



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

REACCIONES DE OXIDACION E
HIDROFORMILACION CATALIZADAS
EN FASE HOMOGENEA.

Informe de Trabajo

Que para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
p r e s e n t a e l :
Químico Noé Rosas Espinosa



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ESIE TRABAJO FUE REALIZADO en el Instituto de Química
de la Universidad Nacional Autónoma de México

CON LA ASESORIA DEL Dr. Jacobo Gómez Lara

CONTENIDO

I. - INTRODUCCION

- a. - Propiedades catalíticas de los complejos metálicos
- b. - Catálisis homogénea

II. - REACCIONES DE OXIDACION

1. - PARTE TEORICA

2. - PARTE EXPERIMENTAL

- a. - Síntesis de complejos de Co III
- b. - Reacciones de oxidación de xilenos
- c. - Resultados de las reacciones de oxidación
- d. - Conclusiones

III. - REACCIONES DE HIDROFORMILACION

1. - PARTE TEORICA

2. - PARTE EXPERIMENTAL

- a. - Preparación de las fosfinas aromáticas sustituidas
- b. - Obtención de complejos de rodio I
- c. - Reacciones de hidroformilación
- d. - Resultados de las reacciones de hidroformilación
- e. - Conclusiones

REACCIONES DE OXIDACION E HIDROFORMI-
LACION CATALIZADAS EN FASE HOMOGENEA

INTRODUCCION

En los últimos años ha habido gran interés por las reacciones orgánicas en las que intervienen complejos de los metales de transición, que se utilizan como catalizadores en fase homogénea, tanto en bioquímica⁽¹⁾ como en química orgánica.⁽²⁾ En esta última rama son quizás de mayor aplicación, por su selectividad y estereoespecificidad, como por ejemplo en las reacciones de oxidación e hidrogenación.⁽³⁾

a.- Propiedades catalíticas de los complejos metálicos

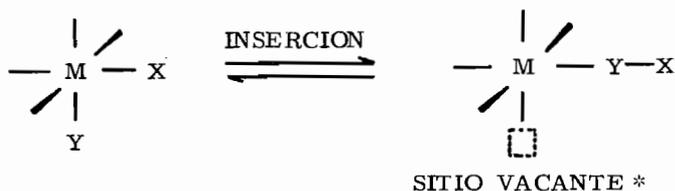
Se sabe, desde hace tiempo, que los metales de transición tienen influencia sobre las moléculas orgánicas o iones que se emplean como ligandos. Así por ejemplo, las propiedades tóxicas del ión cianuro disminuyen cuando entra a formar parte como ligando en los ferricianuros, típicos compuestos de coordinación.

Una molécula orgánica coordinada hacia un metal de transición, produce un cambio en la estructura electrónica y en los enlaces de esta molécula, que pueden activarse o desactivarse. También las propiedades químicas del metal se modifican por la acción del ligando.

Por otro lado, si se coordinan dos ligandos en posiciones

contiguas en la esfera de coordinación del átomo metálico, cabe la posibilidad de que haya reacción entre ellos mismos, o sea que el metal actúe como un molde para que haya reacción entre los ligandos. Existen casos en que los ligandos en posición "cis" sufren una reacción dentro de la esfera de coordinación conocida como reacción de inserción. Estas reacciones son comunes en sistemas catalíticos en fase homogénea y deben tomarse en cuenta al explicar los mecanismos. Estas inserciones se ilustran a continuación.

Fig. 1



El sitio vacante que resulta después de la reacción de inserción, es importante puesto que aquí puede activarse o coordinar-

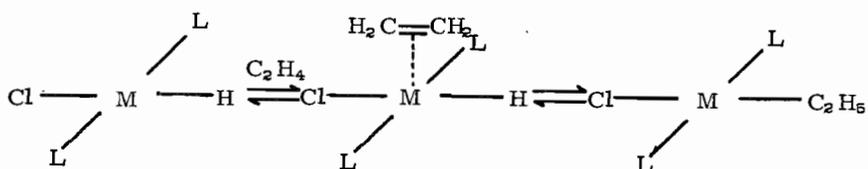
* Sitio vacante o no saturación coordinativa de los complejos metálicos, debe tomarse como análogo al concepto de sitios activos en los sistemas heterogéneos.

se una nueva molécula reaccionante.

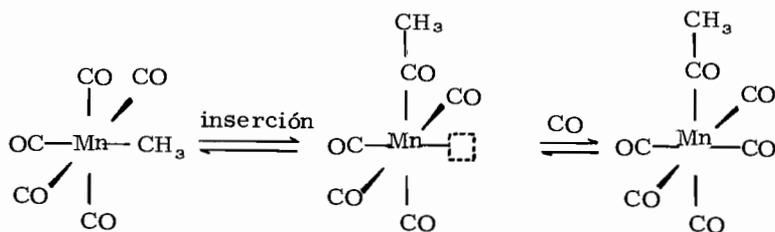
b. - Catálisis homogénea.

Las principales reacciones en catálisis homogénea son: hidrogenación de olefinas, isomerización de olefinas, oxidación de hidrocarburos, hidroformilación de olefinas, polimerización de olefinas, carbonilación y descarbonilación, hidratación de acetileno, dimerización y doble emigración de olefinas y carboxilación.

En todas estas reacciones, las reacciones de inserción son de particular importancia. Así, en las reacciones de hidrogenación en fase homogénea la inserción de hidrógeno sobre el enlace metal-olefina es frecuente, produciendo una unión metal-alquilo de la siguiente manera:



En las reacciones de hidroformilación y carbonilación se observa la inserción de un grupo carbonilo en un enlace metal-alquilo en presencia de monóxido de carbono:



Debe hacerse notar que la inserción de un carbonilo sobre el enlace metal-alkilo, se efectúa antes del ataque del monóxido de carbono.⁽³⁾

Se puede generalizar diciendo, que para que haya reacciones de inserción en el enlace M-X, como se muestra en la fig. 1, éste tiene que ser lábil. Enlaces de este tipo son por ejemplo, metal hidrógeno, metal-carbono, metal-oxígeno.

En este informe de trabajo, se describen la reacción de oxidación de meta xileno, catalizada en fase homogénea por complejos de Co III, así como las reacciones de hidroformilación de etileno en fase homogénea catalizada por complejos de Rh I.

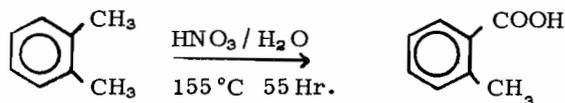
Se describe también, la preparación de los complejos de rodio y cobalto, y la caracterización de éstos, utilizando la espectroscopía en el infrarrojo. Se relaciona además, en cierta medida, el porcentaje de conversión de etileno a propionaldehído en las reacciones de hidroformilación con la fuerza de unión P-metal determinadas por espectroscopía en el infrarrojo.

REACCIONES DE OXIDACION

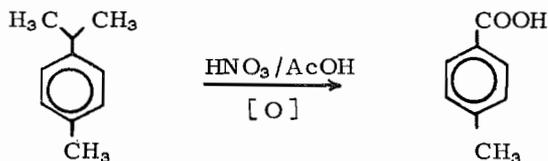
PARTE TEORICA

Reacciones de Oxidación de meta Xilenos

Las reacciones de oxidación para la obtención de ácidos benzoicos con sustituyentes alquílicos en orto, meta y para (principalmente cuando el sustituyente alquílico es metilo), que se encuentran descritas en la literatura y que no implican el uso de catalizadores homogéneos, son laboriosas y dan rendimientos bajos. Ejemplos de estas reacciones son la oxidación del orto y para-xileno con ácido nítrico, con rendimiento del 56%:⁽⁴⁾



ó la oxidación del cumeno:⁽⁵⁾



con rendimientos del 50 al 60%.

Las reacciones de oxidación catalítica de orto, meta y

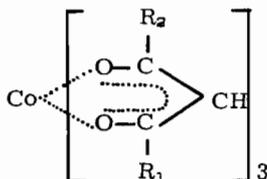
para-xilenos en fase homogénea, empleando como catalizadores compuestos de cobalto, ya sea en forma de sales o en forma de compuestos de coordinación, resulta ser de gran ayuda para la obtención de estos ácidos benzoicos. Sin embargo, la mayor parte de estas reacciones están descritas en la literatura como patentes,⁽⁷⁾⁽⁸⁾ por lo que se da poca información al respecto. De las pocas reacciones de oxidación descritas por este método, es tal vez de mayor importancia, la que utiliza acetil acetonato de Co III, Cr III y V III⁽⁸⁾ en la oxidación del para-xileno. En estas reacciones se obtienen : el ácido p-metil benzoico y el p-metil benzaldehido, en forma cuantitativa. El ácido se produce en mayor proporción con un rendimiento global del 70%.

Existen otros trabajos en donde se emplean mezclas de acetatos de cobalto, de manganeso, y de vanadio,⁽⁹⁾ con resultados poco satisfactorios.

PARTE EXPERIMENTAL

a.- Síntesis de Complejos de Co III

Se sintetizaron 5 complejos de Co III derivados de β -dicetonas, cuya fórmula general es:



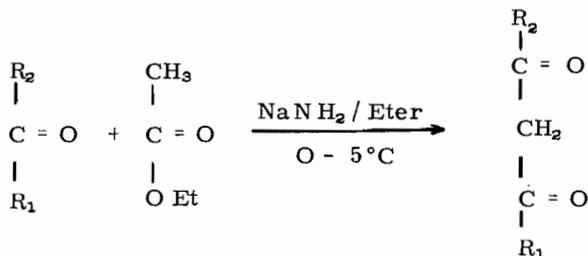
en que R_1 y R_2 son:

| Clave | R_1 | R_2 | Nombre | Abreviación |
|-------|---------------|-------------------------------------|--|---|
| Co-1* | CH_3 | CH_3 | acetil acetato de Co III | $(\text{AcAc})_3 \text{Co III}$ |
| Co-2 | CH_3 | ϕ | benzoil acetato de Co III | $(\text{BzAc})_3 \text{Co III}$ |
| Co-3 | CH_3 | $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ | p -metoxi benzoil acetato de Co III. | $(p\text{-MeOBzAc})_3 \text{Co III}$ |
| Co-4 | CH_3 | $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ | p -nitro benzoil acetato de Co III | $(p\text{-NO}_2 \text{BzAc})_3 \text{Co III}$ |
| Co-5 | ϕ | ϕ | dibenzoil metanoato de Co III | $(\text{BzBz})_3 \text{Co III}$ |

* Clave usada por el autor para poder identificar rápidamente el complejo en cuestión.

Síntesis de las Diketonas -Usadas como Ligandos-.

Los ligandos bidentados de los compuestos Co-2, Co-3 y Co-4, se prepararon en el laboratorio utilizando reactivos grado analítico, a partir de la cetona aromática sustituida y acetato de etilo, de acuerdo con la reacción:

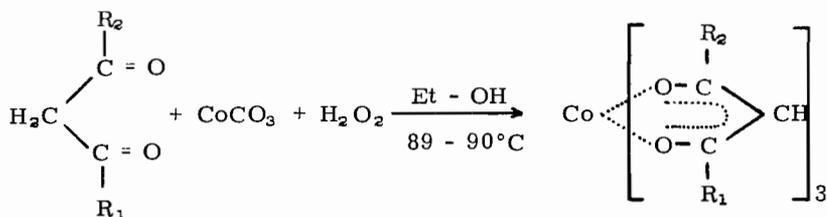


en donde $R_1 = \phi, pMeO-\phi, \text{ ó } pNO_2\phi$
 $R_2 = \phi, \text{ ó } CH_3$

el acetato de Etilo (0.2 moles), la cetona correspondiente (0.2 moles) se mezclan en eter anhidro (30 ml), a esta solución se adiciona lentamente con agitación constante y a una temperatura cercana a los $0^\circ C$, amida de sodio (0.5 moles). Se deja la mezcla de reacción durante una hora con agitación constante y vigorosa. El producto sólido formado se separa por filtración, se suspende en agua fría (100 ml) y se filtra, obteniéndose así la β -diketona correspondiente con un rendimiento de 65-80%, tomando como base la cetona utilizada.

Síntesis de Complejos de Co III

Todos los derivados de los complejos de Co III se obtuvieron en forma similar de acuerdo con la reacción:



Preparación del Co-1

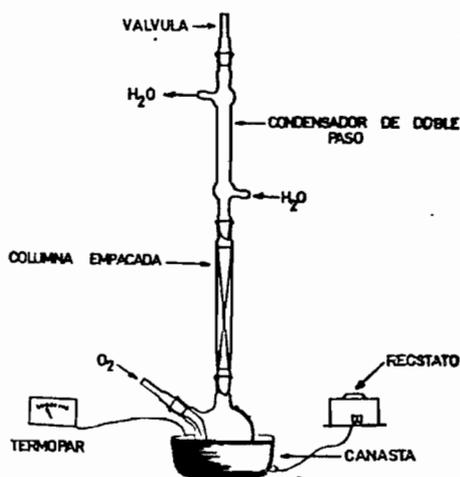
El carbonato de cobalto (0.2 moles) y la acetil acetona (5 moles), se calientan a reflujo en metanol (50 ml) hasta la disolución total, se le adiciona a esta solución, a una temperatura entre 80 y 90°C, agua oxigenada al 10% (10-20 ml) hasta cambio de coloración en la reacción, después se enfría la solución, obteniéndose el complejo de Co-1 (Acetil Acetonato de Co-III), que se filtra y recristaliza de metanol.

El producto se identifica por espectroscopía en el I.R. y Análisis de cobalto.

b.- Reacciones de Oxidación de m-Xileno*

En un matraz como el que se muestra en la fig. 2 (Equipado adecuadamente con una columna empacada con anillos rashing, y con entradas adicionales para burbujear oxígeno, además de un pozo para medir la temperatura de la reacción), se coloca m-xi-

Figura 2



* Se incluyen en este trabajo únicamente la oxidación del meta xileno, la oxidación del para xileno que se mencionó en la introducción se encuentra en proceso, y no se cuenta aún con resultados concretos, aunque las evidencias experimentales obtenidas hacen suponer que esta reacción dá mejores rendimientos.

leno (0.1 moles) y el catalizador correspondiente (0.0001 moles). Se calienta durante 40 horas a 130°C a presión atmosférica con barboteo constante de oxígeno. Durante este tiempo la reacción se controla por cromatografía en placa fina. Los productos de reacción ácido m-metil benzoico, y el m-metil benzaldehído se separan inicialmente por cromatografía en capa gruesa, comprobándose que se obtienen estos dos productos en forma cuantitativa. Es por esto que en laboratorio (y tal vez en la industria) la separación y purificación de estos dos productos es fácil, ya que por simple filtración se separa el ácido m-metil benzoico (sólido) que es el producto principal del m-metil benzaldehído (líquido), y posteriormente este último se separa del xileno sin reaccionar por destilación simple. Una vez purificados el ácido y el aldehído, se caracterizan por espectroscopía en I.R. y R.M.N. además de espectrometría de masas.

c. - Resultados de las Reacciones de Oxidación

El porcentaje de conversión de m-xileno a m-metil benzaldehído y el ácido m-metil benzoico, trabajando con los 5 catalizadores de Co III, se determinó por cromatografía en fase -

vapor*. Los resultados obtenidos están dados en la Tabla A.

T A B L A A

| CATALIZADOR | ácido m-metil benzoico | m-metil benzaldehido | TOTAL |
|-------------|---------------------------|-------------------------|---------|
| Co 1 | 75.5** | 1.56** | 77.06** |
| Co 2 | 70.16 | 5.80 | 75.90 |
| Co 3 | 83.45 | 2.16 | 85.61 |
| Co 4 | 1.50 | --- | 1.50 |
| Co 5 | 73.18 | 6.76 | 79.94 |

** Datos en % de conversión

El diferente por ciento de conversión ⁽⁶⁾ sugiere que los efectos inductivos y de resonancia del complejo influyen en el paso determinante de la reacción, aunque esto no pueda afirmarse por carecer de datos en la literatura química, así como de evidencias experimentales (se está estudiando la cinética de estas reacciones de oxidación).

Las reacciones de oxidación de xilenos catalizadas en fase homogénea por complejos de Co III, son de primordial importancia

* Cromatógrafo: Varian Aerograph, Modelo HY-FI 600-D, Detector flama de hidrógeno, nitrógeno como gas portador, columna de 1/8" por ft - acero inoxidable. SE-30 CHROMOSORB-W 60/80, 120°C en la columna, 190° a 200° C inyector. Registrador: Leeds & Northrup.

por sus altos rendimientos, selectividad y condiciones de reacción suaves, a diferencia de las condiciones usadas en los ejemplos anteriormente dados (altas presiones y altas temperaturas).

La selectividad en las reacciones de oxidación de xilenos utilizando los complejos de Co III, mencionados anteriormente es evidente, ya que sólo uno de los metilos es el que se oxida. Este hecho está respaldado por datos experimentales, puesto que cuando se someten los ácidos "orto", "meta" y "para" metil benzoicos a las condiciones de oxidación descritas, se recuperan cuantitativamente, a diferencia de lo que ocurre cuando se usan otras condiciones de reacción. ⁽¹¹⁾

d. - Conclusiones

- 1.- La reacción de oxidación de xilenos por este método, es selectiva, se efectúa en condiciones suaves (baja presión y baja temperatura) y con altos rendimientos.
- 2.- Los productos de reacción, se separan fácilmente por los métodos convencionales de laboratorio.
- 3.- Los resultados, en las reacciones de oxidación utilizando diferentes complejos de cobalto, sugiere que la estructura de estos interviene en la fase crítica de estas

reacciones.

- 4.- Se prepararon cuatro nuevos complejos de Co III derivados de β dicetonas.

REACCIONES DE HIDROFORMILACION

PARTE TEORICA

Se conoce con el nombre de reacciones de hidroformilación a la adición de hidrógeno y monóxido de carbono a olefinas para producir un aldehído:



Esta reacción fue dada a conocer por primera vez en Alemania por O. Roolen⁽¹²⁾ y desarrollada posteriormente por otros investigadores⁽¹³⁾ quienes utilizando complejos de cobalto del tipo: $\text{HCo}(\text{CO})_4$ y trabajando a una temperatura de 120° C y a 200 atmósferas de presión obtuvieron buenos resultados. Posteriormente, se dieron a conocer por medio de patentes⁽¹⁴⁾ otros compuestos de coordinación que incluyen como ligandos; fosfinas, arsinas, monóxido de carbono, etc., con mejores resultados. La síntesis de complejos de rodio⁽¹⁵⁾ con estos ligandos permitió obtener aún mejores resultados y trabajar en condiciones menos drásticas: 25° C y a la presión atmosférica, dada la mayor actividad catalítica de estos complejos. Después se describieron varios trabajos⁽¹⁶⁾ en donde se dió a conocer la síntesis de complejos de rodio del tipo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$ que dieron un gran impulso a estas reacciones de hidroformi-

lación.

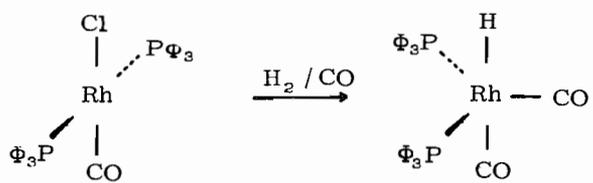
Mecanismos de las Reacciones de Hidroformilación

En los estudios acerca de las reacciones de hidroformilación efectuados por G. Wilkinson⁽¹⁷⁾ y colaboradores, empleando como catalizadores homogéneos complejos de rodio del tipo $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ (en donde L=trifenil fosfina), proponen dos tipos de mecanismos, uno lo llaman mecanismo asociativo y otro lo dan a conocer como mecanismo disociativo.

En el mecanismo asociativo, suponen los investigadores antes mencionados, un ataque asociativo (de ahí el nombre) de una olefina a la esfera de coordinación del complejo dicarbonílico $\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}_2$, que se forma a su vez a partir del complejo $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$, en presencia de hidrógeno y monóxido de carbono, que son las condiciones normales en las reacciones de hidroformilación.

Una descripción detallada de los pasos sucesivos de esta reacción está dada en el esquema I.

ESQUEMA I
MECANISMO ASOCIATIVO

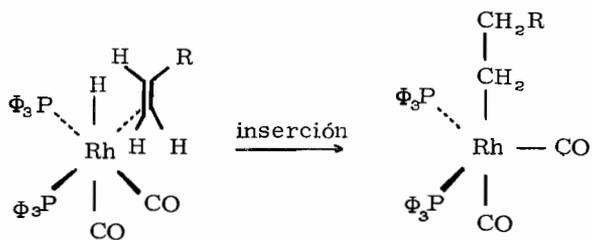


A

B

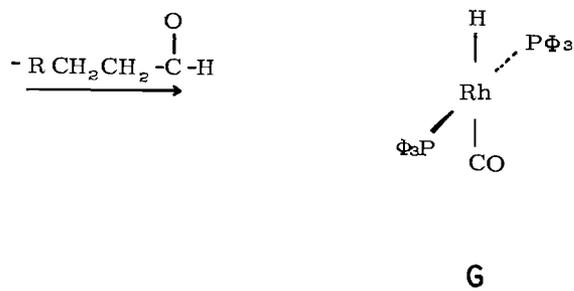
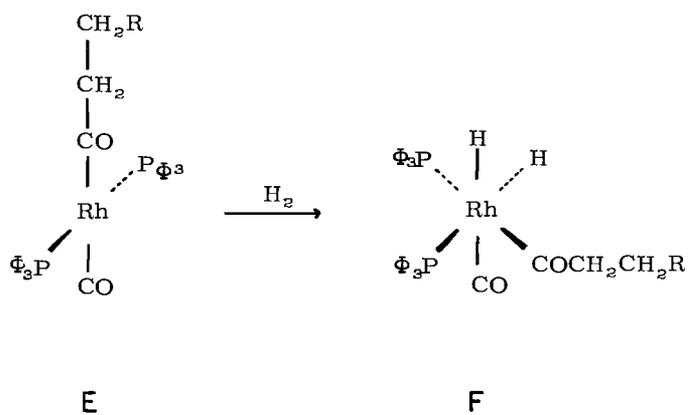


R = alquilo



C

D



La existencia de la especie dicarbonílica B está apoyada por evidencias espectroscópicas, puesto que presenta una banda en el I.R. a 2100 cm, y una señal a campo alto en R.M.N. debida a la unión Rh-H. Estas señales desaparecen uno ó dos minutos después de la adición del alqueno a esta especie B, para producir la especie D pasando por el complejo π marcado como C en el esquema I. El paso de C a D es una reacción de inserción irreversible que puede seguir una adición anti o Markownikoff. La dirección de la adición está determinada por la polaridad de la unión metal-hidrógeno y ésta a su vez, está dada por la naturaleza de los ligandos y del metal de transición así como por la geometría del complejo.⁽¹⁸⁾ Se puede concluir, basándose en estos trabajos, que al aumentar la polaridad de la unión, la adición Markownikoff se ve favorecida, y efectos que hagan poco polar la unión favorecen la adición anti-Markownikoff.⁽¹⁷⁾

El concepto de Heck y Breslow,⁽¹⁹⁾ puede ser útil para explicar el paso de D a E. Este concepto supone que el grupo alquilo debe estar situado "cis" a los grupos carbonilo para producir una transferencia "cis" y dar lugar a la formación de un complejo acilo E.

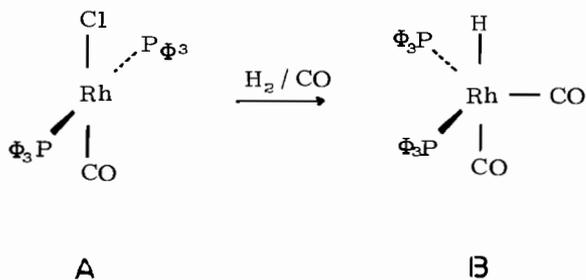
Es razonable suponer que el paso determinante de la reacción es el paso de E a F, que involucra una reacción de adición "cis" oxidativa del complejo de rodio por parte de una molécula de hidró-

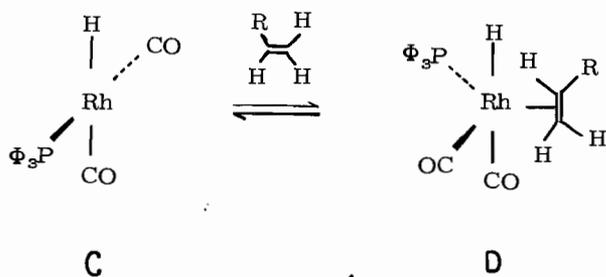
geno, que se efectúa con un cambio en el estado de oxidación del metal.⁽²⁰⁾ Esto depende principalmente de la naturaleza del metal. Finalmente se obtiene el aldehído y se recupera el complejo por una transferencia o mecanismo interno de tres centros.

El mecanismo disociativo supone una disociación de la especie dicarbonílica B, perdiendo un ligando, en este caso una fosfina, produciendo la entidad C, como se muestra en el esquema II, para seguir un camino parecido al asociativo, a excepción del paso E al F, en donde se vuelve a recuperar la fosfina que originalmente se había disociado.

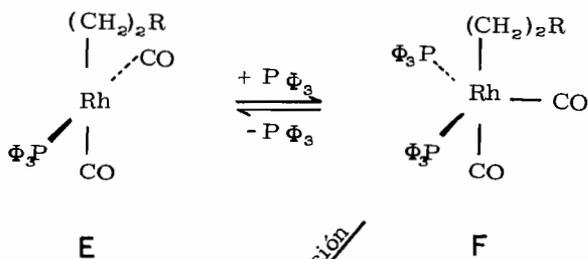
ESQUEMA II

MECANISMO DISOCIATIVO

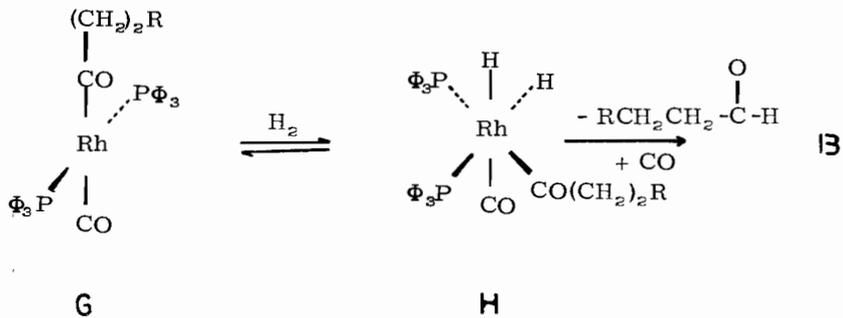




inserción



inserción



PARTE EXPERIMENTAL

a.- Preparación de las fosfinas aromáticas sustituidas

La preparación de las fosfinas sustituidas se realizó a partir de los correspondientes reactivos de Grignard.⁽²¹⁾

Obtención de bromuro de p-anisil magnesio:

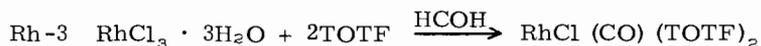
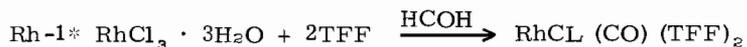
El magnesio (3.64 g) se coloca en un matraz, se adiciona lentamente p-bromo anisol (25 g) disueltos en éter anhidro (50 ml), se calienta a reflujo durante 12 horas, al término de este tiempo se decanta la solución, quedando lista para usarse.

Obtención de la triparaanisil fosfina:

Al reactivo de Grignard obtenido en la reacción anterior, se le adiciona lentamente tricloruro de fósforo (5 g) disuelto en éter anhidro (40 ml), la mezcla se enfría con hielo, hidrolizándose después esta mezcla con una solución de cloruro de amonio al 30 %. La parte orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro, se elimina el éter por destilación y finalmente se recristaliza la fosfina de etanol.

b. - Obtención de Complejos de Rodio

Se sintetizaron los siguientes complejos:



En donde:

TFF = Trifenil fosfina

TPTF = Triparatolil fosfina

TOTF = Triortotolil fosfina

TPAF = Triparaanisil fosfina

TOAF = Triortoanisil fosfina

La nomenclatura Rh* - 1, es usada por el autor para determinar rápidamente el tipo de complejo utilizado.

Preparación de los Complejos : Rh - 1

El $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (100 mg) en etanol absoluto (3.5 ml), se calentó a reflujo hasta la disolución total. A esta solución se le

adiciona trifenilfosfina (360 mg) disuelta en etanol absoluto (15 ml), dando como resultado una solución de color rojo, a la cual se le adiciona formaldehido al 37% (de 0.5 a 1 ml) hasta producir un cambio de coloración en la solución. Después se enfría formándose un sólido que se recristaliza de benceno obteniéndose 144 mg de cloruro carbonil bis (trifenil fosfina) de rodio I con p.f. 185°C, dando un rendimiento de 85% en base a $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

c.- Reacciones de hidroformilación*

El complejo de Rh I (4.5×10^{-5} moles), disuelto en benceno (20 ml), se colocó en una autoclave, a la cual se le introdujeron etileno (0.58 moles), hidrógeno (0.87 moles) a una temperatura de 60°C. Esta reacción se efectuó nuevamente bajo las mismas condiciones variando sólo la temperatura a 90°, llegando en ambos casos a obtener después de 20 horas un volumen total de reacción de 40 ml.

Las reacciones de hidroformilación utilizando los otros cuatro complejos de rodio (Rh-2, Rh-3, Rh-4, Rh-5) se efectúan en forma similar, o sea: 0.58 moles de etileno, junto con 0.87 moles de monóxido de carbono y 0.87 moles de hidrógeno en solución

* Comunicación personal del Dr. J. Gómez Lara.

con benceno, con 4.5×10^{-5} moles del correspondiente complejo de rodio, a una presión de 115 atmósferas, durante 20-60 horas.

El análisis de los productos obtenidos fue hecho en un cromatógrafo de gases Varian-Aerograph 600-D, con una columna de $3/8''$ de ancho y 20 pies de largo, teniendo como soporte cromosorb W y 30% de carbowax 20 M.

Los resultados obtenidos²⁴ en estas reacciones están descritas en la tabla II en porcentos de conversión de etileno a propionaldehído.

d.- Resultados de las Reacciones de Hidroformilación

Las reacciones de hidroformilación catalítica de olefinas en fase homogénea, dependen en gran parte de la estructura del catalizador, especialmente de la naturaleza de la unión entre el metal y los ligandos.

Por el estudio comparativo, realizado en el infrarrojo de complejos carbonílicos de rodio, se puede observar en la tabla I, que en la región de $600-200 \text{ cm}^{-1}$ existen bandas debidas a las vibraciones longitudinales de las uniones Rh-P y Rh-Cl.

T A B L A I

| 1 | Rh-1 | 2 | Rh-2 | 3 | Rh-3 | 4 | Rh-4 | 5 | Rh-5 |
|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|
| | 574 d | | 565 m | | 575 f | | 572 m | 568 m | 579 m |
| | 544 m | | 542 m | | 564 f | 530 f | 528 f | | 541 m |
| 508 f | 518 f | 509 f | 512 f | 550 f | 549 f | 495 m | 498 m | | 510 m |
| 489 f | 500 f | 497 h | 495 m | 530 m | 532 f | | 448 m Rh-P | 496 f | 502 f |
| | 443 f Rh-P | 456 m | 447 d | | | 423 m | 420 m | | 465 m Rh-P |
| 419 d | 423 d | | 435 m Rh-P | 504 f | 500 m | 402 d | 405 h | 448 f | 447 d |
| 406 d | 408 d | 384 m | 410 d | | 478 m Rh-P | 387 h | 360 f | 400 m | 417 d |
| | 356 d Rh-Cl | | 342 m Rh-Cl | 465 m | 467 f | 346 m | 345 m | 380 d | 362 d |
| 335 f | 333 f | 308 m | 310 m | 440 f | 446 f | | 324 f Rh-Cl | | 346 m Rh-Cl |
| 325 h | 321 h | 303 m | 303 m | 375 h | 378 d | | 316 d | 335 m | 33 m |
| 311 d | 282 d | 291 m | 292 m | 342 m | 344 f | 304 d | 309 h | 322 d | 321 d |
| | | | | 330 m | 332 m Rh-Cl | | 300 d | 282 h | 282 d |
| | | | | | 320 h | 296 d | 295 d | 272 h | 271 d |
| | | | | 280 h | 290 d | 272 h | 271 m | 258 h | 260 h |
| | | | | | | 250 m | | | |

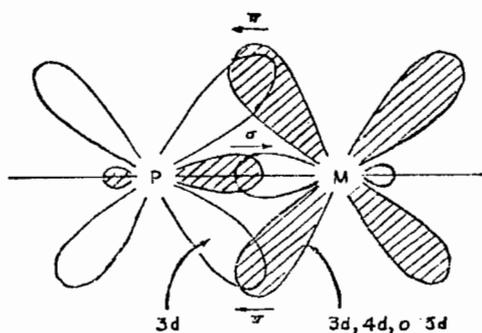
| | | | | | |
|------------|------------|---|----------------------|---|-----------------------|
| Rh - radio | d - débil | 1 | Trifenil fosfina | 4 | Triparaanisil fosfina |
| f - fuerte | h - hombro | 2 | Triparatolil fosfina | 5 | Triortoanisil fosfina |
| m - media | | 3 | Triortotolil fosfina | | |

Las bandas producidas por las vibraciones Rh-P para los derivados "orto" de las fosfinas usadas como ligandos, aparecen a frecuencias mayores, comparados con las frecuencias Rh-P de las fosfinas sustituidas en "para" y además son parecidas a las absorciones de las fosfinas no sustituidas, la posición de estas bandas se puede correlacionar con la eficiencia catalítica y por lo tanto se podrían explicar los diferentes porcentos de conversión de etileno a

propionaldehído de la siguiente manera:

Considerando la estructura de las fosfinas: El átomo donador en las fosfinas es el fósforo, el cual puede formar una unión tipo σ por la donación de un par de electrones hacia el átomo metálico, además, el fósforo tiene orbitales d_{xy} vacíos que pueden aceptar por retrodonación electrones del orbital d_{xy} lleno del átomo metálico, y así formar una unión d_{π} , como lo muestra la figura 3.

Figura 3

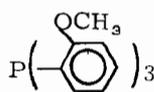
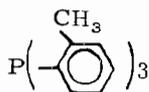
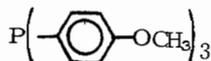
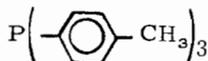


La fuerza del enlace σ depende en gran parte de la basicidad del átomo de fósforo, cuando aumenta ésta, aumenta la tendencia de este átomo a ceder su par electrónico, aumentando a su vez la densidad electrónica en la unión M-P. Este efecto disminuye la electroafinidad de los orbitales d_{xy} del átomo de fósforo, los cuales aceptarían en menor grado electrones d_{xy} del átomo metálico, dando como resultado un enlace σ fuerte y un π débil.

El caso contrario, sería aquel en el cual la basicidad del fósforo disminuye produciendo un enlace σ débil, aumentando la electroafinidad de los orbitales d_{xy} del fósforo, produciendo un enlace π fuerte.

Denning,⁽²³⁾ considera que el enlace π es el que contribuye en mayor proporción a la fuerza total de enlace. Esto será de acuerdo con lo postulado por Wilkinson,⁽²²⁾ cuando demuestra que la fosfina $P(CF_3)_3$, es mejor ligante que la fosfina $P(CH_3)_3$. En la fosfina $P(CF_3)_3$, los átomos de F (más electronegativos que los metilos) hacen poco básico el fósforo, lo cual hace que el par de electrones estén poco disponibles para coordinarse con el átomo metálico, disminuyendo la densidad electrónica entre el metal y fósforo y aumentando las posibilidades de retrodonación.

Teniendo en cuenta estos efectos, y analizando las fosfinas utilizadas en este trabajo, en especial las sustituidas, que son:



se observa que las fosfinas sustituidas en "para" al coordinarse con el metal, producen una unión más débil que sus análogas sustituidas en orto.

Puede sugerirse que estas fosfinas "para" sustituidas (cuyo sustituyente cede electrones al anillo aromático) no presentan ninguna barrera de tipo estereoquímico que impida una cierta deslocalización electrónica de los tres grupos aromáticos hacia el átomo de fósforo, lo cual permite que el átomo de fósforo presente una mayor basicidad y la densidad electrónica del enlace σ , debilitando a su vez el enlace π entre el metal y el fósforo. En el caso de las fosfinas sustituidas en "orto", la deslocalización electrónica no sería tan efectiva como en las sustituidas en "para" por cuestiones estéricas dando como resultado la formación de un enlace σ débil y un enlace π fuerte entre el metal y el fósforo, que en todo caso es el que determina la fuerza del enlace (Denning, (23), citado anteriormente).

Si analizamos los resultados obtenidos en la Tabla II, es posible observar que en las reacciones a 60°C, no hay mucha diferencia en los % de conversión de etileno a propionaldehído trabajando con los 5 catalizadores, en tanto que a 90°C los complejos con ligantes sustituidos en "para" aumenta marcadamente el porcen-

T A B L A II

| Catalizador | % de Eficiencia a 60 °C | % de Eficiencia a 90 °C |
|-------------|----------------------------|----------------------------|
| Rh-1 | 49.0 | 49.5 |
| Rh-2 | 58.3 | 98.6 |
| Rh-3 | 55.4 | 68.4 |
| Rh-4 | 53.1 | 91.7 |
| Rh-5 | 53.8 | — |

| | |
|------|---|
| Rh-1 | Cloro Carbonil Bis (trifenil fosfina) de Rodio (I) |
| Rh-2 | Cloro Carbonil Bis (Triparatolil fosfina) de Rodio (I) |
| Rh-3 | Cloro Carbonil Bis (triortotolil fosfina) de Rodio (I) |
| Rh-4 | Cloro Carbonil Bis (triparaanisil fosfina) de Rodio (I) |
| Rh-5 | Cloro Carbonil Bis (triortoanisil fosfiná) de Rodio (I) |

taje de conversión, mientras que los complejos con ligantes sustituidos en orto, el incremento es pequeño, y los complejos con trifenil fosfina sin sustituir no se incrementa con la temperatura.

Como se había mencionado anteriormente, la eficiencia catalítica se puede relacionar, con la frecuencia de vibración de la unión rodio-fósforo, ya que la disociación de una fosfina juega un papel importante en el mecanismo disociativo propuesto por Wilkinson.⁽¹⁷⁾ Cabe suponer de acuerdo con esto, que en los complejos en los cuales la unión metal-fósforo sea más lábil, la reacción se efectuará más fácilmente. Los derivados "para" presentan (Tabla I) una me-

nor frecuencia de vibración, lo cual explicaría el alto % de conversión de etileno a propionaldehido principalmente a altas temperaturas, en cambio en los complejos con sustituyentes en "orto", la frecuencia de vibración entre el metal-fósforo es mayor, por lo tanto hace más difícil la disociación de una fosfina dando como resultado un menor % de conversión.

Por otro lado, puede suponerse (en caso de que la reacción se explicará por el mecanismo asociativo), que un incremento en la temperatura, trae como consecuencia un aumento en el cono de interacción en los complejos con sustituyentes en "orto" (lo que no sucede con los derivados con sustituyentes en "para"), producido por un aumento en la barrera de rotación en la unión fósforo-carbono de la fosfina, haciendo de esta manera poco probable el ataque de CO y la olefina, a la esfera de coordinación del rodio. Esto explicaría el bajo % de conversión cuando se utilizan complejos con derivados sustituidos en "orto", aún a temperaturas elevadas.

e. - Conclusiones

1. - Se correlaciona el % de conversión de Etileno a propionaldehído, con la fuerza de unión Rh-P, de manera que apoyaría el mecanismo disociativo, propuesto por Wilkinson.
2. - Se sugiere que la estructura del catalizador (complejos de rodio) influya en la Actividad Catalítica.

BIBLIOGRAFIA

1. - Colin Thorpe and Robert D. Guillard; *Biochim. Biophys. Acta*, 392, 175 (1975).
2. - M.M. Taqui Khan, Arthur E. Martell; *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, New York and London 1974.
3. - C.W. Bird; *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*; p-112-114, Academic Press, London (1966).
4. - *Org. Syntheses*, Coll. Vol. III, 820 (1955).
5. - *Org. Syntheses*, Coll. Vol. III, 822 (1955).
6. - Japan 7.343,891 21 Dec. 1973.
7. - United States Patent 3.832,395 27 Aug. 1974.
8. - Nicolescu I.V., Parausa V, Angelescu Em; *Rev. Chim. (Bucharest)* (1971) 660.
9. - William S. Emerson and Robert A. Heims; *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1742 (1949).
10. - Méndez Samuel. *Oxidación Selectiva de Xilenos*, Tesis de Licenciatura, 1975.
11. - William F. Brill. *Ind. Eng. Chem.* 52, 837 (1960).
12. - O. Roelen; *Angew. Chem.*, 60, 62 (1948).
13. - D.S. Breslow and R.F. Henck, *Chem. and Industry* 467 (1960).
14. - Ger. Pat. 953,605 (1956)
V.S. Pat. 2.880,241 (1959)
Brit. Pat. 801,734 (1959).

15. - J.A. Osborn, F.A. Jordine, J.F. Young, G. Wilkinson;
J. Chem. Soc. A. 1711 (1966).
16. - C.K. Brow and G. Wilkinson; J. Chem. Soc. (A) 2753
(1970).
17. - D. Evans., J.A. Osborn, G. Wilkinson; J. Chem. Soc.
(A) (1968) 3133.
18. - M.C. Bair, J.T. Mague, J.A. Osborn, G. Wilkinson;
J. Chem. Soc. (A) (1967) 1347.
19. - R.F. Henck; Adv. Organometallic Chem. 1966, 4, 243.
20. - R.E. Harmon, S.K. Gupta and D.J. Brown; Chem. Rev.
73, 21 (1973).
21. - Goñi Cedeño H., Síntesis y Caracterización de Nuevos
Complejos Dicarbonílicos de Rutenio II; Tesis de Licen-
ciatura, 1975.
22. - F.A. Cotton and G. Wilkinson; Advanced Inorganic
Chemistry; p-719-722, Third Edition Interscience
Publishers, John Wiley and Sons, (1972).
23. - Denning et al, J. Chem. Soc. (A) 324 (1967).
24. - N. Rosas, C. Alvares, A. Cabrera y J. Gómez Lara.
Rev. Latinoamer. Quím. en Prensa.

Impresiones "LUPITA"

*Medicina 25 Frac. Copilco Universidad
Ciudad Universitaria, D F*