

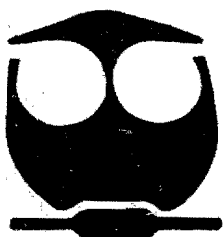


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

"HIDROFORMILACION DE 1-PENTENO CON COMPLEJO DE  
RODIO MODIFICADO CON LIGANTES ESTIBINICOS MONO  
Y POLIDENTADOS"

**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 :  
**EDUARDO VALENTE GOMEZ BENITEZ**



**EXAMENES PROFESIONALES**  
**FACULTAD DE QUIMICA**  
MEXICO, D.F.

2002.

JURADO ASIGNADO:

Presidente. Profa. Lena Ruíz Azuara

Vocal Profa. Martha Elena Sosa Torres

Secretario Prof. Pankaj Sharma

1<sup>er</sup> Suplente Prof. Juventino García Alejandre

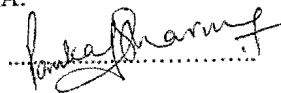
2<sup>o</sup> Suplente Profa. Leticia Flores Santos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Química, UNAM

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Dr. Pankaj Sharma



NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

Eduardo Valente Gómez Benítez



## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, Eduardo Valente Gómez Reyes y Leticia del Carmen Benítez Guerrero, por todo el apoyo que siempre me han brindado incondicionalmente. Gracias por preocuparse durante todo este tiempo por mi carrera y por mi bienestar lejos de casa. Los quiero mucho.

A mi hermano Victor Hugo, tu puedes hacerlo.

A toda la familia Gómez y a toda la familia Benítez, quienes siempre se preocuparon por lo que era de mi vida a lo largo de estos años de carrera universitaria. En especial a mi abuelo Dionisio Benítez, a mi tía Alma Edith Benítez y a mi tío Edgar Iván Benítez. A mi abuelo Alfonso Gómez por todos su consejos, a mi abuela Consuelo Reyes y a mi tía Rita Reyes por sus rezos ,y a mi tía Rosa María Gómez.

Gracias a todos los tíos y primos. Gracias a los parientes que ya no están con nosotros y que siempre estuvieron al tanto de mí.

A Ana Adela Lemus por su amor, su apoyo y su amistad, que estuvieron junto a mí desde que inicié esta tesis.

A la banda xalapeña y anexos, quienes llegaron a esta gran universidad y de alguna u otra manera estuvieron cerca. A Chuchín, a Javier, a Edgar y a Dante, por aguantarme más que los demás. Gracias cuates. A Fidel, mi cuate chilango más cercano. A los amigos de Xalapa y en especial a los de "la tropa". Al Prof. Chucho Morales por enseñarnos a los chavos de la Olimpiada a apreciar la Química.

A todo el laboratorio de Inorgánica 2. Al Dr. Sharma, al Dr. Cabrera y al Dr. Ronan, por su apoyo en lo académico y a todos los del "lab" por su amistad.

Al proyecto No. IN-218901 de la DGAPA por el apoyo económico brindado.

Gracias a todos los parientes y amigos por su aliento y apoyo a lo largo de la carrera y en la redacción de esta tesis.

## ÍNDICE

1) Introducción .....	1
2) Objetivos .....	3
3) Antecedentes .....	4
Aplicaciones comerciales .....	6
Sistemas catalíticos para la hidroformilación con rodio .....	7
Influencia de la temperatura .....	8
Influencia de las presiones parciales de CO y H <sub>2</sub> .....	8
Hidroformilación de alquenos no funcionalizados .....	9
Mecanismo .....	11
Efectos del ligante .....	14
Ligantes a base de fósforo .....	17
Aspectos generales sobre los ligantes estibínicos .....	17
4) Desarrollo experimental .....	19
Preparación de Tris-(2-furil)estibina .....	20
Preparación de Tri-(2,4,6-mesitil)estibina .....	21
Preparación de Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina .....	22
Purificación de los disolventes .....	23
Reacción de hidroformilación .....	24
5) Resultados .....	27
6) Análisis de resultados .....	41
7) Conclusiones .....	45
Anexo .....	46
Bibliografía .....	51

## INTRODUCCIÓN

Un *catalizador* es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, sin consumirse en dicha reacción. El catalizador se combina con los reactivos para generar compuestos intermedios, facilitando así su transformación en productos a través de las etapas que componen un ciclo catalítico.

El efecto de un catalizador es puramente cinético, acelerando una reacción que termodinámicamente es posible. Sin embargo, un catalizador puede afectar la distribución de productos catalizando reacciones competitivas a velocidades diferentes e incrementar la velocidad de los procesos al generar nuevas rutas de reacción con energías de activación más bajas.

La *actividad* es una propiedad importante en un catalizador, que puede ser definida de distintas maneras, una de las cuales es el *número de ciclos* (o turnover number), que expresa el número de moles de productos obtenidos por mol de catalizador y proporciona una medida de la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción.

La *selectividad* se refiere a la capacidad que muestra un catalizador para producir un producto deseado, generando la mínima cantidad de productos secundarios o no deseados.

Los catalizadores pueden ser *homogéneos* si se encuentran en la misma fase que los reactivos. Esto normalmente significa que están presentes como solutos en una mezcla de reacción líquida. Los catalizadores son *heterogéneos* si están presentes en una fase diferente a la de los reactivos.

En catálisis homogénea, la selectividad, la alta actividad y las condiciones suaves de reacción son las ventajas más destacadas. El hecho de trabajar en un medio homogéneo permite una fácil dispersión del calor en reacciones altamente exotérmicas. En procesos catalizados por complejos de metales de transición generalmente se trabaja a temperaturas inferiores a 200 °C, no existiendo problemas de difusión, lo cual conduce a reacciones controladas cinéticamente.<sup>1</sup>

El mayor problema de la catálisis homogénea es la separación del catalizador de los productos que se forman en la misma fase. A pesar del crecimiento de los procesos catalíticos en fase homogénea en la industria, la cantidad de productos así obtenidos es muy inferior a la obtenida mediante procesos heterogéneos, sin embargo el valor agregado a

dichos productos hace que la catálisis homogénea pueda competir adecuadamente con la heterogénea.

La catálisis homogénea de carbonilación involucra metales de transición asistida por la adición de monóxido de carbono (CO) en compuestos orgánicos para producir compuestos que contienen el grupo carbonilo dentro de la estructura hidrocarbonada. La química de carbonilación fue iniciada por Roelen<sup>2</sup> y Reppe<sup>3</sup> a finales de la década de los treinta. Desde entonces se ha desarrollado un alto volumen de procesos industriales importantes en catálisis homogénea. Los primeros 27 años de la catálisis de procesos de carbonilación empleaban el metal con carbonilos como catalizador, altas temperaturas y presiones de reacción, y bajas selectividades en los productos.

La situación cambió en la mitad de la década de los sesentas con el descubrimiento de Wilkinson<sup>4</sup> y Heck de que las organofosfinas sustituidas en complejos de Rodio y Paladio eran catalizadores activos para carbonilación bajo condiciones de reacción suaves.. Desde entonces, avances significativos en el diseño de catalizadores han dado cambios dramáticos en el rendimiento y regioselectividad de estos. Muchos estudios se han realizado sobre la relación estructura-reactividad de ligantes fosfínicos con Rodio como metal central, especialmente de ligantes con gran volumen para su aplicación en procesos de hidroformilación con alta regioselectividad. Sin embargo de la modificación de catalizadores de Rodio con ligantes estibínicos existen pocos reportes<sup>5,6,7,8</sup> y un nuevo campo para la obtención de catalizadores selectivos lo constituyen estos ligantes con antimonio.

## **OBJETIVOS**

- Estudiar los sistemas  $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$  /ligante estibínico como precursores catalíticos en hidroformilación de 1-penteno.
- Observar la selectividad de los productos bajo condiciones experimentales de tiempo de residencia, relación de presiones  $\text{H}_2:\text{CO}$  del gas de síntesis y la relación molar catalizador:ligante.
- Buscar el efecto que tienen los ligantes estibínicos en la actividad de los catalizadores y en la reacción de hidroformilación en general.
- Comparar el efecto de los ligantes estibínicos con el de la trifenilfosfina.

## ANTECEDENTES HISTÓRICOS

La reacción de hidroformilación, también conocida como proceso OXO, es el proceso homogéneo más importante en el mundo, con más de 5 mil millones kg de aldehídos y alcoholes producidos cada año. La hidroformilación involucra la reacción de alquenos con  $H_2$  y CO para producir aldehídos. Fue descubierta por Otto Roelen en 1938 durante una investigación sobre el origen de los productos oxigenados que se obtenían en los procesos Fischer Tropsch catalizados por Cobalto. La observación de Roelen fue que el etileno,  $H_2$  y CO se convertían en propanal, y a altas presiones, en la dietilcetona, marcando el inicio de la hidroformilación catalizada.

Los catalizadores de cobalto dominaban completamente la industria en los principios de los setenta, hasta que empezó a ser comercializado el catalizador a base de Rodio. En 1992, aproximadamente el 70% de todos los procesos de hidroformilación estaban basados en catalizadores de Rodio con triaril fosfinas.

En 1965 Osborn, Young y Wilkinson<sup>8</sup> reportaron que los complejos de Rodio con fosfinas eran activos y altamente regioselectivos para catalizar la hidroformilación de alquenos terminales, siempre en condiciones ambientales. El sistema catalítico inicial fue derivado del catalizador de Wilkinson  $[RhCl(PPh_3)_3]$ , pero se descubrió rápidamente que los iones halogenuros eran inhibidores de la reacción. Se decidió entonces partir de complejos precursores que no contuvieran halogenuros;  $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$  y  $[Rh(acac)(CO)_2]$  son dos de los materiales comúnmente usados. Wilkinson notó que  $HRh(CO)(PPh_3)_3$  era muy selectivo para los aldehídos (sin formación de alcohol, sin hidrogenación de alquenos o isomerización) y con una alta selectividad del aldehído lineal sobre el ramificado.

Observándose también que la temperatura incrementa la velocidad disminuyendo la regioselectividad, cuando la presión aumenta en este sistema disminuye la relación aldehído lineal/ramificado.



Los aldehídos son considerados como importantes materias primas a nivel industrial. Los productos químicos típicamente obtenidos de aldehídos son los alcoholes, ácidos carboxílicos, aldeos, dioles y acetales.

Los catalizadores homogéneos basados en el dicobaltocarbonilo como precursor, aunque siguen siendo utilizados, han sido desplazados por nuevos catalizadores muy activos y selectivos derivados de compuestos de rodio organometálicos modificados por diferentes ligantes de fósforo. Los catalizadores homogéneos típicos en su forma reactiva son comúnmente complejos hidruro-carbonilo mono o polinucleares modificados con ligantes donador-aceptor L. Los ordenes de actividad de metales de transición M generalmente aceptados y la capacidad modificadora del ligante monodentado L, se muestran en el esquema 1, sin embargo aún no está claro como es que los ligantes con fósforo controlan la selectividad de la hidroformilación.

PRECURSOR CATALÍTICO + [M] + LIGANTE MODIFICADOR [L]

CO ↓ H<sub>2</sub>

HM(CO)<sub>x</sub>L<sub>y</sub> ó H<sub>x</sub>M<sub>y</sub>(CO)<sub>z</sub>L<sub>n</sub>

M = Rh >> Co > Ir, Ru > Os > Pt > Fe > Ni

L = PPh<sub>3</sub>, POR<sub>3</sub> >> P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> > NPh<sub>3</sub> > AsPh<sub>3</sub>, > BiPh<sub>3</sub>

**Esquema 1.** Composición general de un sistema catalítico para hidroformilación y ordenes de actividad del metal y efectos modificadores del ligante L.

Muchos estudios recientes prueban la ventaja significativa de los precursores basados en rodio y ligantes modificadores de fósforo en el diseño de un catalizador activo y más selectivo. Otros metales de transición son mucho menos atractivos, sin embargo

seleccionándolos apropiadamente y diseñando ligantes modificadores se pueden crear increíble actividad catalítica en esos otros metales.<sup>9</sup>

### *APLICACIONES COMERCIALES*

La aplicación comercial de catalizadores activos y selectivos de rodio y el incremento en la producción de aldehídos son los factores que determinan seriamente la intensidad de la investigación en el campo del diseño de nuevos catalizadores.

Mucho de las más importantes aplicaciones industriales del proceso OXO se basan en los catalizadores de Co y Rh que se encuentran en la **tabla 1**.

De la tabla 1 se puede decir que:

1. Los catalizadores basados en rodio son en general más activos y selectivos que los que emplean cobalto como centro metálico.
2. Los catalizadores no modificados son menos selectivos (un factor  $n/iso$  menor ) y su aplicación a nivel industrial requiere de más consumo de energía.
3. Los sistemas solubles en agua prometen ser muy selectivos y ambientalmente adecuados.

Una variedad de procesos comerciales ha sido desarrollada e implementada con resultados obtenidos en estudios teóricos y experimentales sobre estructura del catalizador-reactividad, incluyendo muchas investigaciones detalladas sobre la síntesis y aplicación de nuevos ligantes.

**Tabla 1.** Proceso industrial OXO

Compañía	Precursor y forma activa del catalizador	Ligante modificado r L	T(°C) = p (bar)	n/is o
BASF, Ruhrchemie	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , HCo(CO) <sub>4</sub>	Ninguno	150-180 °C, 200-300 bar	2-4
Shell	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> , HCo(CO) <sub>3</sub> L	Fosfinas	160-200 °C, 50-150 bar	7
Ruhrchemie	Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> , HCo(CO) <sub>4</sub>	Ninguno	100-140°C, 200-300 bar	1
Union Carbide, Davy Powergass, Johnson-Mathey, LPO	(acac)Rh(CO) <sub>2</sub> , (acac)Rh(CO)PPh <sub>3</sub> , HRh(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	60-120 °C, 10-50 bar	11.5
Ruhrchemie, Rhone Poulenc	[RhCl(1,3-cod)] <sub>2</sub> , HRh(CO)(TPPTS) <sub>3</sub>	TPPTS	110-130 °C, 40-60 bar	≥19

### *SISTEMAS CATALÍTICOS PARA LA HIDROFORMILACIÓN A BASE DE RODIO*

Influencia de la estructura del alqueno en la regioselectividad. .

La hidroformilación catalizada por rodio en presencia de ligantes de fósforo de muchos substratos simples y funcionalizados ha sido investigado arduamente. Basándose en su estructura los substratos pueden dividirse en tres diferentes clases:

substratos vinílicos; substratos vinildienílicos; y substratos alílicos, que son los que se emplean en esta tesis.

Es bien conocido que los alquenos con hidrógenos en posición alfa (1-alquenos lineales, aliléteres, etc.) pueden dar dos regioisómeros cuando la migración del doble enlace en las posiciones internas se lleva a cabo y la hidroformilación del alqueno interno resultante tiene lugar. Sin embargo, bajo condiciones suaves de reacción, particularmente

a temperatura ambiente, no hay isomerización del substrato inicial, por lo que solo dos regioisómeros se observan en todos los casos.

#### Influencia de la temperatura

La hidroformilación de alquenos alílicos a altas temperaturas está caracterizada, por completa isomerización. Significantes relaciones de regioselectividad de dobles ligaduras terminales han sido obtenidas llevando a cabo la reacción con la conversión parcial del substrato, cuando el alqueno terminal inicial está presente en exceso relativo a lo que resulta de la isomerización.

En la hidroformilación de 1-hexeno la cantidad de isómero lineal se incrementa con la temperatura, de 52% a 20° C hasta 72% a 100° C. Como los alquenos internos son convertidos en aldehídos cuando todo el alqueno terminal ha reaccionado, es posible estimar, una conversión parcial del substrato, la quimioselectividad de la reacción, por ejemplo la cantidad de 1-hexeno convertida en aldehídos lineal más ramificado(n+iso) con respecto a lo isomerizado del alqueno interno (E-2). La quimioselectividad para aldehídos disminuye con el incremento de la temperatura, (n+iso)/E-2 alcanza el valor 60/40 a 120° C. El efecto de la temperatura es más grande en el caso del (ali)etil éter, para el cual el porcentaje de isómero lineal se incrementa de 30% a 20° C a 60% a 100° C<sup>10</sup>. Un ligero incremento del aldehído lineal con el incremento de temperatura es observado también para el propileno, en el cual no se puede dar un producto alqueno interno.

#### Influencia de las presiones parciales de H<sub>2</sub> y de CO

En el caso del estireno las presiones parciales de H<sub>2</sub> y de CO afectan la regioselectividad de la reacción solo cuando la reacción es llevada a cabo a altas temperaturas. En particular se ha observado que una disminución de monóxido de carbono o de presión parcial de hidrógeno causa un incremento del isómero lineal, este efecto es más evidente a altas temperaturas (100° C). En el caso de la hidroformilación del estireno a 100° C la relación n/iso es de 80/20 a 170 bar de presión de CO / H<sub>2</sub> (1:1) a 56/44 a P<sub>H2</sub>=

85 bar y  $P_{CO} = 6$  bar. En el caso de 1-hexeno la presión de gas no afecta la regioselectividad de la reacción en cualquiera de los casos, temperatura ambiente o alta temperatura. Por el contrario, la quimioselectividad a aldehídos se incrementa con la temperatura, (n+iso) /E-2 44/56 a 40 bar y 77/23 a 140 bar.<sup>10</sup>

### Hidroformilación de alquenos no funcionalizados

El descubrimiento de nuevos sistemas catalíticos que posibilitan el control de la regioselectividad y estereoselectividad de la hidroformilación ha surgido como una herramienta importante y flexible dentro de la síntesis orgánica. La hidroformilación catalizada por rodio tiene lugar bajo condiciones suaves y es compatible con los más comunes grupos funcionales presentes en un substrato olefínico, y la hace, por lo tanto, una herramienta sintética importante para preparación de compuestos orgánicos.

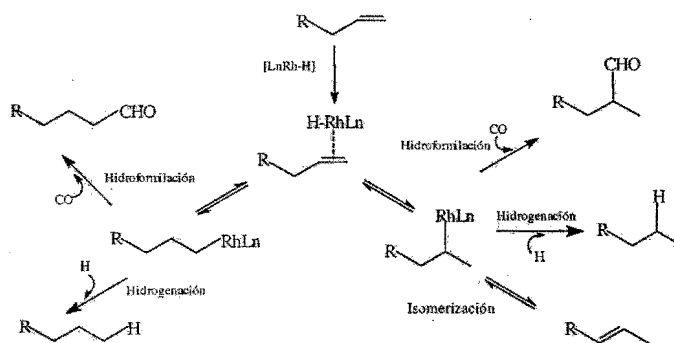
El control de la selectividad, quimioselectividad, regioselectividad y estereoselectividad, es el problema más importante en la reacción de hidroformilación. Puesto que la quimioselectividad esta relacionada con ciertas reacciones competitivas tales como la isomerización, la hidrogenación de dobles enlaces y la hidrogenación de aldehídos, que ocurren bajo las condiciones en las que se lleva a cabo la hidroformilación. En general, los catalizadores de rodio no dan productos de hidrogenación, y los factores que establecen la isomerización están bien establecidos. ( $\beta$ -eliminación)

Es aceptado que en la hidroformilación catalizada por rodio la formación de los complejos de alquil-rodio lineal y ramificados son asumidos como los pasos que determinan la regioselectividad cuando no hay proceso de  $\beta$ -eliminación (esquema 3). Pero el proceso inverso, la disociación del metal-alquilo vía la  $\beta$ -hidruro eliminación, tiene un importante papel en la regioselectividad de la reacción, porque esto ayuda a equilibrar las especies alquílicas y puede producir isomerización. En este caso la regioselectividad está determinada por la capacidad migratoria relativa de ambos intermediarios metal-alquilo.

La  $\beta$ -eliminación está favorecida por la temperatura<sup>11,12</sup> y desfavorecida por la presión. Sin embargo, las temperaturas no pueden bajar en muchos casos porque la actividad del catalizador es baja. Este es el caso de las olefinas altamente impedidas, porque

la coordinación de la olefina al complejo es el paso de velocidad limitante, como las altas temperaturas que se requieren, de lo cual resulta un proceso de isomerización secundaria.

La regioselectividad está determinada por las propiedades estéricas y electrónicas de los alquenos, tanto el ligante como el metal del sistema catalítico y las condiciones de reacción, principalmente la temperatura, la presión, y la relación de monóxido de carbono a hidrógeno.

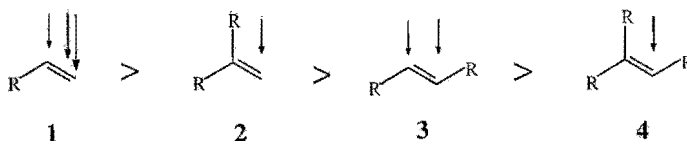


**Esquema 3.** Procesos competitivos en la hidroformilación de alquenos.

Los sustituyentes en el doble enlace determinan fuertemente la regioselectividad, y en general el grupo formilo es introducido en el carbono del alqueno terminal menos sustituido. Así, la regioselectividad es completa en alquenos terminales disustituidos **2** (esquema 4) para dar el aldehído lineal. Los alquenos monosustituidos **1** dan principalmente aldehídos lineales, pero diferentes porcentajes de aldehídos ramificados son obtenidos siempre. Los alquenos sustituidos como en **3** dan mezclas, excepto cuando están simétricamente sustituidos. El principal problema para el alqueno **4** es su baja reactividad, la cual decrece con la sustitución. Como resultado las condiciones de reacción que se requieren deben ser más drásticas y reacciones laterales como la isomerización o la hidrogenación tienen lugar comúnmente.

Introducción  
del grupo formilo

Reactividad



**Esquema 4.** Selectividad y reactividad en la hidroformilación de diferentes alquenos sustituidos.

La hidroformilación de alquenos terminales ha sido investigada ampliamente en un intento por encontrar sistemas que puedan controlar la regioselectividad. Aunque las mezclas lineal/ramificado son obtenidas comúnmente, un exceso de ligante monofosforado ayuda a obtener preferencialmente el isómero lineal.

La isomerización es un proceso competitivo que puede ser disminuido, o suprimido, eligiendo bajas temperaturas de reacción y un catalizador apropiado. Sin embargo, la isomerización puede ser ventajosamente empleada para hidroformilar olefinas internas para dar el aldehído lineal.

#### MECANISMO.

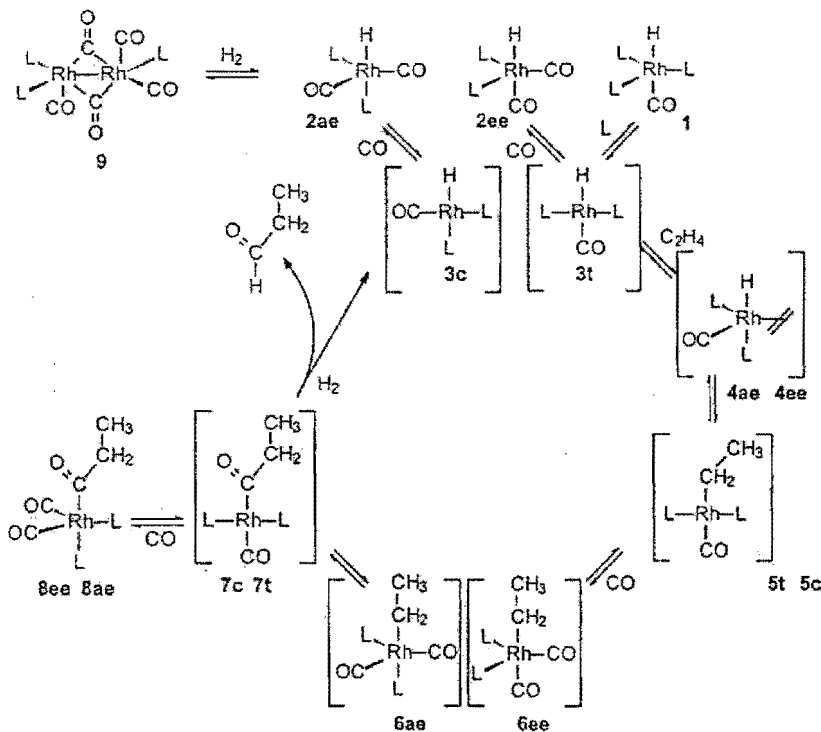
En el **esquema 5** se describe el conocido mecanismo propuesto por Heck. Corresponde a Wilkinson llamarlo mecanismo disociativo. Este mecanismo involucra intermediarios de 20 electrones que no serán considerados. Para  $\text{PPh}_3$  como ligante de un complejo iniciador  $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}]$ , complejo 1, el cual bajo 1 bar de monóxido de carbono forma los complejos 2ee y 2ae, tiene los ligantes de fosfina en las posiciones ecuatoriales (denotado como ee en el esquema) o uno en la posición apical y el otro ligante en la posición ecuatorial (complejo denotado ae) Brown encontró una preferencia por el isómero ee en el hidruro. La disociación de cualquiera L ecuatorial o CO ecuatorial de 1 o 2 da el intermediario plano cuadrado 3c 3t, los cuales tienen a las fosfinas en configuraciones cis o trans respectivamente. La disociación preferencial de los ligantes ecuatoriales de las bipiramides trigonales es observada normalmente. Los complejos 3 se asocian con eteno, para dar complejos 4, de nuevo en dos formas isoméricas aa ya ae, teniendo un hidruro en

la posición apical y el eténo coordinado en el plano ecuatorial. Mientras que las especies tetracoordinadas con rodio 3c (cis) nunca han sido observadas, el complejo análogo de coordinación 4 para 3t *trans*-Rh(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)H ha sido aislado y estructuralmente caracterizado. Además, los experimentos de transferencia de magnetización indican que tanto 1 como 2 están en equilibrio con el PPh<sub>3</sub> libre. Estos resultados sugieren altamente la formación del complejo tetracoordinado 3 por la disociación de fosfina de 1 y 2. Los complejos que nunca han sido observados experimentalmente son mostrados con brackets en el **esquema 5**.

Aunque los complejos que se muestran en el esquema 5 contienen al menos dos ligantes PPh<sub>3</sub> coordinados, varias evidencias indirectas sugieren que la influencia del equilibrio involucra a la especie catalíticamente activa que contiene solo una coordinación con un ligante fosfina. La fosfina explica en primer término el efecto positivo sobre la regioselectividad en la hidroformilación que se ve típicamente con el incremento de la relación P: Rh

No se ha establecido experimentalmente si la complejación del alqueno es reversible o no; en el esquema se dibujan todos los pasos pero la hidrogenólisis al final como irreversible. Brown observó que el complejo 1 cataliza la isomerización de *cis*-1,2-dideuterioestireno bajo nitrógeno. Aunque bajo esas condiciones la isomerización de este alqueno marcado es más lenta que la velocidad de hidroformilación empleando 1, el resultado sugiere que la coordinación del alqueno y la inserción en el enlace Rh-H puede ser un proceso reversible. El complejo 4 lleva a cabo una inserción migratoria para dar los alquil complejos 5c y 5t, los cuales son respectivamente *cis* o *trans*. En la ausencia de CO, los complejos de 16 electrones de este tipo pueden ser aislados como mezclas de isómeros *cis* y *trans* para grupo arilo o grupos alquilo que no contienen átomos de β-hidrógeno. El complejo 5 puede dar la eliminación β-hidruro, llevándose así la isomerización cuando se usan alquenos grandes, o puede reaccionar con CO para formar un complejo de bipirámide trigonal 6. De este modo, sometiendo a una baja presión de CO se puede esperar más isomerización. A bajas temperaturas (menores de 70° C) y una presión lo suficientemente alta de CO (mayor de 10 bar) la reacción de inserción es reversible normalmente y entonces en este punto la regioselectividad de la hidroformilación de (alfa)-alquenos puede ser determinada.





Esquema 5. Mecanismo aceptado para la reacción de hidroformilación.

Los complejos 6 experimentan la segunda inserción migratoria en este esquema para formar el acil complejo 7. Los complejos 7 pueden reaccionar también con CO para dar el intermediario acilo saturado 8, el cual ha sido observado espectroscópicamente, o con  $H_2$  para dar el aldehído y el intermediario insaturado 3. La reacción con  $H_2$  involucra presumiblemente una adición oxidativa y una eliminación reductiva, pero para el rodio no se han observado intermediarios trivalentes. El intermediario 8 fue observado por Brown y debido a la influencia del grupo acilo más voluminoso, comparado con el hidruro en 2e y 2<sup>a</sup>, el isómero 8ae es la especie más abundante.

Con baja concentración de hidrógeno y alta concentración de rodio, la formación de especies de dirodio como 9 pueden volverse significantes. Los estudios que ha realizado el

grupo de Wilkinson han sido llevados a cabo en tales condiciones, que la formación de especies de dirodio son relevantes para su química. No solo reportaron la formación de la especie dirodio anaranjada de tipo 9, ellos observaron la formación de la especie dirodio roja que contiene dos moléculas de CO menos que 9. Un complejo dirodio 9 que contiene tres moléculas de  $\text{PPh}_3$  fue caracterizado por Chan. La regeneración del hidruro de rodio de la especie de rodio latente se forma por impurezas, y es otra de las causas para la respuesta positiva de velocidad que responde al incremento de presión de  $\text{H}_2$ . Debe notarse que en la figura 1 no todos los reactivos han sido representados en el esquema por simplicidad.

Normalmente, el esquema mecanístico completo será más complicado que el mostrado en el **esquema 5**:

1. Las especies que contienen de 1 a 4 moléculas de L estarán presentes, dependiendo de las concentraciones de L y CO, y de la naturaleza de L.
2. Cuando los alquenos como el propeno y más grandes son usados deben ser incluidos los alquilcomplejo y acilcomplejos ramificados.
3. La especie alquilica 5 que contiene especies 2-butyl o mayores da alquenos internos vía la eliminación  $\beta$ -hidruro.

## EFFECTOS DEL LIGANTE

Las propiedades estéricas y electrónicas de un ligante pueden influir drásticamente en la velocidad y selectividad de la reacción de hidroformilación, por lo que no existe un estudio sistemático riguroso por varias razones. En primera, para ligantes monodentados un estudio sistemático está impedido por la variedad de complejos que pueden estar involucrados en las diferentes etapas del ciclo catalítico.

En segunda, el  $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}]$  fue usado como precursor en muchos estudios mientras se apunta al estudio de los efectos del ligante añadido. El uso de este procedimiento sin la eliminación del  $\text{PPh}_3$  liberado conduce a una posible mezcla de fosfinas, lo cual complica las interpretaciones. En tercera, los complejos de tipo 1 fueron

frecuentemente usados sin la adición de ligante libre, lo cual es necesario para asegurar una alta concentración al equilibrio de 1 ó de 2. Otras complicaciones crecen del uso de diferentes condiciones experimentales. Los cambios de temperatura, concentraciones y presión pueden tener una influencia significativa en la velocidad y en la regioselectividad. Por estas razones los estudios han sido llevados a cabo bajo condiciones fuera de aquellas típicamente empleadas para hidroformilación (10-30 bar, temperatura de 70-120 C [Rh]- $10^{-3}$  M, [alqueno] ~ 0.1-2M, [L] depende de la estabilidad del complejo), pueden resultar en conclusiones que no sean particularmente relevantes.

Los ligantes donadores de electrones, como las alquilfosfinas, conducen más lentamente la catálisis y como resultado, se requieren más altas temperaturas. Como reacción secundaria dependiente del disolvente tiene lugar la hidrogenación que da alcoholes. En general el efecto del ligante es difícil de interpretar, porque para un ligante en particular las velocidades pueden variar mucho en orden de magnitud, dependiendo de la concentración de rodio, ligante y CO.

La mayor parte de los autores está de acuerdo con la siguiente explicación; los ligantes que retiran densidad electrónica conllevan a una disminución de la retrodonación al monóxido de carbono y de este modo a un débil enlace de los carbonilos. Esto afectará la formación de las especies 3 y 7, tal que su velocidad de formación, o su concentración al equilibrio se incrementan. La complejación del alqueno da complejos 4, que pueden ser acelerados o llegar a ser más favorecidos termodinámicamente. Las inserciones migratorias no son particularmente sensibles a las propiedades electrónicas del ligante, pero es importante recordar que una adición oxidativa se hará más lenta cuando son usados ligantes que retiran densidad electrónica.

Los ligantes más estéricamente demandantes favorecerán la formación de las especies que contienen un bajo número de ligantes L y por lo tanto más ligantes CO. Una alta proporción de ligantes CO da especies de rodio pobres en electrones y de este modo mejoran la disociación del CO.

Tolman hizo una compilación de los efectos del ligante por primera vez. Estudios sistemáticos han demostrado que los efectos estéricos son tan importantes como los electrónicos, y en términos de la estabilidad del complejo incluso pueden ser dominantes. A

partir de esto, numerosos estudios han aparecido usando ambos parámetros, tanto el electrónico ( $\chi$ ) como el parámetro estérico para el ángulo de cono ( $\theta$ ).

El parámetro electrónico ( $\chi$ ) es una medida del efecto completo de donación y propiedadesceptoras de los ligandos de fósforo L. Altos valores de ( $\chi$ ) le son asignados a los fuertes aceptores ( $\pi$ ) y bajos valores de ( $\chi$ ) le son asignados a los ligandos que son fuertes donadores ( $\sigma$ ).

Para ligandos de fósforo monodentados el ángulo de cono está definido como el ángulo de un cono cilíndrico, centrado a 2.28 Å del centro del átomo de P, el cual toca los átomos más externos del modelo. Para fosfinas que contienen diferentes sustituyentes se toma el promedio de los tres sustituyentes. Las determinaciones estructurales a partir del cristal han mostrado que los ángulos actuales en los complejos son más pequeños que aquellos expresados por el valor de ( $\chi$ ) en un intermayado de los sustituyentes. El orden relativo de los ángulos de cono es paralelo con muchas propiedades que han sido medidas, como constantes de equilibrio y de velocidad.

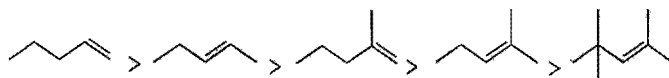
Muchos estudios han conducido a la separación de los efectos estéricos y electrónicos. Para un paso sencillo de un proceso como una adición oxidativa o el cambio de un electrón en un proceso electroquímico, este puede ser usado, pero para reacciones que contienen muchos pasos como sucede en catálisis, esta técnica puede encontrar muchos problemas. Hay diferentes aspectos en distintos pasos y las relaciones lineales de energía libre pueden ser excepción más que la regla. Cuando por ejemplo, tanto un paso de adición oxidativa como un paso de eliminación reductiva están implicadas las curvas de "volcán" puede esperarse para la reactividad vs la propiedad del ligante, como en una serie de los óxidos metálicos cuando se traza la actividad de oxidación vs la posición en la tabla periódica. En suma, un equilibrio múltiple metal-ligante afectará los esquemas. Los estudios de entalpía pueden contribuir a la solución de este tipo de asuntos complejos.

La preferencia "natural" de un ligante por un cierto modo de coordinación puede influenciar una reacción en un ciclo catalítico de muchas maneras: estabilización o desestabilización del estado inicial o final de transición.

## LIGANTES A BASE DE FÓSFORO

La actividad de los catalizadores de rodio con diferentes ligantes de fósforo depende fuertemente de la estructura de los substratos insaturados.

La hidroformilación se puede aplicar en una amplia gama de substratos insaturados que contienen enlaces dobles carbono-carbono o algún heteroátomo. Desde un punto de vista práctico las olefinas terminales no ramificadas como propeno, 1-buteno, 1-octeno, etc. son de los substratos más importantes y que son comúnmente más reactivos que los ramificados y que las olefinas internas. El orden de reactividad generalmente aceptado se presenta en el **esquema 6**.



**Esquema 6.** Orden de reactividad de las olefinas en reacciones de hidroformilación.

Sin embargo, la importancia industrial de la hidroformilación no se limita solo a las olefinas simples mencionadas anteriormente. La hidroformilación puede ser aplicada a muchos substratos complejos insaturados con uno o más grupos funcionales.

## ASPECTOS GENERALES SOBRE LOS LIGANTES ESTIBÍNICOS

El antimonio se encuentra en el grupo 15 ó V A de la tabla periódica junto al nitrógeno, fósforo, arsénico y bismuto. A estos elementos se les denomina pnictógenos, aunque el nombre no se menciona a menudo en la literatura debido a que no es reconocido por la IUPAC. La configuración electrónica en la capa de valencia de estos elementos es  $ns^2 np_x^1 np_y^1 np_z^1$  y sus estados de oxidación característicos son -III, 0, +III y +V. Los dos

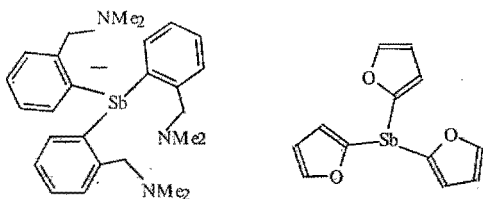
últimos son los que presentan los compuestos organoantimónicos y el +V, es más difícil de alcanzar debido al efecto del par inerte. Dicho efecto es común en los elementos pesados del bloque p y se debe a efectos relativísticos.<sup>13</sup> Una explicación conceptual de éste fenómeno radica en la baja capacidad del orbital s para combinarse con los orbitales p y formar híbridos  $sp^3$ .

Según el modelo de Repulsión del Par Electrónico de la Capa de Valencia (MRPECV) o de Gillespie<sup>14,15</sup>, los compuestos con fórmula  $X_3E$ , donde E = N, P, As, Sb o Bi, y donde X puede ser cualquier grupo, toman la forma piramidal en la cual un par libre ocupa la posición apical. La geometría exacta y los ángulos de enlace entre los sustituyentes dependen de dos factores: el grado de repulsión producido por el par libre, y la actividad estereoquímica del mismo.

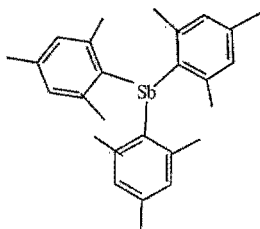
Asimismo, se sabe que la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los compuestos triaríflicos de los elementos del grupo 15 dependen considerablemente de los sustituyentes del anillo. Para una estibina terciaria como la tritrimetiltelestibina los ángulos de enlace C-Sb-C son de  $105.3^\circ$ <sup>16</sup>.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se emplearon ligantes del tipo:



Tris-(N,N-dimetilbenciamino)estibina y Trisfurilestibina



Trimesitilestibina

Estos pueden ser ligantes monodentados de tipo tripodal en los primeros dos casos o monodentado para el caso de la Trimesitilestibina, que se usarán con Rh para la reacción de hidroformilación del 1-penteno y observar la influencia del anillo y el heteroátomo.

## PREPARACIÓN DE LOS LIGANTES.

### Tris(2-furil)estibina

La preparación de 2-furil-litio se llevó a cabo tal como se reporta en la literatura<sup>17,18,19</sup>. Se colocaron 18.75 ml de solución 1.6 M de n-butil-litio en hexano (1.92 g, 30.0 mmol) en un tubo Schlenk. La temperatura ( -20° C con baño externo de hielo seco) y el flujo de nitrógeno se mantuvieron constantes. A continuación se añadió gota a gota una solución de 30 mmol del furano (2.18 ml) en 7 ml de éter. Una vez terminada la adición, se retiró el baño de hielo seco y se añadieron 20 ml más de éter. La reacción se mantuvo a reflujo por 1.5 horas. Posteriormente la mezcla se enfrió de nuevo hasta -20 °C y se agregó gota a gota una solución de tricloruro de antimonio, SbCl<sub>3</sub>(2.28 g, 10 mmol) en éter (10 ml) con agitación constante. Una vez agregado el SbCl<sub>3</sub>, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente. A continuación se abrió el tubo y se añadieron unos cuantos cubos pequeños de hielo para eliminar el SbCl<sub>3</sub> y el organolitio sin reaccionar. La mezcla fue filtrada, la fase orgánica separada y la fase acuosa fue sometida a tres extracciones sucesivas con 5 ml de diclorometano cada una. Las fases orgánicas se reunieron, se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y finalmente se concentró la solución a vacío hasta precipitación completa del producto sólido.



## Trimesítilestibina

En una matraz de tres bocas se coloca una barra de agitación, y en una boca se acopla la línea de vacío. En la boca central se acopla un matraz y la boca restante se deja sellada con un tapón de hule y se utiliza para la adición de reactivos. En el matraz se adicionan 20 g de magnesio y 100 ml de éter seco y se pone en agitación. Posteriormente se añade una mezcla de 100 ml de 163 g de 2,4,6-bromotrimésitilo y 400ml de éter. Tan pronto como se inicia la reacción, se adicionan 100 ml de éter y el resto de la mezcla. La solución genera una suave ebullición, por lo que se recubre el matraz con hielo, y se deja en agitación por dos horas. Una vez transcurrido este tiempo, se adicionan 57 g de  $\text{SbCl}_3$  en 150ml de éter gota por gota mediante un embudo de separación. La mezcla es sometida a calentamiento para iniciar la reacción. Cuando toda la solución con  $\text{SbCl}_3$  es adicionada, la mezcla se deja en un baño de vapor por una hora más y después se deja enfriar a temperatura ambiente.

Al enfriarse, se vierte en un recipiente de 1 L con una mezcla de hielo-agua y se agita. La mezcla hidrolizada se filtra en un embudo tipo Büchner y el filtrado es lavado con éter. La fase acuosa es separada y se extrae dos veces con porciones de 100 ml de éter. A las fases orgánicas se les junta y evapora el disolvente, de donde son obtenidos los cristales. Se hace una recristalización para obtener mayor pureza.

## Tris-N,N-dimetilbencilaminoestibina

En un Schlenk previamente evacuado y con una atmósfera inerte de  $N_2$  y un agitador magnético en su interior, se vierten 20ml de éter anhidro y 5ml (33.3mmol) de N,N-dimetilbencilamina (solución incolora de densidad 0.9 y peso molecular 135g/mol) empleando una jeringa de vidrio y una aguja de acero inoxidable. Se agita durante 10 minutos.

Posteriormente se vierten aproximadamente 15ml de éter y, enseguida, 14mL de n-BuLi (35mmol) 2.5M en hexano. Se comienza la adición de la solución de n-BuLi gota a gota, observándose el cambio inmediato de color: de ser una solución incolora a tener un color amarillo. Se deja agitando la mezcla de reacción por 24 horas al término de las cuales se pudo observar la formación de un precipitado blanco en una disolución de color amarillo.

Se empieza a adicionar gota a gota la solución de  $SbCl_3$  al matraz Schlenk contenido en un recipiente con hielo seco. Una vez terminada la adición de  $SbCl_3$ , se dejó agitando la mezcla de reacción hasta que llegara a la temperatura ambiente (tres horas de agitación continua y flujo de gas nitrógeno). Por último, la mezcla de reacción se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente, cerrando por completo el sistema. Terminado el tiempo de agitación, se adiciona un poco de agua al interior del Schlenk con el fin de hidrolizar todo el cloruro de antimonio que no haya reaccionado así como el butillitio, esto fue con agitación magnética constante. Se retira la fase orgánica del interior del Schlenk. El disolvente de la fase orgánica separada con un rotavapor. Se formó un sólido blanco amarillento. Dicho producto fue lavado con acetona a  $-78^\circ C$ . De esta forma, el producto obtenido fueron cristales blancos.

## Purificación del disolvente (benceno).<sup>20,21</sup>

La purificación del disolvente es necesaria antes de la reacción para evitar contaminación o reacciones colaterales por impurezas. Por lo regular el agua es la impureza más significativa en un disolvente, por lo que el tratamiento que se le da es básicamente para eliminarla. ( Para estos experimentos se utilizó el benceno libre de tiofeno ).

El benceno se hace pasar a través de una columna empacada con alúmina para eliminar peróxidos presentes en el disolvente, recibándose en un matraz de bola de capacidad suficiente. Se adiciona hidróxido de sodio para eliminar el agua presente en el disolvente y se somete a reflujo durante 24 horas. Una vez terminado este tiempo, el disolvente se deja enfriar y una vez que se ha alcanzado la temperatura ambiente, se separa el hidróxido de sodio por decantación. Al matraz que ahora contiene el disolvente se le agrega sodio metálico en forma de alambre fino, mismo que se obtiene al hacer pasar una cantidad de sodio por una prensa extrusora, para que su superficie activa sea mejor y también se agrega benzofenona como indicador. Una vez terminado este proceso, el matraz se coloca en una canastilla calefactora que se conecta a un reóstato. Al matraz se le acopla un condensador equipado con una llave para cerrar el paso del benceno del condensador al matraz y otra para extraer el disolvente del condensador, y a este se le acopla un refrigerante con serpentín. El benceno se somete a reflujo y se cierra la llave de paso del condensador al matraz para así poder recuperar la cantidad necesaria del disolvente con una jeringa.

Cabe mencionar que una coloración azul intensa debido al radical cetílico de la benzofenona, es indicativo de la pureza del disolvente, y proviene de la reacción entre la benzofenona con el sodio metálico.

Reacción de hidroformilación.

Para llevar a cabo la reacción de hidroformilación se emplearon las sustancias que se enlistan en la tabla 4.

**Tabla 4.** Cantidades de reactivo empleadas en la reacción.

Substancia	Cantidad
Complejo de Rodio (catalizador). $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	$5 \cdot 10^{-5}$ moles
Ligantes estibínicos	$5 \cdot 10^{-5}$ moles (1)
1-penteno (substrato)	1ml
Benceno (disolvente)	5ml

(1) La cantidad de ligante estibínico depende de la relación que se desee emplear. Cuando la relación empleada es 1:1 con el complejo se pesan  $5 \cdot 10^{-5}$  moles del ligante, el doble si la relación es 2:1 o el triple si es 3:1.

La presión total para todas las reacciones es de 800 psi, variando las presiones de monóxido de carbono (CO) y de Hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).

Se pesan las cantidades necesarias de complejo de Rodio y de ligante estibínico en una balanza electrónica y se agregan a un tubo de Schlenk con una barra de agitación magnética. El tubo se encuentra conectado a líneas mixtas de Vacío-Nitrógeno y se coloca

sobre una parrilla con agitación magnética, sellándose con un tapón de hule. Se usan líneas mixtas de Nitrógeno y vacío, con las cuales primero se hace vacío en el tubo y después se llena con el Nitrógeno. El mismo procedimiento se repite para asegurarse de haber evacuado todo el aire del sistema.

Por medio de una jeringa hipodérmica se introduce el disolvente recién destilado a través del tapón de hule y se inicia la agitación magnética. Por último se adiciona el substrato. Para ello es necesario colocar la jeringa en hielo seco para que la manipulación del alqueno sea más fácil, ya que es muy volátil a temperatura ambiente. La mezcla se deja en agitación por unos minutos para lograr su completa homogeneización.

Previamente, se arma el reactor y se le coloca una pequeña barra de agitación magnética. Se conecta el reactor con el vacío, por medio de una alargadera. Cuando el manómetro de mercurio se estabiliza se dejan pasar unos minutos y se puede cerrar la válvula que tiene el reactor. Se le retira la alargadera al reactor y se le coloca en vez de esta un tapón de hule.

Por medio de una jeringa se extrae del tubo la mezcla de reacción y se inyecta en el reactor, que succiona la solución al abrir la válvula lentamente y una vez dentro la mezcla, esta se cierra.

Cuando la mezcla se encuentra dentro del reactor, se retira el tapón de hule y se procede a llenar el reactor con gas. Para ello, los tanques comerciales tienen una alargadera con una punta que se adapta al orificio del reactor. Se abre el tanque, después se abre la llave de seguridad y luego se abre poco a poco la válvula del reactor hasta que el manómetro indique la presión deseada.

Se tiene un baño de aceite a temperatura constante calentado por una parrilla con agitación magnética, en la cual se introduce el reactor una vez que ha sido llenado con el gas. Ahí se deja el reactor mientras transcurre el tiempo asignado para la reacción.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción entonces se deja que el reactor se enfríe, y una vez que esto sucede, se dejan escapar los gases contenidos en él y una vez que es desarmado se hace pasar el líquido que se obtiene por una columna de alúmina, como percolado. El producto es recibido en un vial, del que se toma una muestra para la cromatografía de gases.

Para determinar el producto obtenido se emplea el cromatógrafo de gases acoplado a un sistema de espectrometría de masas. El equipo de cromatografía de gases es un HP5890 de columna empacada con Carbowax de 20m\* 0.2mm. El equipo de espectrometría de masas es un JEOL-JMS-AX505 HA GC-MS.

## RESULTADOS.

Para la reacción de hidroformilación con Trisfurilestibina se empleó una relación 2:1 del ligante con el complejo

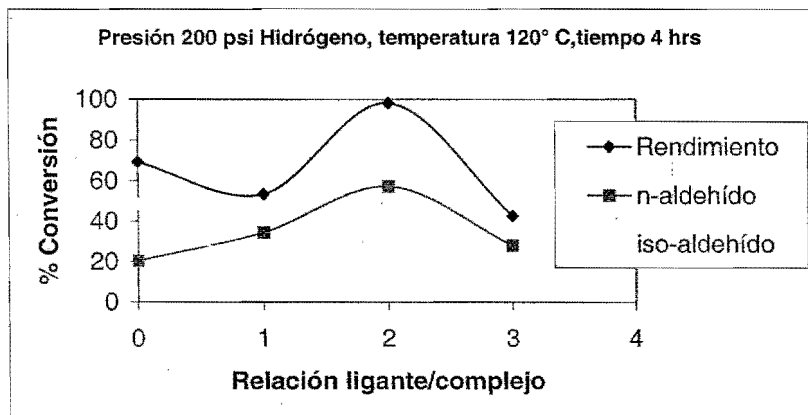
**Tabla R1** Resultados con Trisfurilestibina corrida a 120 °C , 4 horas, 200 psi de presión de Hidrógeno y 600 psi de presión de monóxido de carbono. Se varía la cantidad de ligante.

Ligante	0	1	2	3
Rendimiento	69.15	53.38	98.07	42.63
<i>n</i> -aldehído	20.45	34.54	57.23	28.03
<i>iso</i> -aldehído	48.70	18.84	40.84	14.60
1-penteno	30.85	47.62	1.93	57.37
<i>n/iso</i>	0.42	1.83	1.40	1.92

$(n/iso)$ =relación aldehído lineal / aldehído ramificado

Nota: Los porcentajes de pentano obtenido no rebasan el 0.2%, por lo que fueron omitidos.

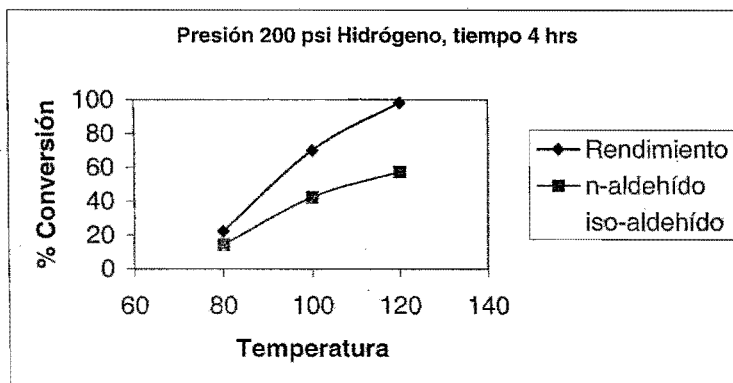
**Gráfica R1.** Porcentaje de conversión vs. Cantidad de ligante.



**Tabla R2.** Resultados con Trisfurilestibina corrida a 4 horas ,200 psi de presión de Hidrógeno y 600 psi de presión de monóxido de carbono. Se varía la temperatura.

Temperatura (°C)	80	100	120	120 sin ligante
Rendimiento	22.10	70.00	98.07	69.15
n-aldehído	14.07	42.23	57.23	20.45
iso-aldehído	8.03	27.77	40.84	48.70
1-penteno	1.93	03.00	77.90	30.85
n/iso	1.75	1.52	1.40	0.42

**Gráfica R2.** Porcentaje de conversión vs. temperatura.

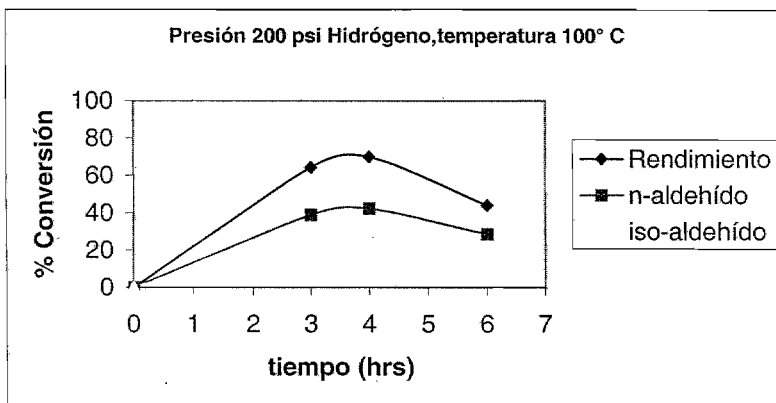




**Tabla R3.** Resultados con Trisfurilestibina corrida a 100 °C, 200 psi de presión de Hidrógeno y 600 psi de presión de monóxido de carbono. Se varía el tiempo.

Tiempo (horas)	3	4	6
Rendimiento	64.30	70.00	44.00
<i>n</i> -aldehído	38.84	42.23	28.49
<i>iso</i> -aldehído	25.46	27.77	15.51
1-penteno	33.70	30.00	56.00
<i>n/iso</i>	1.53	1.52	1.84

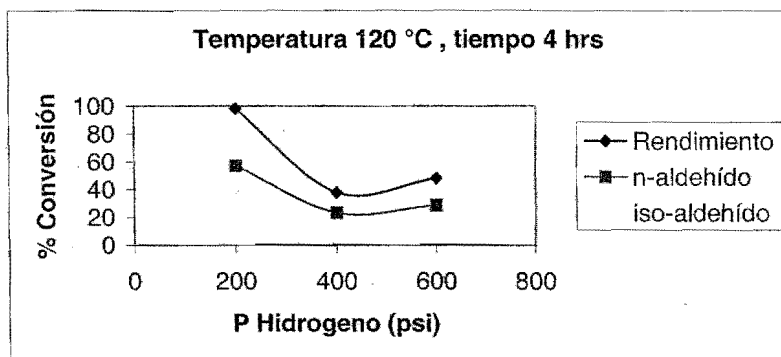
**Gráfica R3.** Porcentaje de conversión vs. tiempo.



**Tabla R4.** Resultados con Trisfurilestibina corrida a 4 horas y 120 ° C. Se varían las presiones.

Presión CO (psi)	200	400	600
Presión H <sub>2</sub> (psi)	600	400	200
Rendimiento	48.17	37.9	98.07
<i>n</i> -aldehído	28.68	23.42	57.23
<i>iso</i> -aldehído	19.49	14.47	40.84
1-penteno	51.83	62.10	1.93
<i>n/iso</i>	1.47	1.62	1.40

**Gráfica R4.** Porcentaje de conversión vs. presión de Hidrógeno.



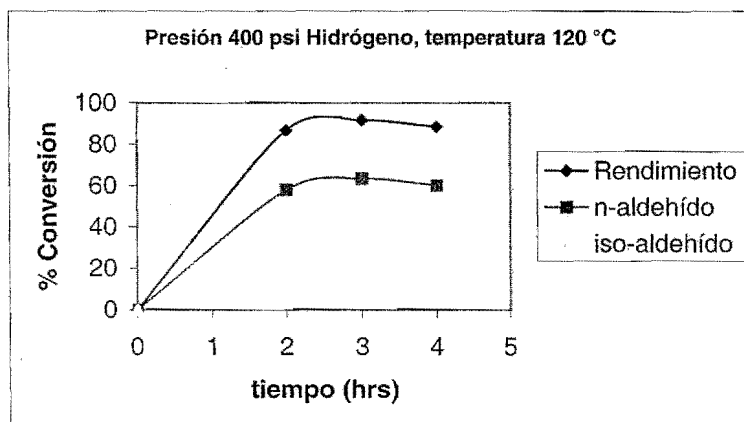
Para la reacción de hidroformilación con Trimesitilestibina se empleó una relación 2:1 del ligante con el complejo.

**Tabla R5.** Resultados con Trimesitilestibina corrida a 120 °C, 400 psi de presión de Hidrógeno y 400 psi de presión de monóxido de carbono. Se varía el tiempo.

Tiempo (horas)	2	3	4	4 sin ligante
Rendimiento	86.60	91.47	88.36	65.10
<i>n</i> -aldehído	57.82	63.32	60.04	45.60
<i>iso</i> -aldehído	28.78	28.15	28.32	19.50
1-penteno	13.40	8.53	11.64	34.90
<i>n/iso</i>	2.00	2.25	2.12	2.30

Nota: Los porcentajes de pentano obtenido no rebasan el 0.2%, por lo que fueron omitidos.

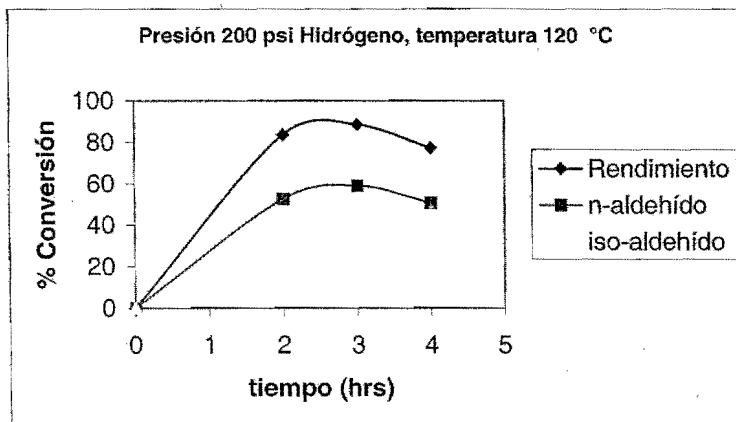
**Gráfica R5.** Porcentaje de conversión vs. tiempo.



**Tabla R6.** Resultados con Trimesitilestibina corrida a 120 °C, 200 psi de presión de Hidrógeno y 600 psi de presión de monóxido de carbono. Relación ligante-complejo 2:1. Se varía el tiempo.

Tiempo (horas)	2	3	4
Rendimiento	83.51	88.46	77.30
<i>n</i> -aldehído	52.52	58.93	50.69
<i>iso</i> -aldehído	30.98	29.53	26.61
1-penteno	16.49	11.54	22.70
<i>n/iso</i>	1.70	1.99	1.92

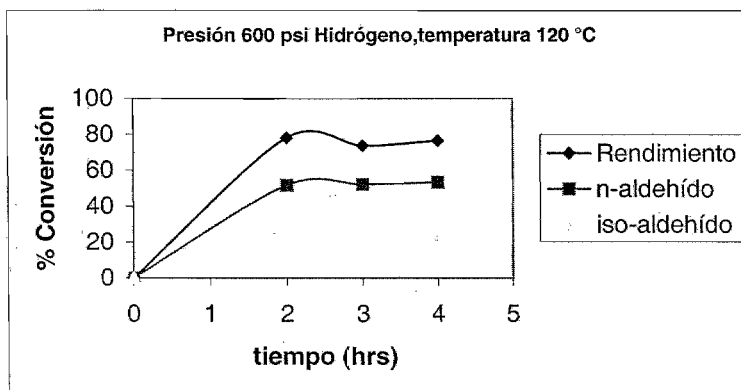
**Gráfica R6.** Porcentaje de conversión vs. tiempo.



**Tabla R7.** Resultados con Trimesitilestibina corrida a 120 °C, 600 psi de presión de Hidrógeno y 200 psi de presión de monóxido de carbono. Se varía el tiempo.

Tiempo (horas)	2	3	4
Rendimiento	78.02	73.64	76.46
<i>n</i> -aldehído	51.73	52.09	53.45
<i>iso</i> -aldehído	26.29	21.55	23.01
1-penteno	21.98	26.36	23.54
<i>n/iso</i>	1.97	2.42	2.32

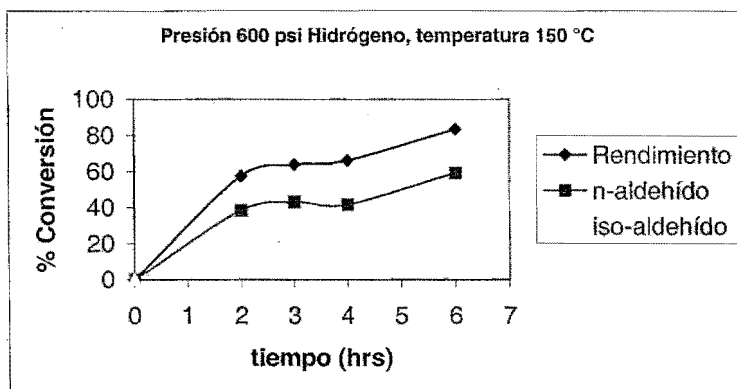
**Gráfica R7.** Porcentaje de conversión vs. tiempo.



**Tabla R8.** Resultados con Trimesitilestibina corrida a 150 °, 600 psi de presión de Hidrógeno y 200 psi de presión de monóxido de carbono. Se varía el tiempo.

Tiempo (horas)	2	3	4	6
Rendimiento	57.47	63.90	66.10	83.44
<i>n</i> -aldehído	38.33	43.00	41.64	59.24
<i>iso</i> -aldehído	19.14	20.90	24.46	24.20
1-penteno	42.53	36.10	33.90	15.56
<i>n/iso</i>	2.00	2.06	1.70	2.45

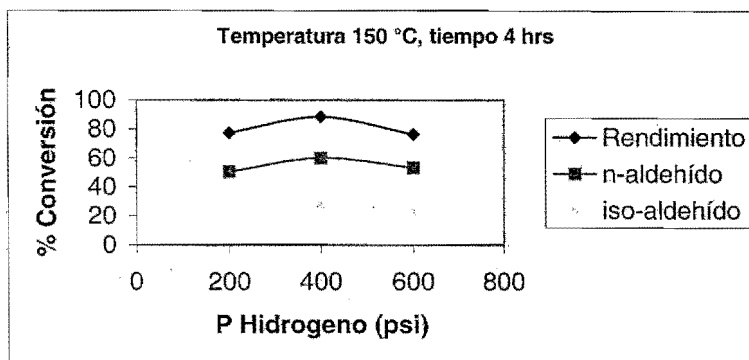
**Gráfica R8.** Porcentaje de conversión vs. tiempo.



**Tabla R9.** Resultados con Trimesitilestibina corrida a 150 °C y 4 horas . Se varía la presión.

Presión CO (psi)	600	400	200
Presión H <sub>2</sub> (psi)	200	400	600
Rendimiento	77.30	88.36	76.46
<i>n</i> -aldehído	50.69	60.04	53.45
<i>iso</i> -aldehído	26.61	28.32	23.01
1-penteno	22.70	11.64	23.54
<i>n/iso</i>	1.91	2.12	2.32

**Gráfica R9.** Porcentaje de conversión vs. Presión de hidrógeno.

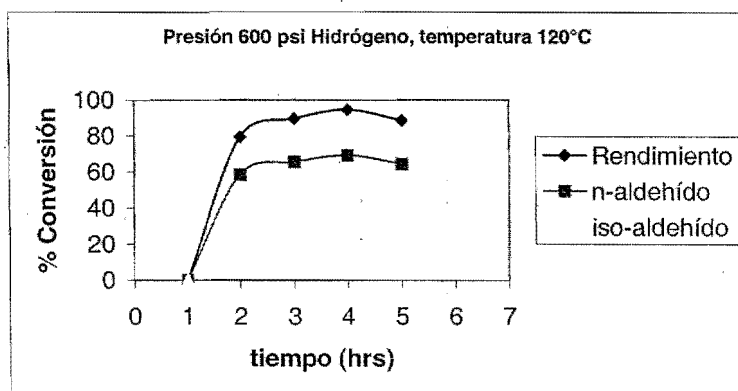


Para la reacción de hidroformilación con Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina se empleó una relación 1:1 del ligante con el complejo.

**Tabla R10.** Resultados con Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina corrida a 600 psi de presión de Hidrógeno, 200 psi de presión de monóxido de carbono y 120 ° C. Se varía el tiempo.

Tiempo (horas)	2	4	5	6
Rendimiento	79.40	89.59	94.55	88.63
<i>n</i> -aldehído	58.58	65.79	69.27	64.45
<i>iso</i> -aldehído	20.82	23.80	25.28	24.18
1-penteno	20.15	10.33	4.98	10.-95
pentano	0.45	0.08	0.47	0.42
<i>n/iso</i>	2.81	2.76	2.74	2.67

**Gráfica R10.** Porcentaje de conversión vs. tiempo.

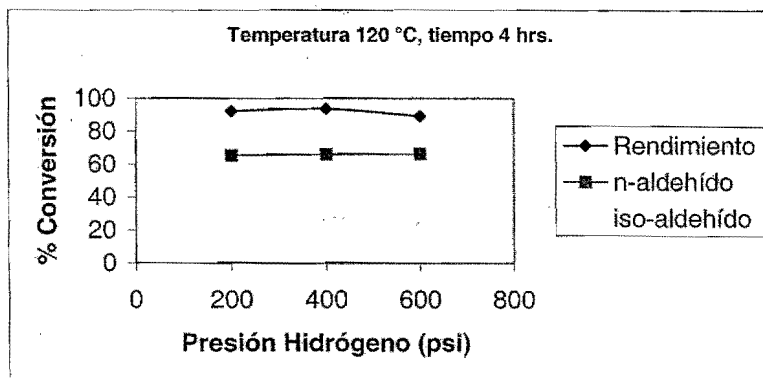




**Tabla R11.** Resultados con Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina corrida en 4 horas y 120 ° C. Se varía la relación de presión.

Presión H <sub>2</sub> (psi)	200	400	600
Presión CO(psi)	600	400	200
Rendimiento	92.21	93.74	89.22
<i>n</i> -aldehído	65.33	65.97	66.34
<i>iso</i> -aldehído	26.88	27.77	22.88
1-penteno	7.30	3.43	10.28
pentano	0.49	2.83	0.50
<i>n/iso</i>	2.43053173	2.37609723	2.90015601

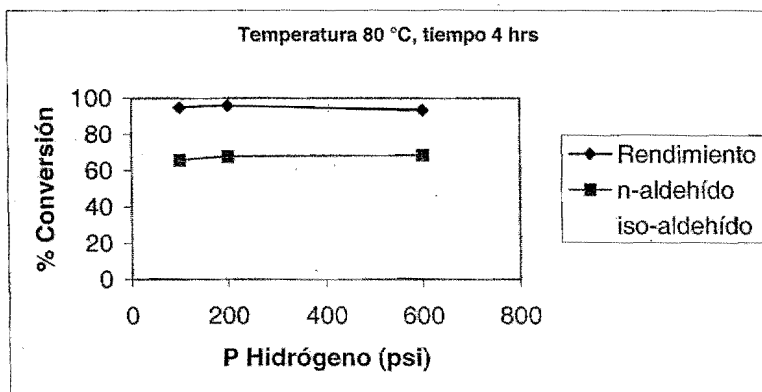
**Gráfica R11.** Porcentaje de conversión vs. presión de Hidrógeno



**Tabla R12.** Resultados con Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina corrida a 4 horas y 80 ° C. Se varía la relación de presión.

Presión CO (psi)	700	600	200
Presión H <sub>2</sub> (psi)	100	200	600
Rendimiento	94.86	95.78	93.45
<i>n</i> -aldehído	65.66	67.65	68.53
<i>iso</i> -aldehído	29.20	28.13	24.92
1-penteno	4.67	3.75	6.14
pentano	0.47	0.47	0.41
<i>n/iso</i>	2.25	2.40	2.75

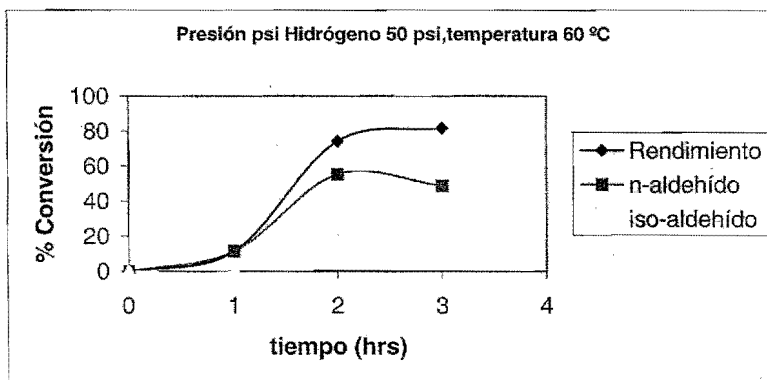
**Gráfica R12.** Porcentaje de conversión vs. presión de Hidrógeno



**Tabla R13.** Resultados con Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina corrida a 50 psi de presión de Hidrógeno, 750 psi de presión de monóxido de carbono y 60 ° C. Se varía el tiempo.

Tiempo (horas)	1	2	3
Rendimiento	11.48	74.18	81.66
<i>n</i> -aldehído	11.48	55.35	48.75
<i>iso</i> -aldehído	0	18.83	32.91
1-penteno	88.52	23.69	17.15
pentano	0	1.93	1.19
<i>n/iso</i>	--	2.94	1.48

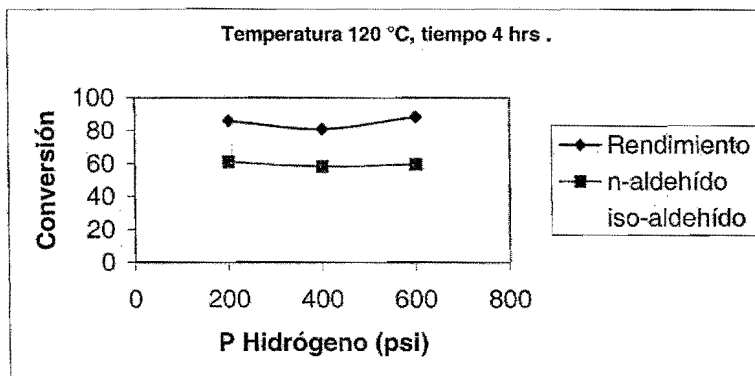
**Gráfica R13.** Porcentaje de conversión vs. Tiempo.



**Tabla R14.** Resultados con Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina corrida a tiempo constante de 4 horas y 120 ° C. Se varía la relación de presión. La relación ligante:complejo es 2:1.

Presión CO (psi)	600	400	200
Presión H <sub>2</sub> (psi)	200	400	600
Rendimiento	85.98	81.00	88.40
<i>n</i> -aldehído	61.06	58.23	59.65
<i>iso</i> -aldehído	24.92	22.77	28.75
1-penteno	13.58	18.49	7.80
pentano	0.44	0.51	3.80
<i>n/iso</i>	2.45	2.56	2.08

**Gráfica R14.** Porcentaje de conversión vs. presión de Hidrógeno



## ANÁLISIS DE RESULTADOS

La tabla R1 muestra la conversión de aldehídos cuando la relación molar catalizador / ligante varía. La máxima formación de aldehído tiene lugar cuando la relación Rh:Sb es de 1:2, con una regioselectividad de 1.40. Aunque la conversión es significativamente buena, la relación (n/iso) baja con respecto a los sistemas 1:1 y 1:3. Estos resultados son similares a los de catalizador de Wilkinson modificado por estibinas.<sup>22</sup>

En la siguiente tabla (R2) se tienen los datos para el mismo sistema trabajando a diferentes temperaturas. A mayor temperatura se obtiene una mayor conversión del 1-penteno, aunque la relación aldehído lineal sobre aldehído ramificado (n/iso) tiende a disminuir debido a que con el aumento de la temperatura se favorece la isomerización del sustrato y como consecuencia durante su hidroformilación el aumento en la producción de aldehído ramificado.

En la tabla R3 se observa el efecto del tiempo de residencia en la reacción de hidroformilación de 1-penteno con el sistema modificado por la Trisfurilestibina.

En la tabla R4, para el sistema modificado por Trisfurilestibina, se muestran los resultados obtenidos cuando se hace variar la relación de presión de monóxido de carbono – presión de Hidrógeno. La mayor conversión a aldehídos se da cuando la cantidad de CO es mayor (3:1) para una presión total de 800 psi. La temperatura que se empleó fue de 120 °C con un tiempo de residencia de 4 horas. La conversión final de aldehídos es en este caso es dependiente de las presiones parciales, mientras que la selectividad no lo es tanto.

En las tablas R5, R6 y R7 los sistemas están modificados por Tri(2,4,6-mesitil)estibina. En ellos se observa la conversión de aldehídos vs. el tiempo de residencia. Para la tabla R5 se empleó una relación de  $P_{CO} = 600$  psi y  $P_{(H_2)} = 200$  psi, y se fue aumentando la presión de Hidrógeno y disminuyendo la presión de monóxido de carbono, manteniendo la presión total de 800 psi. Estos datos se obtuvieron a la misma temperatura

de 120° C y en la tabla 8 se realiza una serie de reacciones similares a la de la tabla R7 , solo variándose la temperatura .

Entre las tablas R5,R6 y R7 la mayor relación (n/iso) se da para los datos de la tabla R7 en la cual la presión de Hidrógeno sobre presión de Monóxido de Carbono es mayor (3:1).

En la tabla R9, para el sistema modificado por Tri(2,4,6-mesitil)estibina, se muestran los resultados obtenidos cuando se hace variar la relación de presión de monóxido de carbono – presión de Hidrógeno. La temperatura que se empleó fue de 150 °C con un tiempo de residencia de 4 horas.

En la tabla R10 se observa el efecto del tiempo de residencia en la reacción de hidroformilación de 1-penteno con el sistema modificado por la Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina .

En la tabla R11 y R12, para el sistema modificado por la Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina , se muestran los resultados obtenidos cuando se hace variar la relación de presión de monóxido – presión de Hidrógeno. La conversión final de aldehídos es independiente de las presiones parciales. Aún variando la temperatura se observa el mismo efecto.

En la tabla R13 se observa siguiendo la conversión en el tiempo que cuando se emplea una relación de presión de hidrógeno/ presión de monóxido pequeña y baja temperatura existe cierto periodo de inducción en el sistema.

La tabla R14 muestra un efecto similar de las tablas R11 y R12, pero con una diferente relación ligante:metal, con lo cual observamos que la conversión del Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina depende de las presiones parciales aplicadas al sistema.

Los sistemas catalíticos  $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$  / estibina fueron evaluados, obteniéndose en todos los casos la formación del n-aldehído y del iso-aldehído. La adición de ligantes estibínicos en proporción 2:1 aumenta considerablemente la relación aldehído lineal/aldehído ramificado (n/iso).

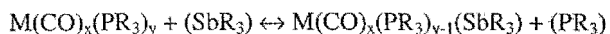
La máxima conversión de aldehídos se obtiene alrededor de las cuatro horas de reacción de hidroformilación de 1-penteno.

En general durante la primera hora la reacción avanza lentamente, y una vez transcurrido este tiempo la velocidad de la reacción aumenta para el catalizador no modificado y cuando se emplea una relación 1:1 de fosfina para modificar el catalizador la formación de aldehído cae a la mitad a 800 psi con una relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 1:1<sup>7</sup>. Por el contrario cuando los sistemas son modificados con los ligantes estibínicos evaluados no presentan dicho tiempo de inducción, lo cual se nota de manera más evidente en Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina y Tri(2,4,6-mesitil)estibina (TMS).

La basicidad de los ligantes se muestra en orden decreciente:  
Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina > Tri(2,4,6-mesitil)estibina > Trisfurilestibina. Esto nos indica que la basicidad no es el efecto dominante dentro del sistema, pues es bien conocido que el complejo de rodio presenta mayor actividad catalítica conforme la basicidad del ligante sea menor.

La actividad de los sistemas catalíticos es pues  
Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina > Tri(2,4,6-mesitil)estibina > Trisfurilestibina, lo que indica que los efectos estéricos del ligante son fundamentales durante el proceso y que en combinación con los efectos electrónicos se puede dar una mejor explicación de los efectos en los sistemas catalíticos.

La evaluación de los sistemas catalíticos sugieren que las estibinas empleadas como ligante pueden competir de manera favorable con ligantes fosfinicos par tener un lugar dentro de la esfera de coordinación del rodio.



La introducción del ligante estibínico en la esfera de coordinación sugiere que el camino de la hidroformilación va mediante una ruta disociativa debida al efecto trans<sup>23</sup> y la influencia trans<sup>24,25</sup> de la estibina generado por su carácter aceptor, la cual junto con el efecto estérico incrementa la posibilidad de que el sustrato y reactivos sean activados y que conduzcan rápidamente a productos finales de la reacción.

En general, los sistemas modificados por ligantes estibínicos muestran un aumento en la conversión de aldehídos y una mayor selectividad que los que son modificados por fosfinas, en los cuales la selectividad aumenta a costa de que el rendimiento baje.

La Trisfurilestibina tiene un carácter donador pobre, pero tiene interacción  $d\pi - d\pi$  con los orbitales del ligante que disminuye la densidad electrónica sobre la especie metálica, debido a lo cual mostró algunos buenos rendimientos, como 98% con una relación n/iso = 1.40.

Para el TMS, los efectos estéricos dominan sobre los efectos electrónicos, ya que presenta un ángulo de cono mayor al de los otros ligantes debido a sus grupos metilo, dando como resultado buenos rendimientos en hidroformilación de 1-penteno. El máximo rendimiento de aldehídos obtenido fue de 91.47 % con una relación n/iso = 2.25 cuando fue usado el sistema  $[RhClCO(PPh_3)_2]$  con Tri(2,4,6-mesitil)estibina .

La Tris(N,N-dimetilbencilamino)estibina presenta los mayores rendimientos a las condiciones de reacción que se evaluaron. La mayor conversión es de 99 % con una relación n/iso = 2.66.

También se obtuvieron buenos resultados en la relación n/iso debido a los efectos estéricos provocados por el grupo amino en posición bencílica



## CONCLUSIONES

Se estudiaron los sistemas catalíticos  $[\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2]$  / ligante estibínico como precursores catalíticos en la reacción de hidroformilación de 1-penteno encontrándose que los tres sistemas llevan a la formación de aldehídos de 6 carbonos de manera regioespecífica.

Se observa un incremento importante en la actividad de precursores al introducir los ligantes estibínicos, ya sea por su efecto estérico o por sus propiedades electrónicas.

La velocidad de reacción por parte de los ligantes estudiados difiere del que presentan las fosfinas como ligantes.

El efecto estérico de la Tri(2,4,6-mesitil)estibina y de la Tris-(N,N-dimetilbencilamino)estibina es bastante importante, promoviendo una ruta disociativa dentro del mecanismo de reacción del sistema.

Los ligantes modificadores, especialmente de ligantes voluminosos, permiten el diseño de nuevos catalizadores más activos y con una mayor selectividad. Con los complejos organometálicos con rodio podremos tener mejores catalizadores en fase homogénea para su aplicación en hidroformilación de olefinas de cadena larga y de olefinas funcionalizadas.

## ANEXO

En la **figura 1** de este anexo se muestra un cromatograma de la mezcla obtenida en la reacción de hidroformilación. Los picos de mayor intensidad corresponden al 1-penteno empleado como sustrato, al disolvente empleado, al iso-aldehído y al n-aldehído en el orden siguiente:

Substancia	Tiempo de retención
1-penteno	1.675
Benceno	2.427
iso-aldehído	3.536
n-aldehído	4.265

Los picos que aparecen con intensidades débiles presentan muy poco porcentaje de área y no se toman en cuenta.

**Figura 1**

RUN # 58 APR 9, 1981 12:13:37

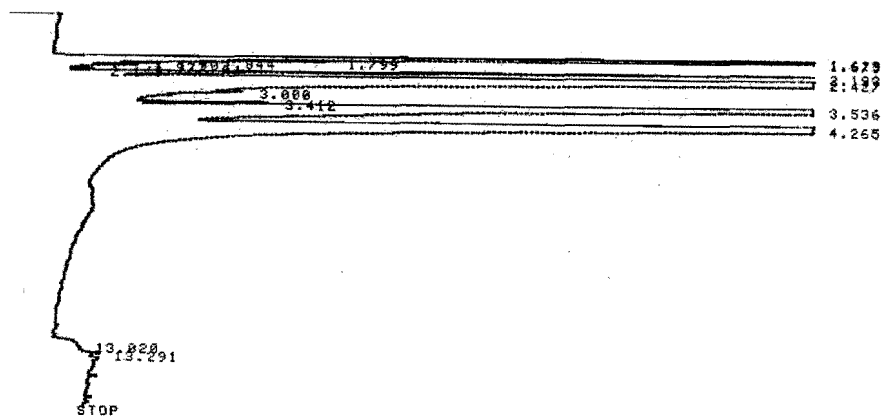
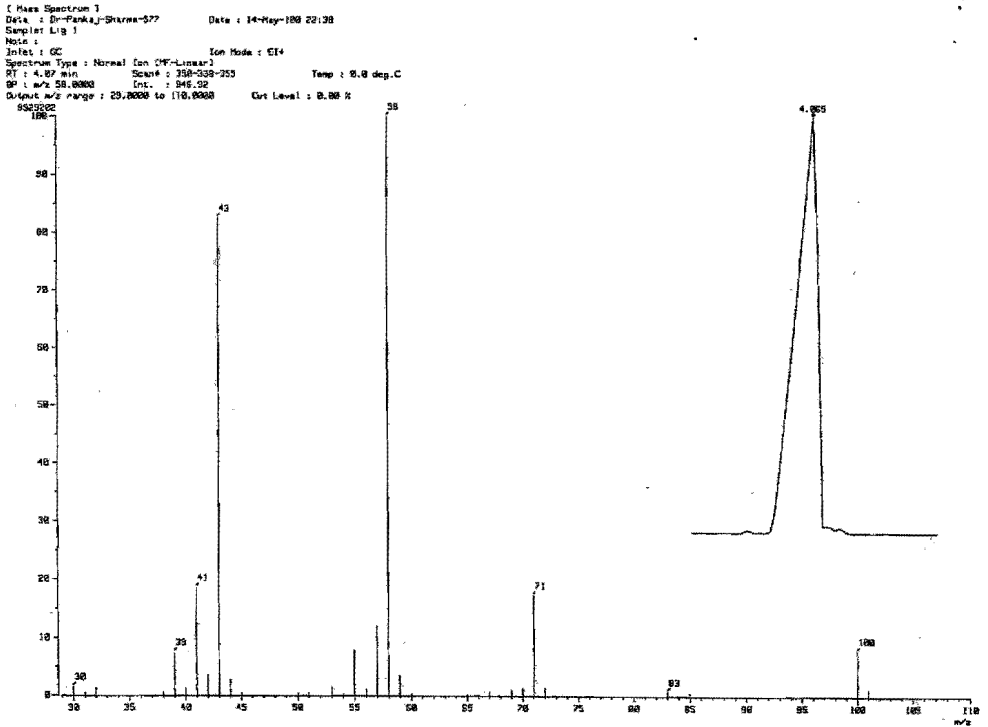
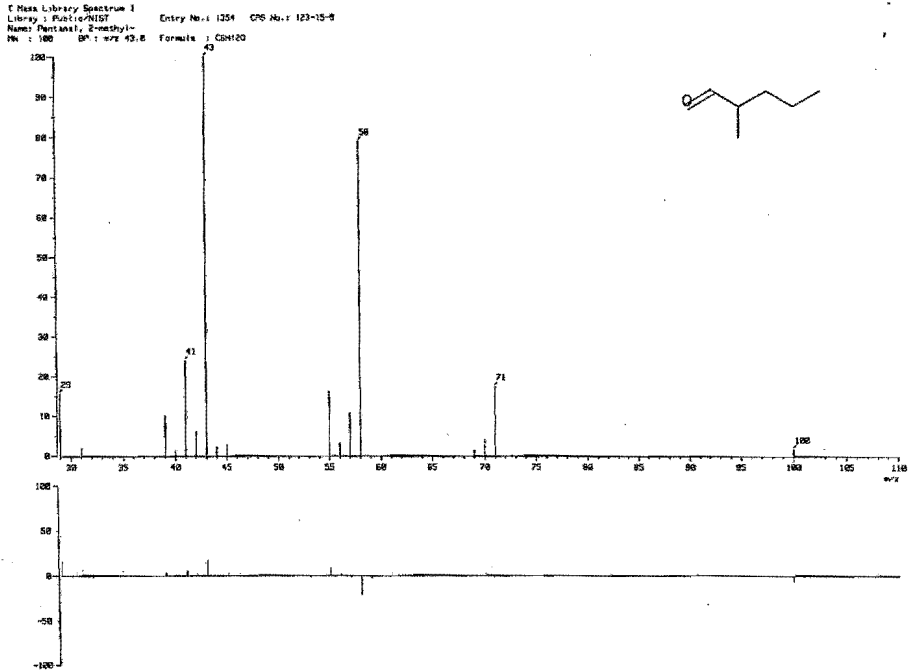


Figura 2



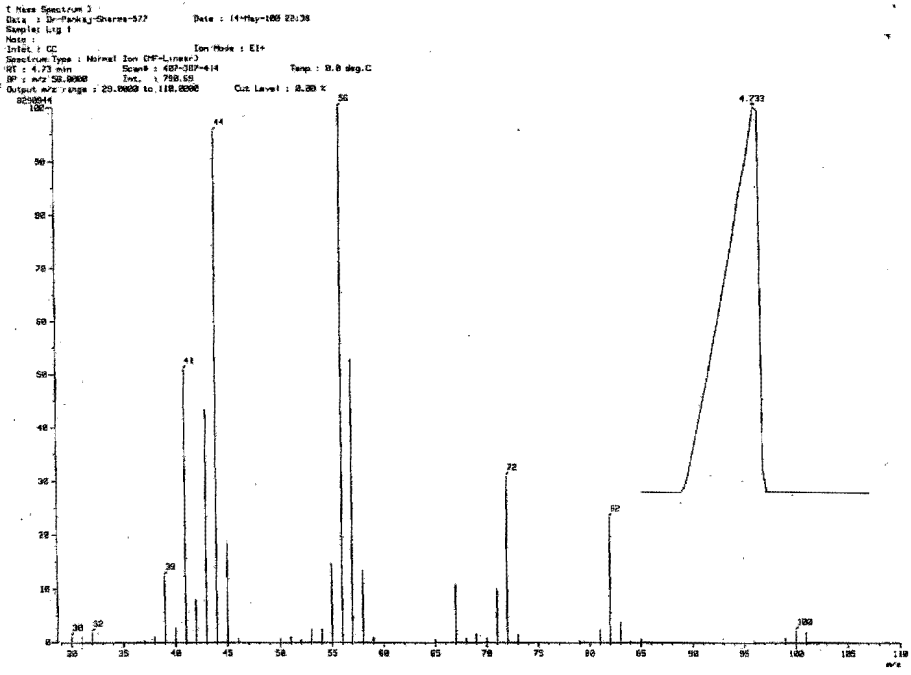
En esta figura se muestra el pico de un cromatograma correspondiente al *iso*-aldehído y su espectro de masas.

Figura 3



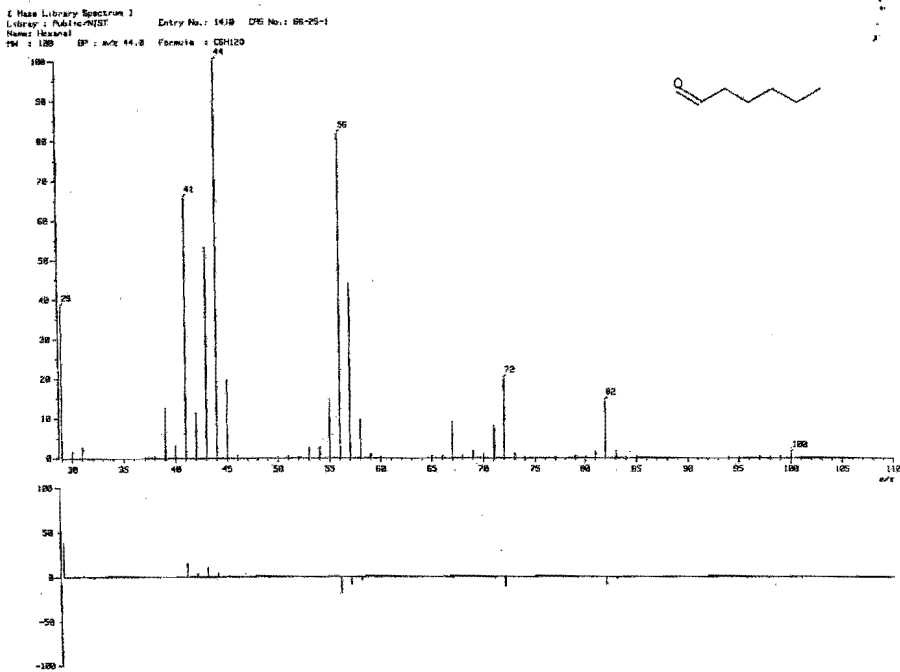
En esta figura se muestra el espectro de masas del *iso*-aldehído, el cual concuerda con el obtenido en la cromatografía de gases

Figura 4



En la figura 4 se muestra el pico de un cromatograma correspondiente al *n*-aldehído y su espectro de masas.

Figura 5



En la figura 5 se muestra el espectro de masas del *n*-aldehído, el cual concuerda con el obtenido en la cromatografía de gases.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Capítulo escrito por Moya, Sergio A. Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea. Editado por Luis A. Oro y Eduardo Sola. CYTED. Zaragoza, 2000.
2. Roelen., O. DE 849 548 (1938/1952), Chemische Verwertungsgesellschaft mbH, Oberhausen .
3. Reppe, W., Schweckendiek, W. *J. Annalen* **104**, 560, (1948)
4. J.F. Young, J.A. Osborn, F.A. Jardine, G. Wilkinson. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 131 (1965).
5. Carlock, J.T. *Tetrahedron*, **40**, 185 (1984)
6. A.A. Oswald, D.E. Hendrickson, R. V. Katsup, E.J. Mozeleski, *Adv. Chem. Ser.* **230**, 395 (1992)
7. Sharma, P., Cabrera, A., Arias, J. L., LeLagadec, R., Manzo, R.L., Sharma, M., *Main Group Chem.* **22**, 2, 95 (1999)
8. George Stanley. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. V2.94, John Wiley & Sons.
9. Ungvary, F. *Coordination Chemistry Reviews*. **213**, 1-50 (2001)
10. VanLeuwen, Claver. Rhodium catalized hidroformylation. Kluwer Academic Publishers. Netherlands, 2000.
11. Wendt, O.F., Elding, L. I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4725 (1997).
12. Sharma, P., Cabrera, A., Sharma, M., Álvarez, C., Arias, J. L. Gómez, R. M., Hernández, S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **622**, 2330. (2000).
13. Nagase, S., *General and Theoretical Aspects en The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds*. Editores: Patai, S., Rappoport. The Chemistry of Functional Groups Series. John Wiley & Sons. England, 1994. pp:1-24.
14. Gillespie, R.J., *J. Chem. Ed.* **40**, 295 (1963)
15. Gillespie, R.J., *J. Chem. Ed.* **47**, 18 (1970)
16. Ates, A., Breunig, H. J., Ebert, K. H., Kaller, R., Grager, M., Behrens, U., *Z. Naturforsch B Chem. Sci.* **47**, 503 (1992)
17. Ramanathan, V., Levine, R., *J. Org. Chem.* **27**, 1216 (1962)
18. Chadwick, D.J., Clife, I.A., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 2845 (1979).

19. Wakefield, B.J., The Chemistry of Organolithium Compounds, Pergamon Press. Great Britain, 1976 pp.44-48.
20. Jolly, William; The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice Hall, 46-68, (1970).
21. Perrin, D.D., Armarego, W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals, 3<sup>rd</sup> ed. Pergamon Press. Great Britain, 1998
22. Kollar, L. and Floris, B., *J. Organomet. Chem.*, **441**, 117 (1992).
23. Wendt, O.S., Elding, L.I., *J. Chem Soc. Dalton Trans.* 4725, (1997)
24. Tef leu, Xuang Huang. *Mol. .Cat.* (2001)
25. Y.H.Liu, Y.H, X.L.Liu, X.Y.Lei, Y.P.Wong, *Yingyong Huaxue*, 18(2), 146-148, (2001)
26. M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner *J. Mol. Cat.*. 104, 17. (1995)



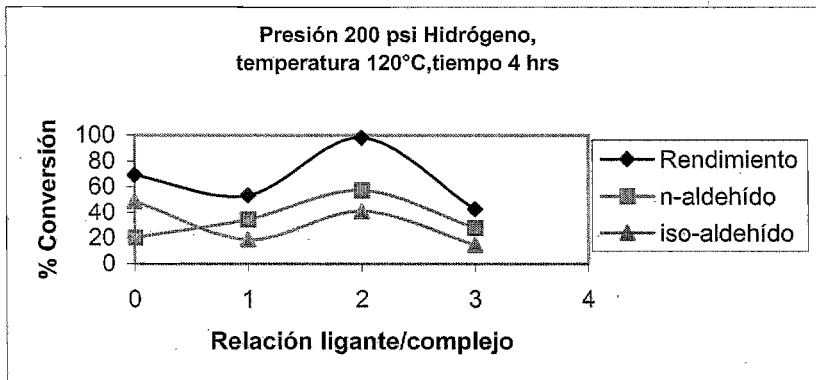
## FE DE ERRATAS

En la Tabla R9 dice: "Resultados con trimesitilestibina corrida a 150°C y 4 horas" y debe decir: Resultados con trimesitilestibinacorrida a 120°C y 4 horas.

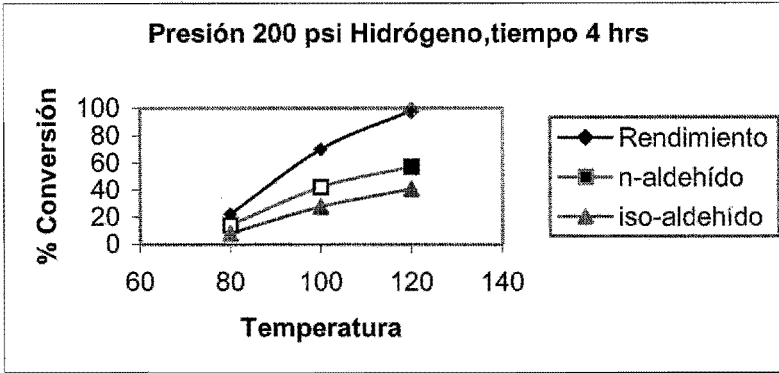
En el título de la gráfica R9 dice: "Temperatura 150°C, tiempo 4 horas" y debe decir: Temperatura 120°C, tiempo 4 horas.

Debido a que el color que se empleó en las gráficas fue muy claro, la calidad de la impresión no fue la adecuada. Por ello se anexan las gráficas de los resultados obtenidos, sin que ello afecte la versión final del trabajo.

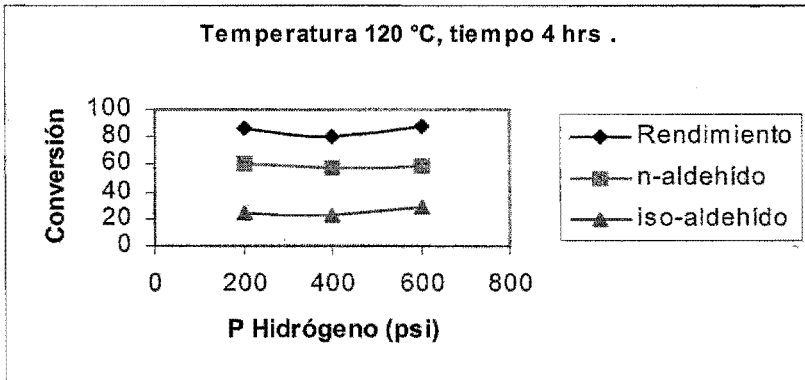
**Gráfica R1.** Porcentaje de conversión vs. Cantidad de ligante.



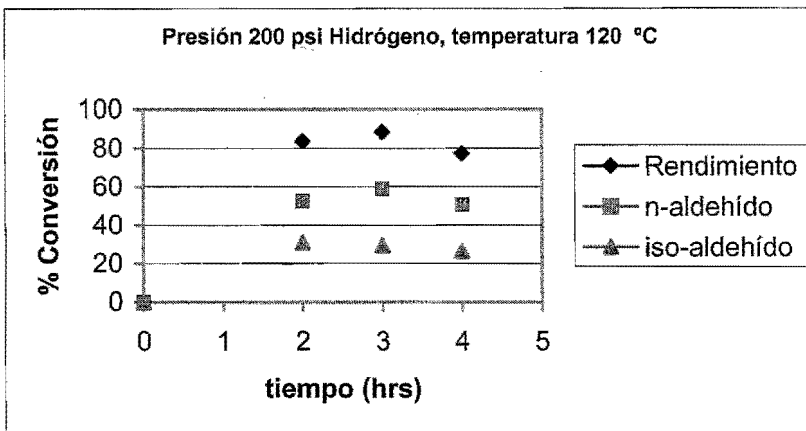
**Gráfica R2.** Porcentaje de conversión vs. Temperatura.



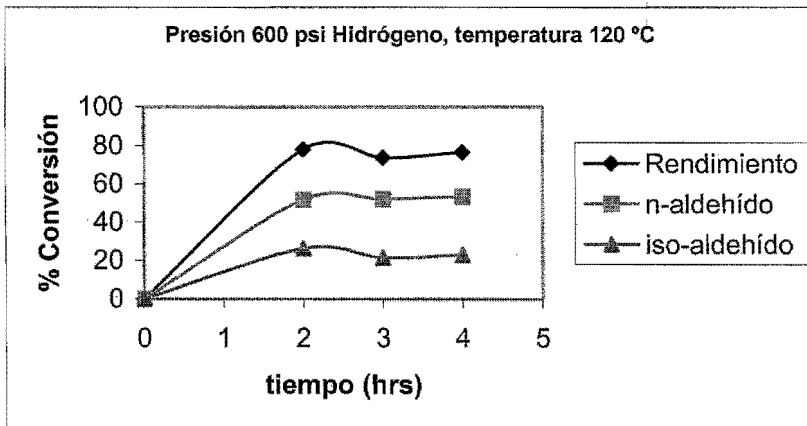
**Gráfica R3.** Porcentaje de conversión vs. Tiempo.



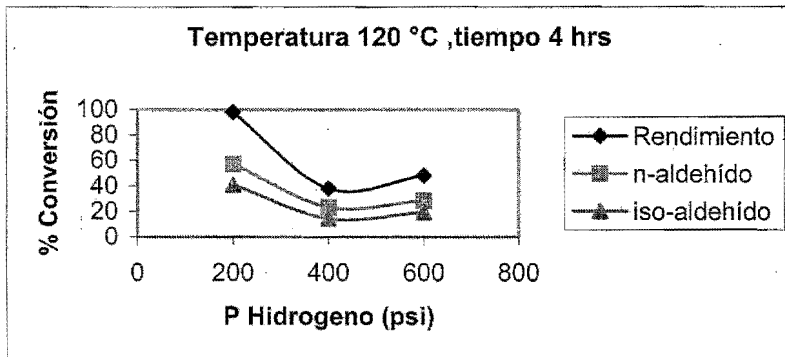
**Gráfica R6.** Porcentaje de conversión vs. Tiempo.



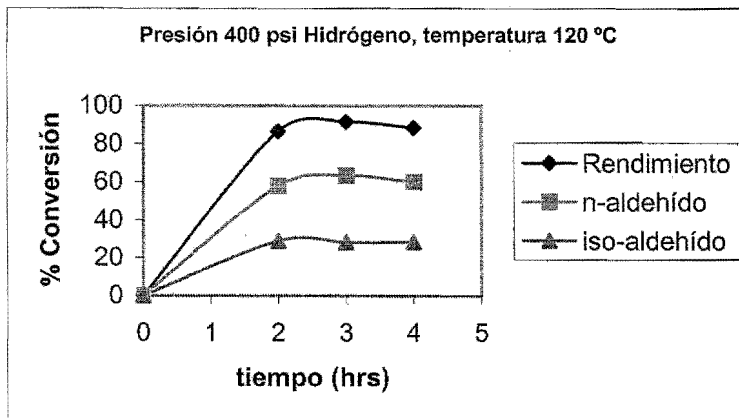
**Gráfica R7.** Porcentaje de conversión vs. Tiempo.



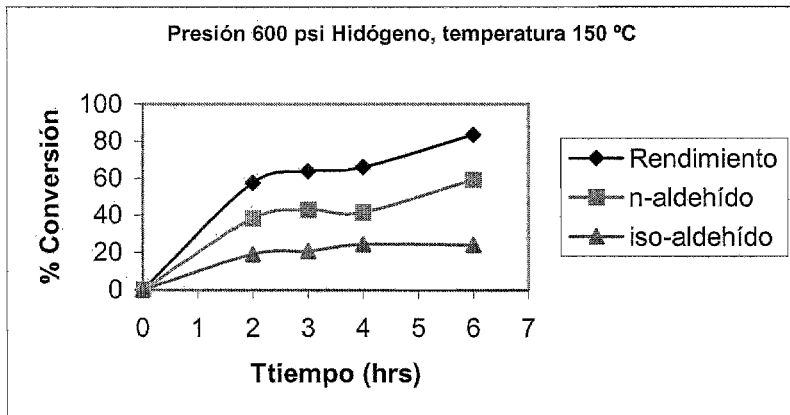
**Gráfica R4.** Porcentaje de conversión vs. Presión de Hidrógeno.



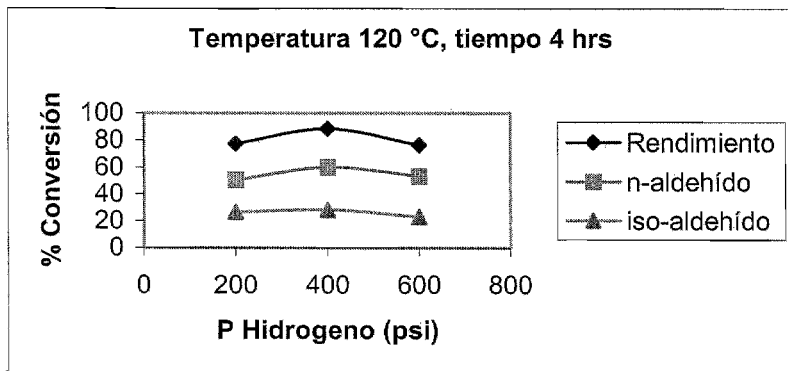
**Gráfica R5.** Porcentaje de conversión vs. Tiempo.



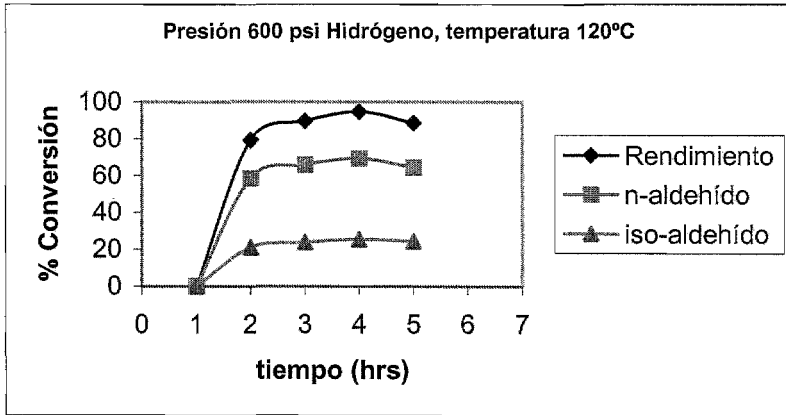
**Gráfica R8.** Porcentaje de conversión vs. Tiempo.



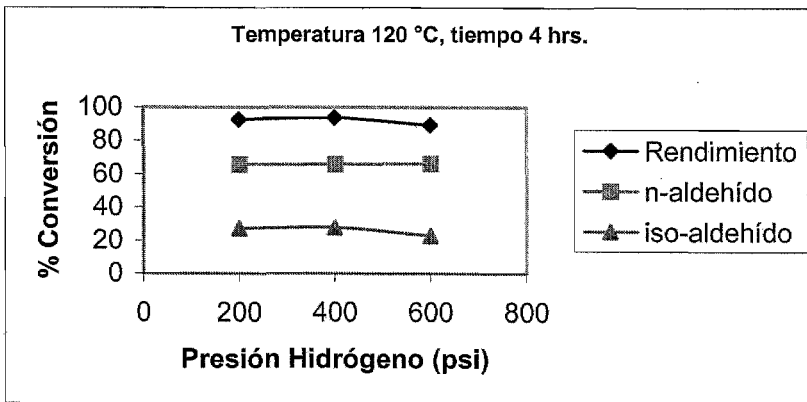
**Gráfica R9.** Porcentaje de conversión vs. Presión de hidrógeno.



**Gráfica R10.** Porcentaje de conversión vs. Tiempo.



**Gráfica R11.** Porcentaje de conversión vs. Presión de Hidrógeno.



**Gráfica R12.** Porcentaje de conversión vs. Presión de Hidrógeno.

**Gráfica R14.** Porcentaje de conversión vs. Presión de Hidrógeno

