especies en el estado de transición (figuras 2.17 y 2.18)²⁸

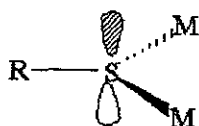


Figura 2.17 Mecanismo de inversión del átomo de azufre

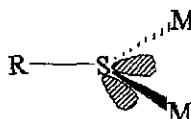


Figura 2.18 Mecanismo de inversión del átomo de azufre

Uno de los mecanismos implica la formación de una especie trigonal plana (figura 2.17), en la que la estabilización del estado de transición se debe a una posible interacción del orbital p lleno del azufre con los orbitales de los centros metálicos²⁸.

En el otro mecanismo propone la existencia de una especie como la mostrada en la (figura 2.18). En este caso, ambos pares libres del azufre se dirigen alternadamente a uno y otro metal y el proceso se describe como una rotación en lugar de una inversión con hibridación sp^3 mantenida en el átomo de azufre²⁸.

2.3.2 Compuestos con tiofenolatos fluorados

Uno de los comportamientos más comunes de los complejos de metales de transición con grupos SR^- coordinados, es su tendencia a formar unidades oligo y poliméricas^{33,34}. Esta tendencia, además de estar influenciada por el centro metálico y por efectos

estéricos³⁵, es fuertemente dependiente de la electronegatividad del sustituyente R, que, como ya se ha mencionado, altera las características donadoras del átomo de azufre. Una de las estrategias para disminuir la tendencia a formar unidades polinucleares en los complejos con tiolato es la de incluir sustituyentes parcial o totalmente fluorados. Un ejemplo claro en el que se observa este comportamiento es en los compuestos homolépticos del tipo $[M(SR)_4]^{2+}$ con metales del grupo del platino con configuración d^8 , en esta clase de compuestos se encontró que cuando el grupo R es C_6H_5 , no se pueden obtener especies monoméricas, y cuando $R=C_6F_5$, se aíslan los monómeros, hecho que sin duda, está relacionado con la electronegatividad del grupo R^{36,37}.

Pero la alta electronegatividad de los grupos C_6F_5 , no impide la formación de especies polinucleares. Existen en la literatura ejemplos de especies diméricas (figura 2.19) y poliméricas (figura 2.20)³⁸.

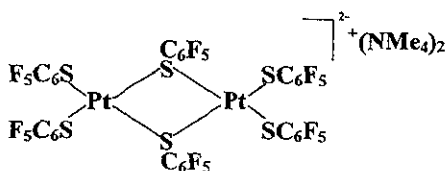


Figura 2.19 Especies diméricas del tipo $M_2(SR)_6$

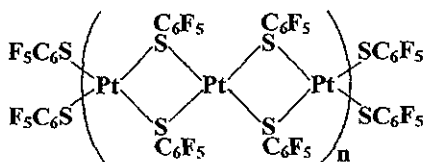


Figura 2.20 Especies diméricas del tipo $M_2(SR)_6$

³³ Woodward, P., Dahl, L.F., Abel, E. W. And Crosse, B.C. *J. Amer. Chem. Soc.* 1965, 87, 5251.

³⁴ Zanella, R., Ros, R. And Graziani, M. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 2736.

³⁵ Davidson, J.L. and Sharp, D. W. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1957.

³⁶ Salecido, R. and Torrents, H. *Trans. Met. Chem.* 1980, 5, 247.

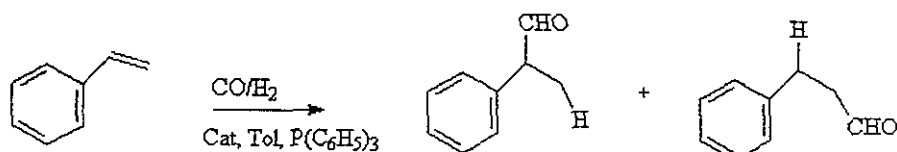
³⁷ Grobe, J. And Kober, F. *J. Organomet. Chem.* 1970, 24, 191.

³⁸ Morales David, Tesis de Licenciatura, UNAM, 1993

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de los compuestos: dinucleares de rodio (I) que se muestran en la **figura 3.1**. Se discuten además los resultados de la evaluación catalítica de los compuestos I a V en la siguiente reacción de hidroformilación de estireno.



Reacción de hidroformilación efectuada

3.1 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DINUCLEARES DE RODIO

Los compuestos I a IV fueron sintetizados mediante la siguiente secuencia de reacciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

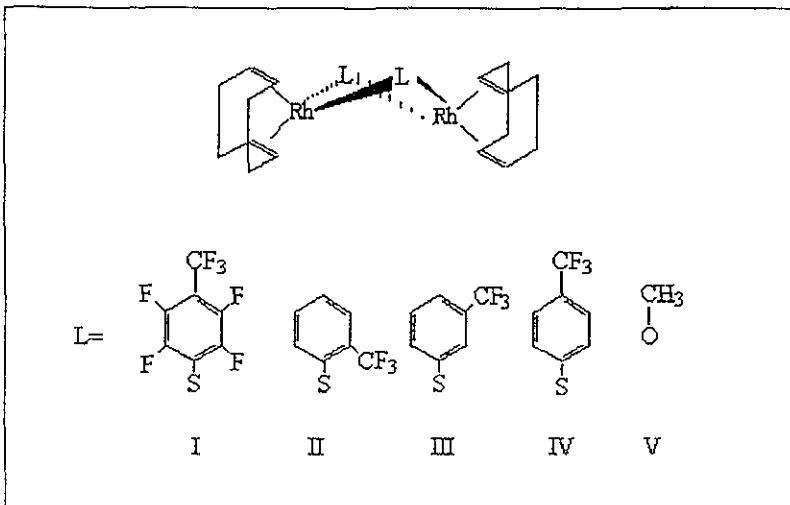
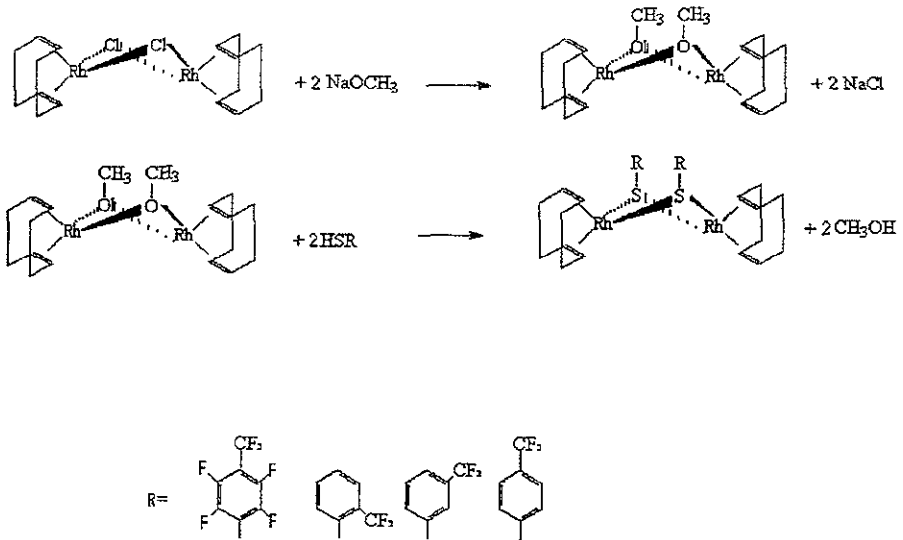


Figura 3.1 Precursores catalíticos

La sustitución de los puentes metóxido por los tiolato es una reacción especialmente "limpia", ya que la producción de MeOH, como subproducto, incrementa la pureza de los

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

productos obtenidos y probablemente contribuye en los rendimientos, relativamente altos, obtenidos (ver **tabla 3.1**).

En todos los casos, la reacción 2 produce sólidos cristalinos estables al aire.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DINUCLEARES DE RODIO

En virtud de la relativa similitud de los compuestos obtenidos, en adelante, los datos resultantes a partir de cada técnica experimental - temperatura de fusión, solubilidad, análisis elemental, espectroscopia vibracional, espectroscopia de masas, Resonancia Magnética Nuclear y difracción de Rayos-X- se describen y se discuten de manera global incluyendo a los cuatro compuestos I a IV.

3.2.1 Propiedades físicas

Los compuestos I a IV son sólidos cristalinos. El compuesto I es rojo mientras que los compuestos II a IV son amarillos. Este intervalo de coloración es el esperado para compuestos d^8 cuadrados, con ligantes ubicados en la región media de la serie espectroscópica. El rendimiento y algunas propiedades físicas de los compuestos obtenidos se muestran en las **tabla 3.1** En la **tabla 3.2** se presentan los resultados de análisis elemental.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

COMPUESTO	COLOR	P.F. (°C)	RENDIMIENTO	PESO MOLECULAR (g/mol)
I	Rojo	240	92.34%	920
II	Amarillo	187	87.67%	776
III	Amarillo	180	98.98%	776
IV	Amarillo	177	83.45%	776

Tabla 3.1 Rendimiento y algunas propiedades físicas

Los puntos de fusión de los compuestos II a IV se encuentran en un intervalo de ca. 10°C (177 a 187°C), como es razonable dada su relativa semejanza. En contraste el compuesto perfluorado tiene una temperatura de fusión casi 60°C más alta que probablemente refleja, un incremento de las interacciones intermoleculares.

A continuación se muestran en la **tabla 3.2**, los resultados obtenidos por medio de análisis elemental tanto experimental como teórico.

Compuesto	ANÁLISIS ELEMENTAL	
	% Teórico	% Experimental
I	C=38.98, H=3.05, S=6.94	C=39.10, H=2.75, S=7.40
II	C=46.40H=4.15, S=8.26	C=44.81, H=3.94, S=7.36
III	C=46.40H=4.15, S=8.26	C=44.82, H=3.90, S=6.90
IV	C=46.40H=4.15, S=8.26	C=45.05, H=3.97, S=8.09

Tabla 3.2. Datos de análisis elemental obtenidos para los compuestos

El análisis elemental experimental concuerda con el esperado teóricamente para la formulación propuesta.

Por otro lado en la **tabla 3.3**, se presentan las solubilidades relativas de estos compuestos, donde se puede ver que disminuye las solubilidades, conforme se disminuye la polaridad de los disolventes utilizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Compuesto	Solubilidad a temperatura ambiente		
	MS	S	PS
I	CHCl ₃	(CH ₃) ₂ CO	Tolueno
II	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₆ H ₁₂
III	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₆ H ₁₂
IV	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₆ H ₁₂

MS=Muy soluble S=Soluble PS=Poco soluble

Tabla 3.3. Solubilidades relativas a temperatura ambiente de los compuestos.

3.1.2 Espectroscopía de infrarrojo (IR)

Las bandas más intensas encontradas en los espectros de infrarrojo para cada uno de los compuestos I a IV se muestran en la **tabla 3.4**.

COMPUESTO	ν (cm ⁻¹)	
	SR	COD
I	1322.9, 1142.8, 1198.9, 1174.7	2943.2, 2881.0, 2834.3, 1473.9
II	1311.5, 1170.4, 1124.8, 1108.03	2914.33, 2873.69, 2825.88, 1465.58
III	1323.8, 1154.1, 1268.1, 1213.5	3009.73, 2990.06, 2869.39, 2831.99, 1471.80
IV	1321.5, 1163.9, 1119.4, 1084.20	2915.60, 2876.25, 2830.06, 1476.4

Tabla 3.4 Datos de espectroscopía de IR de cada uno de los compuestos sintetizados

Los espectros de infrarrojo (ver **figuras 1 a 5, apéndice I**) muestran con claridad, la presencia de los compuestos estudiados (ciclooctadieno y tiolato). Las bandas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

características del 1,5- ciclooctadieno en ca. 3010-2910, 2990-2870, 2870-2825 y 1465-1476 cm^{-1} se desplazan por la influencia de los ligantes tiolato.

Las señales observadas permiten confirmar la presencia simultánea de los grupos tiolato y 1,5-ciclooctadieno, coordinados.

Por otro lado, las bandas correspondientes a los ligantes tiolato son prácticamente las mismas a los tioles puros como por ejemplo en 1325-1315, 1260-1120, 1100-1070 cm^{-1} .

Dado la intensidad relativa de las bandas en infrarrojo es función de la polaridad del enlace, las bandas más intensas corresponden a las vibraciones carbono-flúor.

3.2.3 Difracción de rayos X

La estructura cristalina obtenida por difracción de rayos X del compuesto I [$\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2$] se muestra en la **figura 3.2**, debido a que la configuración electrónica del rodio es un d^8 , presenta una estructura cuadrada, lo que se confirma al observar los ángulos de enlace de la esfera de coordinación del rodio. La conformación del anillo binuclear $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2]$ es angulada y con respecto al par libre del azufre la conformación es *syn-exo* ver (**tabla 3.5**). Los principales ángulos y distancias de enlace se presentan en el **apéndice I**, así como sus parámetros de difracción de rayos X. Los datos cristalográficos se presentan en la **tabla 1 del apéndice I**, y en la **tabla 2 del apéndice I** se presentan los ángulos y distancias de enlace del compuesto I.

S(3)-Rh(1)-S(4)	87.34° (3)
C(10)-Rh(2)-S(4)	95.17° (12)
C(13)-Rh(2)-S(3)	94.09° (12)
S(4)-Rh(2)-S(3)	87.36° (3)

Tabla 3.5. Ángulos de enlace del anillo binuclear $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2]$ del compuesto I

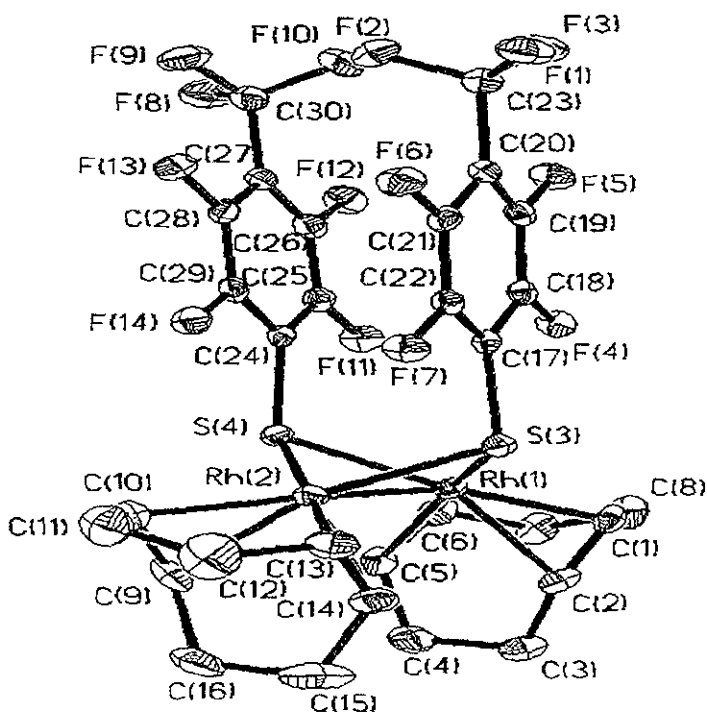


Figura 3.2. Estructura de rayos X del compuesto I $\{[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_7\text{CF}_3\text{-4})(\text{COD})]_2\}$

3.1.3 Espectroscopía de masas

En la tabla 3.6 se muestran los fragmentos (m/z) más importantes encontrados para cada uno de los compuesto. I a IV.

COMPUESTO	m/z
I	[Rh ₂ (SR) ₂ (COD) ₂](920) [Rh ₂ (SR)(COD) ₂](671) [Rh ₂ (SR)(COD)](460)
II	[Rh ₂ (SR) ₂ (COD) ₂](776) [Rh ₂ (SR)(COD) ₂](599) [Rh ₂ (SR)(COD)](489)
III	[Rh ₂ (SR) ₂ (COD) ₂](776) [Rh ₂ (SR)(COD) ₂](599) [Rh ₂ (SR)(COD)](489)
IV	[Rh ₂ (SR) ₂ (COD) ₂](776) [Rh ₂ (SR)(COD) ₂](599) [Rh ₂ (SR)(COD)](489)

Tabla 3.6 Datos de espectroscopía de masas de cada uno de los compuestos sintetizados

Los espectros de masas fueron un auxiliar importante ya que, en cada caso se observa la señal que corresponde al peso del ion molecular, confirmando la naturaleza bimetalica esperada para estos compuestos.

Es importante notar que esta característica binuclear se conserva a lo largo de la secuencia de fragmentación encontrada, lo que demuestra que el sistema Rh-S-Rh es relativamente estable.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los cuatro sistemas presentan un patrón de fragmentación común (figura 3.3) en el que se pierde un grupo SR' y un grupo C_3H_{12} consecutivamente.

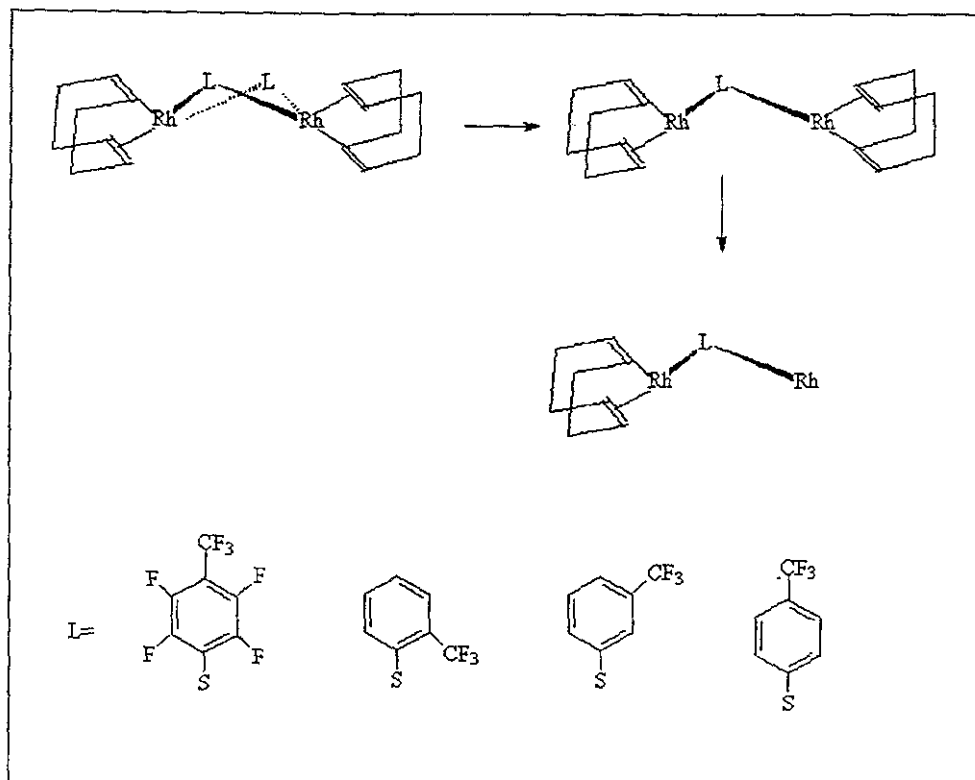


Figura 3.3 Posible patrón de fragmentación de los cuatro sistemas (del I al IV)

3.2.5. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de la resonancia magnética de los núcleos ^1H y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ para los compuestos obtenidos

a) Compuesto I $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{COD})\}_2]$

Para el caso de la RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ que se ilustra en las figuras 3.4 y 3.5, se observan tres señales centradas que corresponden a los núcleos de flúor del tiofenolato puente en las posiciones *orto en* -131.192, y *meta en* -144.97 (figura 3.5) y *para* -57.415 (figura 3.4).

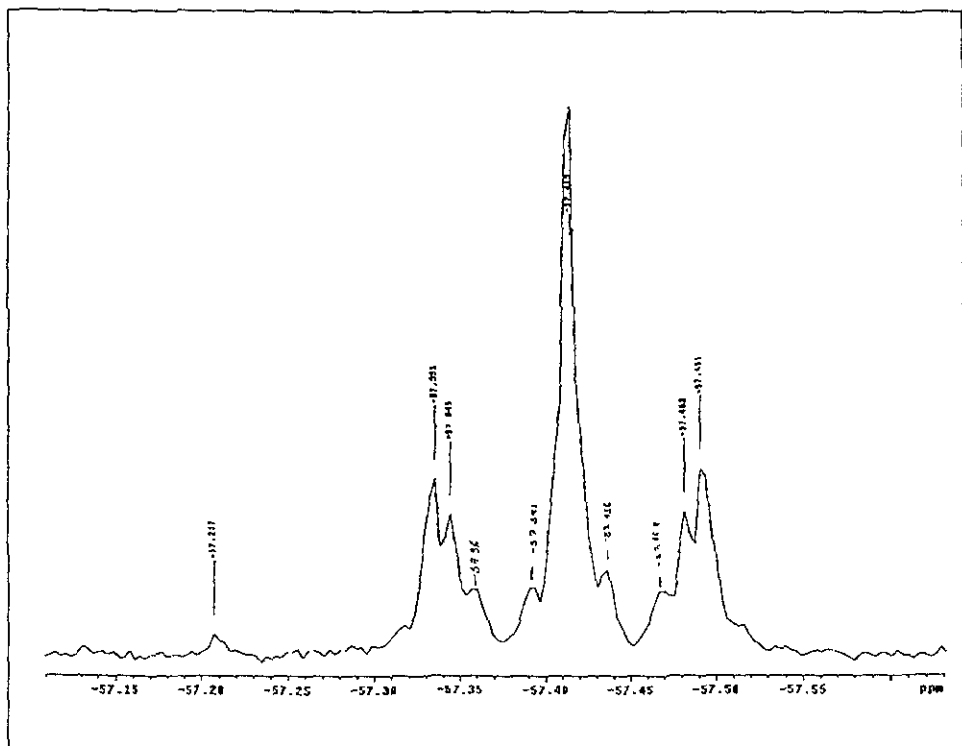


Figura 3.4 Señal correspondiente al CF_3 en posición *para* del compuesto I $[\{\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$

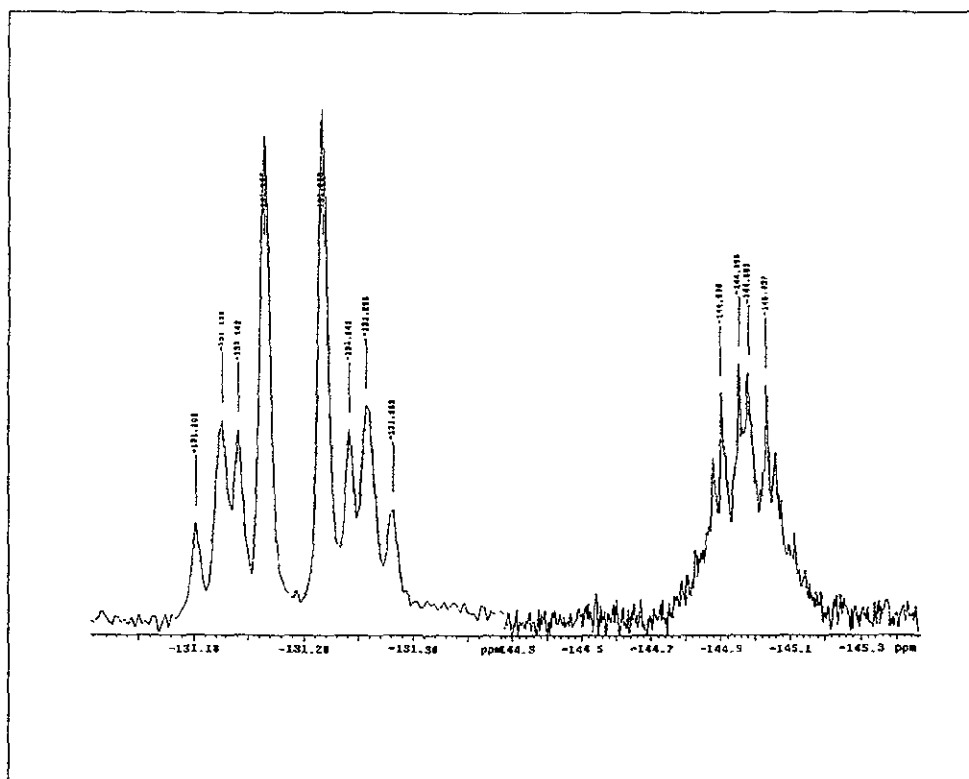


Figura 3.5 Señales correspondientes a los núcleos de flúor en posición *orto* y *meta* para el compuesto I $[\{\text{Rh}(\text{SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$

La asignación de señales se realizó en base a su integración y a sus desplazamientos químicos. En los espectros obtenidos las reglas de multiplicidad no se cumplen por lo que se deduce que no son de primer orden. Cabe destacar que el sistema de espín se puede aproximar a un sistema $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}_3$. Los resultados reportados para sistemas análogos³⁹, presentan un pseudotriplete para el grupo CF_3 . El espectro de esta molécula da una señal

³⁹ Torrens H. y Martínez G. Trabajo por publicar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

más complicada que un pseudotriplete, en un intento de simulación del espectro por medio del programa gNMR, se encuentra que la señal está compuesta por tres pseudotripletos de diferente intensidad. Esto se atribuye a procesos dinámicos como inversión de azufre y anillo reportado para sistema análogos²⁸ (ver página 22).

Como se puede observar (**figura 3.5**), por estos efectos se ven afectados los átomos *orto* y *meta* ya que se observan más señales de las esperadas.

En la **tabla 3.7** se muestran los desplazamientos químicos aparentes (punto medio de cada multiplete) e intensidades para los átomos de flúor.

$\delta(\text{ppm})$	ASIGNACIÓN	INTENSIDAD	MULTIPLICIDAD
-131.192	<i>Orto</i>	2	Multiplete
-144.971	<i>Meta</i>	2	Multiplete
-57.415	CF_3	3	Multiplete

Tabla 3.7 Asignación de señales de RMN $^{19}F\{^1H\}$ para el compuesto I $[\{Rh(SC_6F_4-CF_3)_4(COD)\}_2]$

Por lo que respecta a la RMN de 1H (**figura 9, apéndice I**), se observan tres señales, en 4.701 ppm una señal ancha debida a los protones vinílicos (Hv) del ciclooctadieno, y en 2.871 y 2.837 ppm dos señales (punto medio de cada multiplete) originadas por los protones metilénicos (axiales y ecuatoriales) del ciclooctadieno. En todos los casos la integración para estos tres distintos núcleos es la esperada.

²⁸Blower, P.J. Dilworth, J.R. *Coord Chem Rev.* 1987, 76, 121

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La asignación para estos tres átomos se realizó por comparación con los desplazamientos químicos e integraciones reportados⁴⁰. Sin embargo las señales son anchas y no cumplen las reglas de multiplicidad, lo que nos sugiere, de nuevo, la presencia de procesos dinámicos como los mencionados anteriormente. En la **tabla 3.8** se indican los desplazamientos químicos e integrales, de la RMN de ¹H.

$\delta(\text{ppm})$	ASIGNACIÓN	INTEGRAL	MULTIPLICIDAD
4.701	Protón vinílico	1	Singlete
2.871	Protones metilénicos	1	Multiplete
2.837	Protones metilénicos	1	Multiplete

Tabla 3.8 Asignación de señales de RMN ¹H para el compuesto **1** $\{[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})]_2\}$

Este espectro es también de segundo orden.

⁴⁰ Tiburcio B. Jorge. Tesis de Licenciatura. UNAM. 1993.

b) Compuesto II [$\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-2})(\text{COD})\}_2$]

El espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete para el caso CF_3 , en la posición *orto* en -66.640 ppm (**figura 14, apéndice I**).

En lo que se refiere a la RMN de ^1H (**figura 10, apéndice I**), se observan las señales debidas al ciclooctadieno es una señal ancha en 4.145 ppm debida a los protones vinílicos y en 2.359 y 1.847 ppm multipletes debido a los protones metilénicos.

Las asignaciones de las señales correspondientes a los protones aromáticos fueron hechas en base a la secuencia de aparición de estas debida a su desprotección o protección ocasionada por los grupos funcionales adyacentes. Así la señal que se encuentra a campo bajo 7.664 ppm es asignada al protón más cercano al grupo CF_3 (H_4) ver **figura 3.6**, ya que éste es un grupo electroatractor que desprotege al protón; en 7.559 ppm y en 7.313 ppm (H_3 y H_2) se encuentran los dos protones que no están influenciados por la acción de algún grupo funcional cercano, y por último en 7.221 ppm es la señal debida al protón (H_1), que está más cercano al azufre siendo este un grupo electrodonador, del que se esperaría una mayor protección de protón y, por lo tanto, esta señal se encuentra en campo más alto en el intervalo de los protones aromáticos. Cabe destacar que esta señal se sobrepone con la señal correspondiente al disolvente CDCl_3 .

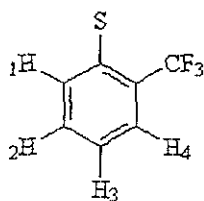
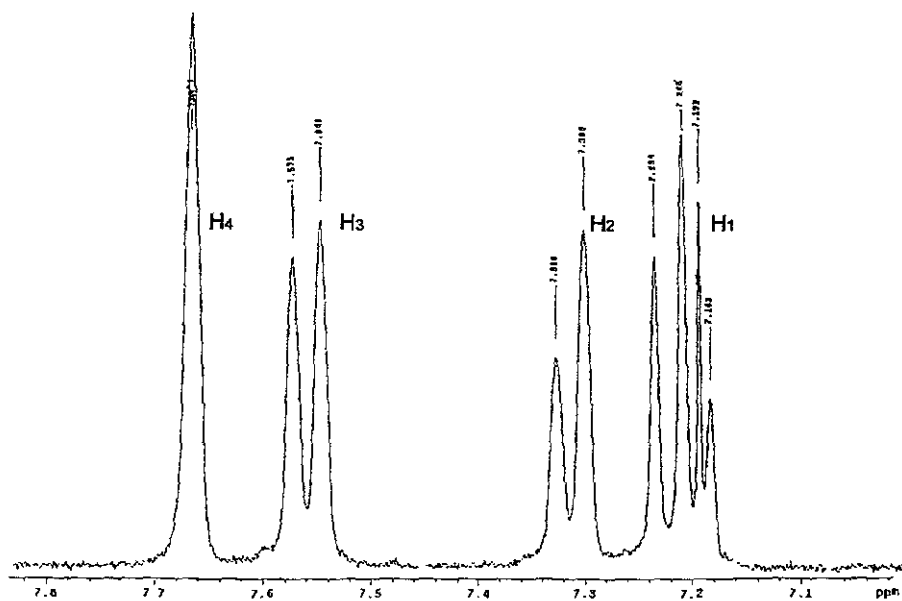


Figura 3.6 Asignación de los protones aromáticos del compuesto II $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-2})(\text{COD})\}_2]$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **tabla 3.9** se muestran las integraciones y desplazamientos químicos asignados a cada protón.

$\delta(\text{ppm})$	ASIGNACIÓN	INTEGRAL	MULTIPLICIDAD
4.145	Protones vinílico	4	Singulete
2.359	Protones metilénicos	4	Multiplete
1.847	Protones metilénicos	4	Multiplete
7.221	H ₁	1	
7.559	H ₂	1	
7.313	H ₃	1	
7.664	H ₄	1	

Tabla 3.9 Asignación de señales de RMN ¹H para el compuesto $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-2})(\text{COD})\}_2]$

c) Compuesto III [$\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{COD})\}_2$]

En lo referente a RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ (figura 15, apéndice I), se encuentra un singulete debido al CF_3 en la posición *meta* ya que los tres fluores son equivalentes, se encuentra en - 61.585 ppm.

Para la RMN de ^1H (figura 11, apéndice I) se observan las señales debidas al ciclooctadieno, en 3.951 una señal ancha correspondiente a los protones vinílicos, y en 2.365 y 1.765 ppm las señales para los protones metilénicos.

Acerca de las señales debidas a los protones aromáticos, la asignación se realizó en base a su protección o desprotección que sufren con respecto a los grupos funcionales adyacentes (ver figura 3.7). A campo más bajo aparece la señal debida a H_4 , ya que se encuentra adyacente al grupo CF_3 que es un grupo electroattractor que desprotege al protón, y el azufre que es electrodonador, que lo protege, aparece en 7.972 ppm, esta señal es un pseudodoublete, debido al acoplamiento con el grupo CF_3 . Posteriormente aparece la señal centrada debida a H_3 ya que se encuentra adyacente al grupo CF_3 que lo desprotege, aparece en 7.531 ppm, esta señal también es un pseudodoublete. Consecuentemente se observa la señal de H_2 en 7.428 ppm, no se encuentra adyacentes de forma cercana a grupos funcionales que alteren su ambiente químico, esta señal es un pseudotriplete. A campo más alto aparece H_1 , se encuentra cercano a él, el azufre grupo electrodonador que protege al protón, la señal se encuentra en 7.236 ppm, se debería esperar un pseudotriplete, pero no es apreciable debido a que se sobrepone con la señal del disolvente. Este espectro no cumple las reglas de multiplicidad, por lo que se deduce que no es de primer orden

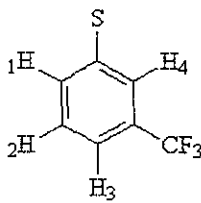
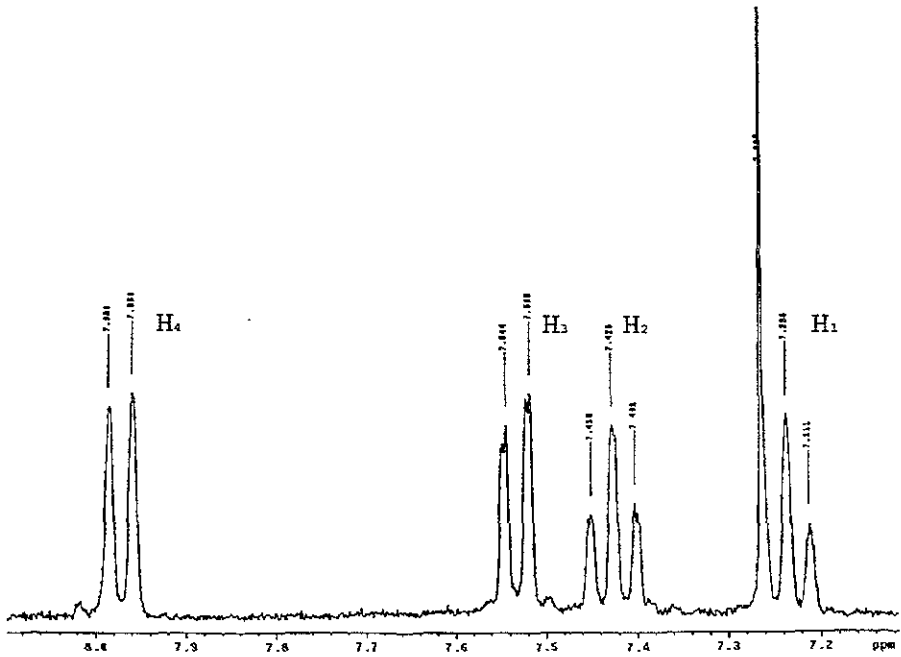


Figura 3.7 Asignación de los protones aromáticos del compuesto III [$\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{COD})\}_2$]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **tabla 3.10** se muestran las integraciones y desplazamientos químicos debidos a cada protón asignado.

$\delta(\text{ppm})$	ASIGNACIÓN	INTEGRAL	MULTIPLICIDAD
3.951	Protones vinílico	4	Singulete
2.365	Protones metilénicos	4	Multiplete
1.765	Protones metilénicos	4	Multiplete
7.531	H ₃	1	
7.428	H ₂	1	
7.236	H ₁	1	
7.972	H ₄	1	

Tabla 3.10 Asignación de señales de RMN ¹H para el compuesto $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{COD})\}_2]$

d) Compuesto IV [$\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2$]

La RMN de $^{119}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto IV (figura 16, apéndice I), muestra un singlete en -66.388 debido al grupo CF_3 en posición *para*, ya que todos los núcleos de flúor son equivalentes.

Los espectros de la RMN de ^1H (figura 19, apéndice I), en la región del ciclooctadieno una señal ancha en 4.220 debida a los protones vinílicos, y multipletes en 2.366 y 1.873 ppm debidos a los protones metilénicos.

Debido a la simetría que presenta el anillo $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4}$, cabe destacar que el sistema de espin se aproxima a un sistema $\text{AA}'\text{BB}'\text{X}$, y se espera la presencia de dos señales (ver figura 3.8), ya que H_1 y H_2 presentan equivalencia química, al igual que H_3 y H_4 . Debido a que H_3 y H_4 se encuentran adyacentes al grupo CF_3 con carácter electroattractor desprotege a estos protones, apareciendo a campo bajo dos señales centradas en 7.470 ppm. Por el contrario H_1 y H_2 , cercanos al azufre, que es electrodonador, protege a estos protones observándose a campo más alto dos señales centradas en 7.325 ppm. Este espectro es de segundo orden. Con respecto a las integraciones se ajustan muy bien con lo esperado ver la tabla 3.11.

$\delta(\text{ppm})$	ASIGNACIÓN	INTEGRAL	MULTIPLICIDAD
4.220	Protón vinílico	4	Singlete
2.366	Protones metilénicos	4	Multiplete
1.873	Protones metilénicos	4	Multiplete
7.470	$\text{H}_3=\text{H}_4$	2	
7.325	$\text{H}_1=\text{H}_2$	2	

Tabla 3.11 Asignación de señales de RMN ^1H para el compuesto [$\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2$]

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

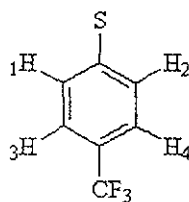
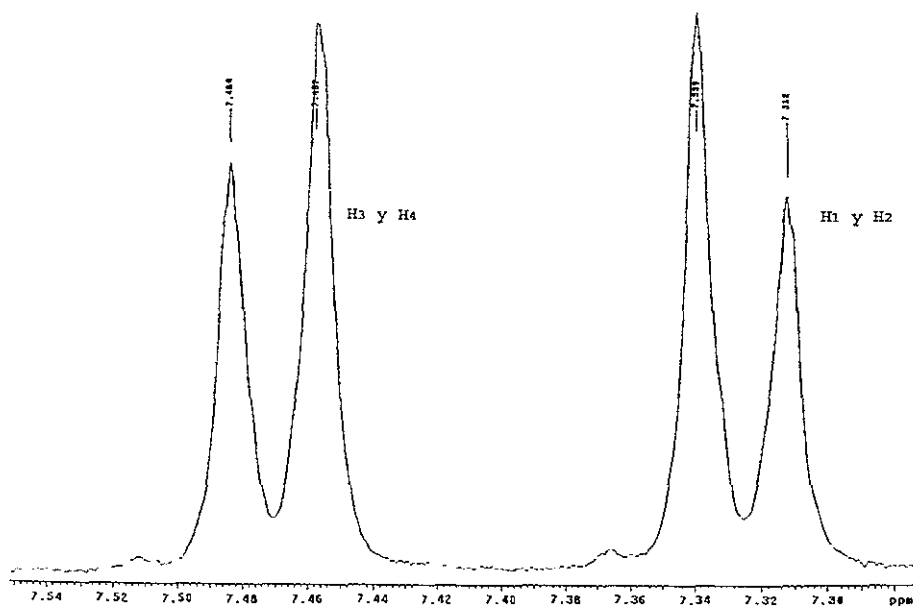


Figura 3.8 Asignación de los protones aromáticos del compuesto IV [$\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2$]

3.2.5 Hidroformilación del estireno

Como se ha comentado en el Cap. I (página 3), la hidroformilación de los vinilarenos y la posterior oxidación de los aldehídos obtenidos da lugar a los ácidos arilpropiónicos, que son productos de gran importancia industrial. En el presente trabajo la hidroformilación del estireno da como resultado la formación de tres productos en diferentes proporciones: el aldehído ramificado (2-fenilpropanal), que tiene un centro quiral, y por lo tanto dos enantiómeros, y el aldehído lineal (3-fenilpropanal) (figura 3.9).

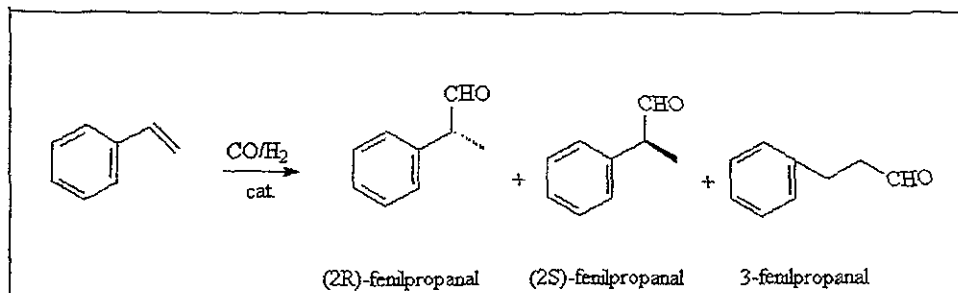


Figura 3.9 Productos de la hidroformilación del estireno

Cabe destacar que todos los catalizadores usados son quimioselectivos, es decir, no se espera detectar la presencia de otro producto en la reacción que no sean los aldehídos antes mencionados. En concreto, no se van a observar productos de hidrogenación, tales como el etilbenceno. Esta quimioselectividad se ha observado en compuestos del tipo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ¹⁷.

¹⁷ Ph. Kalck, J.M. Frances, P.M. Pfister, T.G. Southern, A. Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 510.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es importante indicar que en la hidroformilación del estireno, y de los vinilarenos en general ambos con catalizadores de rodio, se obtiene mayoritariamente el aldehído ramificado, a diferencia de las olefinas simples en el que el producto mayoritario es el aldehído lineal. Dos probables explicaciones de la formación mayoritaria del isómero ramificado (2-fenilpropanal), puede ser que se encuentra favorecido por efectos electrónicos, ya que el carbono α del estireno (el que se encuentra unido al fenilo), puede estabilizar mejor la carga que el carbono β , debido a la resonancia por el anillo aromático, lo que facilita la formación del alquil complejo ramificado con respecto al lineal (figura 3.10a).

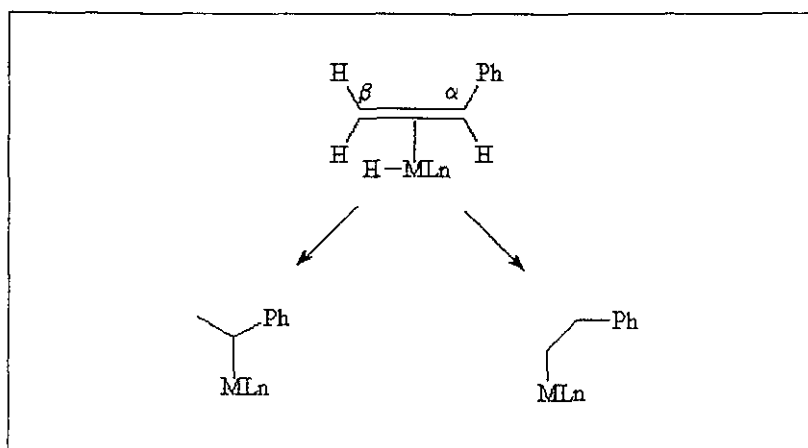


Figura 3.10a Mecanismo probable de formación del (2-fenilpropanal)

Otra explicación probable (figura 3.10b), sería que el complejo electrónicamente insaturado B se transforma en un compuesto con coordinación η^3 , relativamente estable, el cual puede desplazar el equilibrio hacia la especie ramificada⁴¹.

⁴¹ van Roy A., Orj E.N., Kamer P.C. Van Leeuwen P.W.N.M., *Organometallics*, 1995,14,34

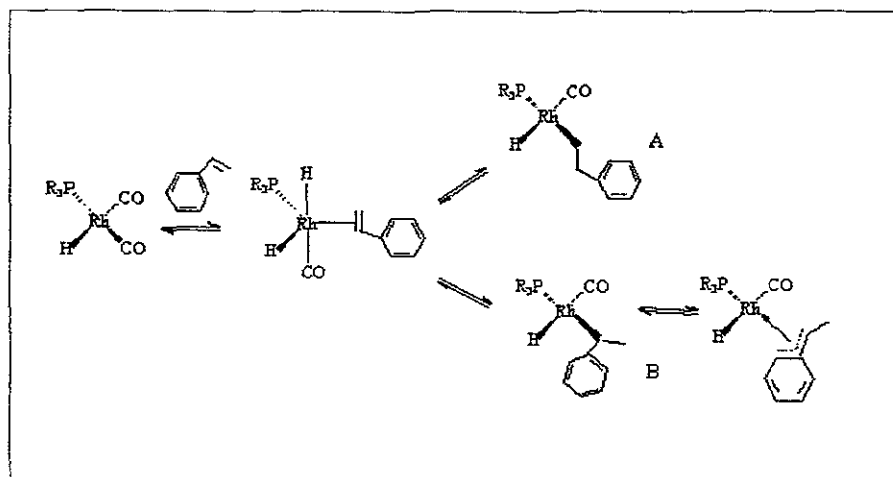


Figura 3.10b Mecanismo probable de formación del (2-fenilpropanal)

Las condiciones de reacción de la evaluación catalítica se eligieron de la siguiente manera. Para determinar las condiciones de presión y temperatura adecuadas, se realizaron evaluaciones previas de operación para el estudio de la reacción de hidroformilación de estireno utilizando el compuesto V [$\{\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})\}_2$]. Este compuesto se escogió debido a que se encuentra publicado el hecho de que forma especies tipo Wilkinson en reacciones de hidroformilación, enfatizando que se utilizará como sistema comparativo para los precursores catalíticos a evaluar (I a IV). Se destaca también, que se incluyen los resultados para el sistema catalítico VI (figura 3.11) obtenidos por Edgar Vargas⁴³, donde hace uso de sistemas catalíticos similares (bistiolato), donde el anillo aromático no presenta sustituyentes fluorados, en este sentido nos interesa observar el efecto de las variaciones en las propiedades electrónicas de los ligandos tiolato en las evaluaciones catalíticas (I a VI).

⁴³ Vargas M. E. Tesis de Licenciatura UNAM.2001

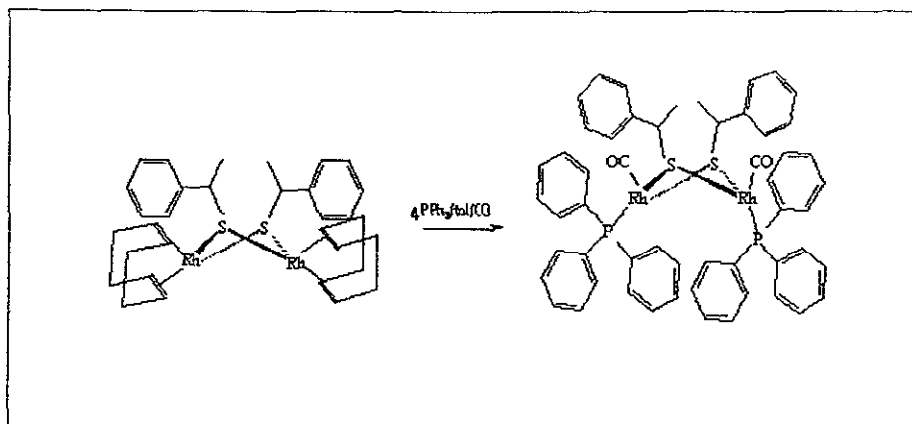


Figura 3.11 Sistema VI

También se quiere observar el efecto de variar la presión sobre la actividad y regioselectividad de los sistemas catalíticos (I a V), manteniendo la temperatura constante. El hecho de variar la presión y no la temperatura, es que en ambos casos el incremento de estas variables, aumenta la actividad de los precursores catalíticos, en este caso de los sistemas (I a IV), pero en el caso concreto de la temperatura se aduce que puede existir la ruptura de los puentes tiolato (**figura 3.12**), dando lugar a un equilibrio entre especies dinucleares y especies monoméricas tipo Wilkinson, y lo que se pretende es observar el efecto que tienen estos precursores catalíticos en la evaluación de hidroformilación manteniendo su propiedad dinuclear. Una particularidad que tienen las especies mononucleares tipo Wilkinson, es que son bastante activas, por lo que aumenta el porcentaje de conversión, pero esto se ve reflejado en una disminución en la regioselectividad que presentan, ya que no existe un factor de control en las condiciones moleculares reactantes

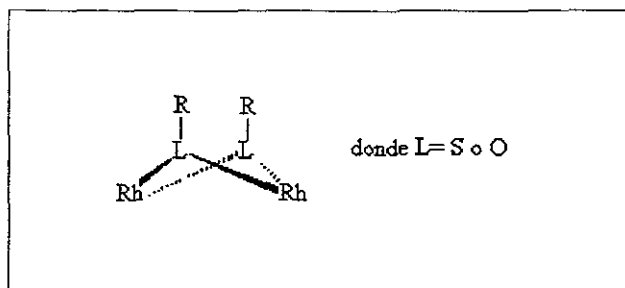


Figura 3.12 Núcleo de los precursores donde se muestra la presencia de ligantes puentes tiolato o metóxi (μ -LR)

De los resultados obtenidos de las evaluaciones previas con el sistema catalítico V (ver **tablas 5 y 10, apéndice II**), los mejores resultados fueron a 60°C y 5 bar, estos resultados son utilizados para comparar el efecto de las variaciones electrónicas con los sistemas (I, II, III, IV, y VI) Y para observar el efecto de la variación de la presión, las condiciones óptimas con el sistema V fueron a 60°C y 10 bar. para compararlas con los sistemas (I a IV).

Estudios previos⁴² han demostrado que el disolvente tiene una influencia importante en la actividad del catalizador. El disolvente debe ser inerte, la mezcla de gas (CO/H₂) debe ser soluble en él y debe existir una buena difusión. Los antecedentes publicados muestra que disolventes poco polares y poco coordinantes mejoran el desempeño de los catalizadores. Por esta razón se utilizó como disolvente tolueno.

⁴² R.M: Despande, S.S. Divekar, B M Bhanage and R.V. Chaudhori., *J. Mol. Catal.*, 77, 1992, 113; *J. Mol. Catal.*, 78, 1993, L37

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El adicionar fosfinas como co-catalizadores permite la modulación de la regioselectividad por medio de efectos estéricos y electrónicos. Los ligantes fosfina son buenos donadores- σ y buenos aceptores- π , esto le provee un efecto modulador que induce o retira densidad electrónica cuando el intermediario lo requiera. Se ha encontrado que una relación 4/1 P/Rh es adecuada para obtener especies activas y selectivas⁴³.

El agregar fosfinas a los precursores catalíticos es con el fin de evitar la formación de especies tetracarboniladas inactivas, ya que su presencia es favorecida con presión de CO (figura 3.13), y el exceso del ligante fosforado libre desplazaría el equilibrio hacia complejos mixtos carbonil-fosfinas que son precursores de especies catalíticamente activas.

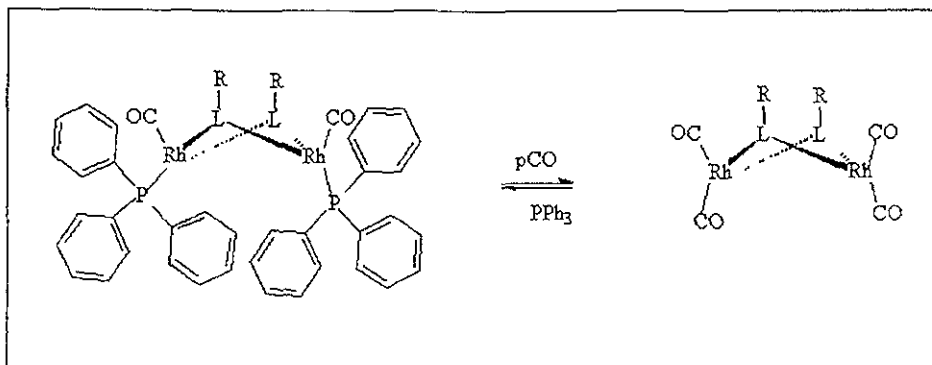


Figura 3.13 Efecto de un exceso de presión de CO

⁴³ Bayón J., Claver C., Masdeu-Bultó A., *Coord Chem Rev* 1999,193,73.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad de un catalizador conocida como frecuencia de recambio o TOF (turnover frequency) se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = (\text{mol de aldehídos producidos}) / (\text{mol de catalizador} \times \text{tiempo})$$

En la **tabla 3.12**, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica del sistema VI (**figura 3.14**), se realizó a las mismas condiciones que los sistemas (I a V) ver (**apéndice II**), 0.0125 mmol del precursor catalítico se disuelven en 10 ml de tolueno poniendo las siguientes relaciones con respecto al precursor catalítico $[\text{estireno}]/[\text{prec. catalítico}] = 400$, $[\text{PPh}_3]/[\text{prec. catalítico}] = 4$, y las condiciones del reactor fueron las siguientes; $T = 60^\circ\text{C}$, $p = 5$ bar de la mezcla (CO/H_2) 1:1

En la **figura 3.15** se presentan los resultados obtenidos.

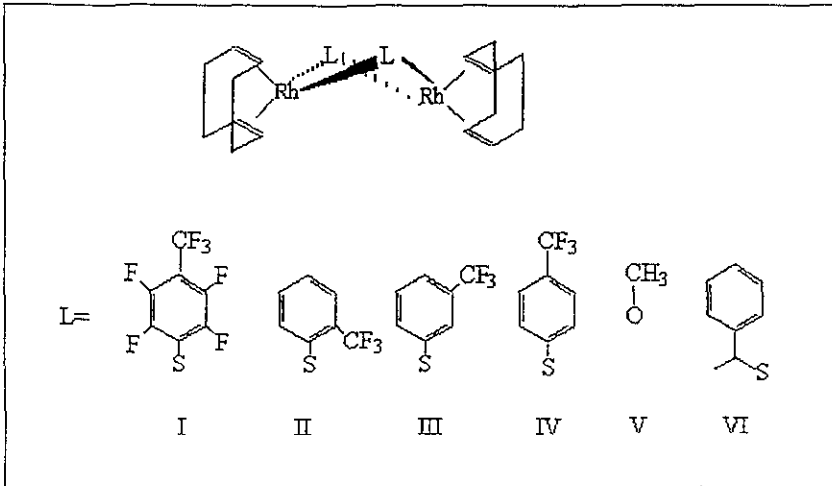


Figura 3.14. Sistemas catalíticos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Conversión	Quimio(%)	Regio (%)
60	0.5	58	>99	86
60	1.3	83	>99	85
60	2.0	97	>99	86

Tabla 3.12. Resultados de la evaluación catalítica del sistema VI a p=5 atm

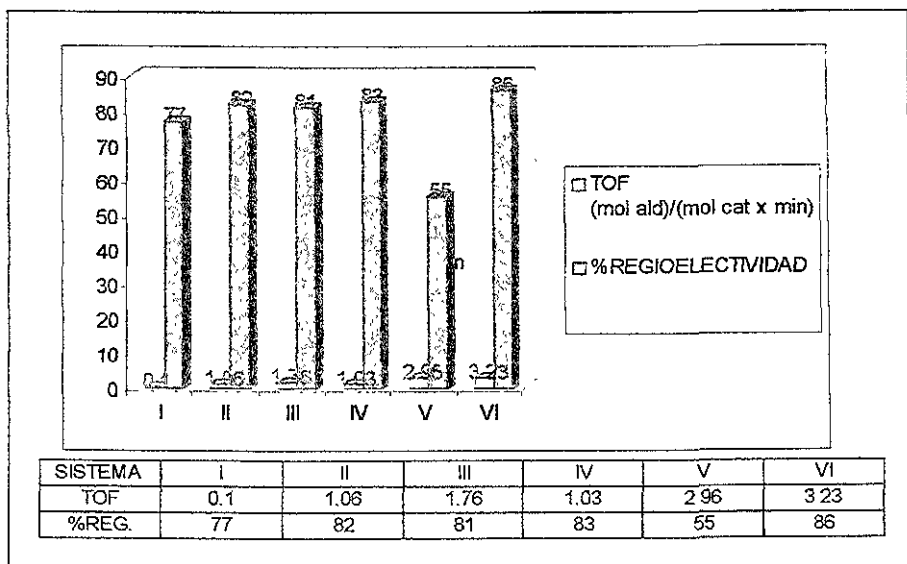


Figura 3.15 TOF y %Regioselectividad de los sistemas (I al V) comparado con el sistema VI a 60°C y p=5 bar

La regioselectividad se calcula con respecto al 2-fenilpropanal con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Regioselectividad} = \left[\frac{(2\text{-fenilpropanal})}{(2\text{-fenilpropanal} + 3\text{-fenilpropanal})} \right] \times 100.$$

a) Efecto de las variaciones de las propiedades electrónicas de los ligantes tiolato

El modificar las propiedades electrónicas de los ligantes tiolato tiene influencia en su desempeño catalítico, como se observa al comparar el sistema VI, ya que éste presenta propiedades estéricas similares con los sistemas (I a IV). En el caso de los ligantes tiolato fluorados, poseen flexibilidad molecular similar al sistema VI, por lo que su diferencia en su desempeño estriba en sus propiedades electrónicas. De la **figura 3.15** se observa que el sistema VI presenta un mejor desempeño en su actividad, (tanto en TOF, como en % de regioselectividad) esto puede atribuirse al efecto electroattractor de los ligantes fluorados en el fenilo, los cuales retiran densidad electrónica del metal, dificultando por ejemplo, la adición oxidativa del H₂ en el ciclo catalítico.

Ahora enfocándose a los sistemas con ligantes fluorados, (sistemas I al IV), se observa la influencia que tiene la presencia de sustituyentes en el fenilo, observándose en la disminución de la actividad. En el caso de los sistemas (II al IV) los cuales presentan un solo sustituyente (en este caso CF₃), influye de manera considerable dependiendo si se encuentra en posición *orto*, *meta* o *para* . Y esto se puede explicar, por el principio, utilizado en química orgánica, de los desactivantes y activantes *orto-para*, en el que la deslocalización de carga a través de los enlaces π del anillo, reducen densidad electrónica del metal dificultándole, por ejemplo la acción oxidante de H₂. Cuando el sustituyente es perfluorado (sistema I), 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 en 24 h (ver apéndice II).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Respecto a la regioselectividad para los sistemas fluorados (ver **apéndice II**), se observa que a lo largo de la evaluación para cada compuesto, esta propiedad permaneció casi invariante por lo que se piensa que se mantiene una sola especie catalíticamente activa.

El sistema V, presentó conversiones más rápidas comparándolos con los sistemas (I al IV) por ejemplo 98% en 3 horas (**tabla 5, apéndice II**), ya que, como se había mencionado antes (**página 52**), el sistema V es conocido como especie monomérica tipo Wilkinson en hidroformilación, cuya singularidad es que es bastante activa, porque no existe un factor de control en las colisiones moleculares, reflejándose en la disminución de la regioselectividad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El aumento de la actividad al aumentar la presión manteniendo la temperatura constante puede explicarse como un desplazamiento del equilibrio, provocado probablemente por el aumento de la concentración de los reactivos. Así una vez que el estireno se une al metal este pasará rápidamente al alquil-complejo y este a su vez al acil-complejo debido a la alta presión de H_2 y CO respectivamente (**figura 3.17**)

Por otro lado, se observa un aumento considerable en la regioselectividad cuando la presión pasa de 5 a 10 atmósferas. Este efecto de la presión sobre la regioselectividad se puede explicar de la siguiente forma, considerando que a altas presiones de CO el alquil-complejo ramificado no sufre β -eliminación probablemente por la rapidez con que se forma el acil-complejo. En cambio, al disminuir la presión de CO , aunque el alquil-complejo ramificado siga siendo el más estable termodinámicamente, se establece un pre-equilibrio entre los alquil-complejos ramificado y lineal a través de una β -eliminación/hidrometalación (**figura 3.17**), lo que aumenta la concentración relativa del isómero lineal.

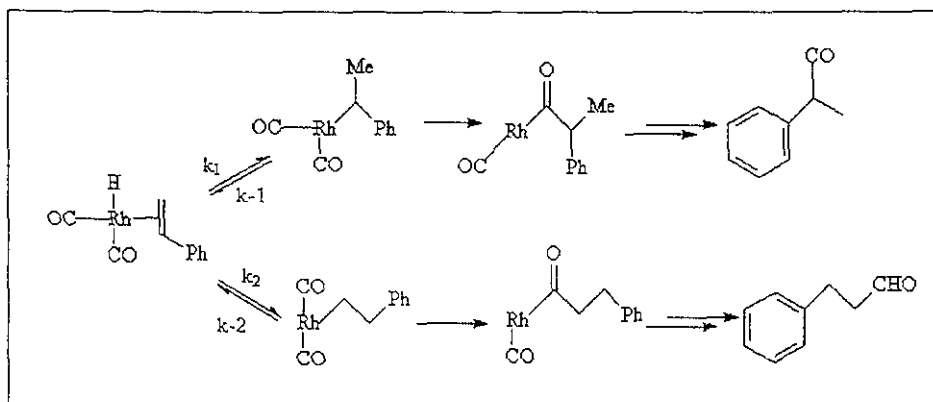


Figura 3.17 Equilibrio entre los alquil-complejo lineal y ramificado

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observa que a lo largo de cada evaluación para cada sistema la regioselectividad permanece casi constante (**figuras 6-10,apéndice II**), lo que sugiere que se encuentra una sola especie catalítica activa.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Resumen del Trabajo

- Se sintetizaron los siguientes cuatro nuevos precursores catalíticos de Rh(I) con puentes tiolato fluorados y fueron caracterizados por las técnicas descritas en el capítulo 3.
 - $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$
 - $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-2})(\text{COD})\}_2]$
 - $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{COD})\}_2]$
 - $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$
- Se realizó la evaluación catalítica de los compuestos anteriores en la reacción de hidroformilación de estireno.

Conclusiones

- Los cuatro sistemas dinucleares de rodio(I) fluorados son activos en hidroformilación de estireno en condiciones suaves de presión y temperatura (5 bar y 60°C). Su actividad aumenta de forma considerable con incrementos de la presión y manteniendo la temperatura constante (10 bar y 60°C).
- Los cuatro sistemas dinucleares de rodio(I) fluorados son quimioespecíficos hacia la formación de aldehídos. La regioselectividad se modifica de modo considerable

CONCLUSIONES

comparando los sistemas (I a IV) en comparación con el sistema V $[\{\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})\}_2]$, ya que este es conocido como un precursor tipo Wilkinson (mononuclear).

- La regioselectividad se ve influenciada por el aumento de la presión, ya que a altas presiones de CO el alquil-complejo ramificado no sufre β -eliminación probablemente por la rapidez con que se forma el acil-complejo.
- La constancia en los valores de regioselectividad a lo largo de cada experimento, aún variando la presión de los cuatro sistemas, sugiere que solamente una especie es responsable del desempeño catalítico.
- 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.
- Se obtuvo la estructura cristalina, por medio de difracción de rayos X, del sistema I, en el que se observa una conformación *syn-exo*.

CAPÍTULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la síntesis de los compuestos, así como el equipo e instrumental con el que se analizaron los compuestos obtenidos y donde se realizaron las pruebas catalíticas.

5.1 REACTIVOS E INSTRUMENTAL

a) Reactivos

El $\{[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2\}$, $\text{HSC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4}$, $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-2}$, $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3}$ y $\text{HSC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4}$ fueron adquiridos comercialmente de Aldrich Chemical Company.

Los disolventes utilizados para las síntesis de los productos fueron marcas J.T. Baker. Cabe destacar que no se les realizó tratamiento previo.

b) Instrumental

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo Fisher- Johns, con una escala de 20 a 300°C. Las temperaturas se informan sin corrección.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los espectros vibracionales de todos los reactivos y productos se obtuvieron en pastillas de KBr, con un equipo Perkin-Elmer modelo FTIR 1600.

Los espectros de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y ^1H se obtuvieron a temperatura ambiente en equipos de RMN de 300 MHz y/o 400 MHz VARIAN Unity INOVA, utilizando como referencia externas ácido trifluoroacético y tetrametil silano (TMS) con $\delta=0$ ppm (partes por millón) en ambos casos respectivamente.

Todos los análisis espectroscópicos se realizaron en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), Facultad de Química, UNAM.

Los resultados de espectrometría de masas se determinaron en un equipo JEOL modelo SX102A y el método de ionización fue FAB⁺.

Los resultados de análisis elemental se obtuvieron en un equipo microanalizador Fisons modelo EA1108 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM o fueron determinados por Galbraigh Laboratories en E.U.A.

La determinación de la conversión y la regioselectividad de los experimentos de hidroformilación se realizaron en un cromatógrafo de gases VARIAN-3800 con una columna capilar VA-WAX (30mx0.32mmx0.50 μm)

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable modelo Trallero& Scheele con capacidad de 120 ml con un controlador de temperatura electrónico

$\pm 0.1^\circ\text{C}$. El sistema de mezclado y suministro de gases fue diseñado en el Departamento de Química Inorgánica y Nuclear y la instalación y su prueba fue realizada por la empresa Praxair.

El sistema de mezclado y suministro de gases, así como su descripción se presentan en la (figura 5.1) y en la (tabla 5.1).

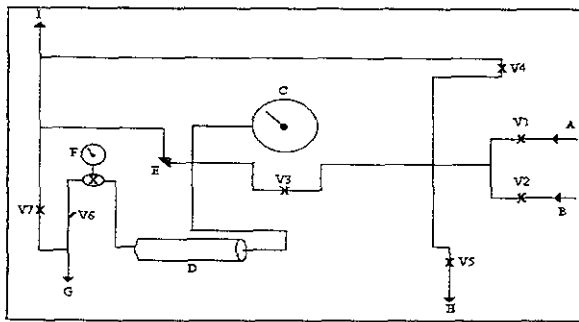


Figura 5.1 Sistema de mezclado y suministro de gases

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 (reg. Máx. 17 atm)	V7	Válvula de liberación de mezcla
H	Salida de alta presión (directa máx. 50atm)		
I	Conexión a vacío		

Tabla 5.1 Dispositivos del sistema de gases

c) Determinación de la conversión y la regioselectividad

La conversión y la regioselectividad de la hidroformilación se determinan por cromatografía de gases en una columna previamente calibrada con patrones de los diferentes productos posibles.

Condiciones de trabajo del cromatógrafo:

- Temperatura del inyector 240°C
- Temperatura del detector 240°C
- Temperatura de la columna 135°C (4min) y rampa hasta 180° con velocidad de calentamiento de 20°C/min
- Split 4
- Gas portador He
- Presión en cabeza de columna 10 psi
- Presión exterior del gas portador 80 psi
- Flujo de ajuste (N₂) 26 ml/min
- Flujo de aire 300 ml/min
- Flujo de H₂ 30 ml/ min

Tiempo de retención de los productos analizados

- Estireno 2.5min
- 2-fenilpropanal 5.4 min
- 3-fenilpropanal 6.7 min

Para determinar la composición de la mezcla de reacción se inyecta 1µl de la muestra diluida al 50 % con tolueno.

La conversión y regioselectividad se calculan utilizando la integración de cada pico, como se muestra a continuación:

$$\% \text{ Conversión} = (\text{total de productos}) / (\text{productos} + \text{estireno}) \times 100$$

$$\% \text{ Regioselectividad} = [(2\text{-fenilpropanal}) / (2\text{-fenilpropanal} + 3\text{-fenilpropanal})] \times 100$$

La actividad de un catalizador conocida como frecuencia de recambio o TOF (turnover frequency) se calcula con la siguiente ecuación:

$$\text{TOF} = (\text{mol de aldehídos producidos}) / (\text{mol de catalizador} \times \text{tiempo})$$

5.2 SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS

Ruta general de síntesis de los compuestos de rodio

A continuación se muestra la ruta general de síntesis para la obtención de los compuestos de Rodio, en la (figura 5.2).

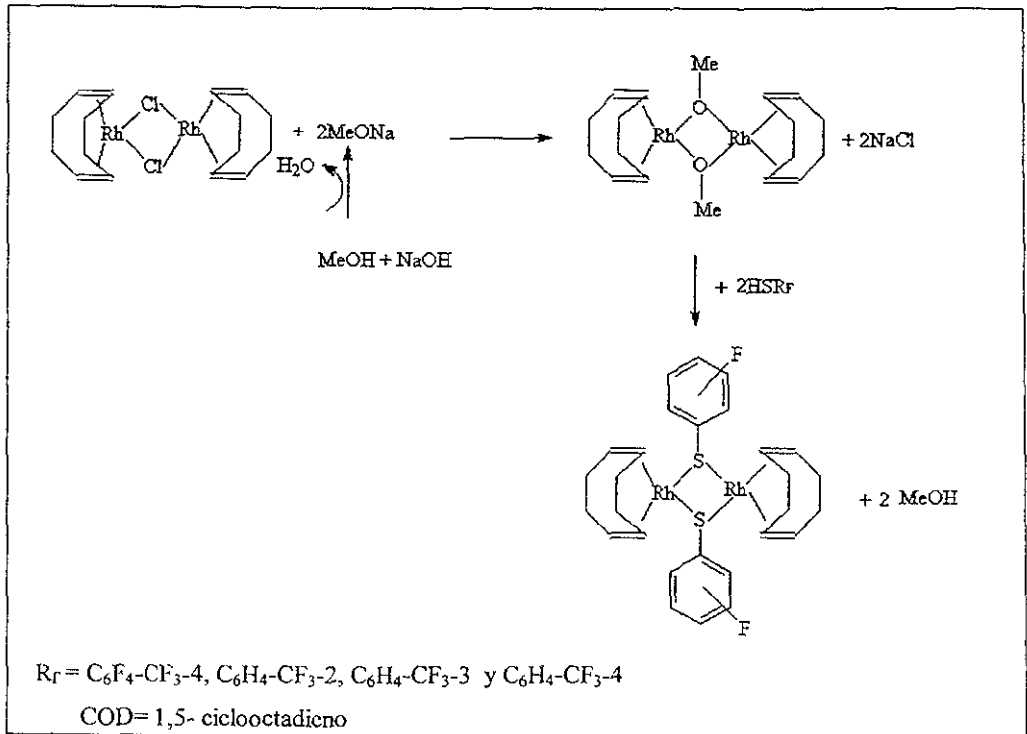


Figura 5.2. Ruta de síntesis general para la obtención de los compuestos.

Los compuestos fueron preparados utilizando una línea de vacío/nitrógeno, los disolventes se utilizaron sin tratamiento previo. Todas las reacciones fueron *in situ*. A continuación se describe la síntesis del compuesto $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$, como un representativo para todos los demás. En un matraz Schlenck se agregan (150 mg , 3.042×10^{-4} mol) del compuesto $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})\}_2]$, el cual se disuelve en 25 ml de CH_2Cl_2 bajo nitrógeno y agitación constante teniendo una coloración naranja claro, posteriormente se le agrega una disolución de MeONa, que se prepara a partir de 0.015 g de NaOH disueltos en 25 ml de MeOH, y la disolución cambia a color amarillo claro. Se deja agitando constantemente durante 20 minutos y se agrega (9.12×10^{-2} ml, 6.084×10^{-4} mol), del tiol HS-($\text{C}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4}$), dando lugar a una disolución de color rojo. Se deja agitando durante 5 horas, y posteriormente se evapora todo el disolvente por medio de vacío obteniendo un sólido rojo, que se lava con agua destilada y se seca.

A excepción del compuesto $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$ que es de color rojo, todos los demás compuestos son de color amarillo.

La pureza todos los productos se estimó mediante cromatografía en capa fina (CCF) y se detectó solamente la presencia de un solo producto por lo que no se realizó purificación alguna.

Los compuestos obtenidos fueron caracterizados de acuerdo a las técnicas y con los resultados discutidos en el capítulo 3.

5.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS COMPUESTOS

Hidroformilación de estireno

La mezcla de reacción se prepara bajo atmósfera de N_2 . En un matraz Schlenck se colocan 0.025 mmol del correspondiente precursor catalítico, en la **tabla 5.2** se muestra la cantidad de mg teóricos de cada uno, se agregan 26.2mg (0.1mmol) de PPh_3 , 1.2 ml de estireno y 10 ml de tolueno seco y desgasificado. En el interior del reactor se coloca un vaso de Pyrex, un agitador magnético, y se cierra. Se hicieron pruebas catalíticas con todos los compuestos a 5 bar y 10 bar de presión de la mezcla de gases H_2 y CO. La temperatura de $60^\circ C$ es ajustada mediante un controlador electrónico.

Compuesto	Cantidad (mg)
$[\{ Rh(\mu-S-C_6F_4-CF_3-4)(COD) \}_2]$	23
$[\{ Rh(\mu-S-C_6H_4-CF_3-2)(COD) \}_2]$	19.4
$[\{ Rh(\mu-S-C_6H_4-CF_3-3)(COD) \}_2]$	19.4
$[\{ Rh(\mu-S-C_6H_4-CF_3-4)(COD) \}_2]$	19.4

Tabla 5.2. Cantidades teóricas de los correspondientes compuestos para su evaluación

El reactor se conecta al cilindro (ver **figura 5.1** dispositivo D) que contiene una mezcla 1:1 de H_2/CO . El reactor se purga tres veces con vacío (dispositivo I) y tres veces con la mezcla de H_2/CO alternadamente, dejándolo finalmente a vacío. Con una jeringa se introduce la mezcla de reacción a través de la cánula de entrada, después se introducen 2.5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ml más de tolueno para limpiar el matraz y la cánula, finalmente otros 2.5 ml, que se introducen directamente al reactor para limpiar el conducto de entrada. Se carga el reactor a una presión de aproximadamente el 80% de la presión de trabajo y se espera a que la presión interior se estabilice (alrededor de 5 min.).

Se termina de cargar entonces el reactor a la presión deseada y se enciende el agitador magnético. En ese momento se considera el tiempo cero.

Las muestras se toman periódicamente con una jeringa del reactor y se aprovecha la presión interna del reactor para expulsarla a través de la cánula de entrada. 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.

A continuación se muestra la reacción catalítica efectuada (**figura 5.3**).

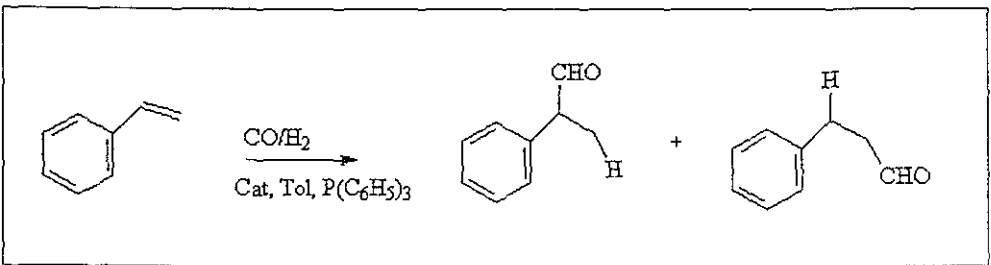


Figura 5.3 Reacción de hidroformilación efectuada

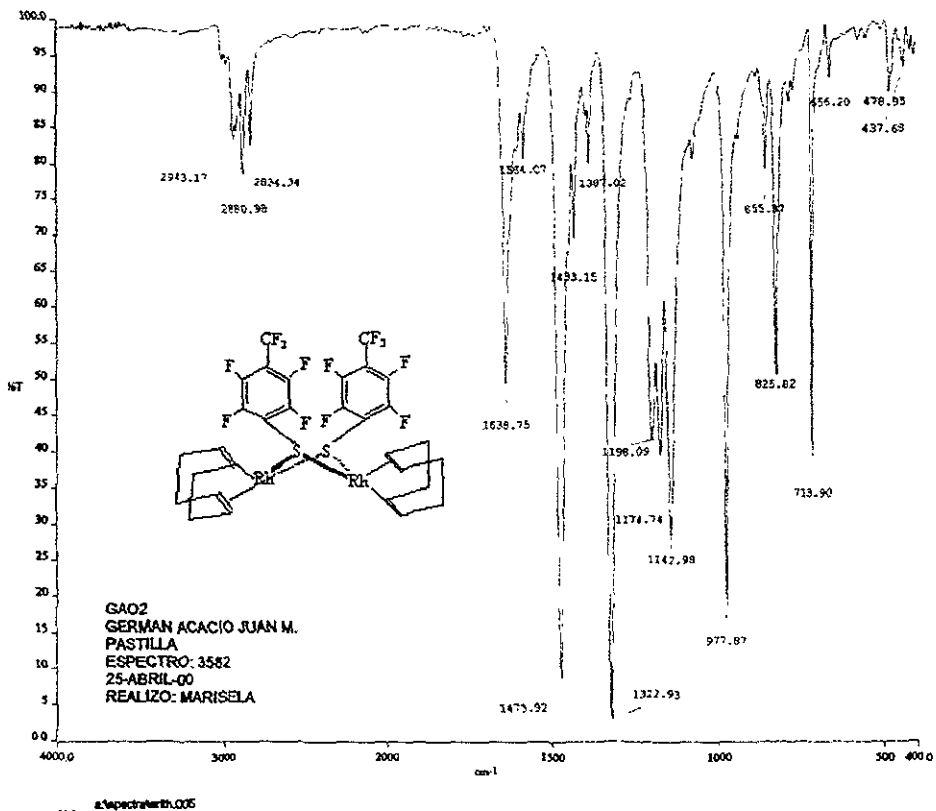


Figura 1. Espectro de IR del compuesto 1 $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$ en pastilla de KBr

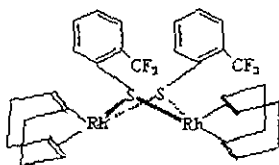
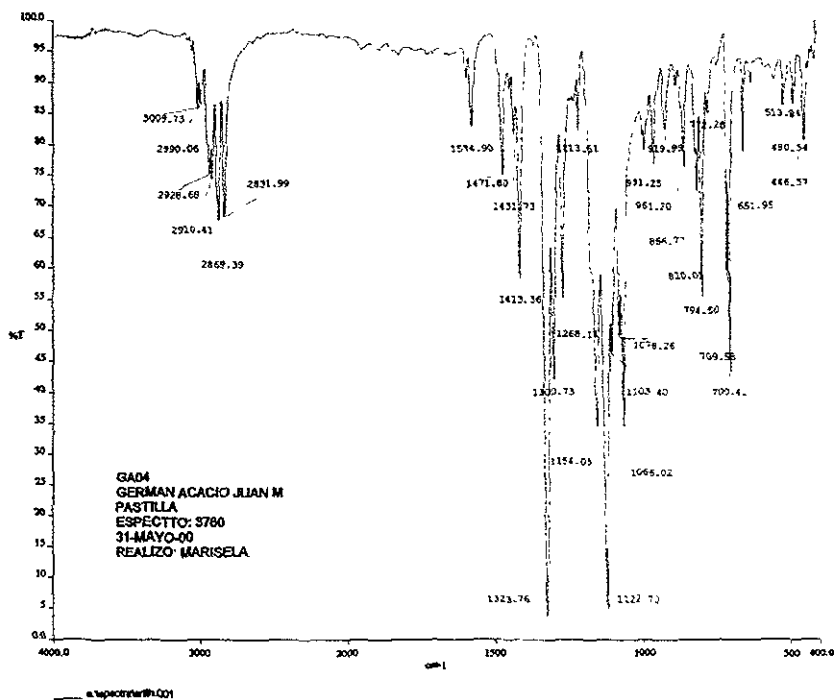


Figura 2. Espectro de IR del compuesto II $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_2\text{-2})(\text{COD})\}_2]$ en pastilla de KBr

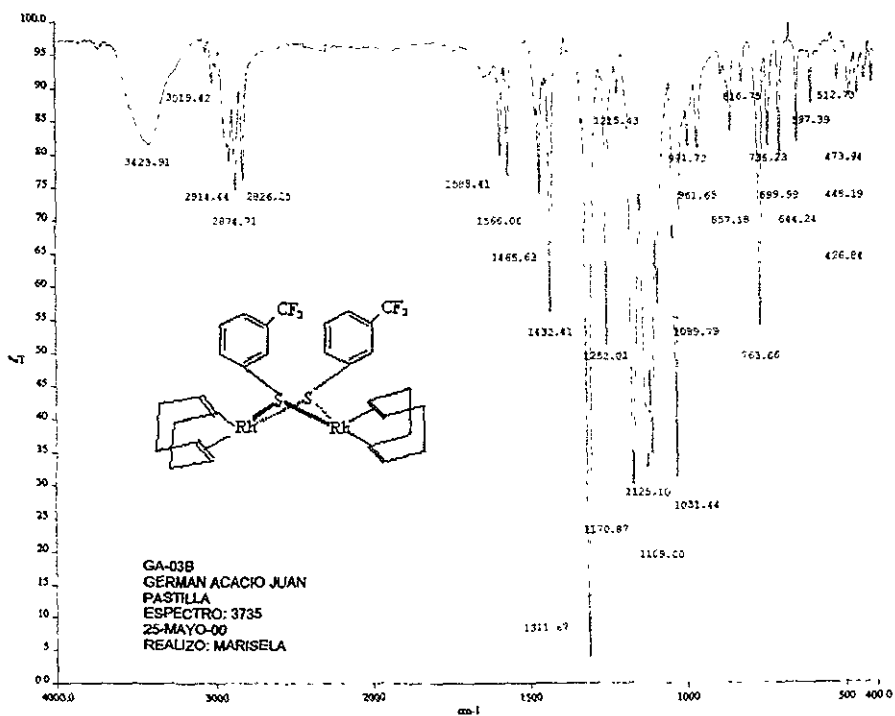


Figura 3. Espectro de IR del compuesto III $\{[Rh(\mu-SC_6H_4-CF_3)(COD)]_2\}$ en pastilla de KBr

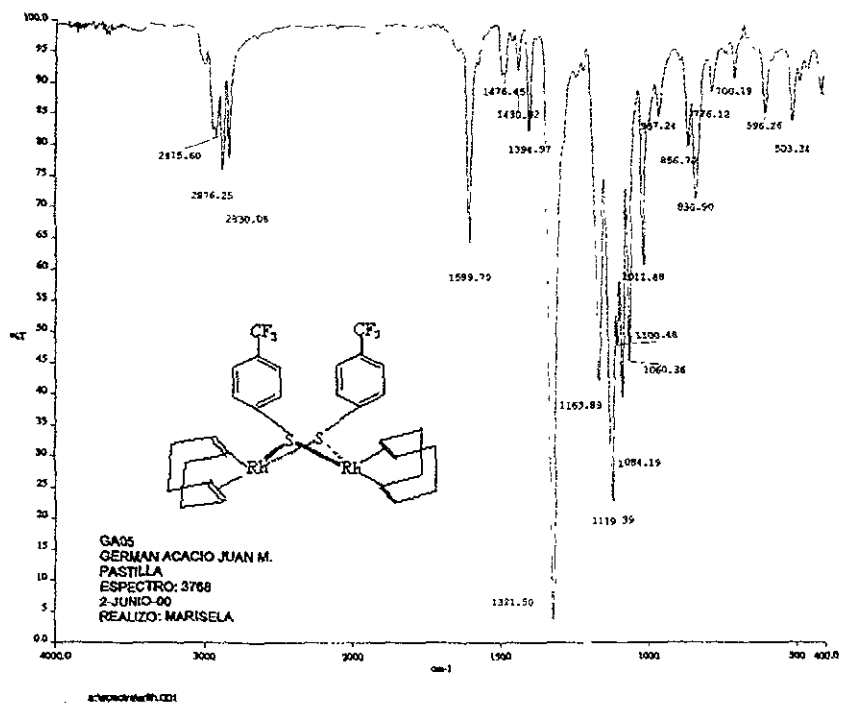


Figura 4. Espectro de IR del compuesto IV $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}]_2$ en pastilla de KBr

1. 1
 Date: 27/08/2009 2:00:00 Date: 28/08/09 13:22
 Sample: 99W2 - 99W2 - 3-metric Benz. on
 Name: 99W2 - 99W2 - 3-metric Benz. on
 File: 99W2 - 99W2 - 3-metric Benz. on
 Ion Source: Normal Ion 40 eV
 100 Range: 2.00 - 4.00 min
 3120000

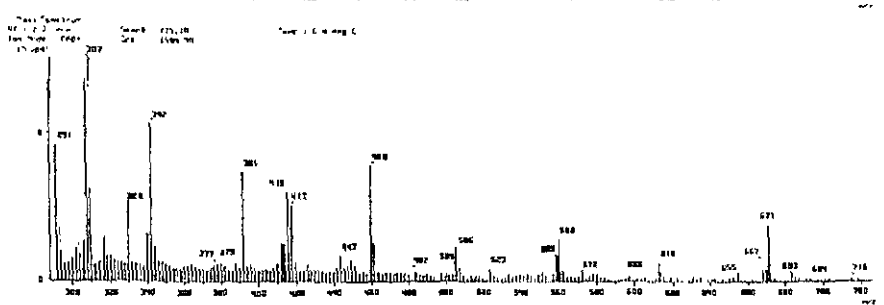
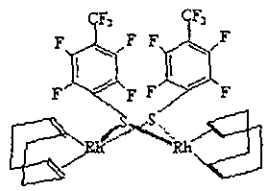
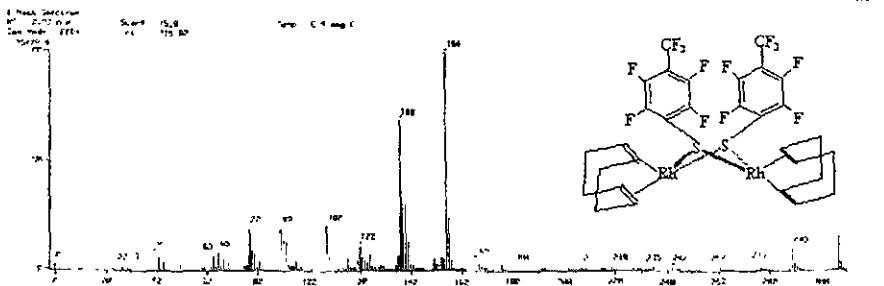
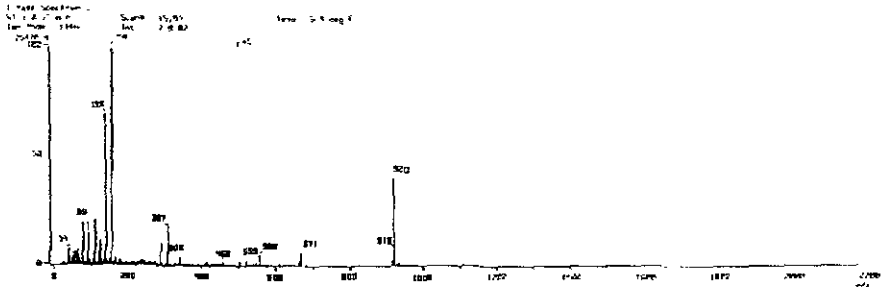
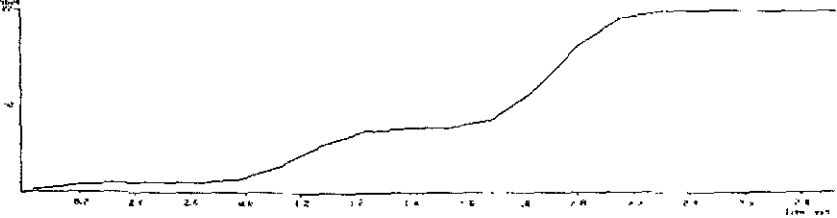
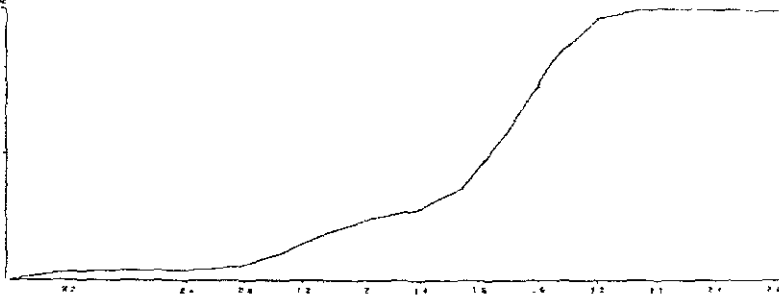
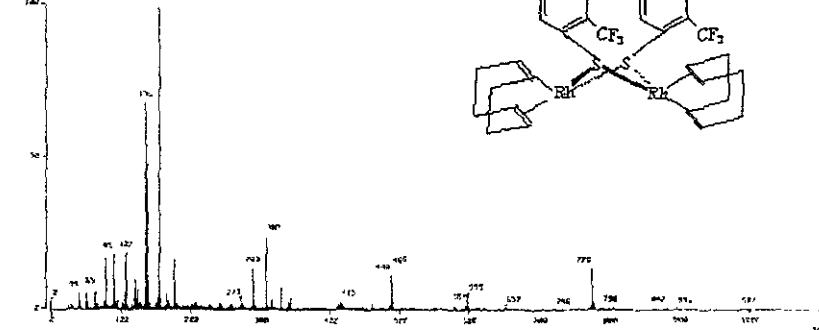


Figura 5. Espectro de masas del compuesto 1 $\{[Rh(\mu-S-C_6F_5-CF_3-4)(COD)]_2\}$

F T C I
 Date: 01/03/2004 08:15:17 Site: XE-A-49 02:55
 Sample: 0100017121010 1.14 g (0.0000 g)
 Method: Unidad de Referencia de Nuevos Comp. A. masas gaseosa (ESI) T. D. L. M.
 P. 4. 10 min. en fase: 3000
 40 "Inyectar" "Normal" con "..." (0.0000)
 GC Range: 40.0-210.0 min. Output of Range: 7.00 - 9.00 min.
 37 57000



1 Peak Summary
 RT: 2.04 min
 Ion Ratio: 177/100
 4970000
 4970000



1 Peak Summary (1)
 RT: 2.04 min
 Ion Ratio: 177/100
 4970000
 4970000

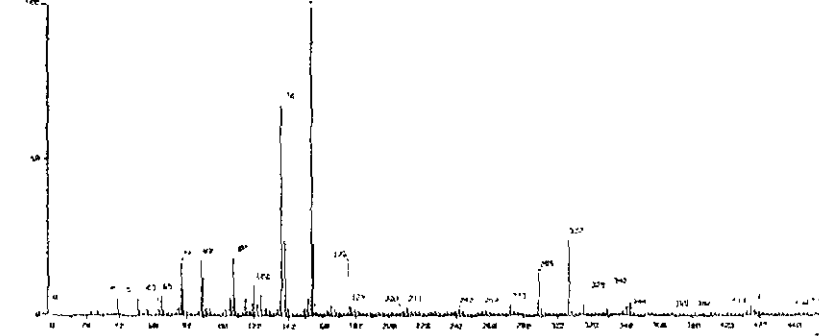
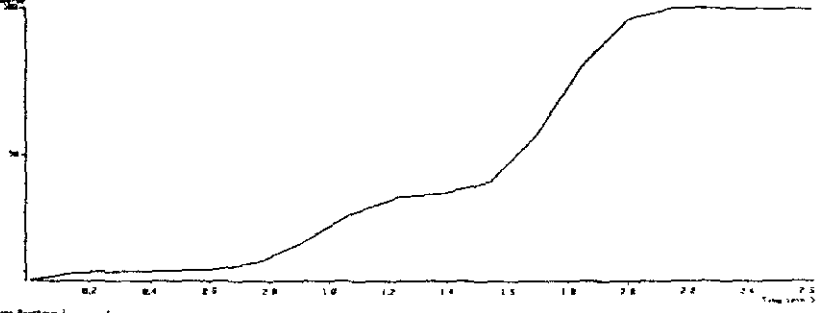


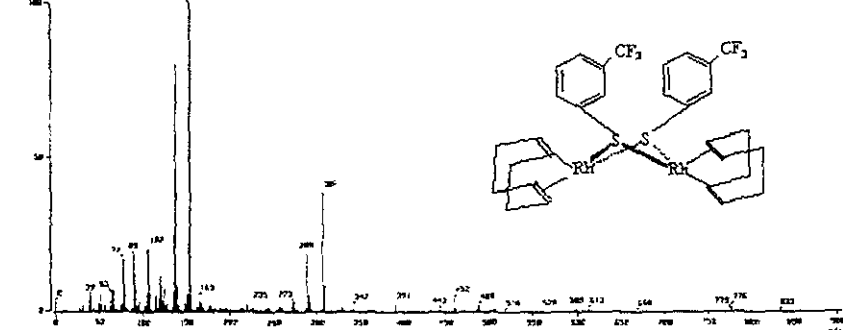
Figura 6. Espectro de masas del compuesto II $\{[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)_2(\text{COD})]_2\}$

Este documento es propiedad de la Universidad de Zaragoza y no debe ser reproducido ni distribuido sin el consentimiento expreso de la misma.

E-TC
 Date: 2020-07-06 09:11 Date: 06 Jun 99 07:11
 Sample: 97523 (K2CO3) 200000000-00
 Title: 1-3-CYANIDE 3-TRIMETHYLAMINE 3-TRIMETHYLAMINE 2-TRIMETHYLAMINE 2-TRIMETHYLAMINE 2-TRIMETHYLAMINE
 Solvent: 1,1-DIFLUOROETHANE Solvent: 1,1-DIFLUOROETHANE
 Ion Source: Thermal Ion Ion Source: Thermal Ion
 TIC Range: 0.00 to 2.00 TIC Range: 0.00 to 2.00 min
 Acquisition



[Name: Reaction]
 RT: 1.65 min Scan: 48,417
 Ion Mode: FID Ion: 1302.90
 1670000
 100



[Name: Reaction]
 RT: 1.24 min Scan: 48,113
 Ion Mode: FID Ion: 1302.90
 1670000

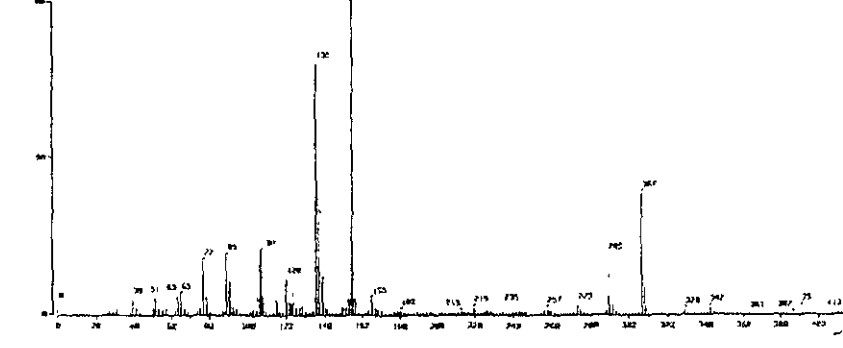


Figura 7. Espectro de masas del compuesto III $[\{Rh(\mu-S_2C_6H_4-CF_3-3)(COD)\}_2]$

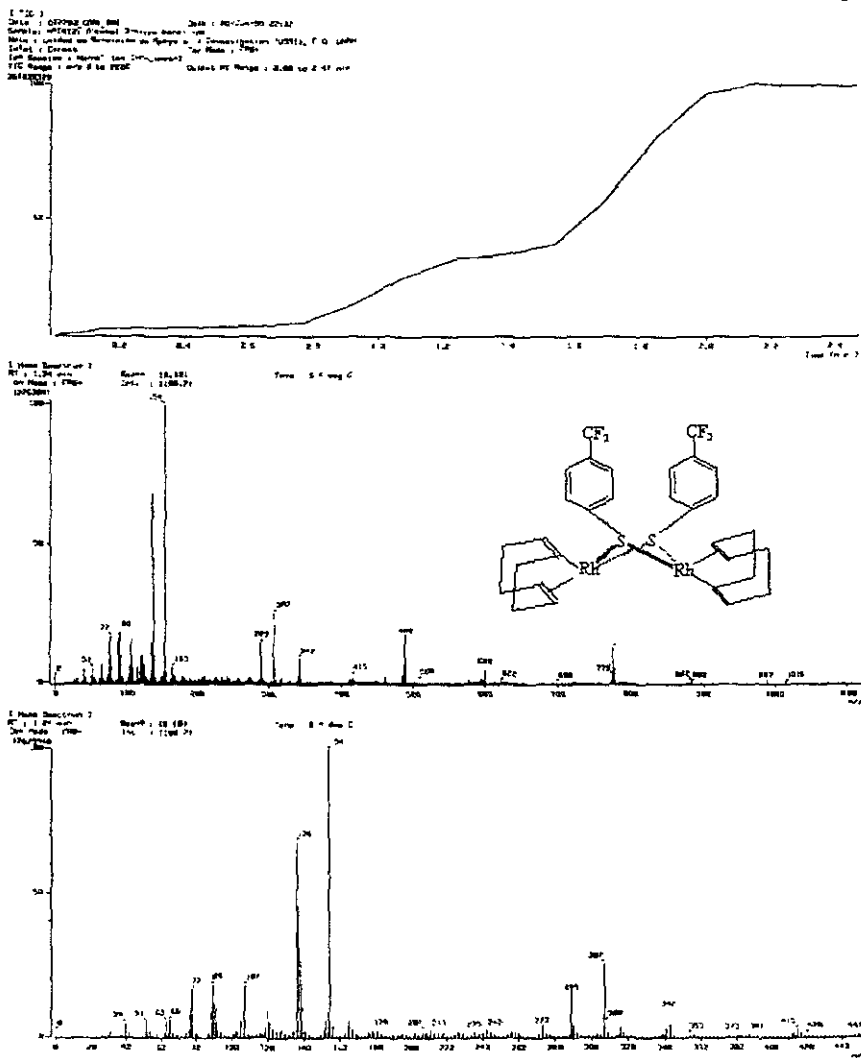


Figura 8. Espectro de masas del compuesto IV $\{ \{ \text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD}) \}_2 \}$

USAJ
 2 mayo 2008
 Dr. Hugo Solrens / German ACACIO
 CASI / Acetona d6
 IN 215 7 902
 Ref TMS 8 ppm
 284-2
 cps

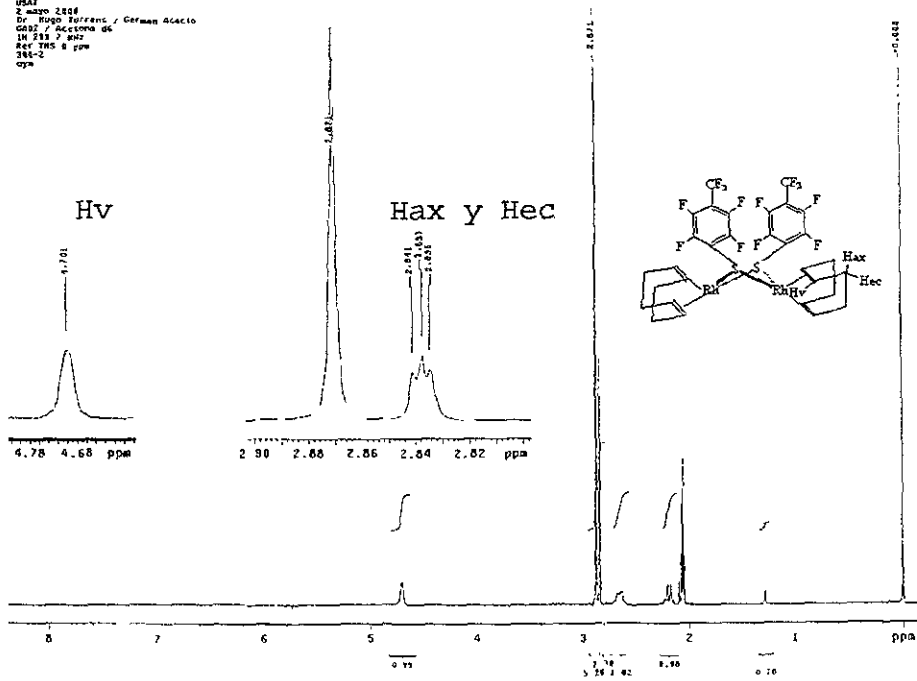


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H del compuesto I $[\{\text{Rh}(\mu\text{-S-C}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$ en CD_3CO

001
22/05/10/2000
Dr. Sergio Torres/Juan Manuel Coronado
04/07/2010
3H, 218.7 MHz
Res. TMS @ ppm
318-2
cm

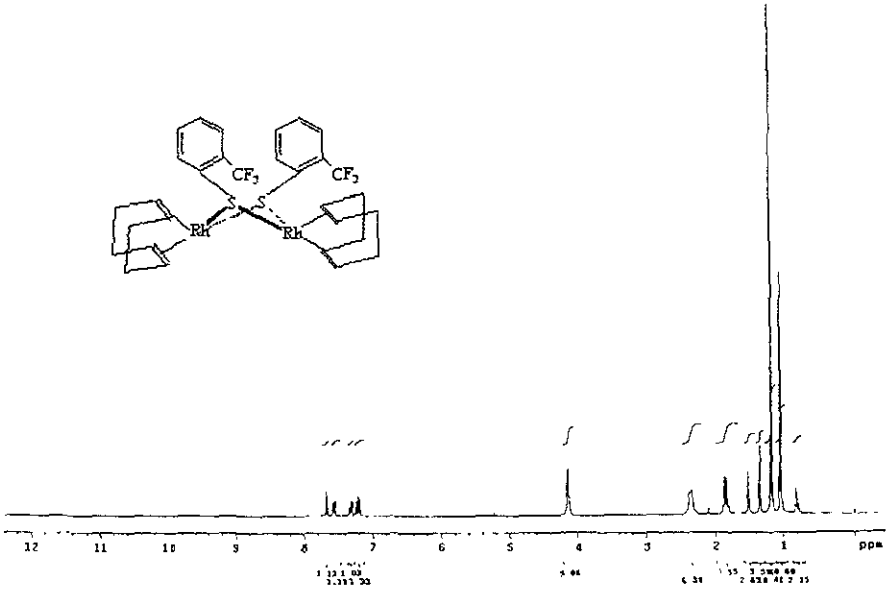


Figura 10. Espectro de RMN de ¹H compuesto II [$\{Rh(\mu-S_2C_6H_4-CF_3)_2(COD)\}_2$] en CDCl₃

USAF
 26/02/10/2008
 Dr. Mario Torres/Diagn. Ramon Coronel
 GMR1, CDCl₃
 1H - 231.7 KHz
 Ref. TMS, 0 ppm
 238-7

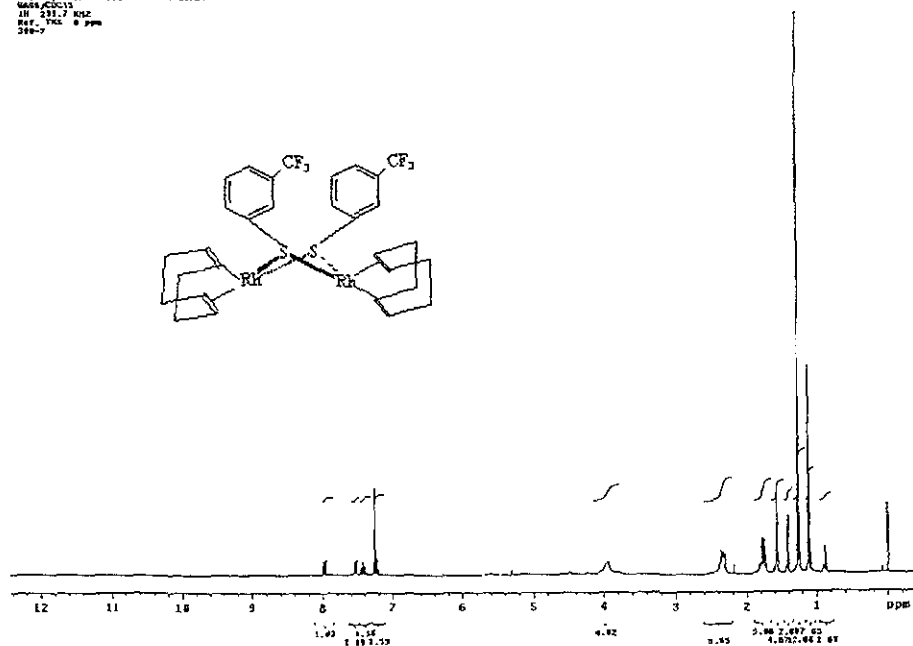


Figura II. Espectro de RMN de ¹H del compuesto III [$\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{COD})\}_2$] en CDCl₃

UCAI
 29/04/2010, 22:59
 Dr. Inigo Torre, Juan Manuel Galian
 GdW, CDCl₃
 300 MHz
 Ref. TMS 0 ppm
 300-2
 rde

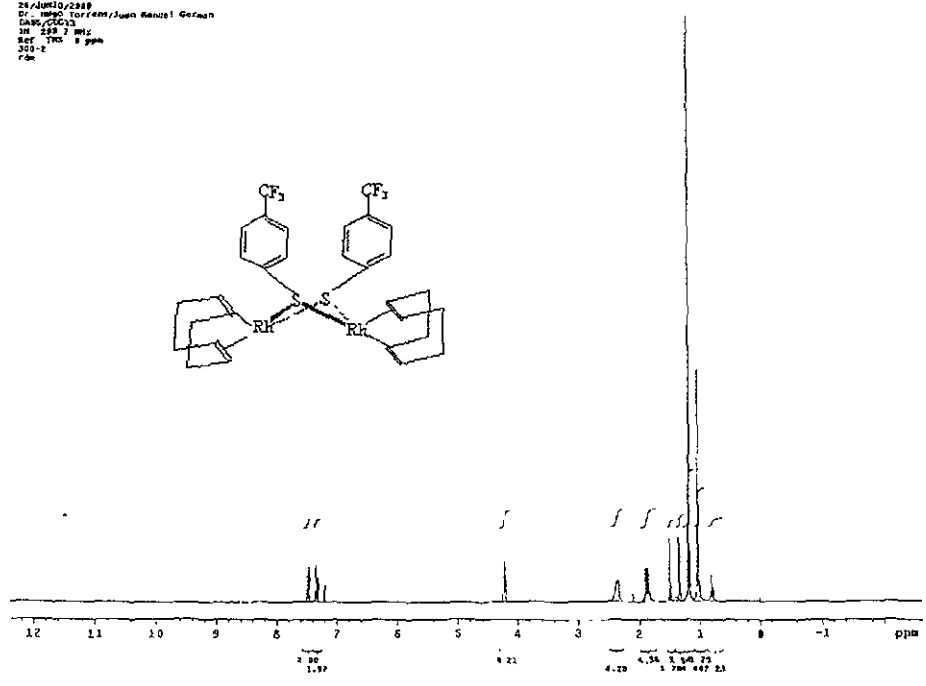


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H del compuesto IV $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$ en CDCl_3

USA1
 2 Mayo 2008
 Dr. Hugo Toranzo / German Acacia
 0450 / Adquisición
 31F 352 Hz
 301 T1A -77 ppm
 354-2
 oye

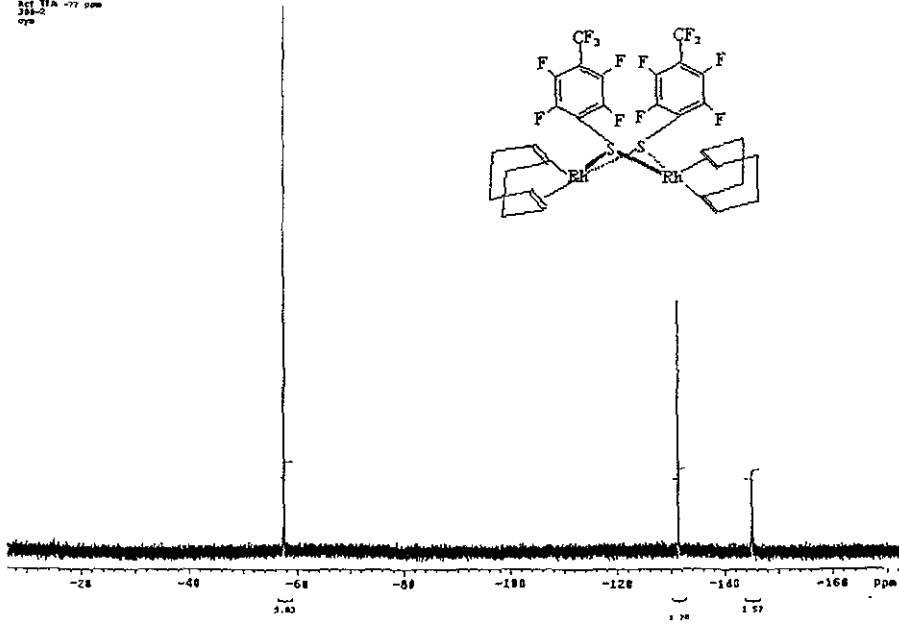


Figura 13. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto 1 $[\{\text{Rh}(\mu\text{-S-C}_6\text{F}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$ en CD_3CO

US41
24/0010/2000
Dr. Hans-Joachim Mannel, Gießen
GmbH/CDC13
117 241.3 MHz
Ref.: TFA -77 ppm
300°C
röh.

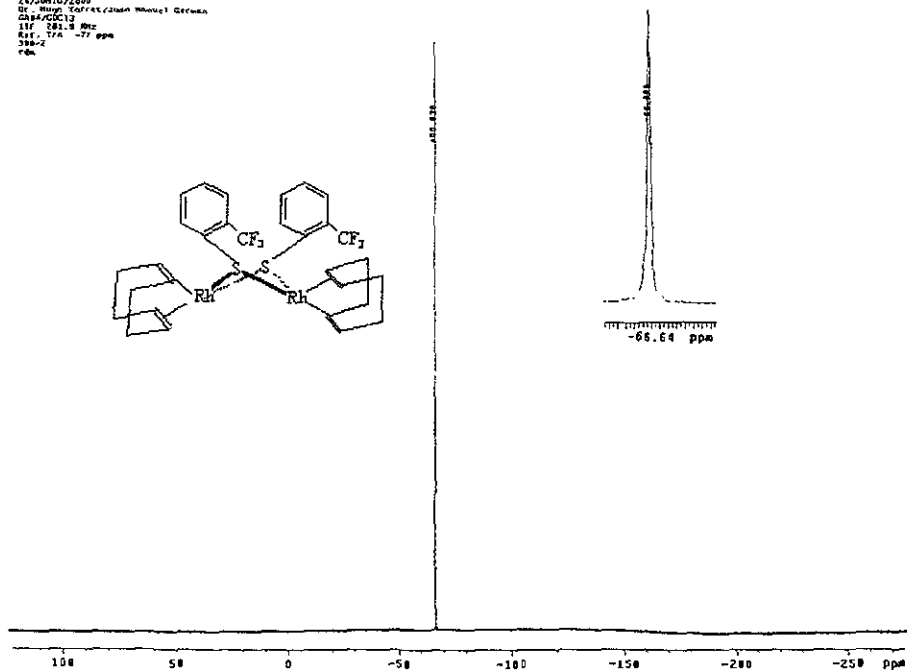
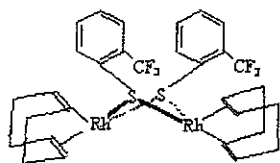


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del compuesto II $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-2})(\text{COD})\}_2]$ en CDCl_3

ms1
23 Mayo 2000
Dr. Hugo Herrera, German Garcia
CODX / CDCl3
187 281.9 Hz
ref 176 - 27 ppm
300-9
eye

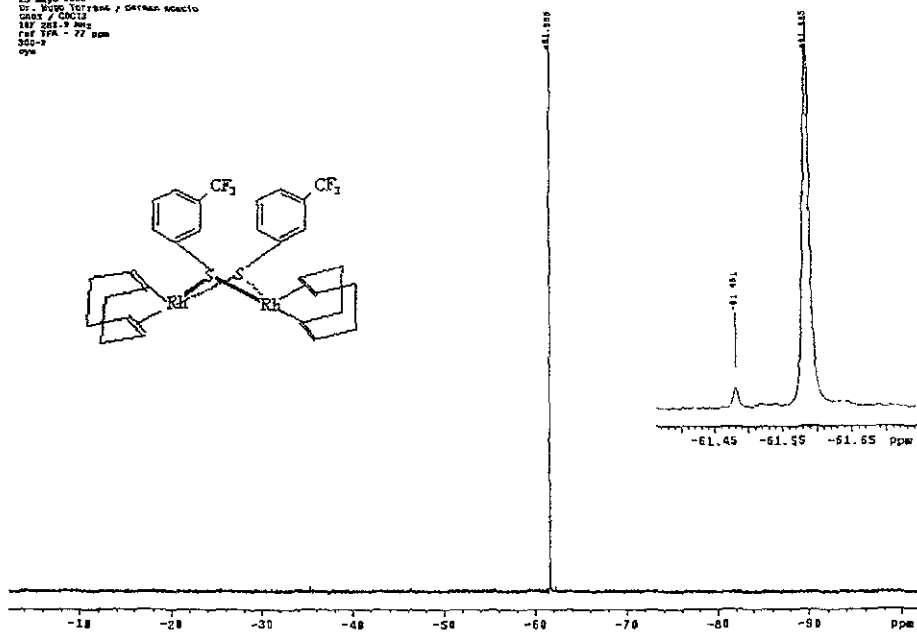
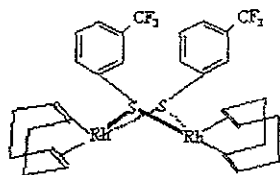


Figura 15. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ de compuesto III $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-3})(\text{COD})\}_2]$ en CDCl_3

USAI
25/06/10/2006
Dr. Hugo Torrens/José Manuel Durán
19f SEC. B. 002
Ref. YFA -27 ppm
300-2
rds
QA-06

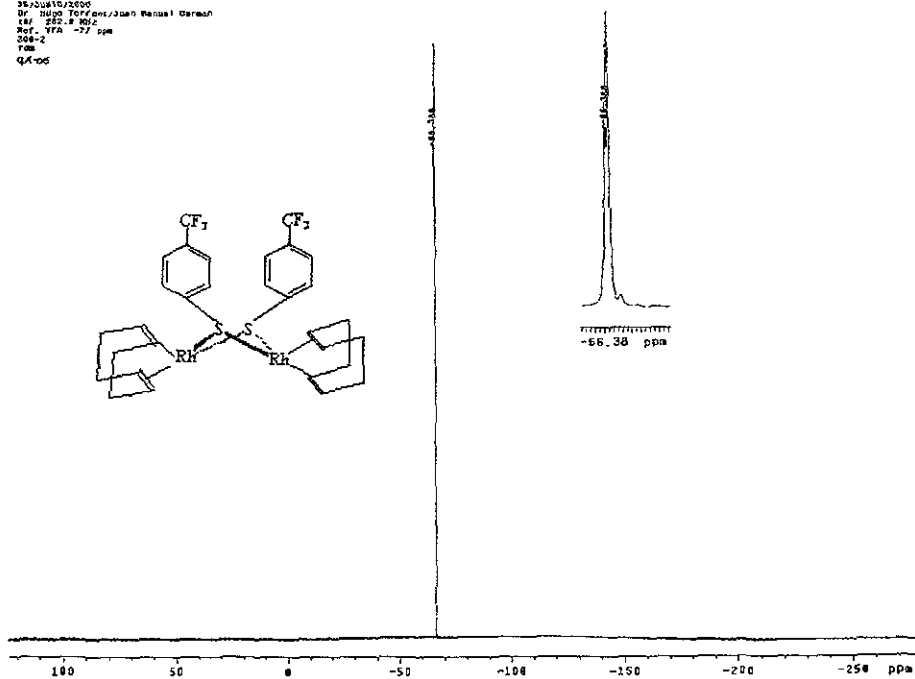


Figura 16. Espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ del compuesto IV $[\{\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-4})(\text{COD})\}_2]$ en CDCl_3

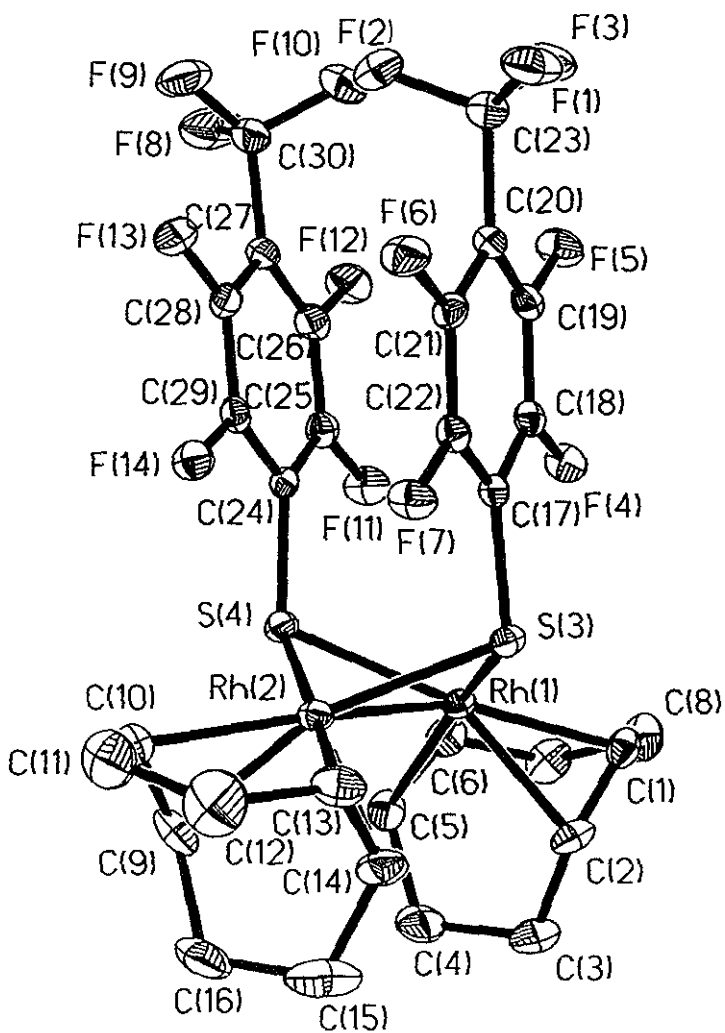


Figura 17. Estructura de rayos X del compuesto I $[Rh(\mu-SC_6F_4-CF_3-4)(COD)]_2$

Tabla 1. Datos cristalográficos y refinamiento de la estructura por medio de sad

Código de identificación	sad	
Fórmula empírica	C30 H24 F14 Rh2 S2	
Peso molecular	920.43	
Temperatura	193(2) K	
Sistema cristalográfico	Monoclínico	
Grupo espacial	P2(1)/c	
Dimensión de la unidad de celda	a = 12.5718(6) Å b = 19.5538(10) Å c = 13.3217(7) Å	alpha = 90 deg. beta = 110.5470(10) deg. gamma = 90 deg.
Reflecciones recolectadas	13638	
Reflecciones independientes	4402 [R(int) = 0.0183]	
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0575	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0634	

Tabla 2. Longitudes de enlace [Å] y ángulos [deg] para sad.

Rh(1)-C(1)	2.136(3)
Rh(1)-C(5)	2.147(3)
Rh(1)-C(2)	2.133(3)
Rh(1)-C(6)	2.155(4)
Rh(1)-S(3)	2.3926(8)
Rh(1)-S(4)	2.3972(9)
Rh(1)-Rh(2)	2.9593(4)
Rh(2)-C(10)	2.136(4)
Rh(2)-C(9)	2.145(4)
Rh(2)-C(13)	2.149(4)
Rh(2)-C(14)	2.138(4)
Rh(2)-S(4)	2.3918(9)
Rh(2)-S(3)	2.3972(9)
S(3)-C(17)	1.760(3)
S(4)-C(24)	1.766(3)
F(1)-C(23)	1.319(4)
F(2)-C(23)	1.335(4)
F(3)-C(23)	1.329(5)
F(4)-C(18)	1.345(4)
F(5)-C(19)	1.342(4)
F(6)-C(21)	1.344(4)
F(7)-C(22)	1.347(4)
F(8)-C(30)	1.325(5)
F(9)-C(30)	1.324(5)
F(10)-C(30)	1.317(5)
F(11)-C(25)	1.344(4)
F(12)-C(26)	1.342(4)
F(13)-C(28)	1.349(4)
F(14)-C(29)	1.347(4)
C(1)-C(2)	1.388(5)
C(1)-C(8)	1.508(5)
C(2)-C(3)	1.515(5)
C(3)-C(4)	1.515(6)
C(4)-C(5)	1.503(6)
C(5)-C(6)	1.396(6)
C(6)-C(7)	1.520(6)
C(7)-C(8)	1.523(6)
C(9)-C(10)	1.393(6)
C(9)-C(16)	1.522(6)
C(10)-C(11)	1.500(6)
C(11)-C(12)	1.466(7)
C(12)-C(13)	1.502(6)
C(13)-C(14)	1.381(6)
C(14)-C(15)	1.487(7)
C(15)-C(16)	1.493(8)
C(17)-C(18)	1.390(5)
C(17)-C(22)	1.396(5)
C(18)-C(19)	1.377(5)
C(19)-C(20)	1.390(5)
C(20)-C(21)	1.393(5)
C(20)-C(23)	1.502(5)
C(21)-C(22)	1.364(5)
C(24)-C(25)	1.389(5)
C(24)-C(29)	1.391(5)
C(25)-C(26)	1.369(5)
C(26)-C(27)	1.388(5)
C(27)-C(28)	1.385(5)
C(27)-C(30)	1.506(5)
C(28)-C(29)	1.369(5)

C(1)-Rh(1)-C(5)	97.32(14)
C(1)-Rh(1)-C(2)	37.93(14)
C(5)-Rh(1)-C(2)	82.06(15)
C(1)-Rh(1)-C(6)	80.87(14)
C(5)-Rh(1)-C(6)	37.87(15)
C(2)-Rh(1)-C(6)	89.57(15)
C(1)-Rh(1)-S(3)	91.35(10)
C(5)-Rh(1)-S(3)	152.59(11)
C(2)-Rh(1)-S(3)	89.21(10)
C(6)-Rh(1)-S(3)	168.75(11)
C(1)-Rh(1)-S(4)	172.11(11)
C(5)-Rh(1)-S(4)	87.32(11)
C(2)-Rh(1)-S(4)	149.72(11)
C(6)-Rh(1)-S(4)	99.25(11)
S(3)-Rh(1)-S(4)	87.34(3)
C(1)-Rh(1)-Rh(2)	132.10(10)
C(5)-Rh(1)-Rh(2)	105.12(11)
C(2)-Rh(1)-Rh(2)	104.03(10)
C(6)-Rh(1)-Rh(2)	139.02(11)
S(3)-Rh(1)-Rh(2)	51.91(2)
S(4)-Rh(1)-Rh(2)	51.75(2)
C(10)-Rh(2)-C(9)	37.98(16)
C(10)-Rh(2)-C(13)	81.62(16)
C(9)-Rh(2)-C(13)	92.06(16)
C(10)-Rh(2)-C(14)	95.81(16)
C(9)-Rh(2)-C(14)	82.23(17)
C(13)-Rh(2)-C(14)	37.59(15)
C(10)-Rh(2)-S(4)	95.17(12)
C(9)-Rh(2)-S(4)	89.26(12)
C(13)-Rh(2)-S(4)	172.82(11)
C(14)-Rh(2)-S(4)	149.55(12)
C(10)-Rh(2)-S(3)	164.80(12)
C(9)-Rh(2)-S(3)	157.21(12)
C(13)-Rh(2)-S(3)	94.09(12)
C(14)-Rh(2)-S(3)	89.37(12)
S(4)-Rh(2)-S(3)	87.36(3)
C(10)-Rh(2)-Rh(1)	139.31(12)
C(9)-Rh(2)-Rh(1)	109.79(11)
C(13)-Rh(2)-Rh(1)	133.69(11)
C(14)-Rh(2)-Rh(1)	103.87(12)
S(4)-Rh(2)-Rh(1)	51.92(2)
S(3)-Rh(2)-Rh(1)	51.77(2)
C(17)-S(3)-Rh(1)	112.53(11)
C(17)-S(3)-Rh(2)	105.48(10)
Rh(1)-S(3)-Rh(2)	76.32(3)
C(24)-S(4)-Rh(2)	114.32(11)
C(24)-S(4)-Rh(1)	111.93(11)
Rh(2)-S(4)-Rh(1)	76.33(3)
C(2)-C(1)-C(8)	125.6(4)
C(2)-C(1)-Rh(1)	70.9(2)
C(8)-C(1)-Rh(1)	111.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	124.4(4)
C(1)-C(2)-Rh(1)	71.2(2)
C(3)-C(2)-Rh(1)	112.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)	112.8(3)
C(5)-C(4)-C(3)	114.4(3)
C(6)-C(5)-C(4)	125.1(4)
C(6)-C(5)-Rh(1)	71.4(2)
C(4)-C(5)-Rh(1)	108.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)	123.9(4)
C(5)-C(6)-Rh(1)	70.7(2)
C(7)-C(6)-Rh(1)	113.4(3)

A continuación en las (tablas 1 al 5) se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los sistemas I al V a $P=5\text{atm}$ y 60°C . Las condiciones a las que se llevaron estos experimentos son las mismas, $[\text{estireno}]/[\text{prec. catalítico}]=400$, $[\text{P}]/[\text{prec. catalítico}]=4$, $[\text{P}]=[\text{PPh}_3]$, $[\text{CO}]/[\text{H}_2]=1$, 0.0125mmol de estireno en 10ml de tolueno. Las estructuras de los precursores catalíticos se presentan en la **figura 1**.

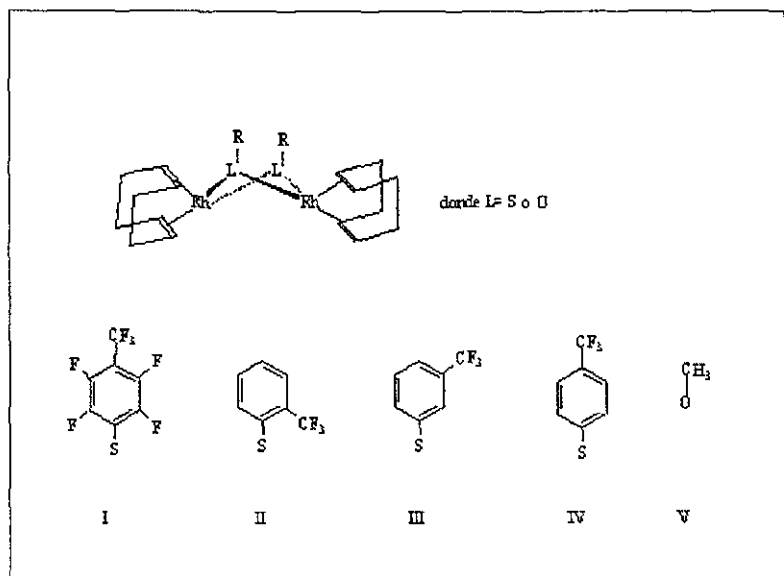


Figura 1. Estructura de los precursores catalíticos

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	1	2	76	100
60	2	3	77	100
60	4	5	78	100
60	7.5	11	79	100
60	22	26	78	100
60	24	27	82	100

Tabla 1 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema I a P=5 atm.

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	1	15	81	100
60	2	31	83	100
60	3	51	83	100
60	4	65	85	100
60	5	78	84	100
60	7	87	84	100

Tabla 2 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema II a P=5 atm

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	1	28	80	100
60	2	53	81	100
60	3	78	82	100
60	4	90	82	100
60	4.5	96	82	100

Tabla 3 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema III a P=5 atm

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	1	18	80	100
60	2	32	82	100
60	3	49	82	100
60	4	60	82	100
60	5	71	83	100
60	7	80	84	100

Tabla 4 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema IV a P=5 atm

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	1	58	58	100
60	2	89	55	100
60	3	98	58	100

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

A continuación en las (tablas 6 a la 10) se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los sistemas I al V a P=10atm y 60°C. Las condiciones a las que se llevaron estos experimentos son las mismas, [estireno]/[prec. catalítico]=400, [P]/[prec. catalítico]=4, [P]=[PPh₃], [CO]/[H₂]=1, 0.0125mmol de estireno en 10 ml de tolueno.

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	0.5	2	86	100
60	2	5	87	100
60	2.5	13	87	100
60	3	16	89	100
60	4	18	89	100
60	8	45	89	100

Tabla 6 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema I a P=10 atm.

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	1	20	90	100
60	2	52	89	100
60	2.5	64	90	100
60	3	75	89	100

Tabla 7 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema II a P=10 atm

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	1	34	89	100
60	2	83	90	100
60	2.5	93	91	100
60	3	97	90	100

Tabla 8 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema III a P=10 atm.

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	1	36	87	100
60	2	73	90	100
60	2.5	84	89	100
60	3	91	89	100

Tabla 9 Resultados de la evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno con el sistema IV a P=10 atm.

Temp (°C)	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Regio(%)	%Quimio
60	0.5	60	71	100
60	1	97	73	100

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