

00523
22



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION
CATALITICA EN LA HIDROFORMILACION DE ESTIRENO
DE NUEVOS COMPUESTOS DE Rh e Ir.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE.
QUIMICA
PRESENTA
ITZEL GUERRERORIOS



MEXICO D.F.

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2003

A



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.

PAGINACIÓN

DISCONTINUA

JURADO ASIGNADO:

FECHA: 18-04-2013
LUGAR: Asig.

- PRESIDENTE:** PROF. HUGO TORRENS MIQUEL
VOCAL: PROFA. LAURA MARÍA GASQUE SILVA
SECRETARIO: PROF. PLINIO JESUS SOSA FERNANDEZ
1er SUPLENTE: PROFA. MARTHA ELENA SOSA TORRES
2do SUPLENTE: PROFA. ERIKA MARTIN ARRIETA

Sitio dónde se desarrolló el tema:

Laboratorio 209, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear,
División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.



Dr. HUGO TORRENS MIQUEL
ASESOR DEL TEMA



ITZEL GUERRERO RÍOS
SUSTENTANTE

¡Qué haríamos

sin esos destellos de ilusión,

casi inverosímiles

que son las utopías!

Mario Benedetti, "La Jornada" 16 /01/2003

C

AGRADECIMIENTOS:

Gracias a la UNAM porque permitió mi desarrollo en todos los campos, humanos y científicos.

Agradezco al proyecto de DGAPA, IN116001, por el apoyo en el desarrollo de éste proyecto de investigación.

Agradezco al Programa de Becas para Tesis de Licenciatura (ProBeTeL) por el apoyo económico para el presente trabajo escrito.

Por su apoyo en la realización de análisis espectroscópicos, agradezco a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, USAI, de la Facultad de Química, así como a los encargados de las áreas de: Marisela de espectroscopia de infrarrojo, Georgina de espectrometría de masas, Rosa y Oscar de RMN.

Por su asesoría y apoyo en la evaluación catalítica de los compuestos sintetizados, agradezco a la Dra. Erika Martin Arrieta, así como al equipo de trabajo que labora en el Lab. 217.

Agradezco a la Dra. Laura Gasque y al Dr. Plinio Sosa por sus opiniones acerca de éste trabajo.

En especial agradezco al Dr. Hugo Torrens Miquel por su paciencia, asesoría y apoyo incondicional en el desarrollo de éste proyecto.

D

GRACIAS,

A mis padres, nada de lo que me ha formado como persona sería posible si no fuera por ustedes.

A mis hermanos, Chequito, Katia y Cristy, siempre me acompañan, los quiero.

A Miguel Haller por los caminos que hemos recorrido juntos, por levantarme e impulsarme hacia delante y por que lo que hemos creado es una energía motivadora para cualquier aspecto.

A la familia Sesma, por que son todos muy especiales.

A Juan, Marcela, Irma, Pablo, Cristina, Karen, por que sin ustedes el tiempo libre definitivamente tendría muy poco valor, y por que los amigos son para siempre.

A Ruy, Guille, Sergio, Juan Luis, Jorge, Juan y Luis, además de ser unos químicos admirables fueron compañeros amigables, no olvidaré al Lab. 209.

A los compañeritos del pasillo del departamento de Química Inorgánica, laboratorios 217, 216 y 210.

A Mayté Chávez y el grupo de danza Harintu, porque con ustedes he conocido que la danza es mucho más de lo que simplemente se puede observar.

A todas las personas que forman y han formado parte en mi vida, espero que sepan lo especiales que son para mí.

E

**SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA
EN LA HIDROFORMILACIÓN DE ESTIRENO DE NUEVOS
COMPUESTOS DE Rh E Ir**

1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1 Hidroformilación.....	7
2.1.1 Actividad y selectividad de un catalizador.....	8
2.2 Catalizadores en hidroformilación.....	9
2.2.1 Catalizador de Wilkinson.....	10
2.2.1.1 Ligantes utilizados para catalizadores tipo Wilkinson.....	14
2.2.2 Catalizador dinuclear de Kalck.....	17
2.2.2.1 Ciclo catalítico propuesto para precursores dinucleares.....	19
2.2.3 Catalizadores dinucleares para hidroformilación.....	24
2.2.3.1 Ligantes puente fosforados.....	24
2.2.3.2 Características generales de ligantes puente μ^2 -tiolato.....	25
2.2.3.3 Catalizadores dinucleares con ligantes azufrados.....	28
2.2.4 Otros catalizadores de metales de transición utilizados para hidroformilación.....	31
2.3 Iridio como catalizador en algunas reacciones.....	33
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
4.1 Síntesis del ligante y precursores catalíticos.....	37
4.1.1 Ligante fluorooazufrado: $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$	37
4.1.2 Precursor catalítico: $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$	38
4.1.3 Precursor catalítico: $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$	39
4.2 Caracterización de precursores catalíticos y ligante.....	40
4.2.1 Ligante: $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$	40
4.2.1.1 Espectroscopia de IR.....	40

4.2.1.2	Espectrometría de masas.....	41
4.2.1.3	RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F	41
4.2.2	Precursor catalítico: $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$	42
4.2.2.1	Espectroscopia de IR.....	42
4.2.2.2	Espectrometría de masas.....	42
4.2.2.3	RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F	44
4.2.3	Precursor catalítico: $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$	49
4.2.3.1	Espectroscopia de IR.....	49
4.2.3.2	Espectrometría de masas.....	49
4.2.3.3	RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F	51
4.3	Evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno.....	55
4.3.1	Precursor catalítico: $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$ complejo A.....	56
4.3.2	Precursor catalítico: $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$ complejo B.....	59
4.3.3	Comparación del complejo de rodio A y del complejo de iridio B.....	61
5.	CONCLUSIONES.....	62
6.	EXPERIMENTACIÓN.....	64
6.1.	Equipo y materias primas.....	64
6.2.	Síntesis de $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$ y de los compuestos A y B.....	67
6.2.1.	Síntesis de la sal de plomo del ligante $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$	67
6.2.2.	Síntesis del complejo de rodio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$ (A).....	67
6.2.3.	Síntesis del complejo de iridio $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$ (B).....	69
6.3.	Evaluación catalítica del complejo de rodio A y del complejo de iridio B.....	70
6.3.1.	Hidroformilación catalítica de estireno.....	70
6.3.2.	Determinación de la conversión, quimioselectividad y regioselectividad.....	71
7.	REFERENCIAS.....	73
8.	APÉNDICE (espectros).....	75

1. INTRODUCCIÓN.

Química, un concepto complejo, que abarca todas las manifestaciones moleculares que no se encuentran al alcance de nuestros ojos, pero sí de nuestra mente. Todo aquel material del cual los químicos nos servimos para crear obras de arte - fundadas científicamente en teorías y leyes-, en las cuales podemos describir una realidad para muchos inimaginable.

Es en este mundo molecular donde aparece frente al químico un abanico de posibilidades en reacciones químicas, mismas que con el tiempo han llegado a ser descritas de una forma cada vez más profunda y detallada. Yo como nueva incursora en el mundo de la química no quiero quedar fuera de este continuo descubrimiento y uno de los objetivos de este trabajo de tesis es el de adentrarme por primera vez en el mundo para el cual me he preparado los últimos años.

En la actualidad la reacción de hidroformilación o proceso "oxo", descubrimiento de Roelen en 1939, ha adquirido un gran valor en la industria química, debido a que los productos originados por este proceso son empleados como precursores en la síntesis de productos farmacéuticos de gran complejidad, polímeros, pinturas, por mencionar algunos. Es por eso que se han desarrollado una serie de catalizadores que buscan hacer más eficiente el proceso "oxo".

La reacción de hidroformilación consiste en la adición de un átomo de hidrógeno y un grupo formilo (hidro-formilo) a los carbonos de un doble enlace, mediante CO e H₂, para formar el aldehído correspondiente con un carbono más que el alqueno de partida. Los productos principales que se obtienen en la reacción de hidroformilación de olefinas terminales son: el aldehído lineal y el ramificado. Además de éstos pueden generarse otros productos, pero básicamente son los de hidrogenación (alcanos) y en el caso de tener una

olefina pro-quiral, los enantiómeros R y S de un mismo producto. La presencia del catalizador metálico es fundamental para que la reacción de hidroformilación se lleve a cabo en tiempos considerables y con selectividades específicas.

Roelen realizó hidroformilación con catalizadores de cobalto; el catalizador de rodio de Wilkinson (1969) demostró ser mejor que el de cobalto y junto con este descubrimiento se pudieron elucidar algunas características importantes sobre el curso de la reacción. Este y otros descubrimientos dentro del área de la química organometálica formaron parte de la investigación que hizo a Wilkinson acreedor del Premio Nóbel en 1973. Años más tarde, en 1983, Kalck se enfocó en el estudio de catalizadores dinucleares de rodio. Sus descubrimientos lo llevaron a proponer un ciclo catalítico totalmente diferente al asignado para el catalizador de Wilkinson. Esta nueva aportación dio un vuelco inesperado a todos los principios formados acerca de la reacción de hidroformilación catalizada por catalizadores metálicos. Hoy en día aún hay mucho que elucidar de este proceso. El ciclo catalítico propuesto por Kalck no ha sido demostrado. Como interactúan las moléculas de un catalizador dinuclear en la reacción de hidroformilación es aún un misterio para la ciencia.

El futuro de la hidroformilación está enfocado en el desarrollo de la actividad catalítica dirigida hacia olefinas específicas, es decir la hidroformilación de olefinas de cadena larga, olefinas internas, olefinas aromáticas, o con sustituyentes de cualquier tipo. Los aldehídos producidos pueden ser transformados a agentes plastificantes, alcoholes de cadena larga, lubricantes, pinturas, materias primas para síntesis orgánica, entre otros productos. Por otro lado, el avance en la selectividad catalítica para generar productos específicos como aldehídos quirales ha dado lugar al campo de la hidroformilación asimétrica, campo en el

que se han diseñado catalizadores capaces de inducir productos enantioméricamente puros, lo cual representa una gran ventaja en la síntesis de fármacos que requieren sustancias enantioméricamente puras.

Dentro de la industria se observa que el proceso de hidroformilación presenta ciertas ventajas, de las que podemos mencionar que es un proceso limpio y amigable con el ambiente, es un proceso costeable, ya que existen mínimas pérdidas de productos. Un adelanto en la tecnología de la hidroformilación sin impacto ambiental es el empleo de dióxido de carbono supercrítico ($scCO_2$) como disolvente en vez de los disolventes comúnmente empleados como tolueno, acetona, etc., los resultados de actividad y selectividad son similares a los resultados obtenidos por los otros disolventes, por lo tanto se propone que el empleo de $scCO_2$ tiene efectos positivos en el proceso de hidroformilación¹.

Una de las reacciones específicas frecuentemente usadas como patrón para la comparación de resultados en diferentes condiciones de reacción y con distintos catalizadores es la hidroformilación de estireno, para la cual es posible detectar la formación de aldehidos y sus posibles estereoisómeros. Esta reacción será utilizada en este trabajo con el fin de que los resultados obtenidos tengan un valor comparable con el valor obtenido en otros trabajos.

La búsqueda es continua y es por eso que siguiendo el camino avanzado se desarrolló este trabajo, que abarca la síntesis del precursor catalítico dinuclear de Rodio, $[Rh_2(\mu-SCH_2CF_3)_2(1,5-COD)_2]$, para probarlo en la reacción de hidroformilación de estireno trabajando a diferentes condiciones de temperatura; así como también la síntesis del precursor catalítico de Iridio, $[Ir_2(\mu-SCH_2CF_3)_2(1,5-COD)_2]$, y la evaluación catalítica de

este compuesto en la reacción de hidroformilación de estireno. Se comparará el comportamiento catalítico en la reacción de hidroformilación de estireno entre el compuesto de Rodio, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$, y el compuesto de Iridio, $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$, y se buscará una explicación química del comportamiento de cada especie.

Sólo se entreabre una ventana que enseña la complejidad del sistema, el camino es complejo pero el pequeño grano de arena que ayude a mostrar un poco de la realidad acerca de lo sucedido en el ámbito molecular en el mecanismo de acción del catalizador en la reacción de hidroformilación, será de gran ayuda para el desarrollo de la ciencia en el campo de hidroformilación de olefinas.

2. ANTECEDENTES.

2.1. Hidroformilación

La reacción de hidroformilación consiste en la adición de un átomo de H y un grupo hidroformilo, CHO, mediante CO e H₂, a los carbonos de un doble enlace, para generar el aldehído correspondiente con un carbono más que el alqueno de partida. En la hidroformilación de olefinas terminales se obtienen como productos el aldehído ramificado o el aldehído lineal (Fig. 1).

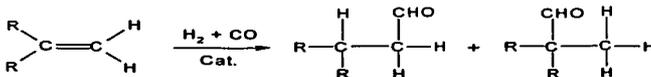


Fig. 1 Reacción de hidroformilación de olefinas terminales.

La presencia de catalizadores metálicos, homogéneos o heterogéneos, es fundamental para obtener rendimientos considerables, así como una mejora en la selectividad de algún aldehído producto de la reacción de hidroformilación catalizada por catalizadores metálicos. En esta reacción se emplean catalizadores metálicos, fundamentales para que la adición se lleve a cabo exitosamente. Una de las reacciones específicas frecuentemente usadas como patrón para la comparación de resultados en diferentes condiciones de reacción y con distintos catalizadores es la hidroformilación de estireno. Como se puede apreciar en la Fig. 2 para esta reacción es posible detectar la formación del aldehído lineal y del aldehído ramificado. En el aldehído ramificado además pueden identificarse sus posibles estereoisómeros.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

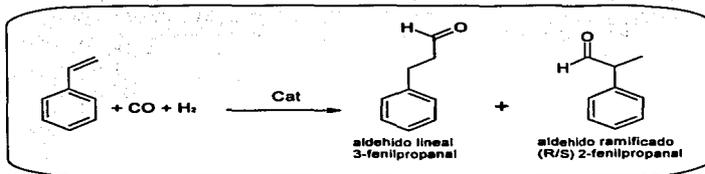


Fig. 2. Hidroformilación de estireno

2.1.1. Actividad y selectividad de un catalizador

La actividad del catalizador se determina mediante el cálculo de la conversión de la olefina inicial en productos, o bien, por el cálculo de la frecuencia de recambio (TOF, *turnover frequency*)

$$\text{TOF} = \frac{\text{mol de productos}}{\text{mol de catalizador}} / \text{tiempo}$$

Los productos hacia los que un catalizador oriente una reacción química define su selectividad, que puede ser de tres tipos:

a) *Quimioselectividad* que depende de los productos formados y se calcula para el caso de aldehídos como:

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

b) *Regioselectividad* que corresponde a la formación preferente de uno de los regioisómeros posibles, es decir la formación del aldehído terminal o la del ramificado:

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

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

c) *Enantioselectividad*. Si en la reacción catalítica se favorece la formación de un enantiómero en particular (R o S), se lleva a cabo una inducción asimétrica. A la reacción de hidroformilación con inducción asimétrica se le conoce como *hidroformilación asimétrica*. La hidroformilación de un producto pro quiral puede originar dos enantiómeros posibles el (R) y el (S), la proporción relativa de cada enantiómero se valora con un parámetro conocido como exceso enantiomérico:

$$ee (\%) = \left| \frac{\text{mol de aldehído (R)} - \text{mol de aldehído (S)}}{\text{mol de aldehído (R)} + \text{mol de aldehído (S)}} \right| \times 100$$

Tomando en cuenta lo anterior, la eficiencia de un catalizador estará en función de su capacidad para combinar elevados niveles tanto de actividad como de selectividad.

En particular cuando el catalizador orienta la reacción a productos en los que no hay formación de enantiómeros, la selectividad es de dos tipos: quimioselectividad y regioselectividad.

2.2. Catalizadores en Hidroformilación

En la industria de la hidroformilación de olefinas se han empleado catalizadores homogéneos de cobalto como $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$ y $[\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$, los cuales han sido utilizados por alrededor de 40 años. El proceso comercial requiere elevadas temperaturas que van desde 150° a 180°C y presiones de la mezcla de gases compuesta por $\text{CO}:\text{H}_2$, en proporción 1:1 de aproximadamente 200 a 400 atm. Al realizar la hidroformilación de olefinas en presencia de alguno de los catalizadores de cobalto, se obtiene como resultado

una mezcla de aldehído lineal y ramificado en proporción de 3:1, es decir 25% de regioselectividad y se pierde aproximadamente el 15% del alqueno por hidrogenación, que significa un 85% de quimioselectividad; ya que además tiene lugar la condensación de alcoholes y se producen cetonas como productos secundarios².

2.2.1 Catalizador de Wilkinson

En la actualidad en el ámbito industrial para la hidroformilación de los alquenos etileno y propileno, se emplea un proceso en el que se utilizan complejos de trifenilfosfina rodio (Union Carbide). A pesar de que la reacción de hidroformilación puede proceder bajo condiciones suaves, 25°C y 1 atm. de presión de los gases CO:H₂ en proporción 1:1, el proceso en el ámbito industrial opera a 100°C y hasta 30 atm. de presión (CO:H₂ 1:1). El proceso de hidroformilación de olefinas catalizado por complejos de trifenilfosfina rodio ha desplazado al proceso de hidroformilación de olefinas catalizado por complejos de cobalto debido a que presenta mayor selectividad y actividad en condiciones de reacción más suaves, el aumento de selectividad se ve reflejado claramente en la no-formación de alcanos que se forman debido a la reacción de hidrogenación del alqueno la cual se lleva a cabo en una pequeña parte al utilizar catalizadores de cobalto. En comparación con los complejos de cobalto el proceso tiene un mejor aprovechamiento de la materia prima y un menor consumo energético.

El complejo de trifenilfosfina rodio, [RhH(CO)₂(PPh₃)₂], se conoce como catalizador de Wilkinson³ quien lo sintetizó y estudió por primera vez en 1965. Para la reacción de hidroformilación de olefinas utilizando el catalizador de Wilkinson, [RhH(CO)₂(PPh₃)₂], se ha realizado una investigación detallada que ha permitido conocer el mecanismo catalítico⁴

por el cual se conduce la reacción de hidroformilación de olefinas terminales lineales utilizando el catalizador de Wilkinson.

De acuerdo con Wilkinson se forma al principio la especie A, $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, la forma de ataque del alqueno a esta especie puede ser mediante dos mecanismos posibles, el mecanismo asociativo y el disociativo.

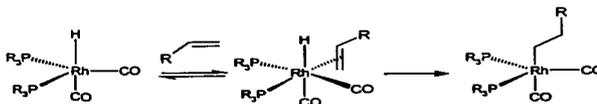


Fig. 3 Mecanismo Asociativo propuesto por Wilkinson

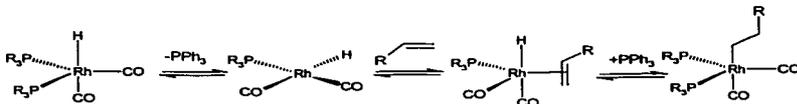


Fig. 4 Mecanismo Disociativo propuesto por Wilkinson

El mecanismo asociativo⁵ (Fig. 3) se inicia con la coordinación de la olefina a la especie $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, formándose una complejo hexacoordinado de Rh(I), que rápidamente se convierte al complejo alquilrodio $[\text{RhR}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ mediante una reacción irreversible. Este mecanismo procede cuando las condiciones del medio lo favorecen, esto es cuando la concentración de catalizador y de la trifenilfosfina es alta con respecto a los demás componentes del sistema (presión de mezcla de gases $\text{CO}:\text{H}_2$ (1:1), [olefina]).

El mecanismo disociativo⁵ (Fig.4) se inicia por la disociación de trifenilfosfina, formándose una especie cuadrada de diciséis electrones; posteriormente se lleva a cabo la

coordinación de la olefina al rodio formándose una especie pentacoordinada de dieciocho electrones; el siguiente paso se da por una reacción de adición del hidruro metálico, Rh-H, al sistema insaturado, $H_2C=CH_2R$, que implica la ruptura del enlace doble, $C=C$, para formar un enlace sencillo rodio-carbono, esto da como resultado el complejo de rodio alquilo; por último se lleva a cabo la adición de un ligante trifenilfosfina para regenerar la geometría pentacoordinada. El mecanismo disociativo es favorecido cuando la presión parcial de CO, $p(CO)$, es alta y la concentración de trifenilfosfina es baja, con respecto a los demás componentes (presión parcial de H_2 ($p(H_2)$), [olefina], [Cat.]).

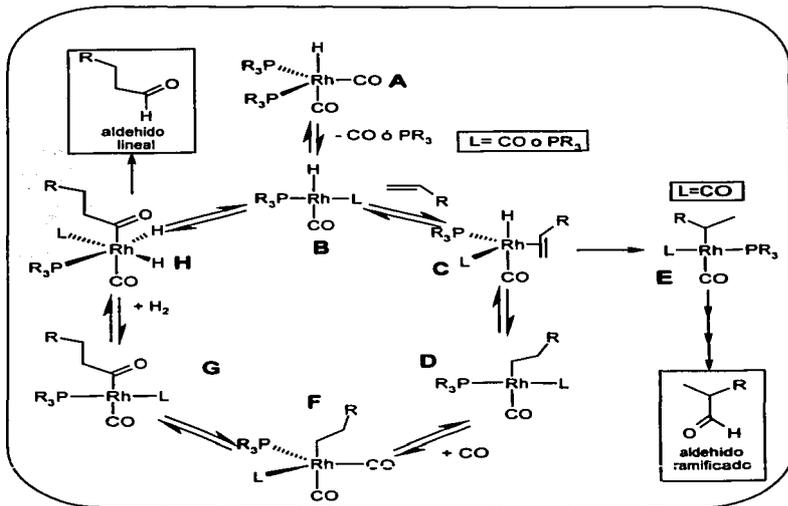


Fig.5. Ciclo catalítico para hidroformilación de olefinas con catalizadores tipo Wilkinson

Para ambos mecanismos, el asociativo y el disociativo, los pasos subsecuentes son los mismos: inserción de CO para formar el complejo de rodio acilo, $[\text{RC}(\text{O})\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**G** en la Fig. 5); como paso siguiente se lleva a cabo una adición oxidante de hidrógeno molecular al rodio para formar el complejo dihidruoacilo $[\text{RC}(\text{O})\text{RhH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (**H** en la Fig. 5). Se cree que las etapas finales probablemente sean determinantes en la velocidad del ciclo catalítico descrito. Estas etapas constituyen la transferencia de un átomo de H al carbono del grupo acilo que forma parte del complejo **H**, seguida por una eliminación reductora para formar el aldehído, finalmente se coordina un ligante CO para regenerar la especie protagonista del ciclo catalítico $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (**B** en la Fig. 5).

Como se puede observar en la figura 5, la especie **A**, puede perder un ligante CO o un ligante PPh_3 . La pérdida de uno u otro ligante es un paso que depende básicamente de: la concentración de la fosfina, el tipo de ligante fosfina y de la presión parcial de CO. Lo anterior da como resultado la formación de diferentes especies catalíticas, mostrando cada una de ellas una actividad y selectividad específicas. Si consideramos el equilibrio de la figura 6 observamos la existencia de un equilibrio entre dos especies tetracoordinadas de 16 electrones y cuya diferencia radica en el número de fosfinas y carboxilos coordinados. Es por eso que a baja presión de CO y concentración elevada de fosfina se desplaza el equilibrio hacia la especie con dos fosfinas coordinadas que favorece la formación del aldehído lineal, lo anterior se explica en términos del efecto estérico que las fosfinas ejercen, favoreciendo el complejo de rodio n-alkilo (alkilo lineal), que conlleva a la formación de aldehído lineal. Por otro lado a alta presión parcial de CO, $p(\text{CO})$, y baja concentración de fosfina se disocia una fosfina en vez de un ligante CO, entonces se forma

la especie $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)$, la cual presenta menor impedimento estérico y puede ser responsable de la formación del aldehído ramificado.⁶

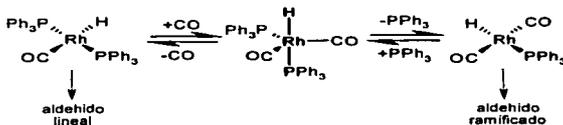


Fig.6 Equilibrio inicial para formar la especie catalítica activa

La influencia del disolvente en la hidroformilación de olefinas también ha sido estudiada. El empleo de disolventes polares, como alcoholes, favorece la actividad y selectividad de la reacción de hidroformilación de olefinas terminales cuando hay una relación grande de $\text{PPh}_3:\text{Rh}$ (con valores de 4:1 hasta 12:1). El empleo de disolventes no polares, como hexano y tolueno, en la reacción de hidroformilación de olefinas terminales resulta en niveles aceptables de actividad y selectividad a menores relaciones de $\text{PPh}_3:\text{Rh}$ (2:1).

La pérdida de actividad del catalizador en la reacción de hidroformilación de olefinas, se debe a la disociación del ligante fosfina⁴. La formación de clusters de la especie inactiva $\text{Rh}(\text{CO})$ con puente fosfido, da lugar a la formación de una fosfina con efecto electrodonador fuerte que actúa como veneno catalítico. El efecto se pronuncia al utilizar fosfinas sustituidas con grupos electrodonadores como por ejemplo Me_3P , o $(\text{MeO})_3\text{P}$.

2.2.1.1 Ligantes utilizados para catalizadores tipo Wilkinson.

A lo largo del desarrollo que ha tenido el empleo de catalizadores de Wilkinson se ha hecho evidente que las propiedades del compuesto catalítico $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ se pueden

modificar alterando las propiedades estéricas y electrónicas del ligante fosforado. Por lo que se han sintetizado un gran número de ligantes de fósforo con propiedades y aplicaciones muy diversas.

Al variar los sustituyentes de una fosfina también varía la basicidad, es decir, mientras mas sustituyentes electrodonadores tenga la fosfina (como Me, OMe) será más básica. Un estudio sobre el efecto del tipo de fosfina utilizado, revela que al aumentar la basicidad de la fosfina, disminuye la actividad catalítica. Además se incrementó la selectividad hacia el aldehído lineal. En el caso donde los sustituyentes de la fosfina son electroattractores como lo son los sustituyentes aromáticos se observa que en la hidroformilación de olefinas terminales hay una alta quimioselectividad hacia la formación de aldehídos (lineal más ramificado). Por lo tanto la estabilidad y la estructura del complejo tetracoordinado, así como la actividad y selectividad, se correlacionan con el tipo del ligante fosfina.

Según la definición de Lewis de ácidos y bases que explica el carácter ácido o base en términos de recepción y donación de electrones, define que una base es un donador de un par de electrones y un ácido es un receptor de un par de electrones. Si decimos que la basicidad de una fosfina aumenta al cambiar de sustituyentes aromáticos a sustituyentes alquílicos empezamos por recordar que el fósforo con tres sustituyentes tiene en su esfera electrónica un par de electrones libres o de no enlace, característica de una base de Lewis, entonces el comportamiento básico dependerá de la disponibilidad del par electrónico libre para enlazarse con otro átomo. Ésta disponibilidad esta influenciada por el carácter electrodonador o electrotractor del sustituyente. Se sabe que los sustituyentes alquílicos tienen un carácter electrodonador que hacen que el par libre del fósforo este más disponible y entonces tenga un carácter más básico, lo contrario sucede cuando el sustituyente del

fósforo es de carácter electroatractor, como lo son los sustituyentes aromáticos, que hacen menos disponible el par libre del fósforo disminuyendo su carácter básico

En general los complejos de fosfinas alifáticas con una fuerte donación- σ , requieren de altas temperaturas para su activación por medio de la disociación del ligante, y presentan como resultado en la hidroformilación de olefinas terminales alta quimioselectividad hacia aldehídos. Las trialquil fosfinas, PEt_3 , y los esteres fosfito, $P(OEt)_3$, presentan como resultado en hidroformilación de olefinas terminales, alta regioselectividad hacia el aldehído lineal además de productos no deseados de hidrogenación e isomerización de olefinas.

Se han sintetizado ligantes tipo difosfinas, las cuales producen excelentes regioselectividades, el trabajo fue realizado primeramente por Casey⁷ y colaboradores. Realizaron estudios de IR, RMN de 1H y ^{31}P y deuterioformilación de 1-hexeno catalizada por complejos de rodio con ligantes difosfina diversos. Revelaron que el paso determinante de la regioquímica de la reacción es la adición del hidruro a la doble ligadura y este paso esta íntimamente relacionado con las propiedades del ligante como el impedimento estérico influenciado por los sustituyentes de las fosfinas, además del modo de coordinación quelante. Resultó que al emplear sustituyentes que ejercen un mayor impedimento estérico en el ligante disfosfina aumenta la regioselectividad hacia el aldehído lineal en la hidroformilación de olefinas terminales.

Para entender este hecho, el enfoque se dirige a la manera en la cual se coordina el intermediario pentacoordinado, previo al aiquil compiejo. Puede ser de manera apical y ecuatorial en una bipirámide trigonal favorecida por ángulos cercanos a 90° . Por otro lado pueden ocupar dos posiciones ecuatoriales en la bipirámide estabilizada por ángulos

cercanos a 120°. Esta última tiende a favorecer la formación del aldehído lineal. La elevada regioselectividad hacia el aldehído lineal además de estar relacionada con el mayor ángulo de mordida de la difosfina implica una disminución de la flexibilidad y un mayor impedimento estérico.

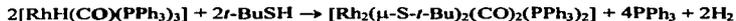
Aunque los catalizadores de Wilkinson, $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, han dominado durante mucho tiempo en la investigación y en la industria, durante las últimas dos décadas se han sintetizado catalizadores polimetálicos que van desde dímeros a cúmulos, y que pueden ser homo y heterometálicos así como ligantes puente o terminales diversos.

2.2.2 Catalizador dinuclear de Kalck

En 1983, Kalck y colaboradores⁸ muestran que los complejos dinucleares de rodio con ligantes tiolato puente del tipo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(t\text{-Bu}))_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{PR}_3 = \text{PPh}_3$, $\text{P}(\text{OMe})_3$), son catalizadores efectivos en la hidroformilación de olefinas a bajas temperaturas y presiones, 5 bar y 80°C. Al comparar la actividad catalítica del compuesto dinuclear $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SR})_2(\text{CO})_2\text{P}_2]$ con la del mononuclear de Wilkinson $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ se observó que para la conversión total del alqueno por el catalizador mononuclear transcurrían cerca de 16 horas y en cambio, con el complejo dinuclear se alcanzaba un 90% de conversión durante la primera hora. El alqueno utilizado, 1-hexeno, se convertía selectivamente a heptanal (80%) y 2-metil-hexanal (20%).

Del estudio comparativo entre el complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(t\text{-Bu}))_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ con el precursor catalítico tipo Wilkinson $[\text{RhH}(\text{CO})\text{PPh}_3]$ en la hidroformilación de 1-hexeno (80°C, 5 bar, $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$), se concluyó que después de un periodo de inducción, el complejo dinuclear incrementa su actividad por encima del mononuclear. Además al

agregar un equivalente de *t*-BuSH al complejo $[\text{RhH}(\text{CO})\text{PPh}_3]$ en un principio no hay cambio en la actividad pero después de 25 min. la velocidad de reacción aumenta y tiende progresivamente hacia la curva del dinuclear, lo cual sugiere que se forma el dinuclear a partir del mononuclear en presencia de *t*-BuSH. Lo anterior se concluyó a partir de estudios de RMN de ^{31}P donde aparece una señal correspondiente al exceso de fosfina libre:



Se observó que el complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ es activo en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno, pero se desactiva cuando se empieza a formar el complejo inactivo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2(\text{CO})_4]$. Observaron que al agregar un exceso de fosfina libre se logra orientar el equilibrio de la reacción hacia la especie activa:



Sin embargo si hay demasiada fosfina libre, disminuye la velocidad de la actividad catalítica aunque la regioselectividad hacia el aldehído lineal aumenta. Con lo anterior comprobaron la necesidad del ligante fosforado y bajas presiones de CO , por lo que la relación molar fosfina/Rh y la presión H_2/CO son fundamentales en la especie que se forme para cumplir la función catalítica. En todos los estudios el complejo dinuclear fue 100% quimioselectivo hacia la formación de aldehídos.

El efecto del disolvente también fue estudiado, encontrando que el empleo de disolventes no coordinantes ayudan a incrementar la actividad y selectividad del precursor dinuclear. Ejemplos de estos son el dicloroetano, tolueno, etilbenceno. En este trabajo se utilizó tolueno para la evaluación catalítica.

Una de las ventajas de estos sistemas radica en la presencia de dos alternativas de modificación química, una en los sustituyentes del ligante azufrado, y otra en los del ligante fosforado, lo cual ofrece una amplia gama de posibilidades de modificación química para la optimización del sistema catalítico

2.2.2.1. Ciclo Catalítico propuesto por Kalck

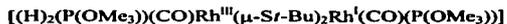
La información espectroscópica directa sobre la naturaleza de los intermediarios formados durante la reacción de hidroformilación, llevó a Kalck y colaboradores⁸ a proponer un ciclo catalítico en el cual la especie dinuclear es retenida en todos los pasos del ciclo.

Los estudios de RMN de ³¹P indicaron que⁸:

- a) No había coordinación del 1-hexeno a los átomos de Rh al agregar un mol del alqueno a un mol del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$
- b) No se formaba un hidruro estable o aislable al calentar la mezcla de reacción anterior a 80°C en atmósfera de hidrógeno.
- c) El complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ permanece inalterado a 80°C y en presencia de una mezcla de CO:H₂=1:1
- d) Si en las condiciones del inciso anterior se agregaba un equivalente de 1-hexeno aparecía un nuevo complejo que no contiene ligantes hidruro
- e) Para preparar el complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})_2(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ se realizó la reacción entre $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ y Li*t*-Bu; la formación del complejo se comprobó mediante estudios de RMN de ¹H y ³¹P así como el análisis del producto después de

crystalizar. No se detectó equilibrio entre el complejo y una especie mononuclear en disolución.

La conclusión del inciso e) dice que no hay evidencias de la presencia de una especie mononuclear, esto lleva a Kalck y colaboradores a creer que el ciclo catalítico involucra a especies dinucleares. Ya que el inciso a) muestra que no hay coordinación de 1-hexeno proponen la formación de un complejo mixto intermediario en la reacción:



Más tarde un estudio detallado realizado por Kalck y colaboradores⁹ los llevó a proponer el siguiente ciclo catalítico que involucra los siguientes pasos:

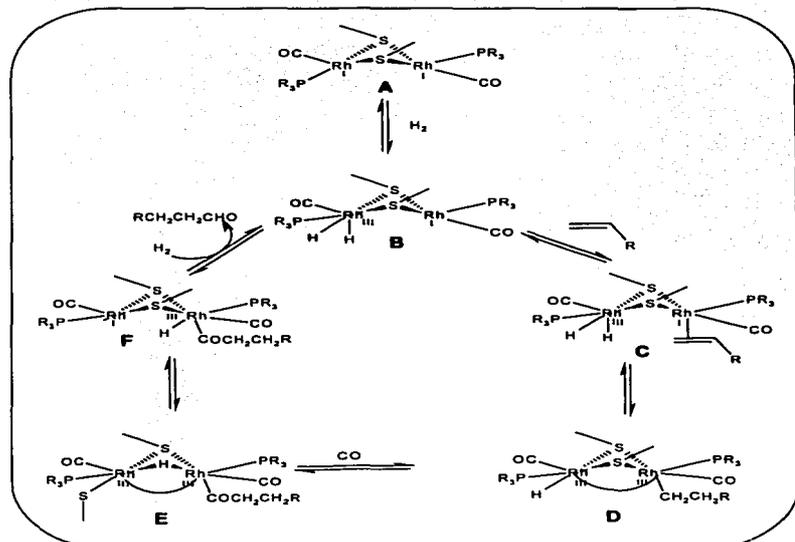


Fig.7.- Ciclo catalítico propuesto por Kalk para hidroformilación de olefinas

El primer paso propuesto es la adición oxidante de un equivalente de hidrógeno a la especie A, de la Figura 7, en un centro de rodio. El resultado de esta adición genera una especie intermedia d^6-d^8 , B, es decir que se oxida un centro de rodio y el otro permanece igual, Rh(III)-Rh(I). Esta adición se realiza más rápidamente mientras más grande es la densidad electrónica en el centro metálico, lo cual está influenciado por el carácter electrónico del ligante azufrado.

El siguiente paso es la coordinación de la olefina facilitada por la disminución de densidad electrónica del centro Rh (I) inducida por el centro Rh (III) a través del puente. Esto se debe a que la especie hexacoordinada Rh (III) unida a dos hidruros, modifica el carácter aceptor del átomo de Rh (I) y aumenta su capacidad para coordinar la olefina presente en el medio.

El tercer paso es la transferencia del hidruro de un centro metálico al otro para dar la especie alquilo, esto implica la formación de una especie d^7-d^7 más estable, D. Lo siguiente es la coordinación de un ligante CO mediante una migración en forma cis.

La siguiente transferencia de hidruro se sospecha que se lleva a cabo por sustitución del hidruro por un puente μ -tiolato. Cuando el ligante tiolato regresa a la posición puente, el ligante μ -hidruro es transferido al siguiente átomo de rodio para dar una especie d^6-d^8 .

El último paso es la eliminación reductora del aldehído. Se sugiere que la adición oxidante de H_2 y la eliminación reductora se llevan a cabo de manera concertada, debido a que el acercamiento de hidrógeno al centro metálico d^8 reduce la densidad electrónica en el centro de rodio d^6 favoreciendo la eliminación del aldehído.

Estas observaciones y otros cálculos teóricos preliminares son evidencias indirectas de que el efecto cooperativo entre los dos centros metálicos es responsable de la selectividad y actividad de la reacción de hidroformilación en especies diméricas.

Una de las aportaciones de Kalck al estudio de la hidroformilación catalizada por rodio, fue la recuperación del catalizador. Esto orientó hacia el estudio de sistemas bifásicos usando complejos solubles en agua. Utilizó el ligante tris(m-sulfonil)fosfina, que formaba un complejo con rodio soluble en agua, observó que disminuye el porcentaje de conversión

pero aumenta la selectividad hacia el aldehído lineal, el catalizador se recupera porque queda en la fase acuosa.

Sin embargo, no ha quedado completamente demostrado que la especie dinuclear sea la responsable en la actividad y selectividad de la hidroformilación. En estudios recientes realizados durante la reacción de hidroformilación, se han encontrado especies mononucleares a las cuales se les atribuye la actividad catalítica, la especie dinuclear está presente también y no se tienen las evidencias suficientes para asignarle la actividad a la especie mononuclear y a la dinuclear.

Uno de estos estudios lo realizaron Davis y colaboradores quienes mediante estudios cinéticos evidenciaron la presencia de especies mononucleares y dinucleares, empleando los sistemas catalíticos $[\text{Rh}(\mu\text{-SR})(\text{CO})\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ en hidroformilación de alquenos. Encontraron que el orden de reacción es de 1/2 con respecto al precursor catalítico, por lo que sugirieron la disociación del dímero para formar una especie mononuclear activa. De estos estudios no se han podido obtener conclusiones definitivas sobre cual es la especie responsable de la actividad catalítica, la especie mononuclear o la especie dinuclear.

En otros casos, se ha encontrado que la naturaleza mono o dinuclear de las especies depende de la naturaleza del precursor catalítico y de las condiciones de reacción, ejemplo de ello es el complejo dinuclear $[\text{Rh}_2\{\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\}_2(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ que combinado con el ligante auxiliar PPh_3 , se recupera al final de la reacción catalítica; en cambio si se emplea en combinación con *tris*-(2-*t*-butilfenil)fosfito se recuperan especies mononucleares al final de la reacción.

Por último Claver y colaboradores mediante un estudio de infrarrojo a alta presión (siglas en inglés HPIR), encontraron que los precursores con puente tiolato $[\text{Rh}_2\{\mu\text{-}$

$S(CH_2)_3N(Me_2)_2(COD)_2/PR_3$ (R= Ph o OPh) bajo condiciones de hidroformilación, generan especies mononucleares de Wilkinson en equilibrio con especies dinucleares del tipo $[Rh_2\{\mu-S(CH_2)_3N(Me_2)_2(PR_3)_4\}]$. Aunque la actividad catalítica se atribuye a la especie mononuclear, se hace patente también la posibilidad de obtener especies dinucleares de rodio con ligantes azufrados, que posean mayor estabilidad y capacidad catalítica en reacciones de hidroformilación¹⁰.

2.2.3. Catalizadores dinucleares de rodio en hidroformilación.

2.2.3.1. Ligantes puente fosforados.

En 1993 se sintetizaron tres complejos bimetalícos de rodio incluyendo cada uno ligantes tetrafosforados $Et_2PCH_2CH_2P(Ph)RP(Ph)CH_2CH_2PEt_2$ (R=CH₂ (a), *p*-C₆H₄(CH₂)₂ (b), (CH₂)₃ (c)). Estos ligantes cumplen la función de quelatar y servir de puente entre los dos centros de Rodio. Al emplear estos complejos en hidroformilación de 1-hexeno, se observó que al cambiar de sustituyentes de (a) a (c) la rigidez aumenta en el orden a>b>c. Se concluyó que al aumentar la rigidez del sistema mediante el cambio de sustituyentes la actividad y regioselectividad hacia el aldehído lineal aumentan. La rigidez está en función de la longitud de la cadena hidrocarbonada (R) entre los átomos de fósforo.

Se plantea que la rigidez proporcionada por el ligante fosforado puente tiene influencia sobre la cercanía de los centros de rodio entre sí, por lo que la mayor rigidez del sistema proporcionada por el ligante puente fosforado da lugar a un mayor acercamiento de los centros metálicos. Al considerar los resultados, los autores proponen la existencia de un efecto cooperativo entre los átomos de rodio, en la forma de una transferencia intramolecular de hidruro. En otras palabras, una mayor rigidez implica mayor cooperatividad intermetálica, y ésta a su vez, implica una actividad y regioselectividad

mayores. Finalmente los autores proponen que una especie dinuclear es la responsable de la actividad catalítica.¹¹

En comparación con los ligantes puente fosforado, los ligantes puente azufrado (tioles, tióeteres, ditioles) se han empleado menos en catálisis, y presentan una menor enantioselectividad, pero tienen importantes ventajas y constituyen un campo de gran interés dentro de la investigación en hidroformilación.

2.2.3.2. Características generales de los ligantes puente μ^2 -tiolato.

Los tiolatos pueden servir como ligante puente entre dos metales, para dar compuestos dinucleares, trinucleares, clusters tridimensionales, polímeros y los puentes pueden ser de uno, dos, tres o cuatro átomos de azufre¹².

Los anillos con la forma M_2S_2 que contienen el ligante puente (μ -SR), en teoría tienden a tomar conformación planar, conformación favorecida por las condiciones dentro del anillo: interacciones (1, 3)-no enlazantes, y la deformación del ángulo de enlace en el metal y el ligante. Los puentes con la forma $M(\mu$ -SR) $_2M$ pueden curvarse y tomar una conformación tipo mariposa en ausencia de efectos estéricos. Las diferentes conformaciones pueden observarse en la Figura 8.

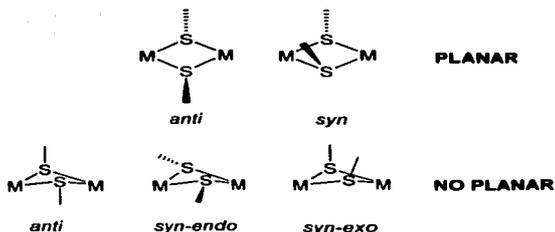


Fig. 8 Conformaciones de complejos M_2S_2 con ligantes azufrados

La conformación *anti* por lo general favorece una geometría plana, la *syn* puede curvar el puente como resultado de interacciones estéricas a lo largo del sistema puenteado

Mediante estudios cinéticos se ha visto que las conformaciones antes descritas no existen por sí solas sino que se encuentran como diferentes estados de transición y la interconversión entre la conformación *anti* y la conformación *syn* se da por inversión del átomo de azufre (Fig. 9). Los estudios revelan que existen dos estados de transición que son estabilizados por traslape de orbitales del azufre con orbitales del metal, fortificando el enlace azufre-metal y por ende estabilizando los estados de transición.

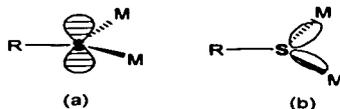


Fig. 9 Inversión del puente tiolato

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se ha sugerido que el estado de transición planar ((a) en la fig. 9) ocurre con la posible interacción del orbital p del azufre con los orbitales s de los átomos metálicos. Mediante una rotación con hibridación sp^3 mantenida en el átomo de azufre, los pares electrónicos libres se dirigen de manera alterna a uno y otro metal fortaleciendo el enlace metal-azufre.¹³

La síntesis de compuestos azufrados por lo general se lleva a cabo mediante sustitución de halogenuros. Sin embargo, la síntesis de estos compuestos presenta ciertas dificultades a considerar debidas a la actividad química del azufre.

- (i) Los tiolatos frecuentemente actúan como ligantes tipo puente, tendencia que es un obstáculo cuando se requieren sintetizar compuestos mononucleares.
- (ii) Los tiolatos presentan una tendencia a actuar como agentes reductores que conllevan a la formación de disulfuros, tendencia que dificulta la síntesis de complejos metálicos cuando los metales se encuentran en altos estados de oxidación.
- (iii) La facilidad con la que el enlace entre carbono y azufre (enlace C-S) puede ocurrir, facilita la coordinación de alcanotiolatos para dar complejos sulfido.

Para la síntesis de complejos metálicos cuyos requerimientos sintéticos se vean impedidos por la química alrededor del átomo de azufre, mencionada en los incisos anteriores, se han ideado diferentes rutas sintéticas. Por ejemplo para disminuir la tendencia del azufre a actuar como ligante puente se han utilizado arenotiolatos con sustituyentes electroattractores que disminuyen la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre haciéndolo un donador electrónico débil. El empleo de pentafluorotiofenol¹² ha permitido la obtención de especies monoméricas, así como el empleo de tioles con sustituyentes

voluminosos también ha permitido la obtención de especies monoméricas. Pero observemos que no sólo la influencia electrónica y/o estérica del sustituyente en el tiol es determinante en el tipo de complejo obtenido (mono o dinuclear), la naturaleza del metal también es un factor determinante en el complejo obtenido.

Una de las principales características de los complejos tiolato es la disponibilidad de densidad electrónica de los átomos de azufre. El azufre puede fácilmente sufrir protonación o alquilación según sean las condiciones.

Los ligantes tiolato son efectivos mediando la transferencia electrónica en reacciones redox, además de transmitir otro tipo de influencias electrónicas. Esto se debe a que el átomo de azufre tiene una alta polarizabilidad, el efecto se acentúa en azufre divalente unido a un metal de transición.

2.2.3.3. Catalizadores con ligantes azufrados

La variación en los sustituyentes del ligante puente tiolato ha recibido especial atención, un caso particular es el de nuestro grupo de trabajo que tiene un gran interés por estudiar la química de compuestos metálicos-tiofluorados. En el campo de las reacciones catalizadas por catalizadores metálicos se realizan estudios con el fin de investigar si el empleo de compuestos metálicos-tiofluorados puede dar información sobre la influencia de grupos funcionalizados en el proceso catalítico de la reacción de hidroformilación de olefinas.

Por ejemplo se han estudiado los sistemas $[\text{Rh}(\mu\text{-L})(\text{CO})_2]_2/n\text{PPh}_3$ como precursores catalíticos en la hidroformilación de 1-hexeno en disolvente dicloroetano a 5 bar de presión y 30°C, los sistemas involucran a los complejos dinucleares con puente-tiolato¹⁴ $[\text{Rh}(\mu\text{-L})(\text{CO})_2]_2$, L = SC_6F_5 , $p\text{-SC}_6\text{HF}_4$, $p\text{-SC}_6\text{FH}_4$, SCl_3 . Los resultados de la hidroformilación

revelan una alta quimioselectividad hacia la formación de aldehídos (94%) y una regioselectividad hacia aldehídos lineales. Al comparar los precursores catalíticos sintetizados por Kalck y los precursores del tipo $[\text{Rh}(\mu\text{-L})(\text{CO})_2]_2$ se observa que los últimos son menos activos en hidroformilación de olefinas terminales, la diferencia en el comportamiento de estas especies puede atribuirse a la presencia de los sustituyentes fluoruro en el ligante puente tiolato. El mismo sistema después de la evaluación catalítica se le caracterizó por medio de infrarrojo y los resultados revelaron que se obtenían además de las especies dinucleares especies mononucleares del tipo $[\text{Rh}(\mu\text{-SC}_6\text{HF}_4)(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2]$.

Con el fin de comprobar si es realmente la especie dinuclear la única responsable de la actividad catalítica se ha buscado fortalecer el puente en complejos dinucleares de rodio y prevenir así su ruptura. Diversos grupos de investigación se han dedicado a sintetizar sistemas dinucleares de rodio con ligantes puente μ^2 -tiolato rígidos, lo cual se ha logrado con la introducción de ligantes ditiolato puente $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{COD})_2]$.

Un estudio realizado por Claver y colaboradores¹⁵ con los complejos $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{COD})_2]$ revela que los derivados dinucleares con ligantes ciclooctadieno (COD), son materia prima adecuada para generar *in situ* compuestos tipo Kalck, en presencia de CO y PPh_3 (Fig. 10).

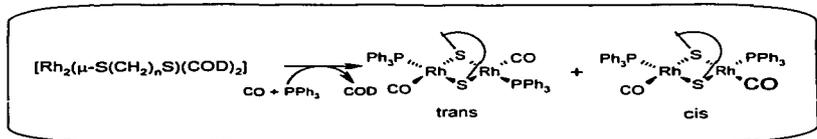
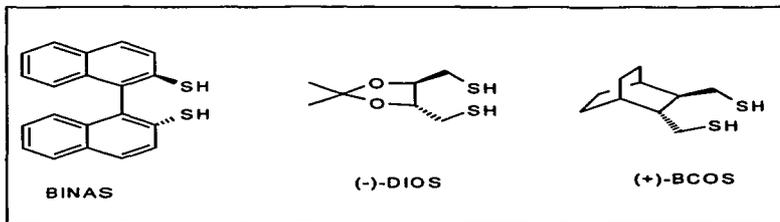


Fig. 10 $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{COD})_2]$ como materia prima para generar complejos tipo Kalck

La evaluación catalítica de los complejos tipo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{COD})_2]$ en hidroformilación de 1-hexeno en presencia de PPh_3 dio como resultado: quimioselectividad del 100% hacia la formación de aldehídos; alta regioselectividad hacia el aldehído ramificado; la relación $\text{PPh}_3/\text{Rh}=2$ tiende a mejorar la actividad y la regioselectividad; al igual que los catalizadores tipo Kalck pueden inducir quiralidad a través del ligante azufrado y del ligante fosforado auxiliar.

Algunos de los ligantes puente azufrados han sido: 1,1'-binaftalen-2,2-ditio (BINAS); 2,3-O-isopropiliden-1,4-ditiotreitolo (DIOS); (+)-trans-2,3-bis(mercaptometil)-biciclo [2.2.2]octano (BCOS).



La combinación de estos ligantes puente azufrados con algunos ligantes puentes fosforados dio como resultado además de una regioselectividad exitosa, un exceso enantiomérico (ee%) alrededor del 50%, con base en esto se concluyó que la enantioselectividad podía estar relacionada a un efecto conjunto de ambos ligantes el azufrado y el fosforado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aunque la naturaleza mono o dimérica de las especies responsables de la actividad catalítica se encuentra a discusión, en el caso particular de estos sistemas ditiolato, en los últimos años se han logrado avances dentro del conocimiento de este aspecto de gran controversia.

El grupo de Claver mediante estudios de RMN a alta presión (siglas en inglés HPNMR)¹⁶ de los complejos precursores $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})(\text{COD})_2]$ y $[\text{Rh}_2(\mu\text{-BCOS})(\text{COD})_2]_2$ en presencia de (2,4)-bis-(difenilfosfina)pentano, bdpp, encontró que bajo condiciones de hidroformilación ($P_{\text{CO}}=P_{\text{H}_2}=8$ bar, 60°C) se generan especies mono y dinucleares en equilibrio. De ambas, las especies predominantes son las mononucleares y su concentración en el equilibrio es dependiente de los parámetros de reacción, principalmente de la presión de H_2 .

El mismo grupo de trabajo, Claver et. al., realizó estudios de Infrarrojo a alta presión¹⁵, HPIR, para los sistemas precursores con puente ditiolato $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_n\text{S})(\text{COD})_2]_x$ (donde $n=2$ ó 4 y $x=1$ ó 2). Bajo condiciones de hidroformilación y en presencia de PPh_3 , no observaron presencia de especies mononucleares y si la formación de dinucleares. Este resultado implica que la especie responsable de la actividad catalítica empleando catalizadores tipo Claver es de naturaleza dinuclear. Sin embargo los autores sugieren que es probable aunque indetectable que esté presente una pequeña cantidad del compuesto mononuclear y exhibe una mayor actividad catalítica que el dinuclear.

2. 2. 3. Otros catalizadores de metales de transición utilizados para hidroformilación

Durante los últimos años, el campo de la hidroformilación de olefinas se ha desarrollado ampliamente. Las posibilidades de modificación de este proceso son muchas:

variación del sustrato a hidroformilar; variación en el centro metálico del catalizador; variación del ligante; variación del disolvente utilizado; sistemas homogéneos ó heterogéneos; sistemas bifásicos; variación en las condiciones físicas como temperatura y presión, etcétera.

Con respecto al catalizador metálico empleado para la hidroformilación de olefinas se conocen muchos catalizadores activos que difieren en el tiempo de vida y actividad colocándose de mayor a menor actividad y tiempo de vida como sigue ⁵:



Una revisión amplia de lo investigado sobre la aplicación de catalizadores de metales de transición en hidroformilación tanto en catálisis homogénea como heterogénea durante los últimos dos años revela lo siguiente^{17, 18}:

Sistemas homogéneos:

- El sistema catalítico de rodio es el que más se ha desarrollado.
- Varía el ligante unido a Rh(I) varia la actividad. Por mencionar algunos ligantes se han utilizado los siguientes: ligantes derivados de azúcares como ribosa, xilosa y glucosa; derivados de quinolina; ligante quirál fosfito-fosfina; ferrocenilacetildifosfina, ligantes ditiolato quirales, ligante quirál tioéter-fosfido, tioureas quirales, ditióéters homoquirales
- Se realizaron estudios del efecto del precursor catalítico en la formación del enlace L—Rh (L=ligante) para la hidroformilación de olefinas.
- Un estudio revela una correlación entre la actividad catalítica y la basicidad del ligante en sistemas catalíticos de Rodio. Los ligantes con fuerte electrodonación

σ orientan la hidroformilación de olefinas terminales hacia una alta actividad en comparación con los ligantes menos básicos.¹⁸

➤ El empleo de fluidos supercríticos en la hidroformilación como disolventes en vez de los comúnmente utilizados como el tolueno ha tenido una gran aplicación ya que el emplear fluidos supercríticos facilita la separación de productos, además de ser un proceso que no daña al ambiente.

➤ Los sistemas bifásicos facilitan la recuperación del catalizador y por ende la separación de productos aldehydicos.

2.4. Iridio como catalizador de algunas reacciones.

El Iridio se ha empleado con éxito en catálisis, específicamente en la reacción de hidrogenación de moléculas insaturadas.

En 1962 Vaska¹⁹ descubrió que el complejo de $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ reacciona con hidrógeno molecular para dar el dihidruro $[\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$. El complejo cuadrado plano de Vaska, $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, sufre una adición oxidante de H_2 y se convierte en dihidruro, especie octaédrica Ir(III). En 1965 el catalizador de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ reveló ser un excelente catalizador en hidrogenación, que revolucionó el campo de la reacción de hidrogenación hacia el empleo de catalizadores de rodio más eficientes que los de iridio.

Un estudio sobre precursores catalíticos de rodio e iridio en la reacción de carbonilación de metanol para dar ácido acético revela que el complejo de rodio es mucho más activo que el de iridio²⁰.

El iridio se ha empleado en reacciones de monóxido de carbono, CO, relacionadas con hidroformilación. El complejo silóxido $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{OSiMe}_3)]_2$ resultó ser un excelente catalizador en las reacciones de sililación y heteroacoplamiento sililativo de silanos vinílicos con alquenos, además de hidrovinilación (co-dimerización) de estireno con vinilsilanos. Los autores proponen un mecanismo para el curso de estas complejas reacciones.²¹

La actividad de iridio como catalizador en la reacción de hidroformilación es muy pobre. Pero se han reportado complejos pirazolados de iridio como precursores catalíticos en hidroformilación de alquenos²². Los complejos $[\text{Ir}(\text{pz})(\text{COD})(\text{PPh}_3)]_2$ e $[\text{Ir}(\text{pz})(\text{COD})]_2$ disueltos en acetona y en presencia de PPh_3 , parcialmente hidroformilaron e hidrogenaron 1-hepteno a 140°C y 50 atm. de presión ($\text{H}_2:\text{CO}$ 1:1).

El iridio es un metal que genera especies más estables que rodio y en catálisis estabilidad es sinónimo de actividad nula, debido a esta característica estable, se ha estudiado como análogo de rodio para aislar y estudiar las especies intermediarias que en los sistemas de rodio es imposible aislar. Por ejemplo, algunos de los principios por los que está regido el ciclo catalítico propuesto por Kalck se realizaron por comparación con complejos estables de iridio que pudieron ser aislados⁶.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

Los estudios realizados en la reacción de hidroformilación de estireno catalizada por complejos metálicos dinucleares han revelado que la naturaleza química de los metales modifican la actividad catalítica de éstas especies.

Mediante un estudio comparativo de la hidroformilación de estireno empleando el precursor catalítico de Rh, $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$, y el de Ir, $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$, se tratará de elucidar si el ligante fluoroalquilico tiene una influencia posible en la actividad catalítica del complejo de iridio.

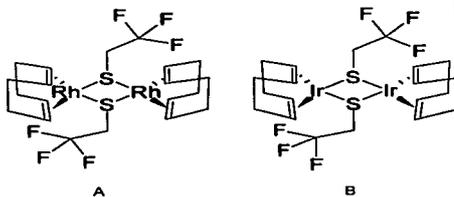


Fig. 1.- Precursor catalítico: (A) de rodio, (B) de iridio.

Para cumplir con la hipótesis formada se deben cumplir los siguientes objetivos:

- Φ Síntesis del complejo de rodio, $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$ y del complejo de iridio, $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$.
- Φ Caracterización del complejo de rodio, $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$ y del complejo de iridio, $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$ por métodos espectroscópicos

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

comunes: Espectroscopia infrarrojo, espectrometría de masas y RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F .

- Φ Evaluación catalítica en la reacción de hidroformilación de estireno utilizando el precursor catalítico de rodio y el precursor catalítico de iridio.
- Φ Comparación de los resultados obtenidos utilizando un sistema y otro.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de acuerdo al seguimiento de los objetivos planteados.

En la primera parte se encuentra la síntesis y caracterización del ligante $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$, así como del complejo de rodio con puente ditilato $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ (complejo A) y del complejo análogo de iridio, $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ (complejo B), precursores catalíticos para la reacción de hidroformilación de estireno.

La segunda parte expone los resultados obtenidos durante la evaluación catalítica de los precursores sintetizados, en la reacción de hidroformilación de estireno y, por último, se comparan las actividades catalíticas de los complejos de rodio A e iridio B.

4.1. Síntesis del ligante y de los precursores catalíticos

4.1.1. Ligante fluorooazufrado: $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$

La síntesis de la sal del ligante $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$ se realiza a partir de la reacción entre acetato de plomo disuelto en agua, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, y el trifluoroetanotiol, SHCH_2CF_3 . La sal de plomo del ligante es de color amarillo limón.

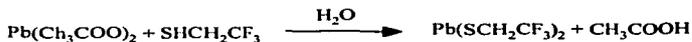


Fig. 1.- Síntesis de la sal del ligante.

Se genera ácido acético, se filtra el sólido y se lava con agua para eliminar el $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ que no halla reaccionado.

4.1.2. Precursor catalítico de rodio $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$

La síntesis del precursor catalítico de rodio se realiza a partir de la reacción del complejo que contiene puentes μ -cloro $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ con metóxido de sodio formado a partir de hidróxido de sodio y metanol, substituyendo los puentes μ -cloro por puentes μ -metoxido. Posteriormente el complejo con puentes μ -metoxi se hace reaccionar con el ligante trifluoroetanotiol, HSCH_2CF_3 para substituir los puentes μ -metoxido por puentes μ -trifluoroetanotiolato.

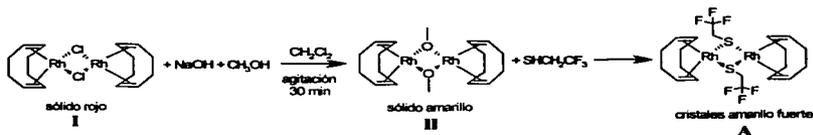


Fig. 2.- Síntesis del complejo de rodio

El complejo con puentes cloro (I en la Fig. 2) es un sólido cristalino de color rojo que en presencia de hidróxido de sodio y metanol en diclorometano, forma el complejo con puentes μ -metóxido (II en la Fig. 2) que es un sólido de color amarillo; éste último en presencia del ligante trifluoroetanotiol forma el complejo que contiene puentes μ -trifluoroetanotiolato por sustitución de los puentes μ -metóxido. Que cristaliza en forma de agujas color amarillo fuerte. El enlace metal-azufre del complejo A de la Fig. 2 se ve favorecido por interacciones entre el átomo de rodio y el de azufre del tipo blando-blando. La mayor afinidad del átomo de azufre al átomo de rodio se debe a que el azufre se comporta como base blanda y el rodio en estado de oxidación bajo tiene un comportamiento de ácido blando obedeciendo al principio de ácidos y bases duros y blandas de Pearson. Como se mencionó en los antecedentes el azufre tiende a dar lugar a

especies dinucleares y polinucleares actuando como ligante puente (antecedentes sección 2.2.3.2).

Como subproductos se generan cloruro de sodio y metanol, el cloruro de sodio se elimina filtrando con lavados de agua destilada ya que el producto deseado es insoluble en agua y el metanol se separa por evaporación junto con el disolvente diclorometano.

4.1.2. Precursor catalítico de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$

Los complejos de iridio son relativamente menos estables que los análogos de rodio por lo que en la síntesis del compuesto **B** fue necesario emplear disolventes secos y trabajar en atmósfera inerte.

Como un primer intento se trató de sintetizar el complejo de iridio **B** de la misma forma en la que se sintetizó el de rodio: formación del complejo con puentes μ -metóxido por medio de la sustitución de los puentes μ -cloro del complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ en la reacción con hidróxido de sodio y metanol en diclorometano y la sustitución de los puentes μ -metóxido por puentes μ -trifluoroetanotiolato por la reacción del complejo $[\text{Ir}(\mu\text{-OCH}_3)(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ con el ligante trifluoroetanotiol HSCH_2CF_3 . Utilizando ésta ruta de síntesis los resultados no fueron satisfactorios y no fue posible obtener el compuesto de iridio **B**. La síntesis se modificó de modo que en vez de utilizar el tiol se empleó la sal trifluoroetanotiolato de plomo descrita anteriormente. La reacción entre el trifluoroetanotiolato de plomo con el complejo de iridio con puentes μ -cloro $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ empleando acetona seca como disolvente produce el compuesto deseado que se obtiene como un sólido cristalino color rojo oscuro.

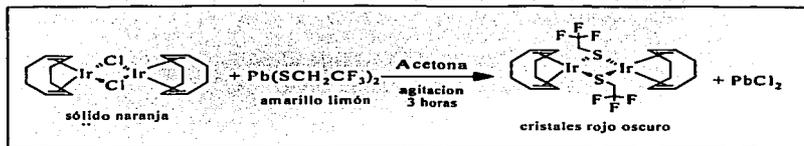


Fig.3.- Síntesis del precursor catalítico de Iridio

La sustitución es favorecida ya que los átomos de azufre tienen una mayor afinidad por el Iridio(I) que los átomos de cloro presentes en el complejo de partida. La mayor afinidad del átomo de azufre al átomo de iridio se favorece ya que el azufre es una base blanda y el iridio en estado de oxidación bajo tiene un comportamiento de ácido blando y obedeciendo al principio de Pearson los ácidos blandos prefieren unirse a las bases blandas por lo que la unión entre azufre-iridio(I) se prefiere al ser del tipo base blanda-ácido blando que se contraponen a la unión cloro-iridio(I) que es del tipo base dura-ácido blando.

4.2. Caracterización de precursores catalíticos y ligante.

4.2.1. Ligante: $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$

Después de purificar la sal de plomo del ligante se caracterizó por métodos de IR, Masas y RMN de ^1H y ^{13}C .

4.2.1.1. Espectroscopia de IR

Las bandas de absorción de la tabla 1 fueron identificadas para el ligante $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$.

Tabla 1.- Bandas en el espectro de IR de la sal del ligante

SEÑAL (cm ⁻¹)	VIBRACIÓN
639.99	v(C-S)
1308.9, 1233.7, 1134, 1059	v(C-F ₃)
2928	v(C-H ₂)

La banda en 639.99 cm⁻¹ es de muy baja intensidad por lo tanto es asignable a la v(C-S). Las bandas de intensidad media que aparece en 1308.9, 1233.7, 1134, 1059 cm⁻¹ se asignan a la v(C-F₃). La banda de intensidad media en 2928 cm⁻¹ se asigna a la v(CH₂).

4.2.1.2. Espectrometría de masas

El ion molecular con valor de m/z=208 corresponde al peso atómico del plomo. El patrón isotópico señala dos fragmentos, uno en 323 correspondiente a Pb-SCH₂CF₃, y otro en 874 correspondiente a (SCH₂CF₃)₂Pb-Pb(SCH₂CF₃)₂.

4.2.1.3. RMN de ¹³C

a)RMN de ¹H:

En el espectro aparece sólo una señal que corresponde a un cuarteto centrado en 4.41 ppm acoplada con flúor a tres enlaces de distancia con J³_{H,F} = 10.5 Hz. La señal se asigna a los protones unidos a carbono del ligante Pb(SCH₂CF₃)₂.

b)RMN de ¹³C:

Aparece sólo una señal correspondiente a un cuarteto centrado en 129.72 ppm que corresponde al carbono acoplado con fluor a un enlace de distancia. No aparece la señal correspondiente al otro carbono presente en el ligante por que está tapada por la señal del disolvente acetona alrededor de 30 ppm.

4.2.2. Precursor catalítico: $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$

Una vez cristalizado el precursor catalítico de rodio se continuó a caracterizarlo por métodos espectroscópicos comunes, espectroscopia de Infrarrojo, espectrometría de masas y RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F .

4.2.2.1. Espectroscopia de IR

Las siguientes bandas de absorción se identificaron en el espectro de IR del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$, complejo A.

Tabla 2 Bandas en el espectro de IR del complejo de rodio A

SEÑAL (cm^{-1})	VIBRACIÓN
1115.63 y 775.99	$\nu(\text{C-F}_3)$
3006.91, 2918.6, 2831.7	$\nu(\text{C}_{\text{sat}}\text{-H})$ del COD
1470, 1426.6, 1416, 1450	$\nu(\text{C}_{\text{sat}}\text{-C}_{\text{insat}})$ del COD

Como se observa en la Tabla 2 las señales se encuentran ya asignadas. Para el ligante se encuentra la banda de intensidad media en 637.87 asignable a la $\nu(\text{C-S})$, y las distintas frecuencias de vibración entre C-F que generan dos bandas en 1115.63 y 775.99 cm^{-1} . Las vibraciones entre $\text{C}_{\text{sat}}\text{-H}$ del COD generan las bandas 3006.91, 2918.6, 2831.7; y las vibraciones $\text{C}_{\text{sat}}\text{-C}_{\text{insat}}$ del COD generan las bandas de absorción en 1470, 1426.6, 1416, 1450.

4.2.2.2. Espectrometría de masas

El espectro de masas del compuesto A muestra el ion molecular $m/z = 652$. Correspondiente con el peso molecular del complejo de rodio $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$. El patrón de fragmentación muestra la pérdida del ligante trifluoroetanol, HSCH_2CF_3 , y de ciclooctadieno ($m/z = 537$).

El ion molecular y los fragmentos probables a los que se refiere cada señal se indican en la Tabla 3.

Tabla 3 Espectroscopia de masas del complejo de rodio A (FAB⁺)

Fragmento	Masa Molecular	Relación m/z
$\text{Rh}_2\text{S}_2\text{F}_6\text{C}_{20}\text{H}_{28}$	652	652
$\text{Rh}_2\text{SF}_3\text{C}_{18}\text{H}_{26}$	537	537
$\text{Rh}_2\text{SF}_3\text{C}_{10}\text{H}_{14} - 4\text{H}$	429 - 4	425
$\text{Rh}_2\text{SC}_{12}\text{H}_8 - 4\text{H}$	346 - 4	342

Las señales pueden explicarse mediante el patrón de fragmentación de la Figura 4:

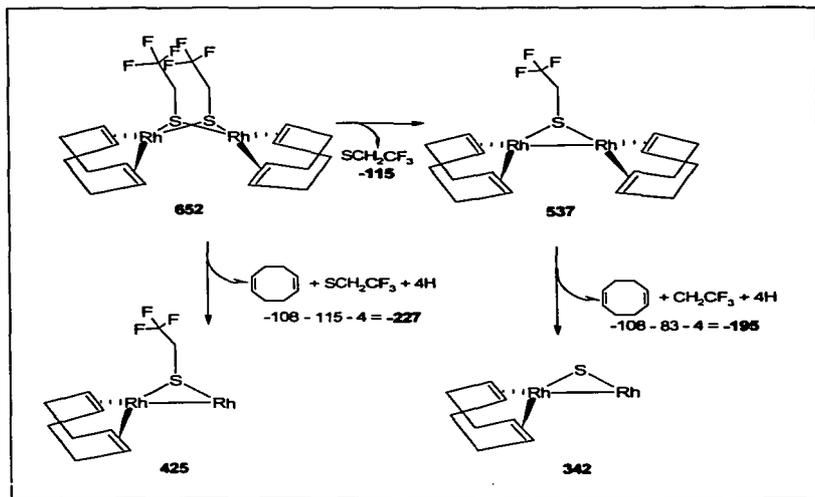


Fig. 4.-Patrón de fragmentación propuesto para el complejo de rodio A

4.2.2.3. RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F .

Como se menciona en el capítulo de antecedentes.²³, estudios anteriores sobre complejos diméricos de rodio, similares al sintetizado en este trabajo, han encontrado por medio de cristalografía de rayos X, que la conformación de los complejos de rodio diméricos con ligandos fluoroazufrados y ciclooctadieno tienen una conformación de mariposa del tipo *syn-exo* (Fig 5), y dado que no se conoce ningún compuesto con estructura distinta a ésta, en éste trabajo se asume que el compuesto **A** presenta también, en disolución, la estructura *syn-exo* y, por lo tanto la molécula del compuesto **A** es simétrica con un plano que bisecta los ángulos S-Rh-S, por lo que los átomos de hidrógeno del ligante fluoroazufrado tienen ambientes magnéticos equivalentes y los 8 átomos de hidrógeno que forman seis conjuntos: 2H-*Csp*² *exo*, 2H-*Csp*² *endo*, 2H-axial *exo*, 2H-axial *endo*, 2H-*eq* *exo*, 2H-*eq* *endo*.

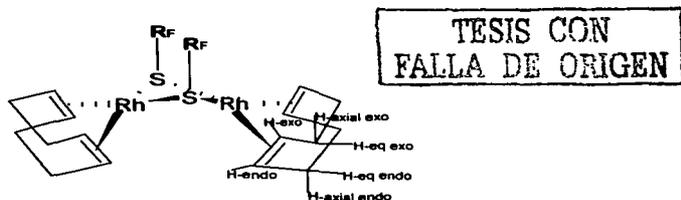


Fig. 5.- Conformación de mariposa *syn-exo* de complejos diméricos de rodio: Rf sustituyentes fluorados, 6 conjuntos de hidrogenos del COD.

a) RMN de ^1H

En el espectro de RMN de ^1H del complejo de rodio **A** se aprecian cuatro grupos de señales asignadas como se discute a continuación:

- Los átomos de hidrógeno del ligante trifluoroetanotiolato originan un cuarteto centrado en 2.79 ppm, debido al acoplamiento con tres átomos de flúor que se encuentran a tres enlaces de distancia, con una constante de acoplamiento $^3J_{H,F} = 11.5$ Hz. Dado que sólo se observa un cuarteto, ambos ligantes SCH_2CF_3 deben ser magnéticamente equivalentes.
- Los 4 protones de los dobles enlaces del 1-5-ciclooctadieno presentan sólo una señal ancha centrada en 4.27 ppm.
- Las señales esperadas para los protones axiales y ecuatoriales unidos a los átomos de Csp^3 originan un ancho multiplete centrado en 2.47 ppm y un pseudo cuarteto centrado en 2.1 ppm.

Los resultados de RMN de 1H sugieren que existe un solo tipo de ligantes SCH_2CF_3 por lo que puede descartarse la presencia de isómeros o la ocurrencia de más de un compuesto. Por otro lado, las señales derivadas de los protones del ciclooctadieno sugieren que éstos se agrupan en al menos tres conjuntos magnéticamente distintos. De las posibles geometrías mostradas en la Fig. 6, la evidencia experimental permite descartar la conformación anti-exo-endo ya que éstas tienen dos ligantes CF_3CH_2S magnéticamente distinguibles. Las cuatro estructuras posibles restantes, tienen un solo tipo de ligante tiolato y seis conjuntos distintos de protones.

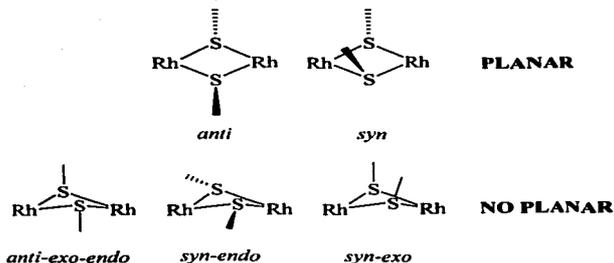


Fig. 6.- Geometrías posibles para el complejo de rodio A.

De ésta manera es posible proponer el sistema magnético 1-1'-6-6' (Fig. 7) para los protones olefinicos que aparecen como la señal ancha centrada en 4.27 ppm, 2-2'-3-3' para los protonés axiales- ecuatoriales sobre el plano Rh_2S_2 que aparecen como el multiplete ancho centrado en 2.47 ppm, y 4-4'-5-5' para los protones equivalentes por debajo de éste plano que aparecen como un pseudo cuatriplete centrado en 2 ppm.

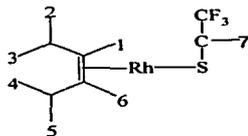


Fig. 7.- Plano Rh_2S_2 :
1,2,3,4,5,6 protones del COD.
7 protones del ligante tiolato

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Tabla 4 Desplazamientos en RMN de ^1H en el complejo A

Grupo	^1H δ (ppm)
(2,3) CH_2 del COD	multiplete en 2.47
(4,5) CH_2 del COD	pseudo cuarteto en 2.0
(7) S- CH_2 - CF_3	cuarteto en 2.79
(1, 6) H- C_{sp}^2 del COD	4.27

b) RMN de ^{13}C

Del mismo modo en el que encontramos una simetría para los átomos de hidrógeno en RMN protónica observamos que los átomos de carbono conservan ésta similitud.

- Los átomos de carbono del ligante unidos a azufre presentan un cuarteto centrado en 26.9 ppm debido al acoplamiento con flúor a 2 enlaces de distancia ($^2J_{\text{C-F}}=30.45$ Hz).
- Los átomos de carbono del ligante unidos a flúor dan como resultado en el espectro de RMN de ^{13}C un cuarteto centrado en 127 ppm debido al acoplamiento con tres átomos de flúor a un enlace de distancia ($^1J_{\text{C-F}}=273.45$ Hz).
- Los átomos de C_{sp}^3 del ciclooctadieno presentan una señal con desplazamiento en 32 ppm.
- Los átomos de carbono olefínicos del ciclooctadieno presentan una señal ancha centrada en 81.25 ppm. La ampliación de ésta señal muestra dos señales muy cercanas con desplazamientos en 81.4 y 81.2 ppm, por lo tanto, se propone que los carbonos olefínicos tienen ambientes magnéticos diferentes.

Los resultados de RMN de ^{13}C , sugieren que existe un solo tipo de ligante $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S}$ por lo que puede descartarse la presencia de isómeros o algún otro compuesto. Por otro lado las señales derivadas de los átomos de carbono del ciclooctadieno sugieren sólo una señal para cada tipo de carbono: olefínico y C_{sp}^3 . Por lo que las simetrías posibles son las mismas que

se encontraron por medio de los resultados de RMN de ^1H : *syn-plana*, *anti-plana*, *syn-exo* y *syn-endo*.

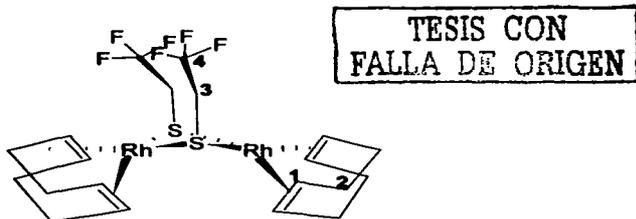


Fig. 8.- Posible conformación de mariposa *syn-exo* del complejo de rodio A. Los numeros 1,2,3,4 indican los carbonos que aparecen en la RMN de ^{13}C

Tabla 5 Desplazamientos en RMN de ^{13}C para el complejo de rodio A

Grupo	^{13}C δ (ppm)
(1) CH_2 del COD	32.0
(2) C_{sp^2} del COD	81.25
(3) $\text{S}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$	cuarteto en 26.9
(4) CF_3	cuarteto en 127

c) RMN de ^{19}F

El espectro presenta una sola señal con multiplicidad 3 que corresponde al acoplamiento con los protones del CH_2 del ligante trifluoroctanotiolato, la constante de acoplamiento en éste espectro coincide con la medida en el espectro de RMN de ^1H $^3\text{J}_{\text{F-H}} = 11.5$.

4.2.3. Precursor Catalítico: $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$

Al igual que el complejo de rodio el análogo de iridio se caracterizo por los mismos métodos (IR; Masas; RMN de ^1H , ^{13}C , ^{19}F). Por comodidad llamaremos al complejo de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$, complejo **B**.

4.2.3.1. Espectroscopia de IR

Las bandas del complejo de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$, complejo **B**, se resumen en la Tabla 6:

Tabla 6 Bandas de IR del complejo de iridio **B**

SEÑAL (cm^{-1})	VIBRACIÓN
1292.03	$\nu(\text{C-F}_3)$
2994.02, 2959.6, 2926.6, 2838.22, 3008.29	$\nu(\text{C}_{\text{sat}}\text{-H})$ del COD
1474.36, 1455.61, 1431.12, 1404.05	$\nu(\text{C}_{\text{sat}}\text{-C}_{\text{insat}})$ del COD

Como era de esperarse el complejo de iridio **B** presenta bandas similares a las bandas características del complejo de rodio **A**. La banda de intensidad media alrededor de 639.92 cm^{-1} podría asignarse a la $\nu(\text{C-S})$ del ligante $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{S}$. Por otro lado la $\nu(\text{C-F})$ genera la banda en 1292.03 cm^{-1} . Las bandas con valores de 2994.02 , 2959.6 , 2926.6 , 2838.22 y 3008.29 cm^{-1} corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre los átomos de carbono insaturados con hidrógeno, $\text{Csp}^2\text{-H}$, del ciclooctadieno. La $\nu(\text{C}_{\text{sat}}\text{-C}_{\text{insat}})$ del COD genera las bandas de absorción en 1474.36 , 1455.61 , 1431.12 y 1404.05 cm^{-1} .

4.2.3.2. Espectrometría de masas

El espectro de masas del compuesto de iridio **B** muestra el ion molecular $m/z = 829$ que corresponde al peso molecular del complejo de iridio menos un hidrógeno $\{[\text{Ir}(\mu\text{-}$

$\text{SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})_2 - \text{H}$). El patrón de fragmentación muestra la pérdida de los dos ligantes SHCH_2CF_3 , $m/z=591$.

El ion molecular y los fragmentos probables a los que se refiere cada señal se indican en la Tabla 7.

Tabla 7 Espectroscopia de masas para el complejo de iridio B (FAB⁺)

Fragmento	Mass Molecular	Relación m/z
$\text{Ir}_2\text{S}_2\text{F}_6\text{C}_{20}\text{H}_{28} - \text{H} + \text{matriz}39$	$830 - 1 + 39 = 868$	867
$\text{Ir}_2\text{S}_2\text{F}_6\text{C}_{20}\text{H}_{28} - \text{H}$	$830 - 1 = 829$	829
$\text{Ir}_2\text{SF}_3\text{C}_{18}\text{H}_{26} - 4\text{H} + \text{matriz}39$	$715 - 4 + 39 = 750$	749
$\text{Ir}_2\text{SFC}_{18}\text{H}_{26} - 5\text{H}$	$677 - 5 = 672$	672
$\text{Ir}_2\text{SC}_{16}\text{H}_{24} - 5\text{H}$	$632 - 5 = 627$	627
$\text{Ir}_2\text{C}_{16}\text{H}_{24} - 9\text{H}$	$600 - 9 = 591$	591

El patrón de fragmentación propuesto para el complejo de iridio B, se presenta en la Figura 9:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

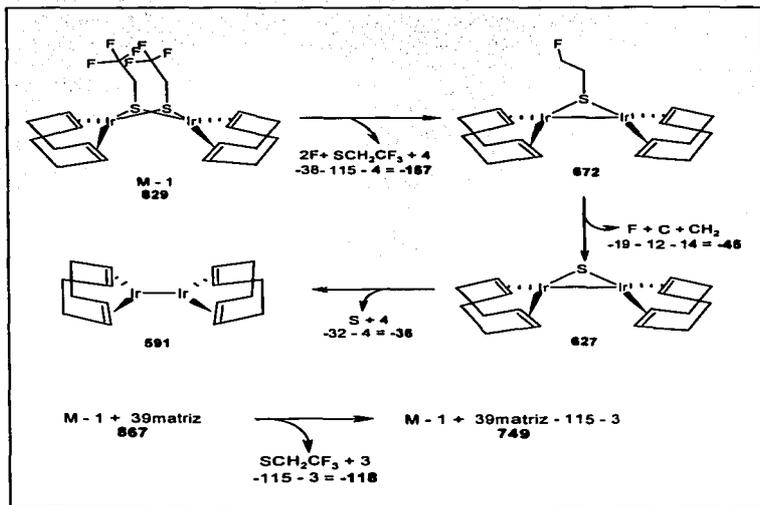


Fig. 9.- Patrón de fragmentación propuesto para el complejo de iridio B.

4.2.3.3. RMN de 1H , ^{13}C , ^{19}F .

El anillo formado entre los centros metálicos y los átomos de azufre del ligante, Ir_2S_2 , no forma un plano, sino que se espera que tenga una conformación tipo mariposa como se discutió para el complejo de rodio A y, por lo tanto, las consideraciones hechas para el compuesto A se repiten para el caso de éste compuesto de iridio B. Se asume que el compuesto B presenta, en disolución, la estructura *syn-exo* y, por lo tanto la molécula del compuesto B es simétrica con un plano que bisecta los ángulos S-Ir-S, por lo que los

átomos de hidrógeno del ligante fluoroazufrado tienen ambientes magnéticos equivalentes y los 8 átomos de hidrógeno forman seis conjuntos magnéticamente diferentes: 2H-*Csp*² *exo*, 2H-*Csp*² *endo*, 2H-axial *exo*, 2H-axial *endo*, 2H-eq *exo*, 2H-eq *endo*.

a) RMN de ¹H.

En el espectro de RMN de ¹H se observan cuatro grupos de señales para el complejo de iridio **B**.

- La presencia de un sólo cuarteto centrado en 30.2 ppm indica que los átomos de hidrógeno del ligante fluoroazufrado, CF₃CH₂S, tienen ambientes magnéticos equivalentes, la multiplicidad de ésta señal es debida al acoplamiento con flúor a tres enlaces de distancia ³J_{H,F} = 10.8 Hz.
- Los átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono de la doble ligadura, *Csp*², originan un ancho multiplete centrado en 4.85 ppm.
- Los átomos de hidrógeno unidos a los *Csp*³ del ciclooctadiene originan un ancho multiplete centrado en 2.65 ppm.

De las posibles geometrías mostradas en la Fig. 6 para el complejo de rodio **A**, la evidencia experimental permite descartar la conformación anti-*exo*-*endo* ya que éstas tienen dos ligantes CF₃CH₂S magnéticamente distinguibles. Las cuatro estructuras posibles restantes, tienen un solo tipo de ligante tiolato y seis conjuntos distintos de protones.

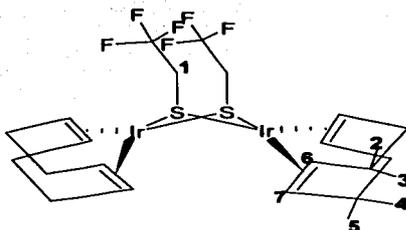


Fig. 10.- Posible conformación de mariposa *syn-exo* del complejo de iridio B. Los numeros 1,2,3,4,5,6,7 indican los protones que aparecen en la RMN de ^1H .

Tabla 8 Desplazamientos en RMN de ^1H para el complejo de iridio B

Grupo	^1H δ (ppm)
(1) S-CH ₂ -CF ₃	cuarteto en 3.24
(2,3,4,5) CH ₂ del COD	multiplete en 2.65
(6,7) H-C _{sp²} del COD	multiplete en 4.85

b) RMN de ^{13}C .

Los resultados de RMN de ^{13}C del complejo de iridio B, se obtienen cuatro señales, dos señales asignadas a los átomos de C sp^3 de la molécula de 1,5-cilooctadieno, y las dos últimas a los carbonos olefinicos del ciclooctadieno.

- Las señales con desplazamientos en 30.10 y 26.32 ppm corresponde a los átomos de C sp^3 de la molécula de 1,5-cilooctadieno.
- Las señales alrededor de 82.58 y 79.27 ppm se asignan a los átomos de carbono olefinicos.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

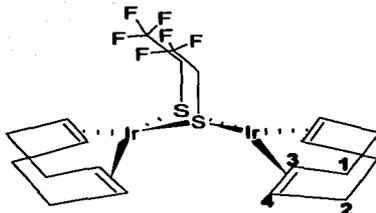


Fig. 11.- Posible conformación de mariposa *syn-exo* del complejo de iridio B. Los números 1,2,3 y 4 indican los carbonos que aparecen en la RMN de ^{13}C .

Tabla 9 Desplazamientos en RMN de ^{13}C para el complejo de iridio B

Grupo	^{13}C δ (ppm)
(1,2) CH_2 del COD	30.101, 26.392
(3, 4) C olefinico del COD	82.587, 79.278

c) RMN de ^{19}F

El espectro de RMN de ^{19}F del compuesto de iridio B muestra un triplete centrado en -62.417 ppm que corresponde a los núcleos de flúor equivalentes del ligante acoplados a tres enlaces de distancia con un CH_2 . El valor de la constante de acoplamiento es $^3J_{\text{H/F}}=10.8$, que coincide con la constante de acoplamiento de la señal en RMN de ^1H en 3.235 ppm, corroborando que la señal está correctamente asignada.

Los resultados de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{19}F sugieren que existe un sólo tipo de ligante fluoroazufrado por lo que se descarta la presencia de isómeros o algún otro compuesto. Sin embargo, las señales derivadas de la molécula de ciclooctadieno sugieren que existen al menos cuatro conjuntos magnéticamente distintos. Las conformaciones posibles que contienen un solo tipo de ligante son: *syn*- plana, *anti*-plana, *syn-exo* y *syn-endo*.

4.3 Evaluación catalítica en la hidroformilación de estireno

Los complejos de rodio **A** y de iridio **B** fueron utilizados respectivamente como precursores catalíticos en la reacción de hidroformilación de estireno. La reacción de hidroformilación de olefinas consiste en la adición de CO e H₂ a la doble ligadura para obtener el aldehído con un átomo carbono más que el alqueno de partida. En particular el empleo de catalizadores homogéneos no quirales en la hidroformilación de estireno da lugar a los siguientes productos: el 2-fenilpropanal y el 3-fenilpropanal.

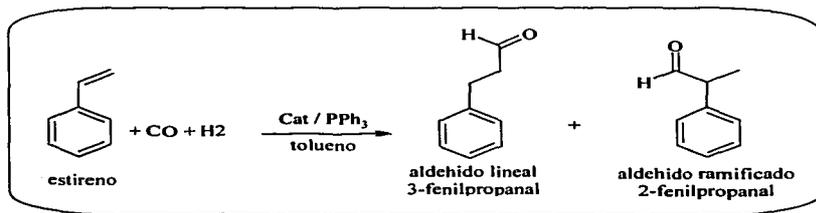


Fig. 12.- Hidroformilación de estireno utilizando catalizadores homogéneos no quirales.

Para establecer las condiciones de la reacción de hidroformilación de estireno, se deben hacer una serie de consideraciones previas.

En primer lugar se debe formar la especie activa para catalizar la hidroformilación, ésta es la especie carbonil-fosfina que es un catalizador tipo Kalck [Rh(μ -S-*t*-Bu)(CO)(PPh₃)₂], para la formación *in situ* de la especie carbonil-fosfina se agrega trifenilfosfina, PPh₃, en relación PPh₃/Cat = 4 (por contener el catalizador dos átomos metálicos la relación P/M = 2).

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En segundo lugar se ha demostrado que el empleo de disolventes de baja polaridad no coordinantes en hidroformilación de olefinas, mejora tanto la actividad como la selectividad catalíticas, bajo esta consideración se eligió tolueno como disolvente.

Finalmente se seleccionó una presión de trabajo igual a 5 atm de la mezcla de gases CO/H₂ 1:1, para poder comparar los resultados obtenidos con otros resultados de sistemas similares. Se realizaron experimentos a las temperaturas de 80, 60 y 50°C con el fin de estudiar el comportamiento catalítico del sistema en función de la temperatura.

4.3.1 Precursor catalítico: [Rh(μ -SCH₂CF₃)(1,5-COD)]₂.

Los resultados de la hidroformilación catalítica de estireno empleando el precursor catalítico homogéneo no quiral [Rh(μ -SCH₂CF₃)(1,5-COD)]₂, complejo de rodio A, se reúnen en la tabla 10.

Tabla 10 Hidroformilación de estireno utilizando el precursor catalítico de rodio A^a

Temp. (°C)	Tiempo (hr.)	Conversión %	Quimio. ^b %	Regio. ^c %
80	2.78	97.08	100	40.10
80	3.28	99.40	100	40.11
60	1.00	19.46	100	82.61
60	2.00	40.51	100	81.17
60	4.00	96.29	100	80.25
50	1.00	6.952	100	91.06
50	6.00	44.88	100	89.34
50	8.00	69.76	100	87.96

^a[Cat]:[PPh₃]:[Estireno] = 1:4:400; 5 atm de presión de CO/H₂ 1:1; tolueno como disolvente.

^bQuimioselectividad % = [aldehídos formados] / [total de productos] x 100

^cRegioselectividad % = ([2-fenilpropanal] / [2-fenilpropanal + 3-fenilpropanal]) x 100

Por los resultados podemos concluir que el sistema utilizando como precursor catalítico el complejo de rodio [Rh(μ -SCH₂CF₃)(1,5-COD)]₂ es totalmente quimioselectivo hacia la

formación de aldehídos al igual que el catalizador tipo Wilkinson, $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, y que el catalizador tipo Kalck, $[\text{Rh}(\mu\text{-S-}t\text{-Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se aprecia que al disminuir la temperatura el porcentaje de conversión de estireno disminuye. Por otro lado la disminución de temperatura trae consigo un aumento en la regioselectividad hacia la formación de 2-fenilpropanal (aldehído ramificado).

Para comparar la actividad del sistema a diferentes temperatura, se calcula la frecuencia de recambio (*turnover frequency*, TOF), ya que es una evidencia de cuantos ciclos catalíticos realiza el sistema por unidad de tiempo.

Tabla 11 Valores de TOF a diferentes temperaturas utilizando el complejo de rodio A

Temperatura (°C)	80	60	50
TOF (min. ⁻¹) ^a	2.02	1.60	0.58

^aCalculado a conversión elevada: $\text{TOF} = [\text{mol aldehído} / (\text{mol catalizador} \times \text{tiempo})]$

Como se observa en la tabla 10, la actividad a las temperaturas de 80 y 60°C es elevada, por el contrario a 50°C la actividad es baja. La disminución de la actividad a 50°C se debe a que la energía proporcionada al sistema no es suficiente para que la reacción pueda llevarse a cabo con elevada actividad la cual es alcanzada a temperaturas mayores que 50°C.

En la figura 11 se compara la frecuencia de recambio (TOF) con la regioselectividad de la reacción hacia la formación del aldehído 2- fenilpropanal trabajando a diferentes temperaturas. A 80°C encontramos una elevada TOF pero un valor de regioselectividad hacia 2-fenilpropanal muy bajo, el disminuir la temperatura a 60°C el valor de TOF disminuye un poco pero la regioselectividad aumenta casi al doble, por último a 50 °C el valor de TOF disminuye más y la regioselectividad sólo aumenta un poco.

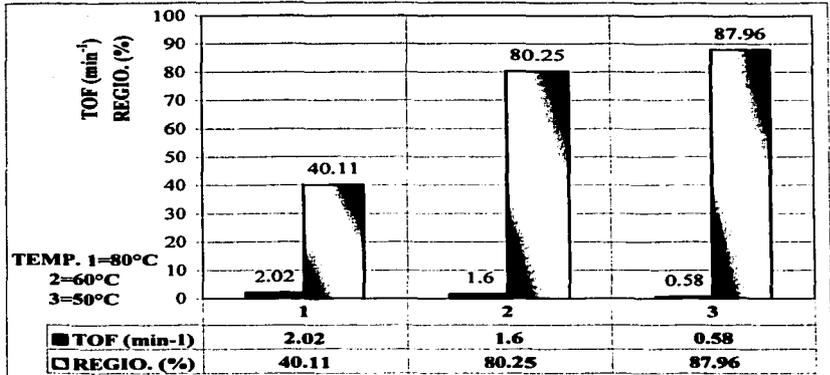


Fig. 13.- Evaluación catalítica del complejo de rodio A

De la Fig. 14 se puede concluir que a mayor temperatura mayor actividad pero disminuye la regioselectividad hacia la formación de aldehído ramificado. Por el contrario, a menor temperatura disminuye la actividad pero la regioselectividad aumenta.

Así se concluye que para el sistema empleando el catalizador de rodio, $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})_2]$, en la hidroformilación de estireno, se obtienen altas actividad y selectividad trabajando bajo condiciones suaves de reacción, es decir 5 atm de presión de la mezcla de CO:H_2 1:1 y a la temperatura de 60°C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.3.2 Precursor catalítico: $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$.

Para la evaluación catalítica del complejo de iridio $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$, complejo **B**, se trabaja en las mismas condiciones en las que se trabajó el sistema para el complejo de rodio **A**, relación fosfina / metal =2, presión de la mezcla de gases $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1 de 5 atm y se trabajó sólo a la temperatura de 80°C debido a que la reacción transcurrió de manera extremadamente lenta.

Los resultados de la evaluación catalítica del complejo de iridio **B** en la hidroformilación de estireno se reúnen en la siguiente tabla

Tabla 12 Evaluación catalítica del complejo de iridio B^a

TIEMPO	% CONV.	% QUIMIO. ^b	% REGIO. ^c	TOF (min ⁻¹) ^d
1 hr.	0.1502	100	66.4459	0.01
8 hr.	0.4007	100	64.2333	0.0033
24 hr.	0.7720	100	64.1261	0.0021

^a[Cat]:[PPh₃]:[Estireno] = 1:4:400; 5 atm de presión de CO/H_2 1:1; tolueno como disolvente.

^bQuimioselectividad % = [aldehídos formados]/[total de productos] x 100

^cRegioselectividad % = [2-fenilpropanal]/[2-fenilpropanal + 3-fenilpropanal] x 100

^dturnover frequency, TOF = [mol de aldehídos]/[mol de catalizador x tiempo]

Como se puede observar el sistema que emplea el catalizador de iridio **B** en hidroformilación de estireno es quimioselectivo a la formación exclusiva de aldehídos pero el tiempo de reacción es mucho mayor en comparación al tiempo que se tarda el complejo de rodio **A** para convertir todo el estireno hacia productos.

Por otro lado se observa que conforme avanza el tiempo la regioselectividad disminuye muy poco al igual que la frecuencia de recambio.

La baja actividad del sistema empleando el complejo de iridio **B** como catalizador se explica en términos de la formación de especies estables que impiden que la catálisis se realice exitosamente. Después de 24 horas la conversión de estireno a aldehídos era de menos de 1% por lo que se paró la reacción.

Se analizó la muestra de reacción por medio de espectroscopia de infrarrojo para identificar las especies presentes en la mezcla de reacción. Las señales más importantes se reúnen en la Tabla 13.

Tabla 13 Espectroscopia de IR del sistema catalítico que emplea el catalizador de iridio B después de 24 horas de reacción.

SEÑAL (cm^{-1})	VIBRACIÓN
3084.74	ν (estireno)
2918.71	$\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$
2871.85	$\nu(\text{C-H})$ de aldehído
2585.44	$\nu(\text{S-H})$ del tiol
1730.99	$\nu(\text{C=O})$ de aldehído
842.22, 776.44, 727.05, 521.25	$\nu(\text{P-C})$ de PPh_3
2000.94, 1942.33	$\nu(\text{Ir-C}\equiv\text{O})$

Los resultados en el espectro de IR muestran la presencia de estireno, trifenilfosfina, señales de aldehídos y de tiol. En la zona de especies carbonílicas situada entre 2000 y 1800 cm^{-1} se aprecian dos bandas importantes en 2000.94 y 1942.33 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones $\text{Ir-C}\equiv\text{O}$. La presencia de tiol indica la ruptura del puente.

Al final de la reacción de hidroformilación de estireno catalizada por el complejo de iridio **B** se encuentran especies monoméricas y posiblemente en menor proporción especies diméricas.

4.3.3. Comparación del complejo de rodio A y del complejo de iridio B

Los resultados son contundentes, el complejo de rodio A cataliza exitosamente la reacción de hidroformilación de estireno, se lleva a cabo con buena actividad y selectividad. Por otro lado, el complejo de iridio, conforme a lo esperado, no alcanza buenos índices de actividad y selectividad.

5. CONCLUSIONES.

Según los objetivos planteados al principio de este trabajo se realizó la síntesis de los dos complejos: el complejo de rodio **A** $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$ y el complejo de iridio **B** $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$. Los análisis hechos para caracterizar a ambos complejos dieron no sólo evidencia de la existencia de estos complejos sino que también nos permitieron elucidar la geometría de la molécula de cada uno de los complejos. La evaluación catalítica de cada complejo demostró que el complejo de rodio **A** es activo y selectivo hacia la formación de aldehído ramificado en la reacción de hidroformilación de estireno, y para el complejo de iridio **B** la actividad no fue alta.

Para el complejo de rodio **A** $[\text{Rh}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$ se encontró que:

- ♦ Se obtuvo exitosamente y los análisis de RMN de ^1H , ^{13}C , y ^{19}F dieron evidencia de la conformación del complejo, donde el anillo de cuatro miembros compuesto de 2 átomos de azufre formando puente entre los 2 átomos de rodio tiene una conformación de mariposa con los ligantes dispuestos hacia un mismo lado, es decir, presenta una conformación *syn-exo*.
- ♦ El complejo de rodio **A** en la reacción de hidroformilación de estireno es activo y selectivo hacia la formación de 2-fenilpropanal (aldehído ramificado) trabajando bajo condiciones suaves (5 atm y 60°C).

Para el complejo de iridio **B** $[\text{Ir}(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)(1,5\text{-COD})]_2$ se encontró que:

- ♦ Se sintetizó exitosamente y los análisis de RMN de ^1H , ^{13}C , y ^{19}F demostraron que la geometría de la molécula forma una conformación del tipo *syn-exo* al igual que la molécula del complejo de rodio **A**.

- ♦ La baja actividad que el complejo de iridio **B** tuvo en la reacción de hidroformilación de estireno sugiere la formación de especies estables de iridio, derivadas probablemente de la ruptura ya que se encontró tiol y especies carboniladas ya que se observa la $\nu(\text{Ir-C=O})$.

Estudios relacionados¹⁵, han encontrado especies tales como $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ y $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ presentes en hidroformilación de olefinas catalizadas por el complejo de rodio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2(1,5\text{-COD})_2]$. La actividad catalítica ha sido atribuida a la especie mononuclear.

6. EXPERIMENTACION.

En este capítulo se muestra el equipo, materias primas y metodología utilizados tanto en la síntesis y caracterización del complejo de rodio A [$\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2$] y el complejo de iridio B [$\text{Ir}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2$], como en los estudios catalíticos en fase homogénea.

6.1. EQUIPO Y MATERIAS PRIMAS.

Espectroscopia de infrarrojo: Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un espectrómetro Perkin Elmer (FTIR 1600) de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de química, UNAM. Para las muestras sólidas se utilizaron pastillas de KBr y para las muestras líquidas se emplearon celdas de NaCl.

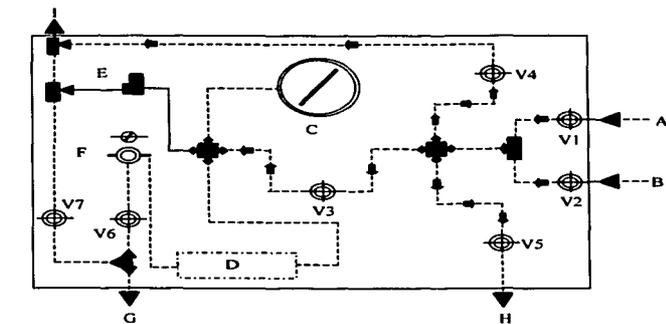
Resonancia Magnética Nuclear: Los espectros de los complejos de Rh e Ir se obtuvieron en espectrómetros de resonancia magnética nuclear de alta resolución Varian (Unity Inova) operando a 300.2 MHz para ^1H , 75 MHz para ^{13}C y 282 MHz para ^{19}F , en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de química, UNAM. Para todos los compuestos se utilizó acetona deuterada, $\text{CO}(\text{CD}_3)_2$, como disolvente y los desplazamientos químicos son con referencia a éste.

Espectrometría de masas: Los espectros de masas se realizaron con la técnica FAB^+ , *fast atom bombardment*, utilizando como matriz alcohol 3-nitrobenílico, se empleó un espectrómetro de masas de alta resolución Jeol (JMS-5X 102 A) acoplado a un cromatógrafo de gases, en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de química, UNAM.

Cromatografía de gases: La determinación de la conversión, quimioselectividad y regioselectividad de los experimentos de hidroformilación, se realizaron en un

cromatógrafo de gases Varian-3800 con una columna capilar VA-WAX(30 m x 0.32 mm x 0.50 μ m) del laboratorio 217, Depto. de Química Inorgánica y Nuclear, en la DEPg de la Facultad de Química, UNAM.

Hidroformilación de estireno: Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable modelo Trallero & Scheele, con capacidad de 120 ml y un controlador de temperatura \pm 0.1°C. El sistema de mezclado y suministro de gases fue diseñado en el Depto. de Química Inorgánica y Nuclear, y su instalación fue realizada por la empresa PRAXAIR (Fig. 1)



NOMENCLATURA:
 A CILINDRO DE H₂
 B CILINDRO CO
 C MANOMETRO (PRESION DEL MEZCLADOR)
 D MEZCLADOR
 E VALVULA DE SEGURIDAD
 F REGULADOR DE UNA ETAPA
 G SALIDA DE BAJA PRESION
 H SALIDA DE ALTA PRESION
 I VACIO
 V1 ENTRADA DE H₂
 V2 ENTRADA CO
 V3 PASO DE MEZCLADOR Y MANOMETRO
 V4 CONEXION A VACIO
 V5 SALIDA DE GAS
 V6 SALIDA PRESION REGULADA
 V7 CONEXION A VACIO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 1.- Sistema de suministro de gases del reactor

Reactivos: Los reactivos utilizados fueron de las siguientes marcas.

REACTIVO	MARCA
diclorometano (CH_2Cl_2)	J.T.BAKER
acetona ($\text{CO}(\text{CH}_3)_2$)	J.T.BAKER
hexano (C_6H_{14})	J.T.BAKER
acetona deuterada ($\text{CO}(\text{CD}_3)_2$)	ALDRICH
tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	FISCHER SCIENTIFIC
metanol (CH_3OH)	J.T.BAKER
hidróxido de sodio (NaOH)	J.T.BAKER
sulfato de sodio (Na_2SO_4)	J.T.BAKER
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$	STREM CHEMICALS
$[\text{Ir}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$	ALDRICH
trifenilfosfina (PPh_3)	MERCK

Secado de disolventes: La acetona como disolvente en la síntesis del complejo de iridio $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ así como el tolueno utilizado como disolvente en la hidroformilación de estireno se utilizaron después de ser secados y purificados, el procedimiento de secado y purificación fue el de la literatura (Perrin 1988)²⁴.

- Acetona: Para el secado de acetona se utiliza sulfato de calcio anhidro que es un eficaz agente de secado para acetona. Se mezclan 25 mg de CaSO_4 por un litro de acetona se mantiene en agitación por algunas horas y luego se destila. Para remover impurezas orgánicas de acetona se agrega una pequeña porción de KMnO_4 a acetona y se pone a reflujo hasta que persista un color violeta en la solución, seguido de secado con CaSO_4 anhidro y destilación.
- Tolueno: Las impurezas que contienen azufre con las que generalmente se contamina el tolueno, son removidas por calentamiento menor a 30°C con H_2SO_4

concentrado. El procedimiento consiste en agitar dos veces el tolueno con H_2SO_4 concentrado frío (100mL de ácido por litro de tolueno), agitar una vez con NaOH, otra vez con agua, posteriormente secar los lavados con CaSO_4 y P_2O_5 . Posteriormente se trata el tolueno con Na-benzofenona en agitación hasta que permanezca una coloración azul violeta, después se deja a reflujo bajo atmósfera de nitrógeno por 10 minutos y se destila bajo nitrógeno.

6.2. Síntesis de $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$ y de los complejos A, B.

6.2.1. Síntesis de la sal de plomo del ligante $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$.



Al matraz schlek que contiene aproximadamente 10 gr del ligante trifluoroetanotiolato (82 mmol) se le agrega una solución que contenga 13.3 gr de acetato de plomo (41 mmol) en agua destilada. Se mantienen en agitación por algunas horas. Aparece un precipitado amarillo limón. Se filtra el precipitado el cual es recristalizado con acetona. Se deja evaporar el disolvente en la campana y aparece un precipitado color amarillo limón.

6.2.2. Síntesis del complejo de rodio $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$ (A)

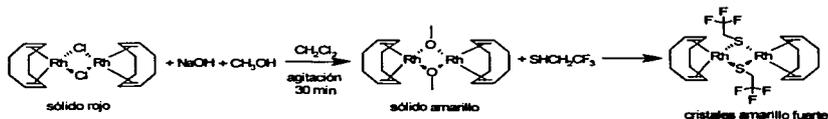


Fig. 2.- Síntesis del complejo precursor de rodio A

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Se realizó la síntesis del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ como se reporta en la literatura²⁵. En un matraz schlenk que contenga una barra de agitación magnética se agrega una disolución de 200 mg (0.4 mmol) de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ en 15 ml de diclorometano. Al agregar 42 mg (0.4 mmol) de NaOH en 10 ml de metanol a la disolución anterior y agitar por 30 min. Se forma un precipitado amarillo que indica la formación del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$.

Utilizando la línea de vacío y baño de nitrógeno líquido se transfieren 0.074 ml del ligante trifluoroetanotiolato, SHCH_2CF_3 , que se encuentra en un schlenk a un nuevo matraz schlenk para después transferir esta pequeña cantidad al matraz de reacción donde se encuentra el complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OMe})_2(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ recién sintetizado. Se retira el baño de $\text{N}_2(\text{l})$ en el que se encuentra el matraz de reacción y cuando alcanza la temperatura ambiente y el medio de reacción es líquido, la solución se torna de color rojo sangre. Se deja en agitación por aproximadamente cinco horas y transcurrido este tiempo se separa el precipitado formado.

La separación de disolventes se realiza de igual manera utilizando la línea de vacío y baño de $\text{N}_2(\text{g})$. El procedimiento de separación se lleva a cabo en un periodo de siete horas. Se obtiene un precipitado del complejo A $[\text{Rh}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(\eta^4\text{-1,5-COD})_2]$ de color amarillo fuerte soluble en acetona. Se agrega acetona y se filtra para separar el NaCl. La reacción se llevó a cabo con un rendimiento del 88%, el producto final descompone a 210°C . Posteriormente se deja la solución del complejo A en acetona en la campana hasta que se evaporara el disolvente. Cristalizó en forma de agujas color amarillo fuerte.

6.2.3. Síntesis del complejo de iridio $[\text{Ir}_2(\mu\text{-SCH}_2\text{CF}_3)_2(1,5\text{-COD})_2]$ (B)

Se trabaja bajo la línea de nitrógeno. En un matraz schlenk que contenga una barra de agitación magnética se colocan 200 mg del complejo de iridio B y 130.3 mg de $\text{Pb}(\text{SCH}_2\text{CF}_3)_2$, se disuelven en 20 ml de acetona seca. Se mantiene en agitación por 3 hr. , transcurrido este tiempo se forma una solución color rojo oscuro y aparece un precipitado que es el cloruro de plomo formado. Se filtra la solución con cánula utilizando la línea de

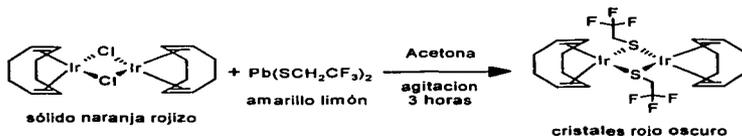


Fig.3 Síntesis del precursor catalítico de Iridio vació para separar el PbCl_2 . Se separa el disolvente de la solución rojo oscura utilizando la línea de vació aparece un precipitado rojo oscuro que es el complejo de iridio B.

Una cromatoplaaca indicó la presencia de 2 impurezas en el compuesto. Se encontró la mejor separación utilizando un eluyente de la mezcla de hexano:acetona en proporción 4:1. Las impurezas se separaron utilizando una columna de separación de sílica de una altura de 20 cm utilizando como eluyente la mezcla de hexano:acetona en una proporción de 4:1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.3. Evaluación catalítica del complejo de rodio **A** y del complejo de iridio **B**.

6.3.1. Hidroformilación catalítica de estireno.

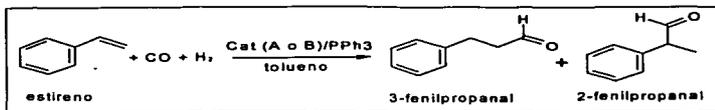


Fig. 4 Hidroformilación de estireno

En un matraz schlenk se colocan los reactivos bajo atmósfera de N₂ en las siguientes cantidades.

- precursor catalítico de rodio **A** se colocan 16.30 mg (0.025 mmol)
- precursor catalítico de iridio **B** se colocan 20.76 mg (0.025 mmol)
- trifenilfosfina, PPh₃ 26.22 mg (0.10 mmol)
- estireno 1.20 mL (10 mmol)
- tolueno seco y desgasificado 15 mL

Concentración relativa:

- $[PPh_3] / [\text{precursor cat. A}] = [PPh_3] / [\text{precursor cat. B}] = 4 / 1$
- $[\text{estireno}] / [\text{precursor cat. A}] = [\text{estireno}] / [\text{precursor cat. B}] = 400 / 1$

En el interior del reactor se coloca un vaso de vidrio Pyrex y un agitador magnético. Posteriormente se cierra el reactor, y se procede a cargar el reservorio que lo alimenta con H₂ y CO en proporción 1:1 hasta una presión mínima de 20 atm. Se ajusta la temperatura deseada mediante el controlador electrónico. El reactor se conecta al reservorio y se purga tres veces con vacío / mezcla de H₂:CO 1:1, dejándolo finalmente en vacío.

Se colectan 7.5 ml de tolueno bajo atmósfera de N_2 y se agregan al schlenk que contiene el precursor catalítico y PPh_3 en las cantidades antes indicadas. Se añade el estireno al schlenk y se agita para disolver los sólidos. Con una jeringa se introduce la mezcla de reacción a través de la cánula de entrada al reactor, después se introducen 7.5 ml mas de tolueno al matraz y después se inyectan al reactor para lavar el matraz y la cánula de entrada.

Se carga el reactor a una presión aproximada del 80% de la presión total de 5 atm, la temperatura deseada se ajusta mediante el controlador electrónico de temperatura. Se espera a que la presión y la temperatura del reactor se estabilicen y se carga con la mezcla de gases hasta la presión de trabajo. En este momento se enciende el agitador y se comienza la reacción, este momento es el tiempo cero de la reacción.

Las muestras se toman de la cánula con una jeringa, aprovechando la presión interna del reactor para expulsar el contenido a través de la cánula de entrada. Se desecha el primer 05 mL por considerar que pudo haber quedado a la cánula y no haber llegado al matraz interno del reactor, el siguiente 0.5 mL se coloca en un vial y se agrega 0.5 mL de tolueno para que esta solución sea inyectada en el cromatógrafo de gases para ser analizada.

6.3.2. Determinación de la conversión, quimio y regioselectividad.

La conversión, quimio y regioselectividad de la hidroformilación de estireno en fase homogénea catalizada por metales se determinan por cromatografía de gases en una columna previamente calibrada con patrones de los productos posibles.

Tabla 14 Condiciones de operación del cromatógrafo

Temperatura del inyector	240°C
Temperatura del detector	240°C
Temperatura de la columna	135°C (4 min.) y rampa hasta 180°C con velocidad de calentamiento de 20°C /min.
Split	4
Gas portador	He
Presión en cabeza de columna	10 psia
Presión exterior gas portador	80 psia
Flujo de N ₂ (P =60 psia)	26 mL/min
Flujo de aire (P =60 psia)	300 mL/min
Flujo de H ₂ (P =40 psia)	30 mL/min

Para determinar la composición de la mezcla de reacción se inyecta 1µl de la muestra del vial.

El tiempo de retención de los productos analizados es el siguiente:

PRODUCTO	TIEMPO DE RETENCION
Estireno	2.35 min.
2-fenilpropanal	4.29 min.
3-fenilpropanal	5.96 min.

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

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

$$\% \text{Quimioselectividad} = \{[\text{total de aldehídos}] / [\text{total de productos}]\} \times 100$$

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

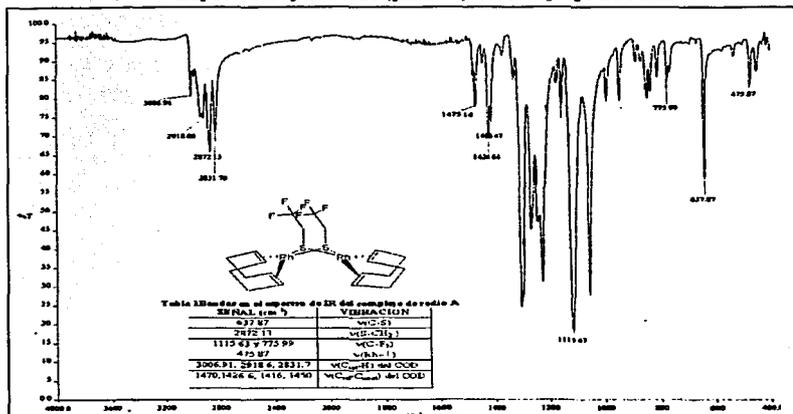
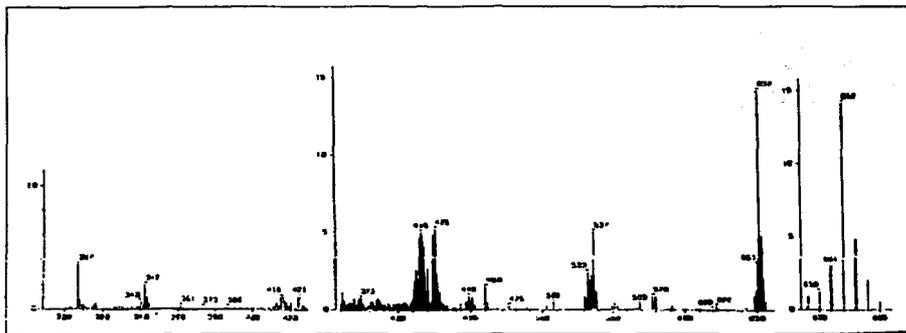
FALLA DE ORIGEN

7. REFERENCIAS.

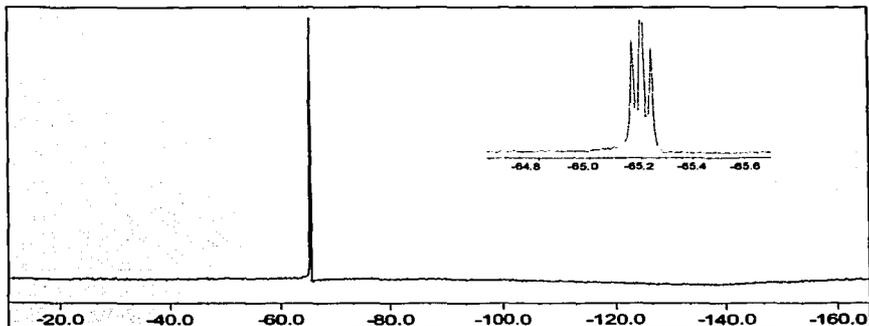
-
- ¹ Fujita, S.; Fujisawa, S.; Bhanage, B. M.; Ikushima, Y.; Arai, M.; *New J. Chem.*, **2002**, (10), 1479
- ² Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Química Inorgánica avanzada*, ed. Limusa, México, 1997, 1543
- ³ Osborn J.; Wilkinson, G.; Young, J., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1965**, 17.
- ⁴ Osborn J.; Wilkinson, G.; Young, J., *J. Chem. Soc., (A)*, **1970**, 2753
- ⁵ Cornils, B.; Herrmann, W. A.; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, ed. VCH, Alemania **1996**, Vol. 1, 27
- ⁶ Oswald, A.; Hendriksen, D.; Kastrup, R.; Mozeleski, E.; *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions*, Advances in Chemistry series 230, American Chemical Society, E.U.A., **1992**, 395
- ⁷ Casey, C. P.; Petrovich, L. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6007.
- ⁸ Kalck, P.; Frances, J.; Pfister, P.; Southern, T.; Thorez, A., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1983**, 510
- ⁹ Kalck, P., *Organometallics in Organic Synthesis*, ed. Springer-Verlag, Alemania, **1987**, 297
- ¹⁰ Rivera, C.; Tesis de Licenciatura, UNAM, **2001**
- ¹¹ Broussard, M. E.; Juma, B.; Train, S. G.; Peng, W. J.; Laneman, S. A.; Stanley, G. G., *Science*, **1993**, 260, 1784.
- ¹² Blower, P. J.; Dilworth, J. R., *Coordination Chemistry Reviews*, Volume 76, **1987**, 121
- ¹³ Abel, E.; Farrow, K.; Orrell, K.; Sik, V., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 42.
- ¹⁴ Apreda, M. C.; Cano, F. H.; Claver, C.; Foces-Foces, C.; García-Alejandre, J.; Masdeu, A. M.; Oro, L. A.; Ruiz, N.; Torrens, H.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **398**, **1990**, 177

-
- ¹⁵ Dieguez, M.; Claver, C.; Masdeu-Bulto, A.; Ruiz, A.; *Organometallics*, **1999**, *18*, 2107
- ¹⁶ Castellanos-Paez, A.; Castillon, S.; Claver, C.; *Organometallics*, **1998**, *17*, 2543
- ¹⁷ Ungváry, F., *Coord. Chem. Rev.*, **218**, **2001**, 1
- ¹⁸ Ungváry, F., *Coord. Chem. Rev.*, **228**, **2002**, 61
- ¹⁹ Vaska, L.; Diluzio, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *84*, 679
- ²⁰ Lee, H.; Bae, J.; Kim, D.; Kim, H.; Kim, S.; Cho, S.; Ko, J.; Kang, S.; *Organometallics*, **2002**, *21*, 210
- ²¹ Marciniak, B.; Kownacki, I.; Kubicki, M.; *Organometallics*, **2002**, *21*, 3263
- ²² Oro, L. A.; Pinillos, M.; Royo, M.; Pastor, E., *Chem. Abstr.*, **1984**, 101, 191096x.
- ²³ German, J. M.; Tesis de licenciatura, UNAM 2001
- ²⁴ Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F.; *Purification of laboratory chemicals, third edition*, Pergamon press, Inglaterra, **1988**, *68*, 290, 291.
- ²⁵ Uson, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J.; *Inorg. Synth.*, **1985**, *23*, 126

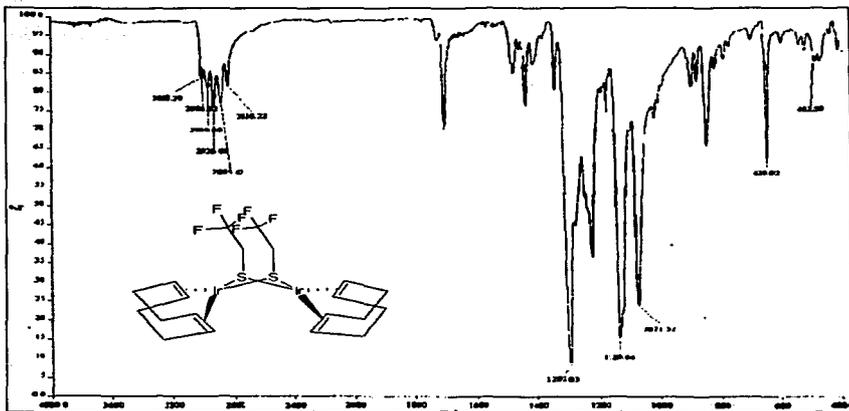
A-I.- Espectroscopía de IR (pastilla) del complejo de rodio A.

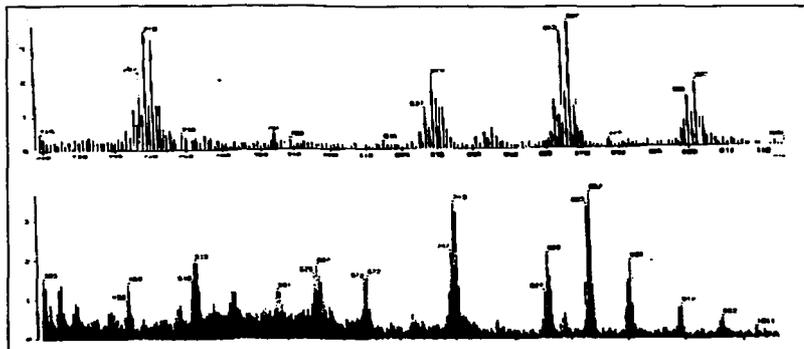
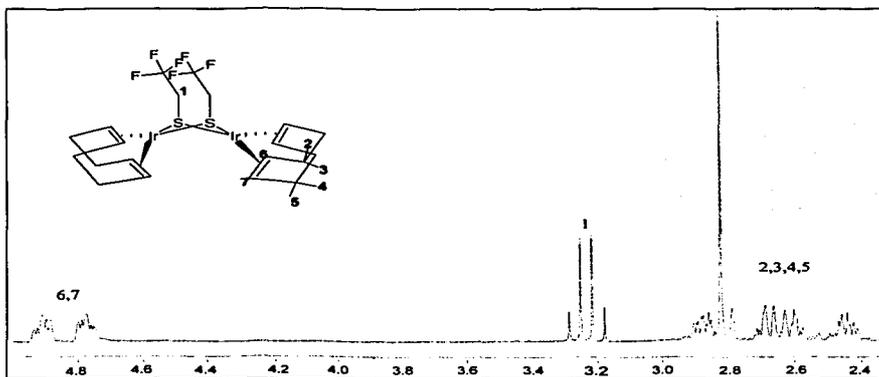
A-II.- Espectrometría de masas (FAB⁺) del complejo de rodio A.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

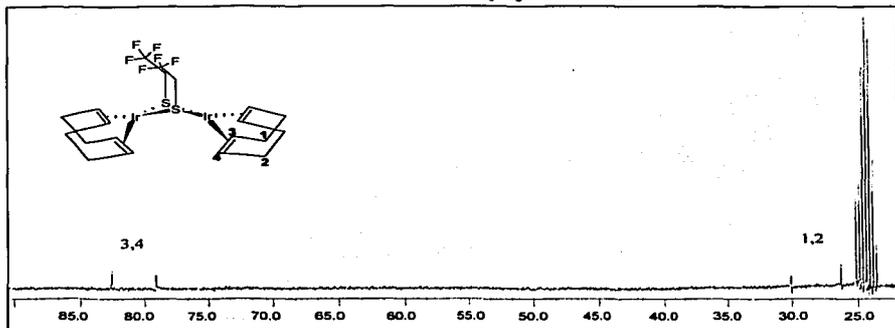
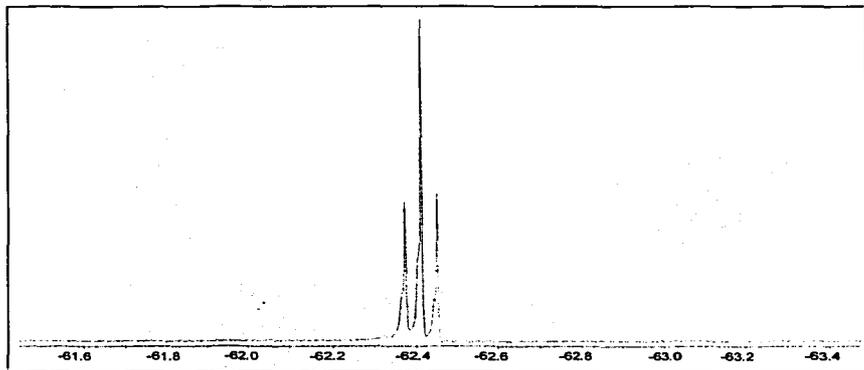
A-V.- RMN de ^{19}F del complejo de rodio A

A-VI.- Espectroscopía de IR (pastilla) del complejo de iridio B



A-VII.- Espectrometría de masas (FAB⁺) del complejo de iridio BA-VIII.- RMN de ¹H del complejo de iridio B

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A-IX.- RMN de ^{13}C del complejo de iridio BA-X.- RMN de ^{19}F del complejo de iridio B

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN