

24 00573



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

VALORACION DEL SISTEMA Sn } co (CO)<sub>4</sub> }<sub>4</sub> COMO  
PRECURSOR CATALITICO EN FASE HOMOGENEA:  
HIDROFORMILACION DE -1- PENTENO

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
(QUIMICA ORGANICA)

P R E S E N T A  
Q. F. B. JOSE LUIS ARIAS TELLEZ

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1990



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 está 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.

## INDICE

Introducción .....	2
Resumen .....	6
Abstract .....	7
<b>I Antecedentes del Proyecto</b>	
Hidroformilación.....	9
1.- Antecedentes .....	9
2.- Bases Químicas .....	11
3.- Mecanismo .....	14
a) Activación Molecular .....	14
i) Activación de Monóxido de Carbono .....	15
ii) Activación de Hidrógeno .....	16
b) Inserción Migratoria .....	18
i) Inserción de Monóxido de Carbono .....	18
ii) Inserción de Olefina .....	20
c) Regla de los 16 y 18 Electrones .....	22
4.- Efecto de las Condiciones de Reacción .....	25
a) Temperatura .....	25
b) Presión .....	27
c) Catalizador .....	30
i) No Modificado .....	31
ii) Modificados .....	32
d) Concentración del Catalizador .....	33
e) Tiempo de Residencia de los Reactivos .....	35
5.- Operación Industrial de la Hidroformilación ....	36
a) Hidroformilación .....	37
b) Separación del Catalizador .....	39
c) Aislamiento de los Productos .....	41
6.- El Problema N:Iso en la Hidroformilación .....	41
a) Propeno y Butenos .....	42

b) Olefinas Superiores como Materia Prima .....	42
7.- Hidroformilación de Estructuras Particulares ...	43
<b>II Sección Experimental</b>	
1.- Aparatos .....	48
2.- Purificación de Disolventes .....	48
3.- Síntesis del Precursor Catalítico .....	49
a) IR. de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ .....	49
b) Espectro de Masas de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ .....	50
c) Estructura Tridimensional de $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ ...	51
4.- Reacciones Catalíticas .....	52
a) Parámetros Evaluados .....	53
<b>III Resultados</b>	
1.- De las Reacciones Catalíticas .....	59
(Tablas, Gráficas e IR.)	
<b>IV Discusión de Resultados</b>	
1.- De las Reacciones Catalíticas .....	72
V Conclusión .....	77
VI Bibliografía .....	79

**I N T R O D U C C I O N**

La catálisis en la industria es un arte muy antiguo. Los fabricantes de vinos y jabones han empleado agentes catalíticos durante miles de años, aunque sin conocer y mucho menos comprender la función que realizan. El uso consciente de la catálisis industrial se originó en la parte media del siglo XVIII con la introducción del proceso de las cámaras de plomo para la manufactura del ácido sulfúrico, en el cual el ácido nítrico se utilizó para oxidar  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en presencia de agua. La reacción de Friedel-Crafts fué descubierta en 1887 y el cloruro de aluminio (un catalizador típico de esta reacción) fué el primer catalizador comercial usado para la conversión de hidrocarburos pesados del petróleo en fragmentos ligeros, particularmente el corte  $\text{C}_{4-13}$ . A partir de ese momento, se reconoció la necesidad del uso de catalizadores, aunque las bases científicas de su acción química y cinética se alcanzaron mucho más tarde, esta es una tendencia que aún persiste en el presente. A pesar de ello, los grandes avances en la ciencia de la catálisis, así como mayores aplicaciones industriales y nuevos usos, casi siempre han estado basados sobre descubrimientos empíricos. Los razonamientos científicos se desarrollan posteriormente y con frecuencia conducen a mejorar y optimizar los procesos.

Existe confianza de que con el rápido auge que ha tenido la catálisis, esta pueda reemplazar en un futuro próximo al arte catalítico, en donde la principal meta de los científicos dedicados a este campo, es llegar a ser capaces de predecir el comportamiento de los sistemas catalíticos.<sup>3</sup>

Mills y Cusumano,<sup>28</sup> han establecido que el uso de los procesos catalíticos ha crecido de manera exponencial a partir del siglo XVIII hasta el presente. Actualmente se esti-

ma que más del 20% de todos los productos industriales, tienen procesos catalizados en sus manufacturas. Los primeros procesos catalíticos que surgieron, fueron usados principalmente para la producción de compuestos inorgánicos (ácido sulfúrico, ácido nítrico, cloro, amoníaco, etc.). Los procesos que involucran reacciones orgánicas aparecieron hasta el siglo XX, sin embargo, rápidamente dominaron en la industria debido a la más amplia aplicación de la catálisis en la producción de combustibles.

En nuestros días, la gran mayoría de los procesos están basados en la catálisis heterogénea, no obstante, los procesos homogéneos han tenido mayor importancia en los últimos años y su impacto es frecuentemente subestimado debido a que gran parte del volumen y valor de los mismos están concentrados en la industria de la refinación del petróleo, la cual usa predominantemente procesos heterogéneos.

La catálisis homogénea ha crecido enormemente, ya que la alquilación catalizada por ácido sulfúrico y la reacción oxo catalizada por carbonilos de cobalto, eran casi los únicos sistemas en este campo hace 25 años, ahora existen aproximadamente 20 procesos industriales.<sup>3,28</sup> Muchos de ellos emplean compuestos metálicos solubles como catalizadores y se obtienen como productos monómeros o polímeros.

La polimerización es probablemente la aplicación más relevante de los procesos catalizados por compuestos organometálicos. Muchos de los catalizadores usados en el proceso (iniciado por Ziegler y Natta) no son solubles, sin embargo una cantidad significativa de polietileno lineal es producida con catalizadores solubles de titanio. Elastómeros y polibutadieno estereoregulares son producidos con mezclas de

catalizadores análogos basados en otros compuestos de metales de transición.

En 1938 Roelen,<sup>61</sup> en Alemania, desarrollo el proceso oxo hasta hoy, la más grande aplicación de la catálisis homogénea. El proceso involucra la reacción de una olefina con CO e H<sub>2</sub> para producir aldehídos y alcoholes. Los carbonilos de cobalto se usaron inicialmente como catalizadores. La figura A, da un panorama de la cantidad de productos y rutas sintéticas que pueden obtenerse a partir de la reacción.<sup>15</sup>

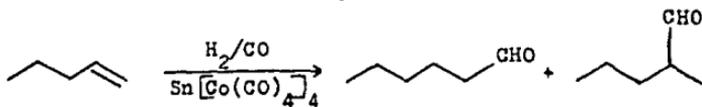
En el presente, la mayoría de las investigaciones realizadas en el campo de la catálisis homogénea, están dirigidas hacia la evolución y mejoramiento de los procesos existentes, los cuales requieren para una mayor optimización: catalizadores más activos y selectivos, con tiempos de vida media adecuados, fáciles de recuperar y que las condiciones de reacción sean moderadas. Por tanto, el buen éxito de un proceso catalítico, no sólo depende del costo de la materia prima y del número de pasos del proceso, sino también de las características anteriormente citadas.<sup>59</sup>

Actualmente la catálisis homogénea tiene un futuro brillante que esta basado en: el cambio hacia nuevas materias primas y la creciente utilización de productos químicos. Por otro lado, ya que la generación de nuevos procesos industriales requiere cierto tiempo, ahora es el momento adecuado para iniciar la investigación de sistemas que contribuyan a la química del futuro.<sup>40</sup>



## RESUMEN:

Se valora el sistema polinuclear  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  (I) como precursor catalítico en la reacción de hidroformilación de *n*-1-penteno.



Se analizó el comportamiento de la reacción en función de los parámetros: presión total; relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ ; presiones parciales de  $\text{H}_2$  y de  $\text{CO}$ ; relación sustrato/catalizador y adición de ligante libre.

Al comparar el proceso con el catalizado por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  se observa que este último transcurre con mayor rapidez. Se encuentra asimismo que el compuesto  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  se disgrega generando  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  por eliminación reductiva, especie que cataliza el proceso a través de  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ .

## ABSTRACT

The catalytic activity of the compound  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ , I, in the hydroformylation of -1-pentene was studied.

The effect on the reaction of the total pressure,  $\text{H}_2/\text{CO}$  ratio,  $\text{H}_2$  and CO partial pressures, substrate/catalyst ratio and the presence of free phosphine were evaluated.

It was found that I is disgregated by a reductive elimination to produce  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  which produces  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  the actual catalyst. The reaction rate for the hydroformylation with I is lower than with  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

## I ANTECEDENTES DEL PROYECTO

## HIDROFORMILACION

### 1.- Antecedentes

La hidroformilación o síntesis oxo, es un proceso industrial que se emplea para la manufactura de aldehídos a partir de olefinas y una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) en presencia de una entidad catalítica. La reacción fué descubierta por Otto Roelen en los Laboratorios Ruhrchemie de Oberhausen-Holtén Alemania en 1938. Él observó la formación de propionaldehído al hacer reaccionar etileno con CO e H<sub>2</sub> a temperaturas y presiones elevadas, mientras empleaba catalizadores de cobalto-torio.

El período de 1950 a 1977 fué uno de los más notables en el desarrollo de la ciencia y tecnología química, así como también del conocimiento de la química organometálica y su aplicación a diferentes sistemas de hidroformilación.

Lo anterior dió origen a procesos industriales para la elaboración de alcoholes de cadena larga, los cuales se usan en la preparación de detergentes, otros productos que provienen de la síntesis oxo se utilizan como agentes plastificantes,<sup>60,64</sup> materia prima para pinturas,<sup>64</sup> lubricantes<sup>64</sup> e intermedios.<sup>14,48</sup>

En realidad la catálisis homogénea y heterogénea se comenzó a usar en la industria química a partir de 1910, sin embargo, como se muestra en la figura 1, la catálisis heterogénea fué desarrollada constantemente, en tanto que el uso de catalizadores solubles estuvo olvidado hasta los años 50's. La principal razón de ello es que una gran cantidad de reacciones de hidrogenación procedían bien con catalizadores sólidos, algunas de ellas son la síntesis de metanol, amoníaco y anilina. Por otro lado, la aplicación de la catá

lisis homogénea estaba limitada a las reacciones de acetileno el cual era una materia prima bastante costosa. Además, en la gráfica se observa el crecimiento meteórico a partir de los 50's del volumen y valor de los productos en ambos tipos de catálisis. El componente más largo corresponde a la catálisis heterogénea convencional, en tanto que el menor valor de la catálisis homogénea no deja de ser impresionante.<sup>40</sup>

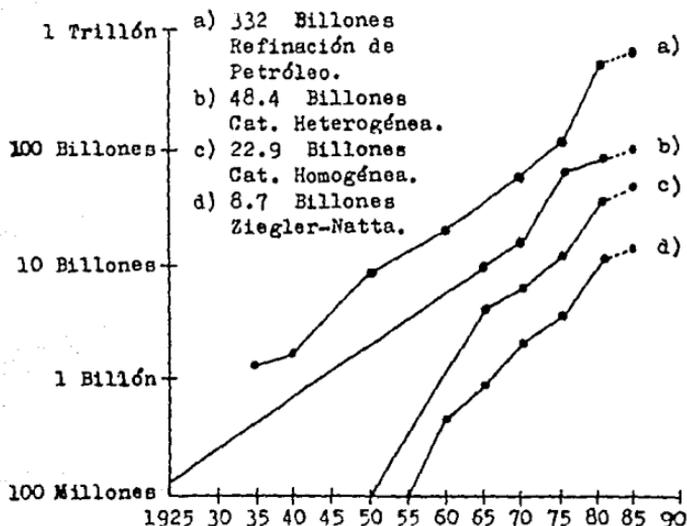


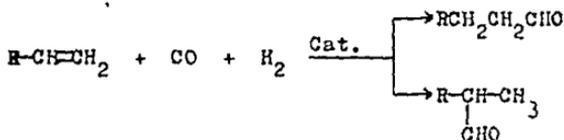
Figura 1: Crecimiento de la catálisis en el siglo XX. Valor en dólares de la producción mundial.

Dentro de las reacciones catalizadas en fase homogénea, la hidroformilación ha alcanzado una importancia abrumadora, hasta 1977 la capacidad mundial para todos los productos hidroformilados es mayor a 4.1 millones de toneladas por año. Durante los próximos años se espera un incremento a 6.5 mi-

llones de toneladas por año. La olefina más importante como materia prima es propeno y conduce a n-butanol y 2-etilhexanol como productos finales. El país que más se sirve del proceso de hidroformilación es Alemania, donde más de 1.1 millones de toneladas de productos químicos fueron elaborados mediante dicho proceso, siendo los productores principales Basf, Ruhrchemie y HÜls.<sup>54</sup>

## 2.- Bases Químicas.

La hidroformilación puede llevarse a cabo con una gran cantidad de olefinas: internas, terminales, lineales y ramificadas. Las olefinas  $C_{2-20}$  representan la materia prima industrial más significativa, ya que son importantes bloques de construcción en la industria petroquímica y pueden ser convertidas en gran escala a una variedad de productos oxigenados, tales como: alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos.<sup>53</sup> La reacción ocurre sólo en presencia de ciertos catalizadores: carbonilos de metales de transición, generalmente rodio y/o cobalto. Mezclas de aldehídos son los productos típicos de la reacción, que resultan de la unión del grupo formilo a uno u otro de los átomos de carbono que inicialmente presentan el doble enlace.



Por regla general, el n-aldehído está presente en mayor proporción que el iso-aldehído en la mezcla de reacción. Ad

más la estructura y tamaño molecular de la olefina como sustrato influye en el curso de la reacción. Aún cuando el esqueleto carbonado de la olefina es retenido en el aldehído oxo, el doble enlace puede migrar de una posición terminal a una interna resultando un mayor número de componentes aldehídicos en la mezcla final. Si la isomerización se realiza con el catalizador de hidroformilación y se permite el equilibrio total por medio de una temperatura y tiempo de residencia apropiados, entonces los isómeros de doble enlace de esta olefina proporcionarán los correspondientes aldehídos.

Por otra parte, la velocidad de la reacción es reducida por ramificación en la olefina, particularmente cuando la ramificación esta presente en el átomo de carbono olefínico. La ramificación en ambos lados del doble enlace puede impedir marcadamente la reacción, como en el caso del -2,3-dimetil-2-penteno.

Los compuestos o complejos de Co, Rh o Ru que se emplean como catalizadores, pueden estar modificados con aminas o fosfinas como ligantes con el fin de influir en su actividad y selectividad. Los compuestos de Co son utilizados preferentemente en los procesos industriales debido a su bajo costo y su alta actividad.

A pesar de que el n-aldehído domina en la mezcla isomérica, todos los procesos industriales hacen lo posible mediante modificaciones del catalizador y de las condiciones adecuadas del proceso, para aumentar esta acción debido a su mayor significado industrial. La relación n:iso puede estar influenciada en cierta proporción por la temperatura y la presión parcial de CO. Sin embargo, un efecto decisivo se al

canza a través de la modificación del sistema catalítico, lo cual es posible por el intercambio de ligantes en el átomo central, ambas variantes se usan industrialmente y conducen esencialmente a los resultados siguientes:<sup>61</sup>

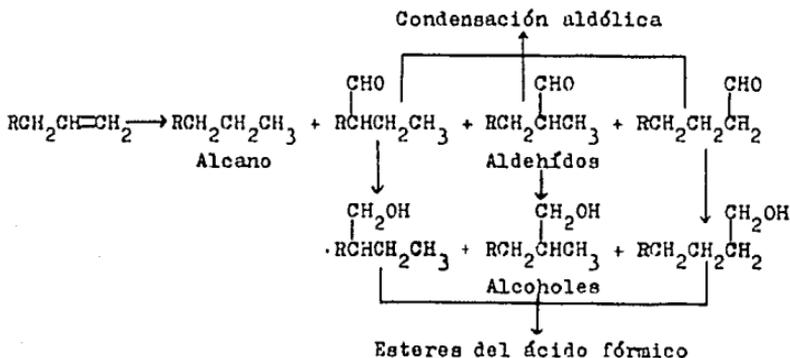
a) Los complejos catalíticos modificados con aminas terciarias, fosfitos y en particular fosfinas (tributil o trifenilfosfina) producen un incremento en el contenido -n- con una consecuente disminución en la velocidad de hidroformilación, decayendo la selectividad hacia el aldehído.

b) Empleando catalizadores de Rh en lugar de los de Co, se incrementan la velocidad de hidroformilación y la selectividad en favor del compuesto carbonílico, pero además se encuentra una disminución del -n-aldehído ya que se promueve su reducción.

El efecto del ligante sobre la relación n:iso, puede ser explicada por una disminución en la densidad electrónica del átomo central junto con los efectos estéricos del catalizador. Ligantes de gran volumen impiden el ataque al átomo de carbono interno y entonces aumentan la porción -n- en el producto de reacción.

Además de la formación indeseable del iso-aldehído, como se señaló en un principio, y la ya también mencionada isomerización del doble enlace, existen varias reacciones paralelas y consecutivas que dependen del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción que pueden afectar la selectividad hacia el -n-aldehído. La hidrogenación de la olefina a un hidrocarburo saturado es una de las reacciones paralelas. Además de la hidrogenación de los -n- e iso aldehídos a los alcoholes correspondientes, la condensación aldólica, formación de ésteres del ácido fórmico y la acetalización, son to

das ejemplos de reacciones consecutivas. De acuerdo con lo citado anteriormente, y en función del tipo de catalizador y de las condiciones de reacción, los posibles productos en una reacción de hidroformilación, podrían ser:



Entonces existe toda una serie de problemas de optimización que deben resolverse antes de que se logre una selectividad máxima en favor del aldehído lineal.

### 3.- Mecanismo

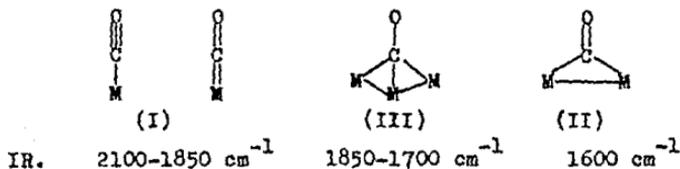
#### a) Activación Molecular.<sup>53</sup>

La activación de la molécula, es el simple proceso de convertir un sustrato en más reactivo, comparado con la reactividad del mismo en ausencia del catalizador.<sup>46</sup> Un catalizador es un compuesto que acelera una reacción química sin presentar cambios o alteraciones durante todo el proceso. La coordinación a un ión metálico, induce cambios en la distribución electrónica del ligante que puede modificar dramáticamente su reactividad. La coordinación no sólo influye en las

propiedades del ligante, sino también en aquellas del ión metálico. La reactividad del centro metálico esta influenciada por características electrónicas y estéricas de los ligantes periféricos. En sí, muchas de las reacciones de los carbonilos metálicos, involucran el ataque del sustrato al centro metálico y no al ligante CO, por tanto esto puede verse mejor como la activación del ión metálico por CO en lugar de lo contrario.

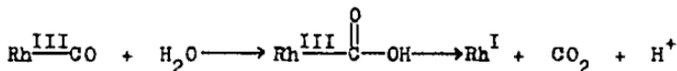
### 1) Activación de Monóxido de Carbono.

El monóxido de carbono es un ligante donador sigma extremadamente debil. Existen tres modos de coordinación: terminal (I), puente (II) y triple puente (III).



La coordinación de tipo terminal es la más común. La coordinación del CO al metal de transición produce una perturbación electrónica en el CO, la cual depende de varios factores, tales como la naturaleza del metal, su carga, estado de oxidación y la naturaleza de otros ligantes presentes. Esta perturbación generalmente conduce a un incremento de la reactividad hacia el ataque por nucleófilos, tales como el ión hidróxido o el ión alcóxido o aminas, etc., es decir el CO se vuelve más electrofílico. Cuando el metal esta en un estado de oxidación alto, la transferencia de densidad elec

trónica a partir del CO al metal es mayor, y por tanto, vuel  
ve al primero más susceptible al ataque aún por nucleófilos  
 debiles tales como el agua.<sup>42</sup>



La susceptibilidad al ataque por nucleófilos no esta res  
 tringida a nucleófilos externos, probablemente la más impor  
 tante modificación de la reactividad del CO es con relación  
 al ataque nucleofílico intramolecular por otros ligantes, ta  
 les como alquilo o hidruro coordinados al mismo centro metá  
 lico, esto conduce a la inserción migratoria la cual es una  
 característica principal de algunas reacciones catalíticas  
 del CO.

La activación de CO, a pesar de ser importante para reac  
 ciones posteriores, no es suficiente para producir una reac  
 ción catalítica, para esto la interacción simultánea del ca  
 talizador con otras moléculas es necesaria. En el contexto  
 de la química de la reacción gas de síntesis, la otra molé  
 cula de interés es hidrógeno.

#### ii) Activación de Hidrógeno.

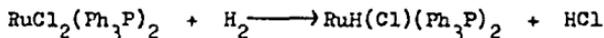
La habilidad para activar hidrógeno molecular ha sido de  
 mostrada por una amplia variedad de complejos solubles de me  
 tales de transición, también ocurre fácilmente sobre muchas  
 superficies metálicas. En cada caso la activación conduce a  
 la ruptura de la molécula de hidrógeno para dar complejos de  
 nominados hidruros metálicos. Se han propuesto tres mecani  
 mos distintos para considerar la activación del H<sub>2</sub> per los  
 complejos de metales de transición.<sup>20,33</sup>

- Adición oxidativa: es la adición de una molécula neutra X-Y

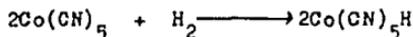
a un complejo metálico transicional que posea sitios vacantes de coordinación.



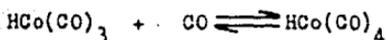
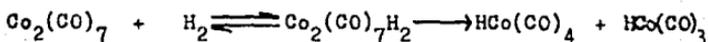
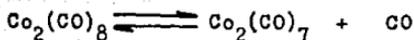
- Ruptura heterolítica: es la reacción en la que dos moléculas neutras X-Y sufren la ruptura de un enlace de tal manera que ambos electrones permanecen en uno de los dos fragmentos que se separan, con la consecuente recombinación de las especies de carga opuesta.



- Ruptura homolítica: es la reacción en la que dos moléculas X-Y sufren la ruptura de un enlace de tal forma que ambos fragmentos que se separan contienen un electrón, con la posterior recombinación entre las especies generadas.

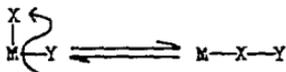


En la química de la reacción del gas de síntesis es de relevancia la activación del  $\text{H}_2$  por los carbonilos metálicos, la cual ocurre por medio de disociación térmica o fotoquímica<sup>41</sup> produciendo especies coordinadas insaturadas, la subsecuente adición oxidativa de  $\text{H}_2$  proporciona hidruros de carbonilos metálicos. Los carbonilos metálicos dinucleares reaccionan con  $\text{H}_2$  molecular por ruptura del enlace metal-metal hacia intermediarios paramagnéticos. Por ejemplo: la activación de  $\text{H}_2$  por el precursor catalítico de la hidroformilación  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .<sup>2,29</sup>



### b) Inserción Migratoria y Eliminación.

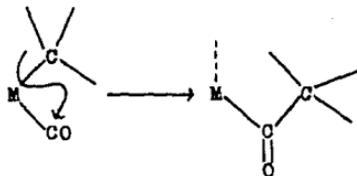
En los procesos catalizados por metales de transición, la activación del sustrato vía coordinación y adición oxidativa es generalmente seguida por inserción migratoria del ligante. En este proceso dos ligantes coordinados al mismo centro metálico, sufren interacción mutua como se muestra en la ecuación general.



Estos procesos son en la mayoría de los casos, reversibles. El proceso inverso representa una eliminación del grupo X a partir del sustrato coordinado X-Y. En las reacciones de gas de síntesis estos son dos procesos importantes.

### 1) Inserción de Monóxido de Carbono.

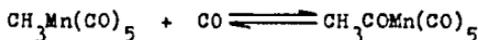
El CO fácilmente sufre la inserción intramolecular en el enlace carbono-metal, como se indica enseguida:



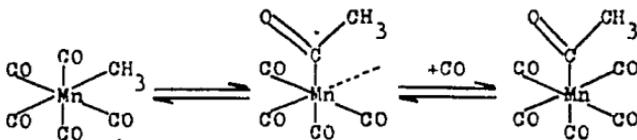
La reacción involucra migración del grupo alquilo al átomo de carbono del CO y es por tanto más correctamente descrito como una migración de alquilo. La reacción es reversible.

ble y la fuerza motriz para la reacción es la coordinación de un ligante (el cual en muchos casos es CO) al sitio vacante creado por la migración del grupo alquilo.

El proceso de inserción ha sido difícil de estudiar en los complejos catalíticamente activos de Co y Rh involucrados en la hidroformilación, debido a la naturaleza labil del intermediario acil-metal. Estudios mecanísticos de inserción de CO se han llevado a cabo con complejos de alquilpentacarbonilmanganeso  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  los cuales son menos reactivos.



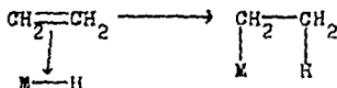
Incrementando la presión de monóxido de carbono, el equilibrio se desplaza a la derecha. Cuando la reacción se efectuó con  $^{13}\text{C}$  marcado, ningún carbono marcado es encontrado en el grupo acetilo del producto, demostrando que el grupo metilo migra al CO ya coordinado al metal. La reacción procede a través de un intermediario pentacoordinado al cual se adiciona un ligante CO como se muestra abajo.



La inserción de CO es un paso importante en una amplia variedad de reacciones de CO catalizadas por Co y Rh, tales como: hidroformilación de olefinas, carbonilación y homología de metanol.

## ii) Inserción de Olefina.

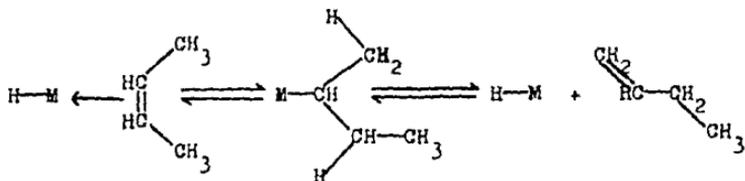
La inserción de la olefina en el enlace hidruro-metal, es un paso importante en las reacciones de hidrogenación e hidroformilación catalizadas por metales.



La reacción implica una migración del ligante hidruro al átomo de carbono de la olefina coordinada, la reacción inversa, la eliminación  $\beta$  de hidruro en la que un hidrógeno  $\beta$  en una especie alquil-metal migra al centro metálico es una vía de descomposición comúnmente observada para muchos complejos, de hecho, la facilidad de eliminación del hidrógeno  $\beta$  es responsable de la inestabilidad de muchos compuestos alquil-metal.

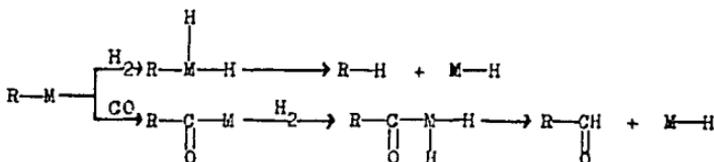
Se han presentado evidencias que indican que la presencia de un sitio de coordinación vacante en el metal es un requisito necesario para una eliminación del hidrógeno  $\beta$ .

La isomerización de olefinas catalizadas por metales, generalmente involucra la inserción de olefina así como la eliminación del hidrógeno  $\beta$ .

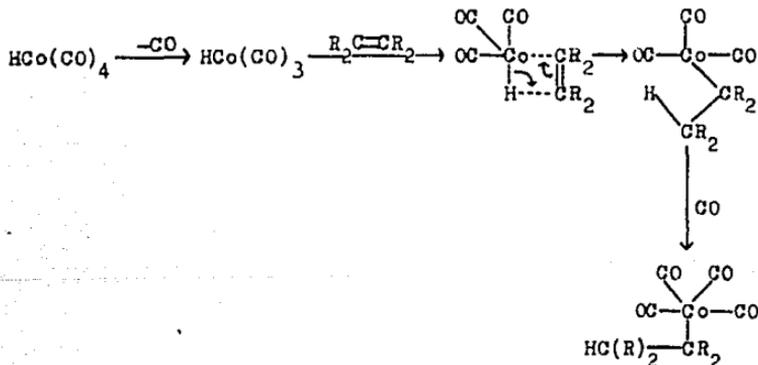


En la hidrogenación catalítica el complejo intermediario alquil-metal es roto por  $\text{H}_2$ , vía la adición oxidativa de  $\text{H}_2$

drógeno y la eliminación reductiva del producto saturado. En tanto que, en la hidroformilación el intermediario alquil-metal sufre inserción de CO seguida por hidrogenólisis.



En la hidroformilación catalizada por  $\text{HCo(CO)}_4$  y complejos relacionados, la inserción de la olefina en el hidruro carbonil metálico es un paso importante. Generalmente se considera que la adición del hidruro metálico a las olefinas, procede por una inserción cis concertada.



Además, la adición antimarkovnikov en la hidroformilación catalizada por Co es favorecida por la adición de ligandos fosfina. Esto es atribuido a los efectos estéricos del ligante.<sup>53</sup>

c) Regla de los 16 y 18 Electrones.

La estabilidad de los complejos de coordinación de los elementos de transición, puede predecirse en base a la regla de los 18 electrones o regla del gas inerte. La regla predice: que un compuesto deberá ser estable cuando la suma de los electrones de valencia en el metal y aquellos contribuidos por los ligantes es 18, esto da como resultado una configuración estable semejante a la de los gases nobles y se dice que el metal está saturado.

En la entidad catalítica  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , el cobalto posee 18 electrones, nueve electrones de valencia, el hidruro contribuye con un electrón y los cuatro CO contribuyen con dos electrones cada uno, por tanto tiene una configuración estable. Para que los complejos metálicos sean catalíticamente activos, en la esfera de coordinación debe existir una vacante o ser creada por disociación de un ligante o por sustitución de un ligante por el sustrato.<sup>37,53</sup>

La generalización de la regla de los 18 electrones para predecir configuraciones estables, conduce a la formulación hecha por Tolman de la regla de los 16 y 18 electrones<sup>57</sup> para identificar las vías de reacción preferidas en la catálisis homogénea. Básicamente esta, establece que un proceso catalítico procederá mediante una secuencia de pasos de disociación y asociación de ligantes, en las cuales el intermediario tendrá 16 y 18 electrones de valencia de manera alternada. Esta regla puede ilustrarse a través del mecanismo propuesto por Heck y Breslow (figura 2) empleando  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  como precursor catalítico, para la hidroformilación de alquenos.<sup>19,30</sup>

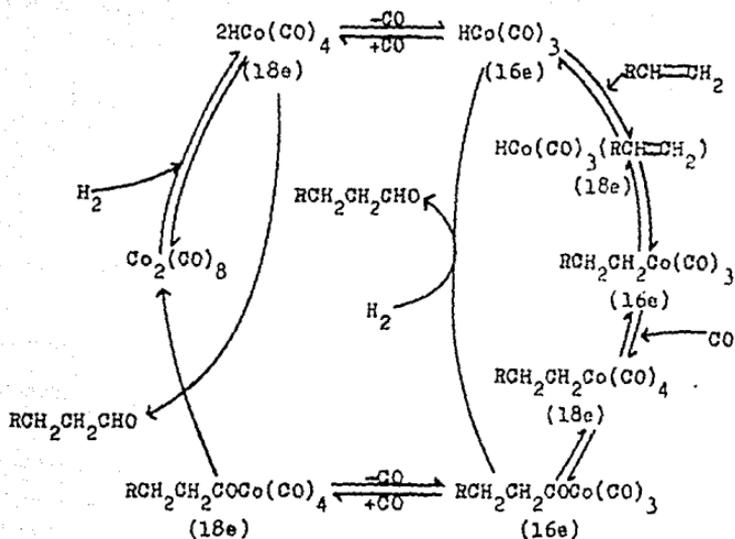
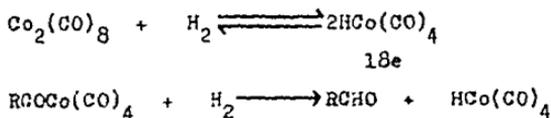


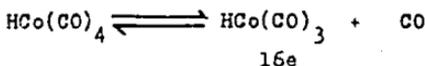
Figura 2: Mecanismo de la reacción de hidroformilación catalizada por carbonilos de cobalto.

El mecanismo involucra como paso inicial un equilibrio entre el dicobalto octacarbonilo y el hidruro de tetracarbonil cobalto, esta última especie considerada como la forma activa del catalizador,<sup>36,63</sup> conforme transcurre la reacción, la principal vía de generación de esta especie es la reacción entre el aciltetracarbonil cobalto con  $\text{H}_2$ .

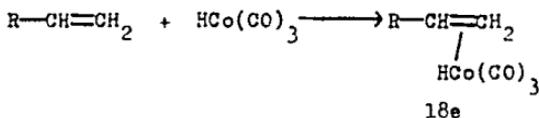


Enseguida, el hidruro de tetracarbonil cobalto sufre una disociación de CO para dar una especie insaturada con 16 e-

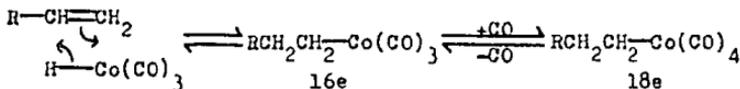
electrones.



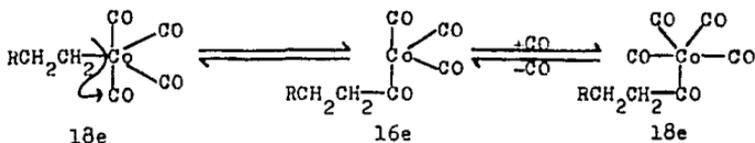
El hidruro de tricarbonil cobalto formado, posee una posición de coordinación libre, la cual es ocupada por la olefina mediante la formación de un complejo  $\pi$ <sup>56</sup>.



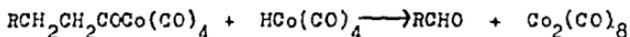
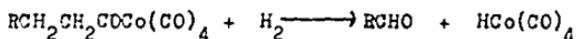
El cual se rearregla vía formación de un enlace C-Co a un complejo  $\sigma$ . Aquí puede resultar la isomerización ya que el Co puede unirse al carbono último o penúltimo. La especie mencionada al reaccionar con CO es convertida en un alquil tetracarbonil cobalto.



Esta última sufre una migración del grupo alquilo (proveniente de la olefina coordinada) al átomo de carbono del CO dando lugar a la formación del intermediario aciltricarbonil cobalto, que al reaccionar con CO produce el aciltetracarbonil cobalto.



Finalmente, el intermediario generado sufre ruptura mediante adición oxidativa de  $H_2$  produciendo el aldehído y la entidad catalítica activa. Una reacción alterna que da como producto el aldehído, es la reacción entre el aciltetracarbonil cobalto con la especie activa  $HCo(CO)_4$ <sup>26, 38</sup> generando el catalizador original.



Dado lo anterior, los aldehídos se producen a través de dos rutas alternas, sin embargo, debido a su mayor concentración la vía del hidrógeno es más favorecida ( $80^\circ C$  y 95 atm.  $CO/H_2$  1:1) y puede incrementarse en condiciones más severas (P. y T.). En tanto que la vía del  $HCo(CO)_4$  está limitada principalmente a su concentración y no se espera que aumente al incrementar las condiciones de reacción. Por tanto se puede concluir que bajo las condiciones de la hidroformilación catalítica, la ruta del hidrógeno es la principal responsable para la formación del aldehído. Experimentos realizados con  $D_2$  publicados recientemente apoyan estos resultados.<sup>45</sup>

#### 4.- Efecto de las Condiciones de Reacción.

##### a) Temperatura.

Se ha observado que en el proceso de hidroformilación, al incrementar la temperatura de operación aumenta la velocidad de reacción y consecuentemente disminuye la formación del aldehído lineal.<sup>44</sup> El patrón de disminución en la rela-

ción n:iso, de los aldehídos isoméricos resultantes con el aumento de temperatura, se aplica casi para todos los alquenos. Con  $\alpha$ -olefinas, en el intervalo de temperatura 80-180°C la relación n:iso cae de aproximadamente 3-5 a 0.8-2. Desviaciones considerables en la relación se encuentran sólo cuando los factores estéricos desempeñan un papel importante. El ejemplo mejor conocido es la hidroformilación de isobuteno que produce una relación n:iso cercana a 40:1 respecto a la formación favorecida de -3-metil butanal comparada con -2,2-dimetil propanal.

La formación de varios aldehídos isoméricos, al emplear olefinas con dobles enlaces internos, también está determinada por su velocidad de isomerización con catalizadores de cobalto.<sup>43</sup> A 150°C o por debajo de esta temperatura, la velocidad de isomerización es muy inferior comparada con la velocidad de hidroformilación. Consecuentemente las olefinas terminales e internas generan preferentemente aldehídos lineales y ramificados respectivamente.

Por otro lado, los carbonilos de rodio, además de ser catalizadores bastante activos para la hidroformilación también incrementan la velocidad de isomerización en las olefinas.

Para seleccionar la temperatura de hidroformilación más adecuada, se deben considerar los aspectos siguientes:

- La velocidad de reacción.
- El efecto de la variación del producto: relación n:iso.
- Los factores que determinan la selectividad del aldehído.

En cuanto a las reacciones paralelas y consecutivas, estas se hacen más notables con el aumento de temperatura en la hidroformilación. Los hidrocarburos resultan vía la hidro

genación del alqueno, alcoholes mediante la hidrogenación del producto aldehídico y formatos de alquilo junto con productos de condensación a través de reacciones consecutivas (condensación, aldolización, formación de acetales, etc.).

Se favorece la formación de grandes cantidades de aldehídos ramificados, por el uso de altas temperaturas de reacción, cuando se requieren como producto final los alcoholes ya que se les emplea para la fabricación de plastificantes y detergentes.

La modificación de los catalizadores clásicos de cobalto, mediante sustitución de los ligantes CO por fosfinas, ocasiona además de un aumento en la selectividad de la n-hidroformilación, un aumento en la estabilidad térmica del catalizador  $\text{HCo}(\text{CO})\text{L}_m\text{N}$ , un incremento en la actividad de hidrogenación así como también una disminución en la actividad ox. El efecto de la temperatura de reacción sobre la relación nriso esta determinada asimismo por el tipo de ligante presente en el catalizador. Como consecuencia de la fuerte actividad de hidrogenación, los productos de reacción con los carbonilos de cobalto sustituidos por fosfinas, no son aldehídos sino alcoholes.<sup>58</sup>

Los catalizadores de rodio modificados sufren una pérdida similar en su actividad. En suma, el grado de formación del aldehído líneal es fuertemente dependiente de la temperatura de reacción. Lo cual hace que varias industrias importantes se vean obligadas a operar a temperaturas abajo de  $120^\circ\text{C}$ .

#### b) Presión.

En la reacción de hidroformilación se requieren tanto temperaturas como presiones mínimas de una mezcla  $\text{CO}:\text{H}_2$  cuya re

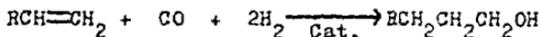
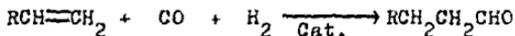
lación es 1:1. Se debe mantener una presión parcial mínima de CO para asegurar la estabilidad del carbonilo. Los procesos industriales usan hidruros de carbonilos no modificados y los parámetros usuales son: temperatura mayor a  $100^{\circ}\text{C}$  y presión total de 80-350 atm.

Las presiones parciales de CO e  $\text{H}_2$  tienen diferentes efectos sobre la velocidad de reacción. Una presión parcial baja de CO, inicialmente aumenta la velocidad de reacción la cual decae durante la misma. Esto ocurre con ambos catalizadores de Co y Rh. Aparentemente el catalizador se encuentra originalmente insaturado con respecto a CO y se forma bajo cierta presión de CO.

Al aumentar la presión parcial de  $\text{H}_2$  aumenta la velocidad de reacción e incrementa la concentración del hidruro, esto se ha observado en una serie de reacciones con  $\text{CO}:\text{H}_2$  mayor a uno.<sup>25</sup> El efecto de las presiones parciales de CO e  $\text{H}_2$  sobre la extensión de las reacciones laterales también es digno de mencionar, una presión parcial baja de CO generalmente incrementa el grado de la reacción de hidrogenación que ocurre in situ, con lo cual se estimula la formación del alcohol y del hidrocarburo (vía reducción del aldehído y olefina respectivamente). Por ejemplo, se ha observado que, en reactores comerciales para la hidroformilación de propileno, la participación del producto lineal disminuye alrededor de 0.3 Kg/100 Kg de propileno al reducir la presión parcial de CO 15 atm. a una presión total constante mantenida en el intervalo de  $P_{\text{CO}}$  125 a 150 atm., además aparece un marcado incremento en el rendimiento de butanol. En algunos casos, tal hidrogenación para obtener los alcoholes  $\text{C}_4$  es el propósito principal de la variante del proceso.

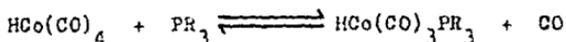
Varios investigadores han estudiado el efecto de la presión total variable de  $\text{CO:H}_2$  sobre la distribución de isómeros utilizando como sustrato otras olefinas, tales como: ~~olefinas superiores~~, olefinas internas,<sup>55</sup> cicloolefinas y terpenos.<sup>21</sup>

La máxima, posible, velocidad de reacción, resulta mediante presión parcial alta de  $\text{H}_2$  y el mayor rendimiento posible de isómeros lineales a través de presión parcial alta de  $\text{CO}$ . Ambas características se combinan de la mejor manera para tener un aprovechamiento eficiente en la alimentación de gases al sistema de acuerdo con las ecuaciones siguientes.



Esto significa que una relación molar de  $\text{CO:H}_2$  1:1 ha sido empleada como una de las condiciones óptimas del proceso para la producción del aldehído, así como la formación del alcohol que esta determinada por una relación  $\text{CO:H}_2$  de 1:2.

En los catalizadores modificados la posición de equilibrio, en la reacción siguiente, puede estar influenciada por la nucleofilicidad de los ligantes y por la presión parcial de  $\text{CO}$ .



En efecto, una reducción en la presión parcial de  $\text{CO}$ , de

bería desplazar el equilibrio a la derecha conduciendo a una mayor formación de isómeros lineales comparados con  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ .<sup>39,58</sup>

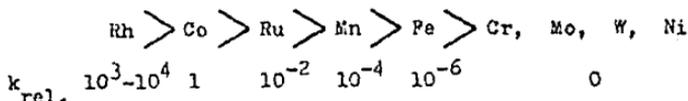
En analogía a los catalizadores oxo no modificados, el aumento de la presión parcial de  $\text{H}_2$  (disminución de la relación  $\text{CO}:\text{H}_2$  a presión total constante) aumenta no sólo la actividad de los carbonilos de  $\text{Rh}^{41}$  o  $\text{Co}$ ,<sup>58</sup> sino también su tendencia a la hidrogenación. Por tanto se intenta mejorar la actividad de los inicialmente inactivos complejos de  $\text{Co}$  y  $\text{Rh}$  modificados con fosfinas, vía la reacción de gas de síntesis enriquecida con  $\text{H}_2$ . Entonces se incrementa la hidrogenación del aldehído así como también las cantidades de los hidrocarburos saturados.

Se han realizado estudios en donde la presión total varía pero la relación  $\text{CO}:\text{H}_2$  es 2:1, con el objeto de suprimir en tanto sea posible la hidrogenación del propileno.

Por otro lado, el comportamiento de los catalizadores no nucleares de  $\text{Rh}$  con respecto a la presión, indica que la regioselectividad de los mismos disminuye con el incremento de presión.<sup>12,47</sup>

### c) Catalizador.

Una comparación de las actividades que presentan varios metales de transición, hacia la hidroformilación, determina una marcada preferencia por  $\text{Rh}$  y  $\text{Co}$ ,<sup>53</sup> cuyas velocidades relativas se muestran enseguida.



Existen dos tipos de catalizadores homogéneos de meta-

les de transición, que son empleados en los procesos de hidroformilación a nivel industrial:

- i) Carbonilos de Co y Rh.
- ii) Carbonilos de Co y Rh modificados con fosfinas.

Los carbonilos de cobalto fueron los primeros catalizadores que se usaron comercialmente por Ruhrchemie y aún, en nuestros días, representan el 80% de la capacidad industrial para la hidroformilación. Las condiciones típicas de reacción involucran temperaturas de 110-180°C y presiones en el intervalo 200-350 atm. La especie activa  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  así como el precursor catalítico  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  tienen alta volatilidad y baja estabilidad, lo cual hace que su separación del producto (aldehído) sea bastante difícil. Limitaciones más serias, por el efecto que producen sobre las entidades mencionadas, son las condiciones severas de reacción requeridas y la moderada selectividad en aldehído lineal. Relaciones típicas n:iso observadas son 3-4:1 y aproximadamente 75-80% de selectividad en aldehído. Debido a las limitaciones que presentan estos catalizadores, se han realizado diferentes investigaciones cuyo objeto fué el de encontrar catalizadores más eficientes. Esto llevó a la introducción de sistemas de Rh y Co modificados con fosfinas<sup>1</sup>, la adición de  $\text{PR}_3$  a los sistemas de Co, incrementa el porcentaje de aldehído lineal del producto, aumenta el poder de hidrogenación del sistema catalítico dando alta selectividad en alcohol, asimismo estabiliza el sistema catalítico permitiendo el uso de presiones bajas de CO (5-10 atm.) y temperaturas aproximadamente del orden de los 200°C.<sup>13,16,63</sup> En el proceso desarrollado por Shell, la especie catalítica activa es  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{R}_3\text{P})$ . En

te catalizador modificado con fosfina presenta la ventaja de convertir en forma directa la olefina terminal en el alcohol lineal. El proceso Shell se utiliza principalmente para la manufactura de alcoholes grasos a partir de  $\alpha$ -olefinas de  $C_8$ - $C_{15}$ . Cuando se usan carbonilos de cobalto como catalizadores en la hidroformilación, el aldehído es hidrogenado en un paso separado usando un catalizador de hidrogenación convencional.

Los carbonilos de cobalto modificados con fosfinas son eficientes catalizadores de hidrogenación, por tanto la hidroformilación e hidrogenación pueden llevarse a cabo en una sola etapa. Una ventaja adicional es la relación alta n:iso comparada con la de los catalizadores no modificados (8:1 y 4:1 respectivamente). Este incremento en la selectividad hacia los productos lineales, se debe al volumen estérico y a la capacidad aceptora/donadora de las fosfinas terciarias, lo cual ejerce consecuencias completamente drásticas en la regioquímica de las reacciones catalizadas por complejos organometálicos. Diferentes tipos de fosfinas pueden ser usadas para modificar los carbonilos antes mencionados, los efectos electrónicos y estéricos son parámetros que es necesario conocer al diseñar un sistema de este tipo.<sup>18,57,65</sup>

Por otro lado, la estabilidad de los catalizadores modificados simplifica su recuperación y reciclaje ya que el alcohol producido puede destilarse a partir de la mezcla que contiene el catalizador. Una desventaja del mismo es el consumo de la olefina por su transformación en el alcano correspondiente, asimismo, otra limitación es la baja actividad del catalizador modificado, la hidroformilación con  $HCo(CO)_3R_3P$  a  $180^\circ C$  es aproximadamente cinco veces más lenta que con

$\text{HCo}(\text{CO})_4$  a  $145^\circ\text{C}$ .

La actividad superior de los carbonilos de Rh sobre los de Co fué demostrada en el laboratorio, sin embargo, su aplicación comercial estaba impedida debido a la baja relación n:iso, el anterior problema se resolvió con el descubrimiento de que los catalizadores de Rh modificados muestran alta actividad y gran selectividad por el aldehído lineal.<sup>32</sup> La hidroformilación con Rh fué implementada comercialmente por Unión Carbida, pero teniendo como desventaja su alto costo, el Rh es mucho más caro que el oro y aún pérdidas del orden de ppm pueden tener un efecto muy significativo en la economía del proceso.

En estudios recientes se encontró que la hidroformilación de propeno se llevo a cabo empleando  $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$  como catalizador, a  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  y  $70\text{--}140$  atm. en donde la especie activa es  $\text{HFe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ . También 1 y 2 hepteno fueron hidroformilados e hidrogenados a  $140^\circ\text{C}$  y  $50$  atm.  $\text{CO}:\text{H}_2$  1:1 con  $\text{Ir}(\text{L})(\text{Cod})_2$  o  $\text{Ir}(\text{L})(\text{Cod})(\text{PPh}_3)$  como catalizador,<sup>25</sup> en donde L=pirazol y Cod=ciclodeca-1,5-dieno.

Además, se ha reportado que las fosfinas terciarias dan producto de descomposición por ruptura del enlace carbono-fósforo cuando reaccionan con carbonilos metálicos, tales como  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  o  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  bajo las condiciones experimentales de la hidroformilación. Tal ruptura actúa como un modo de desactivación del catalizador durante la reacción.<sup>11,18,51</sup>

#### d) Concentración del Catalizador.

El efecto de la concentración de Co sobre la relación n:iso del aldehído es bastante complejo, se han reportado re

sultados contradictorios al respecto,<sup>22</sup> tal vez esto ha sucedido porque se han ignorado el efecto del tiempo de residencia y el papel del disolvente.

La concentración del catalizador es más importante para controlar el grado de conversión y la formación de subproductos. El tipo y extensión de las reacciones consecutivas de los aldehídos resultantes, así como la reacción paralela (hidrogenación de la olefina) están influenciadas por la concentración del catalizador. Esta propiedad puede explotarse si los alcoholes se requieren como productos finales. Grandes cantidades de catalizador incrementan la conversión del aldehído al alcohol sin presentarse cualquier reacción lateral que pudiera causar una disminución en la selectividad.<sup>52</sup>

Se ha encontrado que al incrementar la concentración del catalizador se forman ésteres a partir de aldehídos, por tanto disminuye la selectividad hacia el alcohol. Mientras tanto la extensión de la reacción paralela cambia sólo ligeramente sobre un amplio intervalo de prueba.

Si el doble enlace, en la olefina, se encuentra en una posición estéricamente desfavorable, será mayor la formación del alcano al incrementar la concentración de catalizador. Resultados opuestos se han publicado en la hidroformilación con catalizadores de Co y Rh modificados. De acuerdo con Rupilius, en la hidroformilación de *n*-1-penteno con  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-}[\text{P}(-n\text{-Bu})_3]$  el producto lineal aumento de 74.5% con 0.1 g de catalizador/0.1 mol. de olefina a 85% con 2.0g/0.1 mol.<sup>50</sup> Similares resultados se reportaron con catalizadores de rutenio modificados.

Tucci determino que la conversión del propileno y la hidrogenación del butanal aumenta al incrementar la concentra

ción del catalizador.<sup>58</sup>

En la hidroformilación de 1-hexeno con  $\text{RhHCO}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ , Brown y Wilkinson establecieron que la concentración óptima del catalizador depende de la concentración de la olefina y mencionaron como regla que altas concentraciones de propileno no necesitan bajas concentraciones de catalizador para obtener velocidades óptimas de conversión en aldehído.

e) Tiempo de Residencia de los Reactivos.

El tiempo de residencia también muestra efectos sobre la reacción de hidroformilación. Períodos de reacción largos incrementan la conversión mediante la disminución del contenido de olefina residual. Por otro lado, la selectividad disminuye en base al incremento en el número de reacciones secundarias.<sup>35</sup> Esto se observa claramente en la figura 3, al aumentar el período de reacción de  $t_0$  a  $t_1$  la  $[\text{A}]$  disminuye de  $C_0$  a  $C_{E1}$ . La composición del contenido del reactor corresponde a  $[\text{A}_1] + [\text{C}_1] + [\text{D}_1]$ . Al aumentar la conversión de  $C_{E1}$  a  $C_{E2}$  (un menor aumento en la conversión) se debe necesitar un tiempo de residencia largo, de  $t_1$  a  $t_2$ , casi una tercera parte. A  $t_2$  la composición de productos es  $[\text{A}_2] + [\text{C}_2] + [\text{D}_2]$  y es mucho menos favorable comparado con  $t_1$ . Cuando la concentración de la olefina cae de  $C_{E1}$  a  $C_{E2}$  la velocidad de conversión decae en forma proporcional a la concentración residual con deterioración de la selectividad. Por esta razón no es prudente conducir la conversión de la olefina residual, para evitar pérdida de la misma. La principal conversión que ocurre en el reactor toma lugar a una concentración inicial de  $C_{E1}$ . El tiempo de residencia de los reactivos en un reactor, está determinado tanto por la conversión deca-

ble como por la selectividad de la reacción principal con relación a las reacciones secundarias.<sup>9,49</sup>

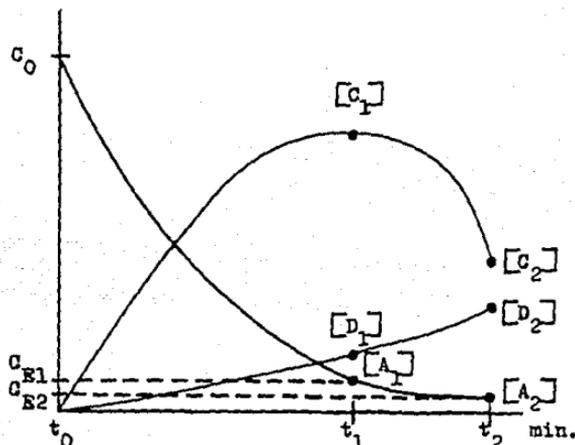


Figura 3: Efectos del tiempo de residencia de los reactivos sobre la reacción de hidroformilación.

#### 5.- Operación Industrial de la Hidroformilación.

Hoy en día, el principal proceso industrial catalizado en fase homogénea es la hidroformilación de olefinas y esta basado en catalizadores de cobalto con o sin fosfinas como ligantes. Los pasos individuales del proceso industrial serán explicados usando catalizadores de cobalto en la hidroformilación de la olefina cuantitativamente más importante como materia prima: propeno. El proceso puede dividirse en tres etapas:

- Hidroformilación (incluyendo la preparación del catalizador).

- b) Separación del catalizador.  
 c) Aislamiento de los productos de reacción.

a) Hidroformilación. El cobalto, ya sea como polvo metálico, hidróxido o como una sal, es colocado dentro de un reactor de presión de acero inoxidable, que reacciona con el gas de síntesis en la fase líquida bajo condiciones de hidroformilación con suficiente rapidez para formar hidruro de carbonil cobalto. A pesar de que el producto de reacción de la olefina generalmente sirve como disolvente, mezclas de alcanos pueden utilizarse para este propósito. Entonces el propano reacciona con  $H_2$  y CO formando una mezcla de n e iso butiraldehídos. El  $\Delta H$  de la reacción es de aproximadamente 28 a 35 Kcal/mol de olefina y es removido del sistema mediante una caldera de enfriamiento. El producto crudo condensado consiste de aproximadamente 80% de butiraldehídos, 10-14% de alcoholes  $C_4$  y formiatos de butilo, finalmente 6-8% de varios compuestos con alto punto de ebullición. La relación n:iso butiraldehídos es de 75:25 a 80:20. La selectividad del producto  $C_4$  alcanza un valor de 82-85%. 15-17% De propano esta presente como compuestos de alto punto de ebullición o se consume como gas propano. La conversión y las selectividades dependen de una manera compleja de numerosas variables del proceso. Una alta velocidad de formación del aldehído (industrialmente deseable) depende en gran manera de la concentración elevada o del cociente de la presión parcial.

$$\frac{d[\text{aldehído}]}{dt} = k \frac{[\text{olefina}] \cdot [\text{Co}] \cdot p_{H_2}}{p_{CO}}$$

Esto puede efectuarse de las dos maneras siguientes:

- i) Mediante una presión parcial baja de CO.
- ii) A través de concentraciones altas de cobalto y olefina así como una presión parcial alta de  $H_2$ .

Una presión parcial baja de CO produce aumento en la velocidad de hidroformilación. Sin embargo, una presión mínima de CO dependiente de la temperatura de reacción debe mantenerse para asegurar la estabilidad y consecuente actividad de la entidad  $HCo(CO)_4$ .

Si, por ejemplo, la presión parcial de  $H_2$  en el gas oxo o la concentración del catalizador se incrementa, entonces la velocidad de formación deseada (conversión de propeno) llega a ser más grande. No obstante, la selectividad del n-butiraldehído es simultáneamente disminuida debido a una hidrogenación adicional hacia el alcohol y la formación del propano es mayor. Por lo tanto para obtener alta selectividad, la conversión del propeno debería ser disminuida. Esta precaución pronto alcanza su límite debido a intervalos de tiempo que conducen a un rendimiento no económico.

La optimización del proceso es bastante complicado, ya que las variables del mismo que se pueden manipular, interactúan unas con otras. El problema asociado con la hidroformilación de propeno, es la obtención de isobutiraldehído el cual no tiene una aplicación económica adecuada. Las modificaciones al proceso de hidroformilación involucran principalmente otros sistemas catalíticos con el fín de desarrollar un aumento en la selectividad del n-butiraldehído.

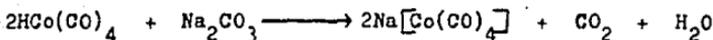
b) Separación del catalizador. Los productores a base del proceso oxo, han desarrollado tres procedimientos con ciertas modificaciones para la separación del  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  a partir de los productos líquidos de la reacción. Esta entidad catalítica debe ser removida de la mezcla de reacción por las razones siguientes:

- Los carbonilos de metales de transición pueden depositarse en las columnas de destilación durante el trabajo, conduciendo a problemas en el proceso y control de calidad.<sup>24</sup>
- Trazas de metales pueden iniciar considerables reacciones laterales durante la destilación de los aldehídos.
- La inmediata separación y recuperación del catalizador metálico podría facilitar la economía en el reciclaje del catalizador.<sup>10,24,48</sup>

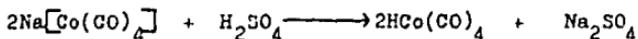
Los métodos usados para separar el hidruro de carbonil cobalto a partir de los productos oxo, son:

- i) Reciclaje del cobalto en la entidad activa  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  sin cambiar su estado de oxidación.
- ii) Descomposición térmica o fotoquímica, que conduce principalmente al cobalto metálico, lo anterior implica el cambio en el estado de oxidación de  $\text{Co}^{-1} \rightarrow \text{Co}^0$ .
- iii) Conversión de cobalto en sales de  $\text{Co}^{+2}$  generalmente solubles en agua. Lo cual implica cambio en el estado de oxidación de  $\text{Co}^{-1} \rightarrow \text{Co}^{+2}$ .

El proceso Kuhlman,<sup>24</sup> involucra el reciclaje de  $\text{Co}^{-1}$ . El catalizador  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  es convertido inicialmente al tetracarbonil cobaltato de sodio al exponerlo a una solución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



Después se separan las fases, la orgánica virtualmente libre de cobalto y una solución acuosa que contiene la sal de cobalto. La fase acuosa es tratada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el hidruro carbonil cobalto es liberado y se extrae con la olefina que se emplea como sustrato y se alimenta al reactor.



La idea fundamental del reciclado de  $\text{Co}^{-1}$  también propone que los productos oxo deberían ser destilados bajo presiones parciales altas de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , durante este paso de separación la estabilidad del  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  esta asegurada. Como una consecuencia de la mayor estabilidad de los catalizadores modificados de Rh y Co, estos pueden separarse de los productos oxo por calentamiento. Los carbonilos no modificados se descomponen por calentamiento, consecuentemente cobalto metálico finamente dividido esta presente en el fondo de los productos de destilación, un cambio en el estado de oxidación ha ocurrido, de  $\text{Co}^{-1}$  a  $\text{Co}^0$ . El enriquecimiento residual de cobalto en las mezclas de reacción destiladas, ha permitido proponer que los residuos pesados de la síntesis oxo sean reciclados a la mezcla para servir como soporte del catalizador.

Los procesos que involucran el paso de oxidación  $\text{Co}^{-1}$  a  $\text{Co}^{+2}$  están representados por varios compuestos de  $\text{Co}^{+2}$  que son producidos en forma de sólidos heterogéneos, por ejem-

plo, formiato de cobalto es obtenido por tratamiento del producto oxo conteniendo  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  con oxígeno y ácido fórmico.

El ciclo de cobalto en la síntesis oxo se completa por la reintroducción del cobalto recuperado, ya sea como  $\text{Co}^{-1}$  en la forma de  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , como cobalto metálico o como sal de cobalto suspendido en un líquido adecuado.

c) Aislamiento de los productos de reacción. El producto de reacción libre de cobalto, se separa mediante destilación a presión normal. Inicialmente se aísla una mezcla de n e iso butiraldehídos que posteriormente, debido a pequeñas diferencias en el punto de ebullición ( $10^{\circ}\text{C}$ ), es separada en sus componentes puros usando una destilación fraccionada. El residuo de la mezcla de aldehídos contiene n e iso butanol que provienen de la hidrogenación del aldehído durante la reacción oxo, así como otros subproductos tales como: formiatos, acetales y los llamados aceites pesados. La mezcla residual es directamente hidrogenada y trabajada hacia los alcoholes.

Cuando se usan olefinas superiores en la hidroformilación, el aislamiento de los aldehídos correspondientes generalmente no se lleva a cabo y el producto crudo es hidrogenado hacia una mezcla de n e iso alcoholes inmediatamente después de remover el catalizador de cobalto.

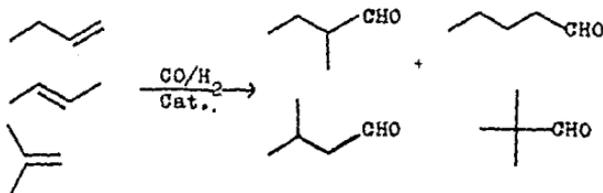
#### 6.- El Problema N:Iso en la Síntesis Oxo.

Al determinar que la relación máxima de producto lineal a ramificado es 80:20 para la reacción oxo catalizada por sistemas de Co no modificados, se ha observado que la formación del aldehído isomérico es generalmente más representativa (tiene mayor porcentaje) que las otras reacciones secundarias y/o paralelas. Por tanto, el estudio de este tipo de

aldehído, ha sido objeto de considerable atención.

a) Propeno y butenos.

Bajo condiciones experimentales de hidroformilación se obtuvieron 30 Kg de isobutiraldehído y 20 Kg de varios subproductos a partir de 100 Kg de propileno. En tanto que los 1 y 2 butenos e isobutileno presentes como una mezcla, sufren hidroformilación dando varios productos.



Los 1 o 2 butenos producen de 50-80% de n-valeraldehído y de 20-50% de -2-metil butanal, los que después de la hidrogenación son marcados como alcohol amflico. Los isómeros individuales, obtenidos vía la destilación del aldehído o alcohol, pueden usarse como intermediarios. En algunas ocasiones se requiere un contenido relativamente alto del isómero iso para aplicaciones especiales, una de ellas es la preparación de lubricantes sintéticos. Además, se obtiene una cantidad considerable de -3-metil butanal y muy poco de -2,2-dimetil propanal a partir de la hidroformilación de isobutileno. En este caso los isómeros se emplean individualmente, ya sea como aldehído o alcohol.

b) Olefinas superiores como materia prima.

Generalmente, la hidroformilación de pentenos y hexenos no tiene impacto industrial. Sin embargo, la conversión de

-1-hexeno en n-heptaldehído podría ser significativa, ya que el ácido heptanoico o mezclas n-iso del mismo son importantes para la manufactura de lubricantes sintéticos.

La distribución isomérica deseable de los productos oxo, esta determinada principalmente por su aplicación. Entonces mezclas isoméricas de ácidos carboxílicos de:  $C_{7/8}$ ,  $C_{8/9}$ ,  $C_{9/10}$ , son particularmente deseables en forma de la sal metálica correspondiente, la cual es altamente soluble en aceite propiedad que se utiliza para la manufactura de desecantes en pinturas.

Por otro lado, en la manufactura de alcoholes para detergentes, vía la hidroformilación de  $\alpha$ -olefinas de  $C_{10-16}$  es deseable que las cantidades de los productos secundarios sean mínimas.

#### 7.- Hidroformilación de Estructuras Particulares.

Basicamente todas las olefinas pueden ser hidroformiladas, no obstante, difieren en su reactividad. Wender y Marko hicieron un estudio sistemático de la relación entre la estructura de la olefina y la velocidad de reacción.<sup>62</sup>

Las olefinas terminales lineales reaccionan más rápidamente con catalizadores de cobalto. La velocidad disminuye ligeramente al aumentar el peso molecular. La velocidad de reacción de olefinas internas es casi la tercera parte de su isómero terminal. Siempre existe una disminución en la velocidad de reacción cuando la olefina esta ramificada, la disminución más significativa ocurre cuando la olefina posee sustitución alquímica en uno de los átomos de carbono del doble enlace. Ramificaciones a más de un átomo de carbono tienen menor efecto.

Las olefinas cíclicas exhiben un comportamiento variable, en tanto que el ciclohexano reacciona muy lentamente, ciclohepteno y ciclopenteno reaccionan más rápidamente que las olefinas lineales internas. El aumento de la velocidad de reacción en estos compuestos, es debida a su tendencia a reaccionar de tal manera que se elimine la tensión en el anillo causada por el doble enlace. Heil y Marko presentaron la secuencia de velocidades de reacción de varias olefinas con hidruro carbonil de rodio.

Estireno > n-Olefinas > n-Olefinas > Olefinas > Olefinas  
 Terminales Internas Monosustituidas Multisustituidas

También se estableció que de los dos isómeros cis-trans-2-octenos, el isómero cis es el más reactivo hacia la hidroformilación. La isomerización del doble enlace puede ser catalizada asimismo por precursores de la hidroformilación.

La distribución de los productos de reacción, a partir de la hidroformilación, depende en una considerable extensión de la estructura de la olefina y de las condiciones de reacción aplicadas. Olefinas que no pueden ser isomerizadas: etileno y olefinas que no cambian su estructura después de la isomerización del doble enlace, olefinas cíclicas no sustituidas, siempre generan productos de reacción uniformes. En todos los otros casos se obtienen mezclas de aldehídos isómeros.

La hidroformilación de olefinas terminales lineales, bajo condiciones del proceso oxo, conduce a la formación favorable de aldehídos lineales (55-80%), cuando la longitud de la cadena incrementa, se observa una caída en la proporción



cionan como donadores de electrones. Así aquellos complejos de carbonil cobalto con fosfinas terciarias catalizan la hidroformilación de olefinas ( $180^{\circ}\text{C}$  y 30 atm.) y producen particularmente rendimientos altos de aldehídos y alcoholes lineales usando como sustratos  $\alpha$ -olefinas. Los sistemas de este tipo tienen aplicación en el proceso oxo Shell y son especialmente adecuados para la manufactura de alcoholes ya que hidrogenan inmediatamente los aldehídos.

A temperaturas de reacción altas ( $180$ - $200^{\circ}\text{C}$ ) la poderosa tendencia hacia la hidrogenación de los complejos de carbonil cobalto con fosfinas terciarias hacen que el sustrato olefínico se reduzca a la parafina correspondiente en cantidades notables. En contraste, la hidroformilación con carbonilos de cobalto conteniendo como ligantes alquilfosfitos, detiene la reacción en el estado aldehído aún a altas temperaturas sin que se produzcan alcoholes.

En esta parte bibliográfica se han analizado las diferentes características de la reacción oxo, particularmente las que corresponden a la formación de aldehídos y como se puede constatar el proceso tiene una gran aplicación.

En el capítulo siguiente, se presenta el protocolo experimental observado en el presente trabajo al estudiar la reacción de hidroformilación de  $n$ -penteno. El sistema usado como precursor catalítico en fase homogénea para este proceso, fué un compuesto carbonílico bimetalico Co-Sn.

## II SECCION EXPERIMENTAL

## 1.- Aparatos.

Los espectros de IR se registraron en un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 5SX.

Las reacciones de hidroformilación se realizaron en un reactor Parr de Alta Presión modelo A 430 F. Todas las operaciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de  $N_2$  con la ayuda de una línea mixta de  $N_2$ -vacío.

Las mezclas de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890, equipado con detector de ionización y columna HP 225 (10 m X 0.530 mm) usando  $H_2$  como gas acarreador a una velocidad de flujo de 2 ml/min a temperatura programada de  $40^{\circ}C$  1 min,  $10^{\circ}C$  por minuto  $65^{\circ}C$ .

Los espectros de masas se determinaron en un aparato R10-10 controlado por un sistema DPP 8M y la calibración se realizó con FC 43 como estandar, las muestras fueron introducidas utilizando la técnica de introducción directa.

## 2.- Purificación de Disolventes.

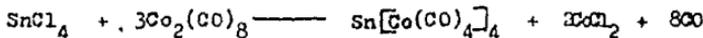
El THF se pasa a través de una columna empacada con alúmina recibiendo en un matraz de pera de 2000 ml, se agrega  $Na_2CO_3$  anhidro agitando la solución, la sal se elimina por decantación y se somete el disolvente a la temperatura de reflujo en presencia de KOH bajo corriente de  $N_2$  durante 24 horas. Una vez terminado este tiempo, el disolvente se enfría y separa del KOH. Finalmente se adiciona sodio metálico y benzofenona como indicador. El matraz se coloca nuevamente a reflujo bajo corriente de  $N_2$ . El disolvente se recupera en un condensador equipado con una llave, que está directamente acoplado al matraz del disolvente, y se saca a

partir de esta última etapa de purificación, mediante una je ringa cada vez que va a ser utilizado.

Similar técnica se emplea para purificar benceno y acetona a excepción del reflujo con KOH.

### 3.- Síntesis del Precursor Catalítico.

Tetrakis Tetracarbonil Cobaltato de Estaño,  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ <sup>5,17</sup>  
 A una solución de 12.0 g (35.1 mmoles) de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en 50 ml de THF purificado y fresco se agrega una solución de 2.6 g (10.0 mmoles) de  $\text{SnCl}_4$  en 50 ml del mismo disolvente. La solución libera lentamente CO mientras se agita a temperatura ambiente. Después de 4 horas la mezcla de reacción se filtra dando 1.8 g de cristales oscuros del producto crudo. El filtrado se evapora a una cuarta parte del volumen original y se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. La filtración da 1.6 g adicionales del producto. Los productos crudos combinados se extraen con 250 ml de acetona la cual se evapora a aproximadamente 5 ml, dando 1 g de cristales brillantes rojos oscuros como producto puro, el cual es sensible al aire. Todas las operaciones se realizan bajo condiciones estrictamente anaeróbicas.



El espectro de infrarrojo del catalizador, en solución bencénica, muestra dos bandas fuertes a 2078 y 2018  $\text{cm}^{-1}$  y una tercera banda débil a 1995  $\text{cm}^{-1}$  las cuales son, de acuerdo con reportes previos,<sup>17</sup> características de la especie mencionada. Figura 4.

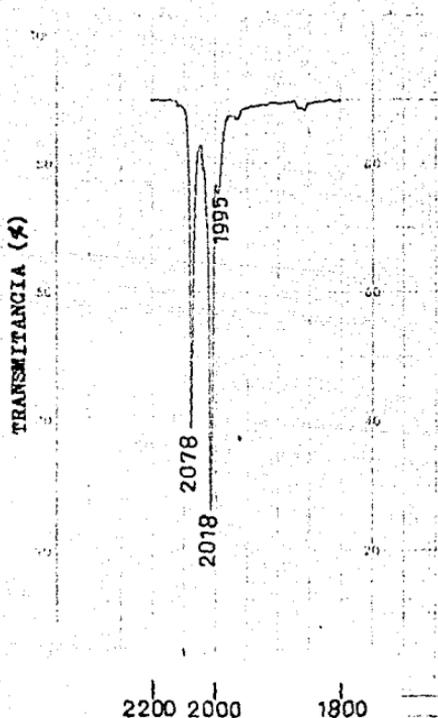


Figura 4: Región de vibración carbonílica en el espectro de infrarrojo de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  en solución bencénica.

En el espectro de masas se determina un fragmento con  $m/z$  776 que corresponde a  $\text{SnCo}_4(\text{CO})_{15}^+$  y que representa el ión molecular menos un grupo carbonilo. Se ha observado<sup>17</sup> que en el espectro de masas de derivados de carbonilos de cobalto, el fragmento de mayor  $m/z$  observado es precisamente el ión molecular menos un grupo carbonilo, esto es un comportamiento típico de estas especies químicas. A partir de este fragmento  $\text{SnCo}_4(\text{CO})_{15}^+$  se detectan pérdidas consecutivas de 28

unidades (CO) hasta llegar a  $\text{SnCo}_4^+$ . Figura 5.

Fragmento	m/z	Fragmento	m/z
$\text{Co}^+$	59	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_5^+$	496
$\text{Sn}^+$	120	$\text{SnCo}_3(\text{CO})_8^+$	521
$\text{SnCo}^+$	139	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_6^+$	524
$\text{SnCo}_2^+$	238	$\text{SnCo}_3(\text{CO})_9^+$	549
$\text{SnCo}_3^+$	297	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_7^+$	552
$\text{SnCo}_3(\text{CO})^+$	325	$\text{SnCo}_3(\text{CO})_{10}^+$	577
$\text{SnCo}_3(\text{CO})_2^+$	353	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_8^+$	580
$\text{SnCo}_4^+$	356	$\text{SnCo}_3(\text{CO})_{11}^+$	605
$\text{SnCo}_3(\text{CO})_3^+$	381	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_9^+$	608
$\text{SnCo}_4(\text{CO})^+$	384	$\text{SnCo}_3(\text{CO})_{12}^+$	633
$\text{SnCo}_3(\text{CO})_4^+$	409	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_{10}^+$	636
$\text{SnCo}_4(\text{CO})_2^+$	412	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_{11}^+$	664
$\text{SnCo}_3(\text{CO})_5^+$	437	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_{12}^+$	692
$\text{SnCo}_4(\text{CO})_3^+$	440	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_{13}^+$	720
$\text{SnCo}_3(\text{CO})_6^+$	465	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_{14}^+$	748
$\text{SnCo}_4(\text{CO})_4^+$	468	$\text{SnCo}_4(\text{CO})_{15}^+$	776
$\text{SnCo}_3(\text{CO})_7^+$	493		

Figura 5: Datos del espectro de masas de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ .

En el espectro de masas realizado, se detectaron únicamente los fragmentos de  $\text{Co}^+$  hasta  $\text{SnCo}_4(\text{CO})_{10}^+$ , los demás se establecen de acuerdo con reportes previos.<sup>17</sup>

La estructura tridimensional de este complejo ha sido confirmada por estudios de difracción de rayos X.<sup>4,8</sup> Figura 6.

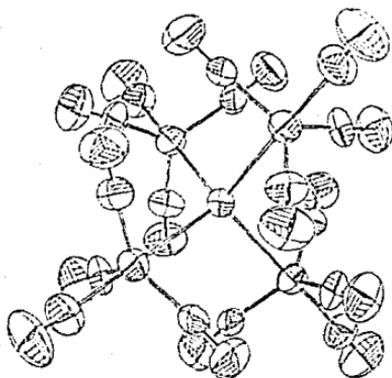


Figura 6: Estructura tridimensional de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ .

#### 4.- Reacciones Catalíticas.

Todas las operaciones se realizaron bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  utilizando las técnicas convencionales de vacío y Schlenk. El disolvente, benceno, fué previamente purificado como lo indica la técnica correspondiente. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable al cual se le introdujeron 100 ml de benceno mediante una jeringa hipodérmica a través de un tapon de caucho bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , inmediatamente después se agregó una solución de  $2.28 \times 10^{-5}$  moles de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  disueltos en 30 ml de benceno, 9.14 mmoles de  $\alpha$ -1-penteno y 30 ml de benceno de la misma manera. En seguida se admitió  $\text{H}_2/\text{CO}$  hasta alcanzar la presión deseada. Se llevo hasta la temperatura de operación y se inició la agitación durante el intervalo de tiempo determinado.

Las condiciones de reacción así como la metodología ex-

perimental para el resto de los experimentos son semejantes, salvo algunas variantes como: diferencias en la relación  $H_2:CO$ , así como la olefina:Co, diferentes presiones totales y presencia de ligantes. Los datos de todos los experimentos se proporcionan en la tabla 1.

Al término del tiempo marcado, la agitación se paró y se enfrió el reactor a temperatura ambiente. Los gases se liberaron a través de una válvula, se abrió el reactor y su contenido fué analizado por cromatografía en fase vapor y espectroscopía en el IR.

Algunos experimentos se monitorearon tomando muestras en determinados intervalos de tiempo mediante una válvula especial integrada al reactor. Con los experimentos realizados, se evaluaron los siguientes parámetros de la reacción:

- a) Efecto de la presión total en gas de síntesis ( $H_2/CO=1$ ) empleando presiones de 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 psi.
- b) Efecto de una presión total constante, pero relación  $H_2/CO$  variable. De tal forma que:  $H_2/CO = 0.5, 1, 2, 3$  y 4.
- c) Influencia de la presión parcial de  $H_2$ .
  - $P_{CO}$  a la mitad de la óptima.
  - $P_{H_2}$  de tal manera que:  $H_2/CO = 0.5, 1.0, 1.25$  y 1.5.
- d) Influencia de la presión parcial de CO.
  - $P_{H_2}$  a la mitad de la óptima.
  - $P_{CO}$  de tal manera que:  $CO/H_2 = 0.5, 1.0, 1.25$  y 1.5.
- e) Influencia de la relación olefina/cobalto.
  - De tal manera que: olefina/cobalto = 200, 150, 100 y 50.
  - Manteniendo constante cobalto y olefina variable.

f) Influencia de la relación olefina/cobalto.

De tal manera que: olefina/cobalto = 200, 150, 100 y 50.  
Manteniendo constante olefina y cobalto variable.

g) Influencia de la presencia de ligante en el sistema.  
Monodentado y bidentado.

h) Estudio del perfil de la reacción empleando diferentes en  
tidades catalíticas.

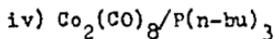
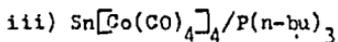
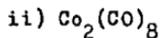
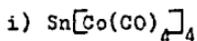


Tabla 1: Condiciones de operación de las reacciones catalíticas.

Parámetros	Efecto de la presión total en gas de síntesis $H_2/CO = 1$						Efecto de una presión total constante pero $H_2/CO$ variable				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Reacciones											
Condiciones											
Sustrato (mmoles)	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14
Catalizador (moles)	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$
Disolvente (ml)	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
Presión (psi)	500	600	700	800	900	1000	800	800	800	800	800
Relación $H_2:CO$	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:2	1:1	2:1	3:1	4:1
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
RPM	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Tiempo (hrs)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

Sustrato: *n*-penteno

Catalizador:  $Sn[Co(CO)_4]_4$

Disolvente: benceno

Tabla 1: Continuación

Parámetros	Influencia de la presión parcial de $H_2$ , $P_{CO}$ a la mitad de la óptima				Influencia de la presión parcial de $CO$ , $P_{H_2}$ a la mitad de la óptima				Influencia de la relación olefina/ $Co$ olefina variable, cobalto constante			
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Reacciones												
Condiciones												
Sustrato (moles)	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	4.57	9.14	13.78	18.27
Catalizador (moles)	$2.26 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.29 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$
Disolvente (ml)	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
Presión (psi)	600	800	900	1000	600	800	900	1000	800	800	800	800
Relación $H_2:CO$	1:2	1:1	1.25:1	1.5:1	2:1	1:1	1:1.25	1:1.5	2:1	2:1	2:1	2:1
Temperatura ( $^{\circ}C$ )	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
RFW	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Tiempo (hrs)	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

Sustrato: -1-penteno

Catalizador:  $Sn[Co(CO)_4]_4$

Disolvente: benceno

Tabla 1: Continuación

Parámetros	Influencia de la relación olefina/Co, olefina etc. Co variable			Influencia ligante/catalizador		Perfiles cinéticos de la reacción con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$			
	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Reacciones									
Condiciones	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Sustrato (mmoles)	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14	9.14
Catalizador (moles)	$4.56 \times 10^{-5}$	$1.52 \times 10^{-5}$	$1.17 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$5.06 \times 10^{-5}$	$2.28 \times 10^{-5}$	$5.06 \times 10^{-5}$
Disolvente (ml)	160	160	160	160	160	160	160	160	160
Presión (psi)	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Relación $\text{H}_2:\text{CO}$	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	150	150	150	150	150	150	150	150	150
RFM	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Tiempo (hrs)	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Ligante				I $9.1 \times 10^{-5}$	II $9.1 \times 10^{-5}$			I $9.1 \times 10^{-5}$	I $9.1 \times 10^{-5}$

Sustrato: -1-penteno

Catalizador:  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$

Disolvente: benceno

⊗: se usa como catalizador  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

I: ligante  $(\text{n-bu})_3\text{P}$

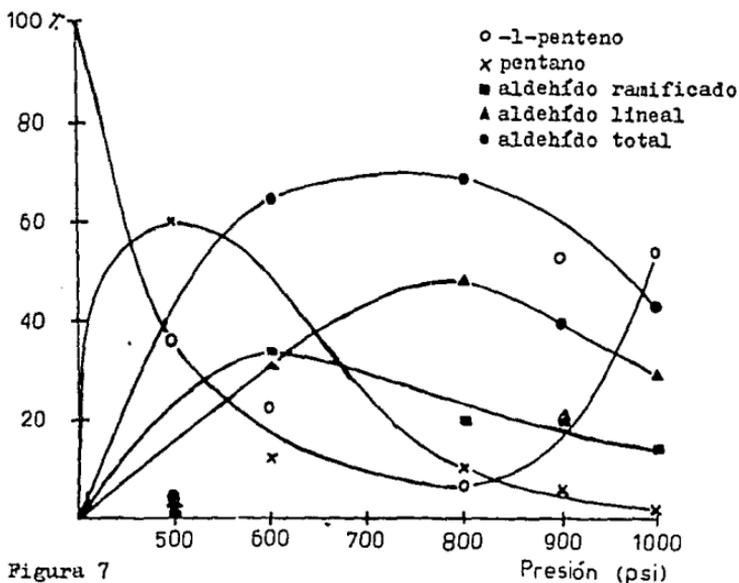
II: ligante difenilfosfetano

### III RESULTADOS

- 1) Efecto de la presión total en gas de síntesis, en la hidroformilación de -1-penteno con  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{CO}$  1:1.

Tabla 2

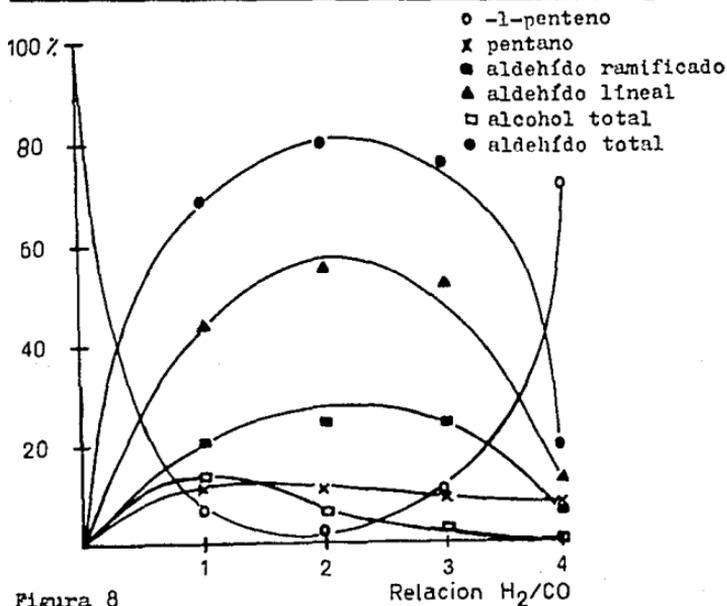
Presión (psi)	500	600	800	900	1000
Compuesto					
-1-penteno	36.23	22.50	6.34	53.22	54.01
pentano	60.47	12.03	11.22	6.34	2.33
aldehído ramificado	0.47	34.00	20.10	19.67	14.47
aldehído lineal	2.82	31.19	49.16	20.61	29.18
alcohol ramificado	--	0.19	7.83	--	--
alcohol lineal	--	--	5.33	--	--
aldehído total	3.29	65.19	69.26	40.28	43.65
alcohol total	--	0.19	13.16	--	--
tasa trans. global	63.76	77.41	93.64	46.66	45.98
selectividad aldehído	5.15	84.21	73.96	86.32	94.93
rel. lineal/ramificado	6.00	0.91	2.44	1.04	2.01



- 2) Efecto de la presión total constante (800 psi) pero  $H_2/CO$  variable, de tal forma que la relación sea 1, 2, 3 y 4; en la hidroformilación de -1-penteno con  $Sn[Co(CO)_4]_4$  en benceno a  $150^\circ C$ .

Tabla 3

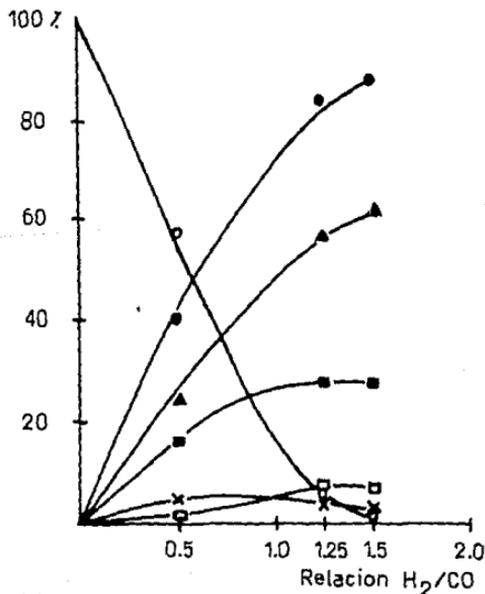
Relación Compuesto	1	2	3	4
-1-penteno	6.34	1.91	10.97	71.88
pentano	11.22	11.35	9.43	8.53
aldehído ramificado	20.10	24.62	24.56	6.59
aldehído lineal	49.16	55.76	52.36	12.97
alcohol ramificado	7.83	2.39	0.53	—
alcohol lineal	5.33	3.94	2.41	—
aldehído total	69.26	80.37	76.92	19.56
alcohol total	13.16	6.33	2.94	—
tasa trans. global	93.64	98.05	89.29	28.09
selectividad aldehído	73.96	81.96	86.14	69.63
rel. lineal/ramificado	2.44	2.26	2.13	1.96



- 3) Influencia de la presión parcial de  $H_2$ .  $P_{CO}$  a la mitad de la óptima (400 psi),  $P_{H_2}$  de tal manera que  $H_2/CO$ : 0.5; 1.25; 1.5; en la hidroformilación de *n*-1-penteno con  $Sn[Co(CO)_4]_4$  en benceno a  $150^\circ C$ .

Tabla 4

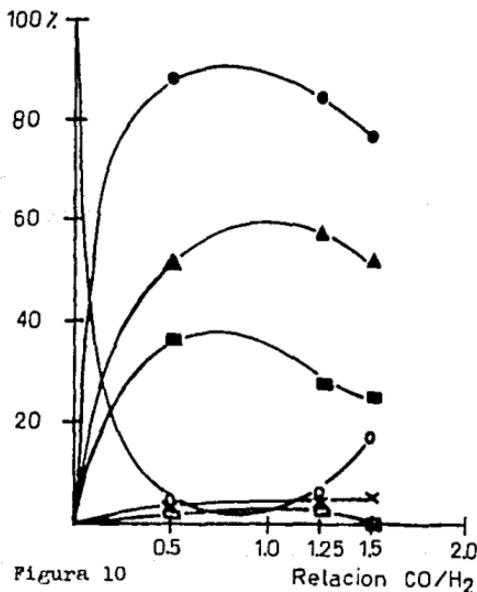
Relación Compuesto	0.5	1.25	1.5
<i>n</i> -1-penteno	54.72	5.41	1.27
pentano	4.65	4.13	2.85
aldehído ramificado	16.23	27.73	27.11
aldehído lineal	24.28	56.67	61.93
alcohol ramificado	--	1.98	2.15
alcohol lineal	0.09	4.05	4.65
aldehído total	40.51	84.40	89.04
alcohol total	0.09	6.03	6.80
tasa trans. global	45.25	94.56	98.69
selectividad aldehído	89.52	89.25	90.22
rel. lineal/ramificado	1.49	2.04	2.26



- 4) Influencia de la presión parcial de  $\text{CO}$ ,  $P_{\text{H}_2}$  a la mitad de la óptima (400 psi),  $P_{\text{CO}}$  de tal manera que  $\text{CO}/\text{H}_2$ : 0.5; 1.25; 1.5; en la hidroformilación de  $\text{-1-penteno}$  con  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$ .

Tabla 5

Relación Compuesto	0.5	1.25	1.5
-1-penteno	4.56	6.75	17.50
pentano	3.18	4.00	5.35
aldehído ramificado	36.26	27.64	25.19
aldehído lineal	52.23	57.36	51.94
alcohol ramificado	1.43	1.51	—
alcohol lineal	2.30	2.71	—
aldehído total	88.49	85.00	77.13
alcohol total	3.73	4.22	—
tasa trans. global	95.40	93.22	82.48
selectividad aldehído	92.75	91.18	93.51
rel. lineal/ramificado	1.44	2.07	2.06



5) Influencia de la relación olefina/Co: 50, 100, 150 y 200, manteniendo la concentración del catalizador constante y la concentración de la olefina variable, en la hidroformilación de *n*-1-penteno con  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$  y 800 psi  $\text{H}_2/\text{CO}$  2:1.

Tabla 6

Relación Compuesto	50	100	150	200
<i>n</i> -1-penteno	13.91	5.93	5.04	12.99
pentano	13.13	9.15	5.74	5.34
aldehído ramificado	18.76	25.54	28.26	23.56
aldehído lineal	51.64	53.23	55.81	58.09
alcohol ramificado	—	2.12	1.71	—
alcohol lineal	2.31	4.00	3.40	—
aldehído total	70.40	78.77	84.07	81.65
alcohol total	2.31	6.12	5.11	—
tasa trans. global	85.84	94.04	94.92	86.99
selectividad aldehído	82.01	83.76	88.56	93.86
rel. lineal/ramificado	2.75	2.08	1.97	2.46

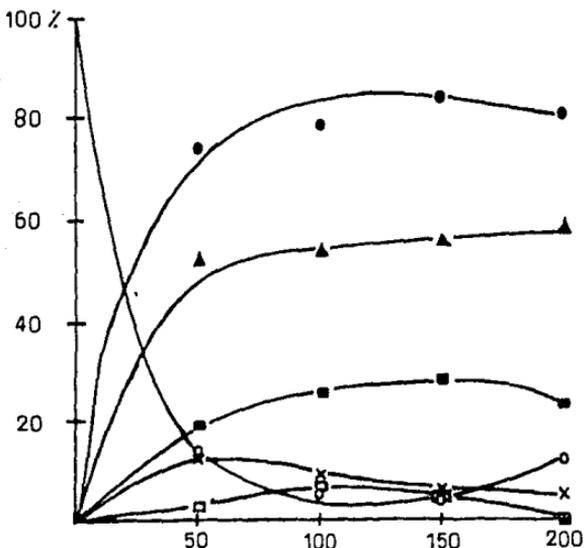


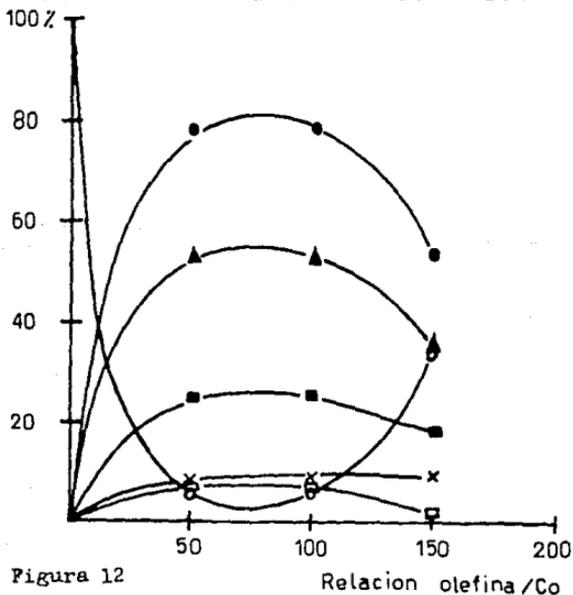
Figura 11

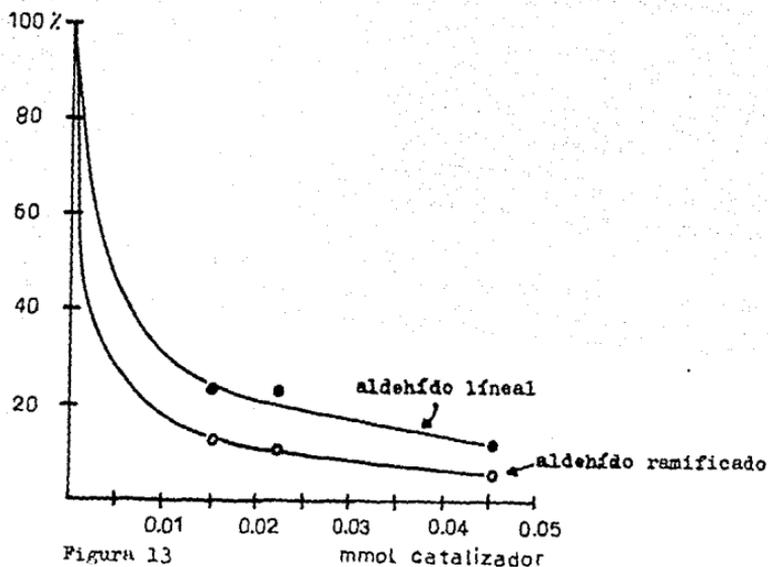
Relación olefina/Co

- 6) Influencia de la relación olefina/Co: 50, 100 y 150, manteniendo la concentración de la olefina constante y la concentración del catalizador variable, en la hidrometilación de *n*-1-penteno con  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$  y 800 psi  $\text{H}_2/\text{CO}$  2:1.

Tabla 7

Relación Compuesto	50	100	150
-1-penteno	5.30	5.93	34.78
pentano	8.39	9.15	9.30
aldehído ramificado	25.53	25.54	18.42
aldehído lineal	53.25	53.23	35.50
alcohol ramificado	3.04	2.12	0.79
alcohol lineal	4.46	4.00	1.17
aldehído total	78.78	78.77	53.92
alcohol total	7.50	6.12	1.96
tasa trans. global	94.67	94.04	65.18
selectividad aldehído	83.21	83.76	82.72
rel. lineal/ramificado	2.08	2.08	1.92





- 7) Influencia de la presencia de ligante mono y bidentado en la hidrogenación de *n*-penteno con  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$  y 800 psi. de  $\text{H}_2/\text{CO}$  2:1. Relación ligante/catalizador = 4.

Tabla 8

Ligante	I	II
Compuesto		
<i>n</i> -penteno	14.48	94.79
pentano	9.69	3.32
aldehído ramificado	26.27	0.82
aldehído lineal	47.31	1.05
alcohol ramificado	0.66	—
alcohol lineal	1.56	—
aldehído total	73.58	1.87
alcohol total	2.22	—
tasa trans. global	85.49	5.19
selectividad aldehído	86.08	36.03
rel. lineal/ramificado	1.80	1.28

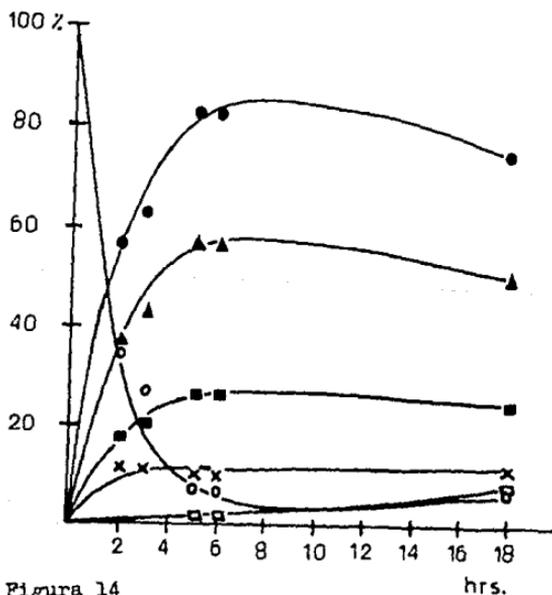
I: Ligante monodentado tri-*n*-butilfosfina

II: Ligante bidentado bisdifenilfosfetano

8a) Perfil cinético de la reacción de hidroformilación de  
 -1-penteno con  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$  y 800 psi  
 $\text{H}_2/\text{CO}$  2:1.

Tabla 9

Muestra (hrs)	2	3	5	6	18
Compuesto					
-1-penteno	34.03	26.74	6.69	6.83	6.56
pentano	11.31	11.00	9.42	9.37	11.89
aldehído ramificado	17.89	20.02	26.52	26.30	24.50
aldehído lineal	36.75	42.22	56.32	56.16	49.82
alcohol ramificado	—	—	—	0.08	2.40
alcohol lineal	—	—	1.05	1.23	4.80
aldehído total	56.64	62.24	82.84	82.46	74.32
alcohol total	—	—	1.05	1.31	7.12
tasa trans.global	65.95	73.24	93.29	93.14	93.14
selectividad aldehído	82.85	84.98	88.77	88.53	74.56
rel. lineal/ramificado	2.05	2.10	2.12	2.13	2.03



8b) Perfil cinético de la reacción de hidroformilación de -1-penteno con  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$  y 800 psi  $\text{H}_2/\text{CO}$  2:1.

Tabla 10

Muestra (hrs)	2	3	5	6	18
Compuesto					
-1-penteno	10.15	5.10	3.05	4.13	3.39
pentano	7.99	7.23	7.32	7.53	9.37
aldehído ramificado	24.76	26.54	27.21	26.66	24.13
aldehído lineal	56.31	59.77	60.60	59.07	51.90
alcohol ramificado	—	—	—	—	3.29
alcohol lineal	0.75	1.34	1.79	2.58	7.89
aldehído total	81.07	86.31	87.81	85.73	76.03
alcohol total	0.75	1.34	1.79	2.58	11.18
tasa trans. global	89.91	94.88	96.92	95.84	96.58
selectividad aldehído	90.26	90.96	90.60	89.45	78.72
rel. lineal/ramificado	2.27	2.25	2.22	2.21	2.15

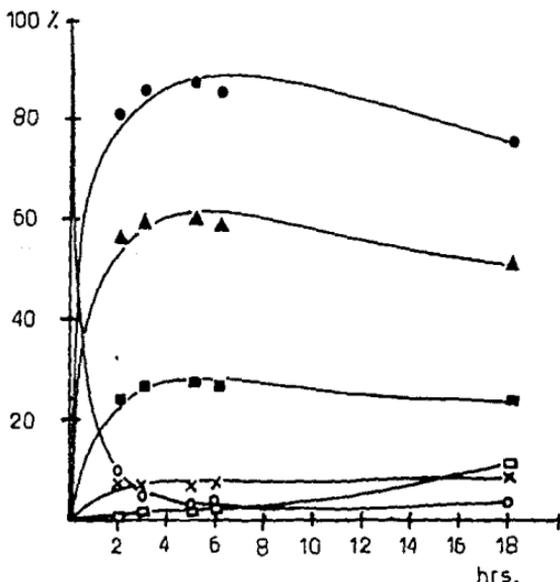


Figura 15

8c) Perfil cinético de la reacción de hidroformilación de -1-penteno con  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4/(\text{n-bu})_3\text{P}$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$  y 800 psi  $\text{H}_2/\text{CO}$  2:1.

Tabla 11

Muestra (hrs)	1	2	3	4	6	7
Conversione						
-1-penteno	43.80	35.68	28.19	20.60	14.84	12.26
pentano	8.94	8.60	8.19	8.02	7.87	7.90
aldehdo ramificado	15.01	16.97	19.79	21.97	23.87	24.47
aldehdo lineal	32.23	38.73	43.81	48.69	52.42	54.30
alcohol ramificado	---	---	---	---	---	0.01
alcohol lineal	---	---	---	0.63	0.92	1.02
aldehdo total	47.24	55.70	63.60	70.65	76.29	78.77
alcohol total	---	---	---	0.63	0.92	1.03
trans trans. global	56.18	64.30	71.79	74.30	86.08	87.70
selectividad aldehdo	84.08	86.62	88.69	89.09	89.66	89.81
rel. lineal/ramificado	2.14	2.28	2.21	2.21	2.19	2.21

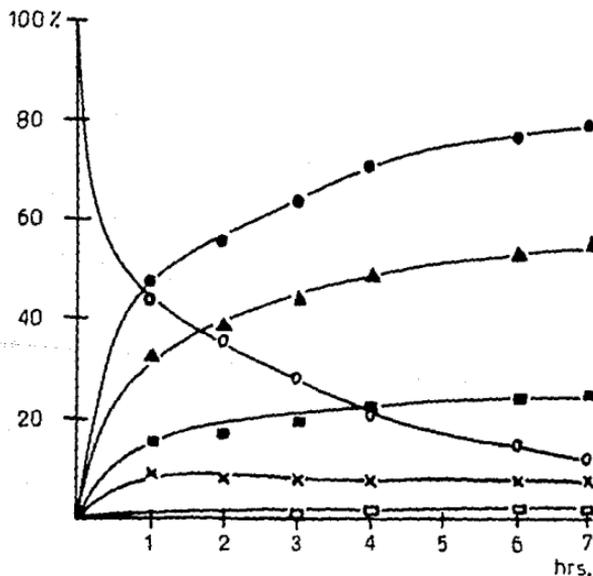


Figura 16

8d) Perfil cinético de la reacción de hidroformilación de -1-penteno con  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/(\text{n-bu})_3\text{P}$  en benceno a  $150^\circ\text{C}$  y 800 psi  $\text{H}_2/\text{CO}$  2:1.

Tabla 12

Muestra (hrs)	1	2	5	6	18
Compuesto					
-1-penteno	26.16	12.13	5.15	4.82	3.95
pentano	6.00	5.44	5.75	5.85	6.39
aldehído ramificado	21.96	25.97	27.23	27.07	23.72
aldehído lineal	45.40	55.42	58.37	57.91	50.24
alcohol ramificado	--	--	0.98	1.34	4.43
alcohol lineal	0.45	1.02	2.48	2.97	11.25
aldehído total	67.36	81.39	85.60	84.98	73.96
alcohol total	0.45	1.02	3.46	4.31	15.68
tasa trans, global	73.81	87.85	94.81	95.14	96.03
selectividad aldehído	91.26	92.64	90.28	89.32	77.01
rel. lineal/ramificado	2.06	2.13	2.14	2.13	2.11

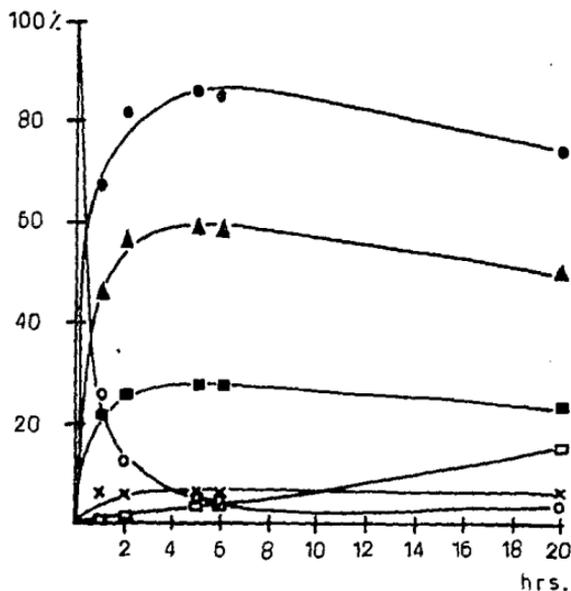


Tabla 13

$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ antes $\delta \text{ CO cm}^{-1}$	$\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ después $\delta \text{ CO cm}^{-1}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ antes $\delta \text{ CO cm}^{-1}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$ después $\delta \text{ CO cm}^{-1}$	$\text{HCo}(\text{CO})_4$ $\delta \text{ CO cm}^{-1}$
1994 F	1994 F	1995 F	1994 MF	2043 MF
2012 MF	2016 MF	2019 MF	2019 MF	
2080 MF	2036 F	2069 F	2070 F	
	2068 D			

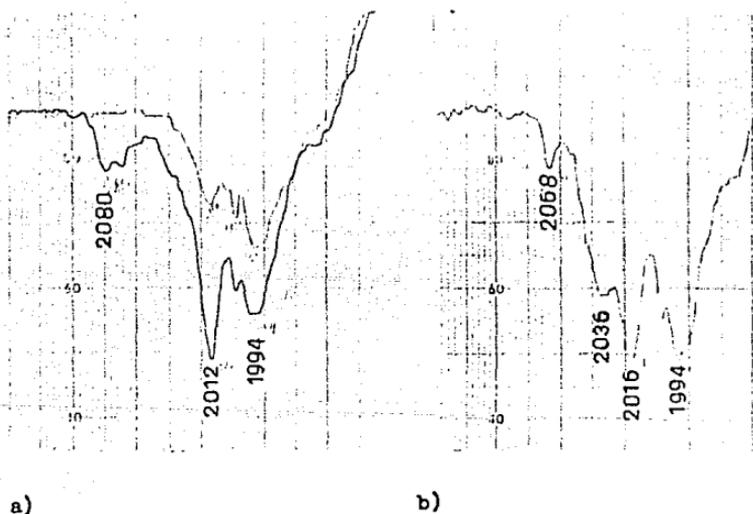


Figura 18: Espectros IR de la mezcla de reacción catalizada por  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ . a) antes b) después.<sup>31</sup>

#### IV DISCUSION DE RESULTADOS

A partir de la tabla 2, puede observarse que la conversión en aldehídos aumenta proporcionalmente con la presión hasta un valor máximo de 800 psi para después disminuir a presiones mayores, un efecto similar ha sido reportado por Brewis<sup>6</sup> al usar  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  como catalizador, probablemente el aumento en la presión (más alta de un cierto valor) de lugar a especies con diferente nuclearidad que resulten inactivas. Al mantener constante la presión total de 800 psi, variando la relación de gas de síntesis (tabla 3 figura 8) se encuentra que la mayor transformación del sustrato es obtenida a una relación de  $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ , sin embargo una concentración más elevada de hidrógeno disminuye la velocidad de reacción, pero para este sistema es interesante hacer notar que no se acentúan las propiedades hidrogenantes ya que la conversión en alcoholes o en el hidrocarburo saturado es constante en todos los casos, es probable que la caída súbita en el rendimiento tenga origen en la disminución de la presión parcial de CO la cual es importante para asegurar la presencia de la entidad catalítica.

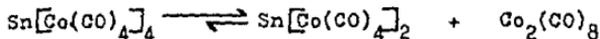
En la tabla 4 y en la figura 9 se analiza el efecto de la presión parcial de  $\text{H}_2$  a una presión de CO constante, un aumento de la  $P_{\text{H}_2}$  induce una activación de la catálisis sin afectar la selectividad en aldehídos mientras que un aumento en la  $P_{\text{CO}}$  disminuye la velocidad de reacción, este efecto ha sido previamente reportado por Natta<sup>34</sup> al utilizar  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  como precursor. A partir de este estudio se fijaron las condiciones experimentales para las reacciones efectuadas posteriormente.

Al analizar la influencia de la relación sustrato/catalizador se llevaron a cabo dos series de experimentos, una

de ellas comprendió el aumento en la concentración de olefina manteniendo constante la cantidad de catalizador, como se ve en la figura 11, la proporción de productos se mantiene alta y sólo a una concentración de olefina constante y variable proporción de catalizador el rendimiento decrece de manera importante (figura 12) probablemente debido a un efecto de dilución, ya que de acuerdo a las dimensiones físicas del sistema continente de la reacción debe existir una concentración mínima de catalizador en un volumen dado del disolvente de tal modo que pueda ejercer su actividad eficientemente.

En la figura 13 se analiza el efecto de la concentración de catalizador con respecto al número de ciclos horarios (turnover) para el aldehído lineal y ramificado, como puede observarse el número de ciclos disminuye a medida que la concentración del metal aumenta lo cual de acuerdo a los criterios de Laine,<sup>23</sup> esto indica la disgregación parcial del sistema bimetálico original en una especie más pequeña la cual resulta ser la verdadera especie catalítica.

Un estudio realizado acerca de la estabilidad de  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  con respecto a la presión,<sup>7</sup> indica que a bajas presiones de CO (400 psi) el siguiente equilibrio es desplazado a la derecha.



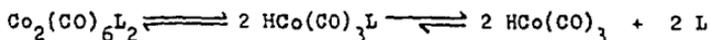
esto aunado al criterio anterior sugiere que el precursor  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  da lugar a  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  por eliminación reductiva para posteriormente producir  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  y así llevar a cabo el correspondiente ciclo catalítico.

En la tabla 8 se presenta el estudio realizado al adicionar un ligante mono y bidentado de manera que por cada á tomo metálico se tenga una molécula de ligante, del estudio se observa que la adición de una entidad bidentada inhibe fuertemente la reacción, es posible que la presencia de una o varias moléculas de la difosfina en la esfera de coordinación del cobalto induzca fuertes características estéricas que impidan la coordinación del sustrato, la adición de una fosfina monodentada aparentemente no tiene influencia en el sistema ya que la selectividad, la velocidad y la relación aldehído lineal/ramificado es prácticamente la misma que en el proceso donde no se adiciona ligante, esto sugiere la exi stencia de una especie en la cual no se tenga una entidad fosforada coordinada al cobalto que de por resultado un catalizador con una débil capacidad hidrogenante y una linealidad característica de un sistema no modificado, similar a lo reportado por Mathey.<sup>27</sup>

Al llevar a cabo el estudio de los perfiles de la reacción usando como precursores catalíticos los sistemas  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  modificados o no con tri-n-butyl fosfina las úni cas diferencias observadas son: la velocidad de la reacción (generalmente más lenta en el caso del sistema bimetalico Co-Sn) y la nula influencia en el sistema por la adición de ligante, en cuanto a la primera se refuerza el criterio anteriormente expresado en el cual el sistema original debe dar lugar a la formación de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  especie que cataliza el pro ceso, esta reacción debe ser lenta lo cual retarda la forma ción de productos.

Cuando se lleva a cabo el estudio de la adición de ligante al sistema catalítico, no se observa cambio alguno tan

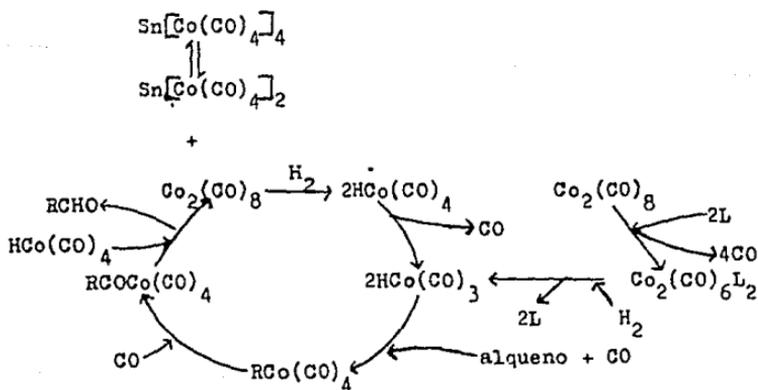
to en la capacidad hidrogenante como en la relación aldehído lineal:ramificado la cual casi siempre es igual a 2, esto está de acuerdo con el equilibrio siguiente:



la obtención predominante de esta última especie daría una entidad catalítica activa con una linealidad característica de un sistema sin modificar.<sup>27</sup>

Al efectuar el estudio por IR de la solución catalítica antes y después de la reacción se observa que al utilizar  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  como promotor, este debe dar lugar a la especie  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  ya que el IR de la solución final muestra una banda en  $2036 \text{ cm}^{-1}$  (fuerte) característica de la vibración  $\delta$  CO del mencionado hidruro (tabla 13 y figura 18) lo anterior es un apoyo más a la idea de que la especie precursora genera  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

A continuación se presenta un esquema que toma en cuenta los hechos experimentales anteriormente discutidos y que se basa en el mecanismo hasta ahora aceptado de Heck y Brealow.<sup>30</sup>



## V CONCLUSION

Al evaluar la entidad  $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$  como precursor catalítico en fase homogénea, se encuentra que dicho sistema promueve la reacción de hidroformilación de *n*-1-penteno a una velocidad más lenta que cuando se utiliza  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Las evidencias experimentales permiten sugerir que en las condiciones de temperatura y presión usadas el sistema bimetalico original se descompone generando dicobalto octacarbonilo, compuesto que inicia el ciclo catalítico. Al parecer la disgregación de la especie cobalto-estaño es un proceso que ocurre lentamente de manera que el tiempo de residencia de sustrato y reactivo es grande pero determina que la reacción sea selectiva en aldehído inhibiendo su ulterior reducción en alcoholes, lo anterior implica que el estaño está unido al cobalto al menos durante una parte del ciclo catalítico.

Asimismo, se encontró que el precursor estudiado puede operar con diferentes proporciones de hidrógeno en el gas de síntesis utilizado sin menoscabo de su actividad y sin modificar su baja capacidad de reducción.

## VI BIBLIOGRAFIA

- 1.- Aime, S., Gobetto, R., Jannon, G. y Osella, D.: *J. Organomet. Chem.* 309, C51 (1986).
- 2.- Allum, G. K., Hancock, D. R., Howell, V. I., Lester, E. T., Mckenzie, S., Pitkethly, C. R. y Robinson J. P.: *Organometal. Chem* 107, 393 (1976).
- 3.- Anderson, R. J. y Boudart, M.: *Catalysis*, Vol. 1 Springer-Verlag Berlín Heilderberg, New York 1981.
- 4.- Bigorgne, M.: *Compt. Rend.* 266, 695 (1968).
- 5.- Bigorgne, M. y Quintin, A.: *Compt. Rend.* 264, 2055 (1967).
- 6.- Brewis, S.: *J. Chem. Soc.* 5014 (1964).
- 7.- Cabrera, A.: Resultados a ser publicados.
- 8.- Cabrera, A., Samain, H., Mortreux, A. y Petit, F.: Resultados a ser publicados.
- 9.- Clark, A. C., Terapane, J. P. y Orchin, M.: *J. Org. Chem.* 39, 2405 (1974).
- 10.- Cornils, B., Payer, R. y Traenckner, K. C.: *Hydrocarbon Process Nr. 6*, 83 (1975).
- 11.- Dubois, R. A., Garrou, P. E., Lavin, K. y Allock, H. R.: *Organometallics* 649, 3 (1984).
- 12.- Evans, D., Osborn, A. J. y Wilkinson, G.: *J. Chem. Soc. (A)* 3133 (1968).
- 13.- Falbe, J.: *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer-Verlag New York 1970.
- 14.- Falbe, J.: *J. Organomet. Chem.* 94, 213 (1975).
- 15.- Falbe, J.: *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Vol. 11 Springer-Verlag Berlín Heilderberg, New York, 1980.
- 16.- Garrou, E. P.: *Chem. Rev.* 85, 171 (1985).
- 17.- Graham, G. A. y Patmore, J. D.: *Inorg. Chem.* 7, 771 (1968).

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- 18.- Harris, V. T. y Pretzer, R. W.: *Inorg. Chem.* 24, 4437 (1985).
- 19.- Heck, F. A. y Breslow, S. D.: *J. Am. Chem. Soc.* 83, 4024 (1961).
- 20.- Hershman, A., Robinson, K. K., Craddock, H. J. y Roth, F. J.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 8, 372 (1969).
- 21.- Himmele, W. y Siegel, H.: *Tetrahedron Lett.* 907 (1976).
- 22.- Hughes, J. L. y Kirshenbaum, I.: *Ind. Eng. Chem.* 49, 1999 (1957).
- 23.- Laine, M. R.: *J. Mol. Catal.* 14, 137 (1982).
- 24.- Lemke, H.: *Hydrocarbon Proc.* 45, 148 (1966).
- 25.- Marko, L.: *J. Organomet. Chem.* 305, 333 (1986).
- 26.- Marko, L. y Ungvary, F.: *Organometallica* 1, 1120 (1982).
- 27.- Mathey, P. y Et. Al.: *Informations Chemie* 179, 191 (1986).
- 28.- Mills, G. A. y Gusumano, J. A.: *Catalysis in Kirk-Othamer Encyclopedia of Chemical Technology* (3a. Ed., Vol. 5) New York, Wiley, 1979.
- 29.- Mirbach, P. M.: *J. Mol. Catal.* 33, 23 (1985).
- 30.- Mirbach, P. M.: *J. Organomet. Chem.* 265, 205 (1984).
- 31.- Mirbach, P. M., Laege, J. y Lennertz, M. A.: *J. Organomet. Chem.* 171, 203 (1979).
- 32.- Moser, R. W., Papile, J. C., Brannon, A. D. y Duwell, A. R.: *J. Mol. Catal.* 41, 271 (1987).
- 33.- Murrell, L. L.: in *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press New York, 1977.
- 34.- Natta, G., Ercoli, R., Castellano, S. y Barbieri, H.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 4049 (1954).
- 35.- Natta, G., Ercoli, R. y Pino, P.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4496 (1952).

- 36.- Orchin, M.: Acc. Chem. Res. 14, 259 (1981).
- 37.- Orchin, M.: Catal. Rev.-Sci. Eng. 26, 59 (1984).
- 38.- Orchin, M. y Azran, J.: Organometallics 3, 197 (1984).
- 39.- Orchin, M. y Rupilius, W.: Catal. Rev. 6, 85 (1972).
- 40.- Parshall, W. G. y Putscher, E. R.: J. Chem. Ed. 63, 189 (1986).
- 41.- Paulik, F. E.: Catal. Rev. 6, 49 (1972).
- 42.- Pino, P.: J. Organomet. Chem. 200, 203 (1980).
- 43.- Pino, P.: J. Organomet. Chem. 200, 223 (1980).
- 44.- Pino, P., Et. Al.: Chim. Ind. (Milano) 50, 106 (1968).
- 45.- Pino, P., Oldani, F. y Consiglio, G.: J. Organomet. Chem. 250, 491 (1984).
- 46.- Pruet, R. L.: Advan. Organomet. Chem. 17, 1 (1974).
- 47.- Pruet, R. L. y Smith, A. J.: J. Org. Chem. 34, 327 (1969).
- 48.- Pryde, E. H., Frankel, E. N. y Cowan, J. C.: Amer. J. Oil. Chem. Soc. 49, 451 (1972).
- 49.- Robinson, K. K., Et. Al.: J. Catalysis 15, 245 (1969).
- 50.- Rupilius, W., McCoy, J. y Orchin, M.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 10, 142 (1971).
- 51.- Sakakura, T., Kobayashi, T., Hayashi, T., Kawabata, Y., Tanaka, M. y Ogata I.: J. Organomet. Chem. 171, 267 (1984).
- 52.- Schulz, H. F. y Bellstedt, F.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 12, 176 (1973).
- 53.- Sheldon, A. R.: Chemicals from Synthesis Gas, Dreidel Publishing Company 1983.
- 54.- Sisak, A., Ungvary, F. y Marko, L.: Organometallics 2, 1244 (1983).

- 55.- Stefani, A., Et. Al.: J. Am. Chem. Soc. 99, 1058 (1977).
- 56.- Sweany, L. R.: J. Am. Chem. Soc. 104, 3739 (1982).
- 57.- Tolman, G. A.: Chem. Rev. 77, 313 (1977).
- 58.- Tucci, E. R.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 7,  
32 (1968).
- 59.- Waller, J. P.: J. Mol. Catal. 31, 123 (1985).
- 60.- Weber, H., Dimmling, W. y Desai, A. M.: Hydrocarbon Pro-  
cess 4, 127 (1976).
- 61.- Weissermel, K. y Hans-Jürgen, A.: Industrial Organic  
Chemistry, Verlag Chemie-Weinheim New York 1978.
- 62.- Wender, I., Et. Al.: J. Amer. Chem. Soc. 78, 5401  
(1956).
- 63.- Wender, I. y Pino, P.: Organic Synthesis Via Metal Car-  
bonils, Wiley Interscience, New York, 1977.
- 64.- Wickson, E. J. y Dengler, H. P.: Hydrocarbon Process Nr.  
11, 69 (1972).
- 65.- Wood, D. C. y Garrou, E. P.: Organometallics 3, 170  
(1984).