

53  
200

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**COMPUESTOS DE RODIO COMO CATALIZADORES  
EN REACCIONES DE HIDROFORMILACION  
DE OLEFINAS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A  
ZITLALI GARCIA HERRERA



1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**Jurado asignado:**

**Presidente:** Profr. José María García Sainz.  
**Vocal:** Profr. José Luz González Chávez.  
**Secretario:** Profra. Silvia Elena Castillo Blum.  
**1er. Suplente:** Profr. Víctor Manuel Ugalde Saldivar  
**2o. Suplente:** Profr. Jesús Gracia Mora.

**Sitios donde se desarrolló el tema:**

**Departamento de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado de la  
Facultad de Química de la U.N.A.M.**

**y**

**Centro de Desarrollo e Investigación Aplicada. CELANESE Mexicana.**

**Asesor:** Dr. Silvia Elena Castillo Blum

**Sustentante:** Zitlali García Herrera

*Silvia Castillo Blum*  
*Zitlali García Herrera*

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad.

A los profesores, que en tu nombre, me proporcionaron los conocimientos y habilidades como algunas de las herramientas necesarias para el futuro;

Por permitir que en tus instalaciones se llevaran a cabo sueños y despertares, forjando mi vida;

Por permitirme ser parte de ti para, ahora, ser parte de mí.

A Lidia, amiga compañera y asesora.

A mis maestros y sinodales Chema y José Luz, por el apoyo técnico y moral.

A mis amigos del grandioso "214" por hacer de él un lugar bello para vivir: Agustina, Vanessa, Ricardo, Carmina, Conchita y Ricardo; así como aquellos integrantes del internacional departamento de Química Inorgánica.

A Sergio, David, Norah, Víctor y Martha por sus valiosos comentarios.

A mis amigos Marisa, Javier y Ricardo, por mañanas de café y discusión.

A mis amigas Yoyis, Ester, Adri, Lupita y Chio.

A mis compañeros de tiempos de estudio.

A mi tío Bernardo .

Mamá y Papá:

He aquí una pequeña cosecha de lo que ustedes sembraron en el corazón de aquella niña que no sabía más que decir "pero", pero que cada día los quiere más.

Lóchill:

Por marcarme el sendero con consejos magníficos y tu apoyo incondicional y brindarnos la alegría del bebé que ilumina nuestros días.

Emito:

Por permitirme estar siempre a tu lado, mi "goido" cariñoso. Digue siempre adelante.

Ponchito:

Mi bebé precioso, por tu sonrisa.

Cari:

Donde quiera que estés.

Jorge:

Las palabras no son suficientes para agradecerte tantos momentos felices antes, durante y después de la realización de la presente carrera y tesis.

El tiempo no se acaba, nuestro tiempo es eterno.

Agradezco al Ingeniero Sergio Artiñano; así como, a CELANESE Mexicana,  
por permitirme realizar las pruebas de catálisis  
en el laboratorio del Centro de Investigación.

A la Química Carmen Vazquez por los termogramas realizados.

A la Química Marisela Gutierrez Franco y a la Q.F.B. Graciela Chávez  
por la realización de los espectros de infrarrojo.

A la Q. Ma. del Coro Echeverria Ortega y a Fred Haberle;  
así como a CELANESE Mexicana y a los Laboratorios Brucker Instruments  
por la realización de los espectros de resonancia magnética nuclear.

A Jesús Gracia Mora por el apollo brindado.

Agradezco al Ingeniero Sergio Artiñano; así como, a CELANESE Mexicana, por permitirme realizar las pruebas de catálisis en el laboratorio del Centro de Investigación.

A la Química Carmen Vazquez por los termogramas realizados.

A la Química Marisela Gutierrez Franco y a la Q.F.B. Graciela Chávez por la realización de los espectros de infrarrojo.

A la Q. Ma. del Coro Echeverría Ortega y a Fred Haberle; así como, a CELANESE Mexicana y a los Laboratorios Brucker Instruments por la realización de los espectros de resonancia magnética nuclear.

A Jesús Gracia Mora por el apollo brindado.

## INDICE GENERAL

<b>Resumen</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I Antecedentes</b>	<b>3</b>
<b>I.1 Rutas de síntesis para compuestos de rodio(I) con diferentes fosfinas</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Usos y propiedades de los compuestos de rodio(I)</b>	<b>8</b>
<b>I.3 Hidroformilación</b>	<b>14</b>
<b>I.4 Ciclo Catalítico</b>	<b>21</b>
<b>Capítulo II Objetivos</b>	<b>24</b>
<b>Capítulo III Resultados y discusión</b>	<b>25</b>
<b>III.1 Reacción con trifenilfosfina</b>	<b>25</b>
<b>III.2 Reacción con tri-p-tolilfosfina</b>	<b>35</b>
<b>III.3 Reacción con tris- p-metoxifenilfosfina</b>	<b>39</b>
<b>III.4 Reacción con 1,2-bis(difenilfosfino)etileno</b>	<b>41</b>
<b>III.5 Pruebas de los compuestos como catalizadores para reacciones de hidroformilación</b>	<b>45</b>
<b>Capítulo IV Conclusiones</b>	<b>49</b>

<b>Capítulo V Sección experimental</b>	<b>50</b>
<b>V.1 Técnicas utilizadas</b>	<b>50</b>
<b>V.2 Reactivos</b>	<b>51</b>
<b>V.3 Procedimiento de síntesis</b>	<b>52</b>
<b>V.3.1 Procedimiento general de síntesis</b>	<b>52</b>
<b>V.3.2 Procedimiento particular de síntesis</b>	<b>53</b>
<b>V.4 Procedimiento de pruebas de los compuestos de rodio</b>	<b>59</b>
<b>Referencias</b>	<b>68</b>
<b>Abreviaturas</b>	<b>72</b>
<b>Apéndice</b>	

### **ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla III.1. Señales encontradas en el espectro I.R. de trifenilfosfina y diferentes compuestos sintetizados con este ligante</b>	<b>34</b>
<b>Tabla III.2. Señales encontradas en el espectro de I.R. de tri-p-tolilfosfina y diferentes compuestos sintetizados con este ligante</b>	<b>38</b>
<b>Tabla III.3. Señales encontradas en el espectro de I.R. de tris-p-metoxifenilfosfina y el compuesto sintetizado con este ligante</b>	<b>40</b>

<b>Tabla III.4. Señales encontradas en el espectro de I.R. de 1,2-bis(difenilfosfino)etileno y el compuesto sintetizado con este ligante</b>	<b>43</b>
<b>Tabla III.5. Desplazamientos químicos para ligantes y compuestos sintetizados <math>\text{rnm } ^{31}\text{P}</math></b>	<b>44</b>
<b>Tabla III.6. Análisis elemental encontrado y calculado de los compuestos sintetizados</b>	<b>44</b>
<b>Tabla V.1. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis</b>	<b>53</b>

### **ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura I.1. Alótipos de <math>\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3</math></b>	<b>7</b>
<b>Comparación de catalizadores de rodio(I) y cobalto(I) en reacciones de hidroformilación</b>	
<b>Figura I.2. Conversión a productos (%)</b>	<b>15</b>
<b>Figura I.3. Intervalos de temperatura</b>	<b>16</b>
<b>Figura I.4. Intervalos de presión</b>	<b>17</b>
<b>Figura I.5. Ciclo catalítico para reacciones de hidroformilación</b>	<b>23</b>
<b>Figura III.1. Reacción con trifenilfosfina</b>	<b>25</b>
<b>Figura III.2. Compuesto 1</b>	<b>27</b>
<b>Figura III.3 y III.4. Compuestos 2 y 3</b>	<b>30</b>
<b>Figura III.5 y III.6 Compuesto 5</b>	<b>33</b>

<b>Figura III.7. Geometrías bipirámide trigonal y pirámide de base</b>	
<b>cuadrada</b>	<b>33</b>
<b>Figura III.8. Reacción con tri-p-tolilfosfina</b>	<b>35</b>
<b>Figura III.9. Compuesto 6</b>	<b>36</b>
<b>Figura III.10. Compuesto 6</b>	<b>37</b>
<b>Figura III.11. Compuesto 7</b>	<b>38</b>
<b>Figura III.12. Reacción con tris-p-metoxifenilfosfina</b>	<b>39</b>
<b>Figura III.13. Compuesto 8</b>	<b>40</b>
<b>Figura III.14. Reacción con 1,2-bis(difenilfosfino)etileno</b>	<b>41</b>
<b>Figura III.15. Compuesto 9</b>	<b>43</b>
<b>Figura III.16. Gráfica de consumo de mezcla de gas de reacción en</b>	
<b>pruebas de reacciones de hidroformilación</b>	<b>46</b>
<b>Figura III.17. Eficiencia en pruebas de reacciones de hidroformilación</b>	
<b>con compuestos de Rh(I) con diferentes cantidades de</b>	
<b>éstos</b>	<b>47</b>
<b>Figura III.18. Comparación de la actividad catalítica de los</b>	
<b>componentes sintetizados y el catalizador industrial</b>	<b>48</b>
<b>Figura V.1. Sistema de reacción</b>	<b>65</b>
<b>Figura V.2. Reactor</b>	<b>66</b>
<b>Figura V.3. Tapa de reactor</b>	<b>67</b>

## **RESUMEN**

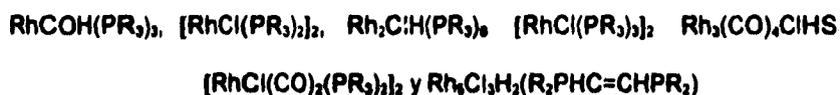
En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y pruebas catalíticas de compuestos de rodio que contienen fosfinas, coordinado con diferentes ligantes como son el carbonilo (CO) y el hidruro (H).

La síntesis de los compuestos se llevó a cabo en solución de etanol, utilizando como materia prima  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con la fosfina correspondiente. Posteriormente, se añadió una solución acuosa de formaldehído y borohidruro de sodio en solución etanólica, obteniendo precipitados. Los compuestos se purificaron utilizando las diferentes propiedades de los mismos. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte.

Los compuestos sintetizados se caracterizaron por diferentes métodos espectroscópicos y analíticos, como son:

- Propiedades magnéticas
- Peso molecular
- Espectro de infrarrojo (región media y lejana)
- Espectros de resonancia magnética nuclear  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$ .
- Análisis elemental de hidrógeno, carbón, fósforo y cloro.
- Análisis termogravimétrico.

Las fórmulas propuestas para los compuestos sintetizados son:



Bajo condiciones óptimas de reacción, se obtienen solamente uno o dos productos de reacción.

Para algunos de estos compuestos, fue probada su actividad catalítica en reacciones de hidroformilación para una mezcla de nonenos. El gas de síntesis tenía una relación molar de 1:1 CO:H<sub>2</sub>, para minimizar las reacciones de competencia como son la hidrogenación y formilación.

Los compuestos que presentaron actividad catalítica fueron los sintetizados con fosfinas monodentadas (trifenilfosfina, p-tolilfosfina y p-metoxifenilfosfina). Los compuestos sintetizados con fosfinas bidentadas, (1-2,bis(difenilfosfino)etano y (1-2,bis(difenilfosfino)etileno), no presentaron actividad catalítica dado el efecto quelato de los ligantes sobre el metal.

De los compuestos sintetizados, el que presentó mayor actividad catalítica fue el preparado con el ligante trifenilfosfina.

## I. ANTECEDENTES

El rodio es un metal del grupo VIII B, que pertenece al grupo de los metales nobles. Normalmente, es encontrado en compuestos organometálicos en estados de oxidación (I) o (III). La importancia de la química del rodio como catalizador está dada tanto por su fácil adición oxidativa al rodio(I) que produce rodio(III), seguida por su reacción reversible, reduciéndolo a rodio(I). La reversibilidad de estas reacciones, con estados de oxidación de Rh(I) y Rh(III), es responsable de la capacidad de los compuestos organometálicos para catalizar reacciones orgánicas; sin embargo, el rodio(III) es más inerte que el rodio(I), dada su configuración electrónica. El Rodio(I) ( $d^8$ ) presenta cuatro sitios de coordinación, en una estructura cuadrada plana; o bien, cinco sitios, con la estructura en forma de bipirámide trigonal. Frecuentemente, es posible la interconversión entre los complejos penta o tetra coordinados. La disociación de los ligantes es propuesta como la razón que genera la actividad de los sitios activos, para las reacciones catalíticas <sup>(14, 22)</sup>.

### I.1 RUTAS DE SÍNTESIS PARA COMPUESTOS DE RODIO(I) CON DIFERENTES FOSFINAS

En 1966, *Osborn* informó la síntesis del compuesto  $RhCl(PPh_3)_3$ , el cual fue preparado por la reacción del cloruro de rodio(III) hidratado, en presencia de trifenilfosfina en solución etanólica. Señaló que moléculas del tipo de  $RhCl(PPh_3)_3$  forman aductos con especial afinidad por el grupo carbonilo (CO). Observó que la interacción del tricloruro de rodio hidratado, con un exceso de

trifenilfosfina en disolventes como dioxano y dimetilformamida, produce  $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_3$ . Además experimentó con reacciones similares en las cuales el  $\text{RhCl}(\text{PEt}_3)_3$  reacciona con alcohol alílico o hidróxido de potasio etanólico, obteniendo el complejo carbonílico. También mencionó que el formaldehído, en solución acuosa, es un poderoso agente reductor y fuente de monóxido de carbono y que los compuestos bromados y clorados son estables en estado sólido, al igual que las especies hidruro.

**Osborn**, en sus experimentos, encontró que las especies de rodio (I) pueden ser pentacoordinadas en sólido, pero hexacoordinadas en disolución, por medio de solvatación con hidrocarburos clorados; obtuvo el compuesto  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3\text{H}_2]_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  estable en solución de diclorometano, el cual, aparentemente, contiene enlaces poco fuertes y propone puentes coordinados de diclorometano <sup>(81)</sup>.

El mecanismo de hidroformilación a baja presión fue informado por **Wilkinson** y colaboradores en los años 60, mencionando que  $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$  ( $\text{L}=\text{PPh}_3$ ) reacciona con monóxido de carbono formando  $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2$  <sup>(16, 19, 20)</sup>.

**Dewhirst**, por su parte, sintetizó el complejo  $\text{HRh}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_3$  por medio de la reacción de  $\text{RhCl}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_3$  e hidracina como reductor, en exceso de fosfina y bajo atmósfera de hidrógeno a presión <sup>(17)</sup>. Previamente, se había sintetizado  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3$  utilizando alquil aluminio <sup>(81)</sup>, agentes de Grignard <sup>(48)</sup> o hidrógeno a altas presiones <sup>(48)</sup> como reductores; o por medio de la reducción de  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  con propóxido de sodio, realizada por **Gregorio**, <sup>(20)</sup> en presencia de la fosfina.

Cuando usaron grandes relaciones molares fosfina:rodio (10:1), obtuvieron excelentes rendimientos de  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ ; utilizando, en cambio, relaciones de 5:1, aparentemente se depositaron cristales de  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_3$ . *Ahmand*, en 1972, sintetizó hidrurotetraquis(trifenilfosfina)rodio(I) mezclando una solución de tricloruro de rodio con hidróxido de potasio en etanol tibio, con una solución de fosfina en etanol a reflujo. Para la preparación de hidrurocarboniltris(trifenilfosfina)rodio, propone la adición de tricloruro de rodio en etanol tibio a la fosfina en etanol caliente, y la posterior adición de una solución de formaldehído y de hidróxido de potasio, en etanol <sup>(11)</sup>.

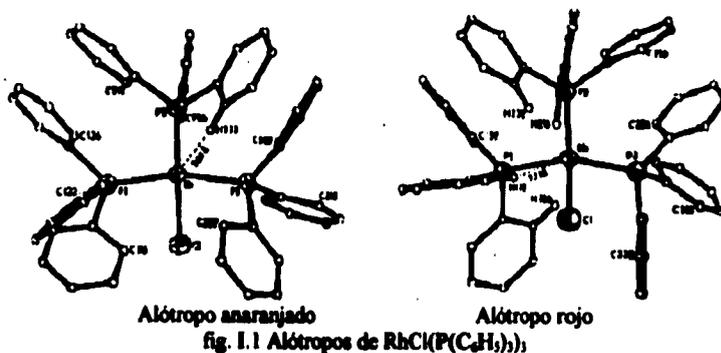
En 1968, *Evans* sintetizó el complejo hidrurocarboniltris(trifenilfosfina)rodio(I), mediante la reacción de *trans*-clorocarbonilbis(trifenilfosfina)rodio(I) y un exceso de trifenilfosfina con hidracina, en solución etanólica; o bien, por reacción de tricloruro de rodio hidratado y trifenilfosfina, agregando posteriormente formaldehído en solución acuosa y borohidruro en solución etanólica. Este complejo, al igual que algunos otros de rodio, puede actuar como catalizador para el intercambio del átomo de hidrógeno, isomerización, hidrogenación e hidroformilación de olefinas <sup>(17)</sup>. Otros de los métodos de síntesis de  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ , que aparecen en la literatura, están basados en la síntesis del  $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$  y la subsecuente reducción por hidracina <sup>(8)</sup>, borohidruro de sodio <sup>(20)</sup> o trietilamina e hidrógeno <sup>(20)</sup>, en presencia de un exceso de trifenil fosfina. Los detalles experimentales corresponden a aquellos utilizados en la síntesis de  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ , exceptuando la adición del formaldehído acuoso para la reacción seguida por borohidruro y un largo tiempo

de reacción, para completar la conversión del  $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ , que tiende a precipitar para formar mezclas. De esta manera, se sintetizaron  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$  y  $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$  <sup>(120)</sup>. *Freeman y Young* lograron obtener  $\text{RhHCO}(\text{L})_2$  (L=triciclohexilfosfina) con una mezcla equimolar de hidrógeno y monóxido de carbono a presiones de  $8.3 \times 10^{-3}$  kPa <sup>(119)</sup>. Sin embargo, no siempre son detectadas las señales de M-H en espectros de infrarrojo o  $\text{rnm } ^1\text{H}$  <sup>(120)</sup> (41 ppm).

*Vaska* y colaboradores informaron la obtención de compuestos de rodio derivados del  $\text{BH}_4^-$ . Estos son estables en estado sólido, pero se descomponen rápidamente en solución. Sus experimentos sugieren que estos compuestos son intermediarios en la reacción de síntesis de complejos metal-hidruro, la cual se lleva a cabo via intermediarios metal-hidruroboratos <sup>(140)</sup>.

*Inifile* preparó compuestos del tipo  $\text{RhX}_3\text{L}_3$ , mediante la adición directa del tricloruro de rodio, el cual es reducido por una fosfina terciaria ( $\text{PPh}_3$ ) al paso del tiempo, obteniendo la especie monoclorada <sup>(121)</sup>. Los compuestos  $(\text{RhClL}_2)_2$  y  $\text{RhClL}_3$  (L=*p*-tolil)<sub>3</sub>) se pueden preparar mediante la reacción de  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{RhCl}]_2$  y fosfina, con una relación de fosfina:rodio de 2:1 ó 3:1. El compuesto  $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2$  se prepara en una atmósfera de monóxido de carbono <sup>(140)</sup>.

*Bennett y Donaldson* presentaron las estructuras de los cristales alótopos del complejo  $\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ , los cuales presentan diferentes colores (rojo y anaranjado), debido al acomodo de los fenilos en las fosfinas coordinadas al rodio <sup>(17)</sup>.



Es importante el medio en que se realice la reacción, ya que experimentos realizados por *Parshall* muestran que la reacción de  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCOH}$ , con trifenilfosfito en etanol a reflujo, da  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_3\text{RhH}$ , donde la misma reacción en n-alcenos a reflujo da  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{P}]_3\text{Rh}_2$  <sup>(88)</sup>.

El agua, aparentemente, es un buen ligante. Esto es confirmado por la presencia de bandas asignadas a  $\nu(\text{O-H})$  en la región de  $3599$  y  $3555 \text{ cm}^{-1}$ . La resistencia del agua de cristalización a ser removida (no mayor a los  $90^\circ\text{C}$ , a  $10 \text{ mTorr}$ , para las tres formas aniónicas de  $[\text{Rh}(\text{OH}_2)]^+$ ), implica la existencia de fuertes enlaces de hidrógeno entre los aniones y el  $\text{H}_2\text{O}$  <sup>(89)</sup>.

Puede notarse que se han utilizado diferentes reactivos como donadores de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ , tales como borohidruro de sodio o hidrógeno como fuentes de hidruro, así como formaldehído en solución acuosa y monóxido de carbono, como donadores del ligante carbonilo.

La baja solubilidad de la mayoría de los complejos de trifenil fosfina en disolventes alcohólicos se emplea en estas reacciones, asegurando la rápida

precipitación o cristalización del producto requerido en buen rendimiento. En experimentos realizados en soluciones de etanol en ebullición y en 2-metoxietanol en ebullición, se observó que las mejores combinaciones de agentes reaccionantes eran trifenil fosfina con  $\text{NaBH}_4$  para obtener el compuesto  $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$  y trifenil fosfina con  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{HCHO}$ , en solución acuosa, para obtener el compuesto  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ . En estos experimentos se utilizó un gran exceso de trifenil fosfina <sup>(20)</sup>.

La alta basicidad de las alquifosfinas puede permitir la preparación de complejos con centros metálicos, más ricos en electrones <sup>(21)</sup>. Como se ha podido observar, las propiedades de los compuestos dependen en gran medida de los ligantes que se encuentren unidos al centro metálico, lo que influirá en la aplicación que se les dé.

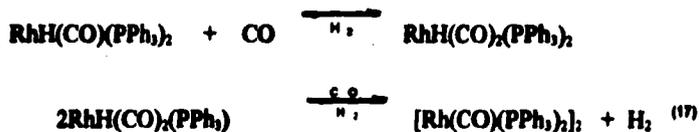
## I.2 USOS Y PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS DE RODIO(I)

El rodio es uno de los de los elementos más escasos, probablemente no sólo en la corteza terrestre sino en el sistema solar. Hasta años recientes, nunca se le había encontrado importancia industrial en la catálisis homogénea, donde los catalizadores de rodio poseen importantes ventajas, gracias a sus propiedades <sup>(22)</sup>.

Los experimentos de *Evans* muestran el equilibrio de las especies con fosfinas, en una solución:



De acuerdo con *Wilkinson*, los compuestos con propiedades catalíticas pierden hidrógeno en presencia de CO, formando dímeros <sup>(16)</sup>. La reacción de hidrurocarbonylbis(trifenilfosfina)rodio(I), en solución con monóxido de carbono, presenta los siguientes equilibrios:



La presencia de iones hidruro en posiciones *trans*, para el cambio de moléculas de disolvente, y la presencia de una o varias fosfinas voluminosas, en posición *cis*, originan inestabilidad en el compuesto <sup>(18)</sup>:

*Wilkinson* y sus colaboradores desarrollaron  $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$  como catalizador para la hidrogenación de olefinas <sup>(19)</sup>, el cual también presenta actividad catalítica para reacciones como isomerización, carbonización, oligomerización, etc. <sup>(20)</sup>. En 1966, informaron la rápida hidrogenación homogénea de olefinas, la cual es catalizada por  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  <sup>(21)</sup>, en donde el rendimiento de la reacción depende básicamente de la concentración del catalizador y del reactivo, ya que la reacción es muy sensible a la presión de hidrógeno, la que determina la eficiencia de la misma. Los estudios indican que la reacción catalizada se puede efectuar en un complejo metálico polinuclear con 2 o más átomos, los cuales tienen sitios de coordinación reactivos; cabe

mencionar que los compuestos con puentes de hidruro actúan como precursores, en la catálisis de diversas reacciones <sup>(26)</sup>.

Por medio del ciclo catalítico efectuado por  $(\mu\text{-H})\text{Rh}_2(\text{P}(\text{O}\text{-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3)_2$ , donde se forma un complejo monomérico, es posible realizar la catálisis estereoselectiva de la hidrogenación de alquinos; sin embargo, se ha establecido un principio a través de la utilización de catalizadores *cluster*, que presentan mayor eficiencia como catalizadores en virtud de que tienen un número mayor de centros para realizar la catálisis <sup>(12)</sup>.

Los dímeros de rodio, por sí mismos, son buenos catalizadores de la reacción de hidrogenación <sup>(12)</sup> de olefinas y acetileno. Estos últimos compiten con mayor efectividad que las olefinas, por sitios de coordinación en hidruros polinucleares. En la reacción de hidrogenación catalizada, aunque mucho más lenta que la hidrogenación de olefinas, se obtienen cadenas largas de alquenos <sup>(44)</sup>.

El compuesto  $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ , en benceno, cataliza la hidrogenación e isomerización de alquenos <sup>(46)</sup>. La rápida hidrogenación del enlace alil-rodio permite acceder a la actividad catalítica de estos compuestos, para la hidrogenación de arenos, olefinas y para la hidrogenación de alquenos <sup>(44)</sup>. En benceno o disolventes similares, las especies de  $\text{RhX}(\text{PPh}_3)_3$  (donde  $\text{X}=\text{Cl}$ ) son complejos extremadamente eficientes como catalizadores, en la hidrogenación homogénea de olefinas no conjugadas y de acetilenos a temperatura ambiente y presiones de una atmósfera o menos; sin embargo, los grupos funcionales como

ceto, hidroxí, ciano, nitro, cloro, azo, eter, éster o ácido carboxílico, no son reducidos bajo estas condiciones <sup>(81)</sup>.

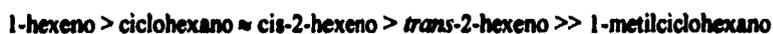
La actividad catalítica del clorotris(trifenilfosfina)rodio(I), en la hidrogenación, se considera que se debe a la presencia de las especies pentacoordinadas del tipo  $RhH_2Cl(P(C_6H_5)_3)_2$ ; o bien, hexacoordinadas, como  $RhH_2Cl(P(C_6H_5)_3)_2S$ , donde S es una molécula de disolvente con enlace débil, fácilmente reemplazable <sup>(8)</sup>.

El compuesto hidrurocarboniltris(trifenilfosfina)rodio(I) puede actuar como catalizador para el intercambio de átomos de hidrógeno, isomerización, hidrogenación e hidroformilación de olefinas <sup>(17)</sup>. Este es un eficiente catalizador para la hidroformilación de alquenos a 25°C y 1 atm. Para 1-alquenos, se obtienen altas eficiencias hacia la formación de productos de cadena recta <sup>(11)</sup>.

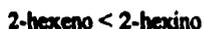
Se han desarrollado diversos procesos petroquímicos basados en el uso de complejos de rodio como catalizadores <sup>(82)</sup>. El primero de éstos fue la síntesis del ácido acético a partir del metanol y monóxido de carbono <sup>(26,21)</sup>, la cual es tecnología de Monsanto. El segundo, fue el proceso de hidroformilación a baja presión, con una alta selectividad para el desarrollo de butiraldehído <sup>(30,47)</sup>. Ambos procesos fueron realizados para grandes capacidades de producción, reemplazando tecnologías basadas en catalizadores de complejos de cobalto que requieren condiciones más drásticas y presentan poca selectividad <sup>(30, 38)</sup>.

Los rendimientos, en la reacción de hidrogenación de monoolefinas, dependen del tipo de alqueno que reaccione y decrece en la siguiente secuencia:

Los 1-alcenos, incluyendo los no conjugados y los dienos no quelatados como 1,5-hexadieno, reaccionan rápidamente, mientras que los 2-alcenos reaccionan más (lentamente por un factor de 25, aproximadamente):

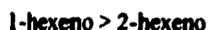


Los acetilenos son hidrogenados rápidamente, en comparación a las correspondientes olefinas:



El proceso de hidrogenación es inhibido por un exceso de trifenilfosfina o la presencia de un disolvente con buenas propiedades donadoras, como el acetonitrilo<sup>(17)</sup>.

Las olefinas terminales (incluyendo a las no conjugadas) y diolefinas no quelatantes, como 1,7-octadieno, se reducen más rápidamente que las olefinas internas. Por ejemplo:



Las olefinas *cis* se reducen más rápidamente que las *trans*. Por ejemplo:



Las olefinas conjugadas, como butadieno o 1,3-ciclohexadieno, no se hidrogenan a 1 atmósfera; sin embargo, pueden ser reducidas a altas presiones (aproximadamente 60 atm) <sup>(12, 21)</sup>.

Los alquenos del tipo  $R_1R_2C=CH_2$  reaccionan más lentamente. Los factores electrónicos y estéricos, entre otros, tienen repercusión en el grado de reacción y en la distribución de los productos. Las alquilamina, al igual que los compuestos 1-hexino, 1,3-pentadieno, 1,3-ciclooctadieno, butadieno, y aleno reaccionan directamente con el catalizador en ausencia de CO y  $H_2$  <sup>(11)</sup>.

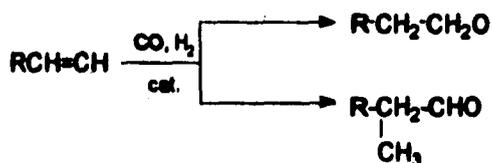
La alta reactividad de los acil o aroil halógenos comparados con los alquil o aril halógenos, se puede atribuir a la fuerza del enlace carbono-halógeno formado. Con los complejos de rodio,  $RhCl(PPh_3)_2$ , los acil y aroil halógenos se comportan como electrófilos, oxidando el rodio (I) a rodio (III). La facilidad de la adición de los complejos se encuentra en el siguiente orden <sup>(2)</sup>:



### 1.3 HIDROFORMILACION

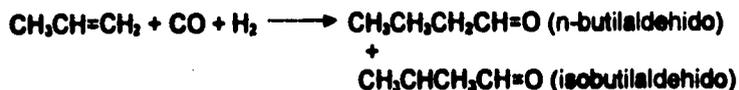
Existen diferentes procesos para la síntesis de aldehídos. Algunos de ellos son: la deshidrogenación u oxidación de alcoholes primarios; la hidratación de acetileno para la producción de acetaldehído y la hidroformilación de olefinas, también llamado proceso Oxo.

El proceso Oxo es el más importante de los mencionados con anterioridad. En éste, las olefinas (alquenos) reaccionan con el gas de síntesis ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ), para formar aldehídos con un átomo de carbono más que en la materia prima. En esta región, se obtienen mezclas de productos de cadena recta y ramificada.



El catalizador utilizado anteriormente para este proceso era basado en cobalto. El cambio del catalizador convencional, basado en cobalto, al basado en rodio, ha mejorado el proceso Oxo. El desarrollo, comercialización e implementación de la tecnología que usara Union Carbide Corporation, desarrollada por Davi Powergas y Johnson Matthey y colaboradores, les hizo ganar el Kirkpatrick Chemical Engineering Achievement Award, en 1977 <sup>(47)</sup>.

El llamado proceso Oxo a bajas presiones (LPO), fue llevado a cabo por primera vez en 1976 por Union Carbide en Ponce, Puerto Rico, en una planta que consume 300 millones de libras por año de propileno, produciendo a butiraldehído. Como otras plantas, ésta fabrica aldehído por hidroformilación de la olefina, con una mezcla de gases de monóxido de carbono e hidrógeno



Según Union Carbide, al comparar los resultados obtenidos en los procesos de hidroformilación utilizando el catalizador homogéneo de hidrocarbonilcobalto, la relación de los productos de n-butiraldehído e isobutiraldehído ha sido de 3:1, mientras que con el catalizador tributilfosfinacobalto es de 4:1. En contraste, en el proceso LPO se obtiene una relación de 10:1 o mayor; esto, sin mencionar las bajas temperaturas utilizadas para LPO, así como la mayor obtención del producto deseado, minimizando productos secundarios.

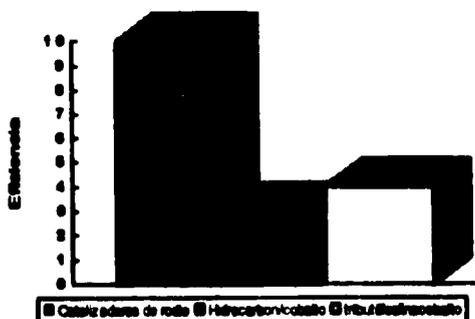


fig. I.2 Comparación de catalizadores de Rh(I) y Co(I) en reacciones de hidroformilación (Conversión a productos)

Por otra parte, existe una mayor incidencia de otras reacciones con los catalizadores de cobalto, incluyendo la hidrogenación del propileno a propano, hidrogenación del butiraldehído a butanol, reacciones de los butanoles produciendo ésteres y acetales, y la formación de productos de condensación tales como aldehídos pesados.

Otra de las razones de la operatividad de LPO son las temperaturas de operación, de 80° a 120°C aproximadamente, comparadas con las temperaturas de 140°-180°C para los catalizadores de cobalto y de 180°-200°C, para los de cobalto modificado.

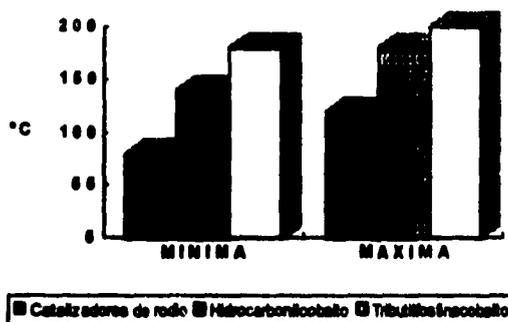


fig. 1.3 Comparación de catalizadores de Rh(I) y Co(I) en reacciones de hidroformilación (Intervalos de temperatura)

Más importante aún que las diferencias entre las temperaturas utilizadas, son las presiones utilizadas en los diferentes procesos. Estas son sólo de 200-400 psi para LPO, en contraste con 4000 a 5000 psi y de 800-1500 psi, para los catalizadores de cobalto.

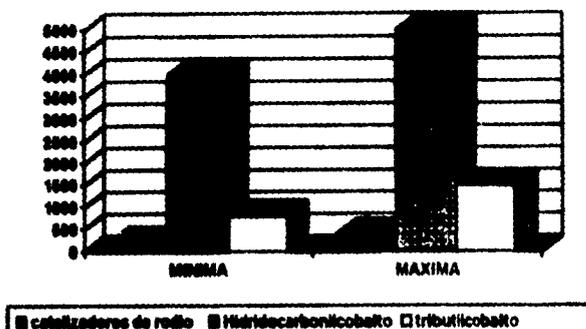


fig. 1.4 Comparación de catalizadores de Rh(I) y Co(I) en reacciones de hidroformilación (Intervalos de presión)

Si a estas razones agregamos que el gas de síntesis no debe ser comprimido a las mismas presiones que en los otros procesos, el resultado es un ahorro, tanto para el capital inválido para el mantenimiento del equipo, como un ahorro para obtener las condiciones de reacción adecuadas para el proceso.

Los catalizadores modificados de rodio y fosfinas no sólo brindan todas estas ventajas, sino que hay algunas otras propiedades que directamente están relacionadas con el sistema de catálisis, por sí misma. El proceso del LPO fue diseñado para minimizar el rodio utilizado y las pérdidas de éste en el proceso, no habiendo necesidad de un sistema de recirculación del catalizador. Si el catalizador es accidentalmente envenenado o desactivado, el rodio puede ser recuperado, con pocas pérdidas. En contraste, en el proceso convencional Oxo, el catalizador de cobalto es regenerado a altas presiones, siendo volátil y estable sólo en presencia de monóxido de carbono, al mismo tiempo que puede descomponerse durante el proceso de recuperación. La recuperación del cobalto es tradicionalmente engorrosa y costosa. <sup>(26)</sup>.

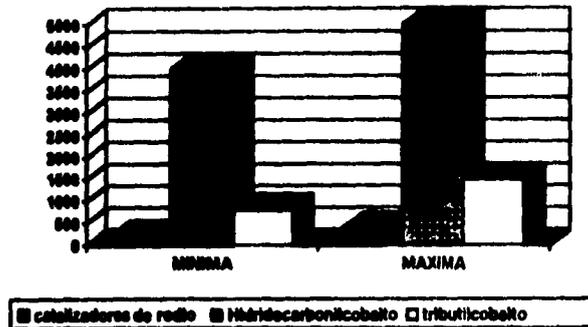


fig. I.4 Comparación de catalizadores de Rh(I) y Co(I) en reacciones de hidroformilación (Intervalos de presión)

Si a estas razones agregamos que el gas de síntesis no debe ser comprimido a las mismas presiones que en los otros procesos, el resultado es un ahorro, tanto para el capital inválido para el mantenimiento del equipo, como un ahorro para obtener las condiciones de reacción adecuadas para el proceso.

Los catalizadores modificados de rodio y fosfinas no sólo brindan todas estas ventajas, sino que hay algunas otras propiedades que directamente están relacionadas con el sistema de catálisis, por sí misma. El proceso del LPO fue diseñado para minimizar el rodio utilizado y las pérdidas de éste en el proceso, no habiendo necesidad de un sistema de recirculación del catalizador. Si el catalizador es accidentalmente envenenado o desactivado, el rodio puede ser recuperado, con pocas pérdidas. En contraste, en el proceso convencional Oxo, el catalizador de cobalto es regenerado a altas presiones, siendo volátil y estable sólo en presencia de monóxido de carbono, al mismo tiempo que puede descomponerse durante el proceso de recuperación. La recuperación del cobalto es tradicionalmente engorrosa y costosa. (20).

La razón principal para la alta actividad del catalizador carbonilrodio, es la facilidad con que se lleva a cabo la reacción de adición oxidativa del hidrógeno a los complejos acilrodio(I), en comparación con el catalizador de cobalto.

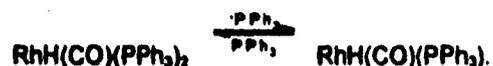
Se ha observado que el Rh(I) tiene una reactividad intermedia entre el Co(I) y el Ir(I). Así, por ejemplo, los hidruros de Rh(I) tienen menor facilidad que los de Co(I) para presentar adición oxidativa, pero el Rh(III) presenta más fácilmente eliminación reductiva que Co(III) o Ir(III) <sup>(41)</sup>.

La reacción estequiométrica de  $\text{CoH}(\text{CO})_4$ , con alquenos a bajas temperaturas, se detiene por la adición de  $\text{PPh}_3$ , propiciando la formación de  $\text{CoH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ , el cual es estable, ya que los complejos pentacoordinados de cobalto(I) se disocian en una pequeña cantidad <sup>(42)</sup>.

La baja actividad de los complejos de iridio, comparados con los de rodio en las reacciones de hidroformilación o hidrogenación, está dada primariamente por la mayor estabilidad de las especies de iridio pentacoordinado (I) y de iridio octaédrico (III). Comparada con las de rodio, la disociación de las especies de iridio para proveer sitios de activación de sustratos, puede ocurrir sólo por calentamiento o por radiación con luz <sup>(43)</sup>. La lenta hidrogenación de olefinas por complejos de Ir, a elevadas temperaturas, es atribuida a la disociación terminal de los ligantes fosfito, los que pueden competir por los sitios de coordinación <sup>(44)</sup>.

La reacción de hidroformilación depende de la concentración de la especie activa, ya que la hidroformilación involucra un equilibrio, que depende de la presencia de CO e H<sub>2</sub> en la solución, los cuales deben ser continuamente reemplazados. Por otra parte, la presencia de un exceso de fosfina (1:3) inhibe la dimerización del catalizador.

Un efecto parecido, con RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, se atribuye a la disociación de fosfina durante la catálisis, a concentraciones menores a 1 mM en el compuesto. En la hidroformilación, el efecto puede ser similar a la siguiente disociación:



El que este efecto ocurra a altas concentraciones de fosfina, en la hidrogenación, puede ser atribuido a la coordinación de un CO, promoviendo una disociación adicional de la fosfina.

Puede ser que se formen, ya sea especies trihidruorodio(III) o una especie activa, por la adición de CO al catalizador original; sin embargo, no existe evidencia en algún estado de la reacción, donde existan estas especies. Es probable que la inhibición de la reacción sea por la formación de Rh(COR)(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y/o Rh(COR)(CO)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, complejos no reactivos con el hidrógeno <sup>(20)</sup>.

La conversión, dentro de un complejo inactivo es probablemente inhibida por la presencia de un exceso de fosfina, CO e H<sub>2</sub>, pudiendo el complejo reaccionar con estos agentes para regenerar la especie hidruro activa. Esta reacción, sin embargo, es mucho más lenta que la regeneración de los hidruros para otros dímeros y una ligera conversión dentro de estas especies, a bajas presiones de gas para 1 atm. de presión.

El tipo de aldehídos obtenidos en una reacción de hidroformilación, depende de las condiciones en las cuales se lleve a cabo el proceso. A continuación, se muestran algunos ejemplos de factores que influyen en la obtención de productos:

- La adición del exceso de fosfina y, por consiguiente, de la relación fosfina:rodio, aumentan la relación de la obtención de producto lineal a ramificado.
- Utilizando una mezcla de gas reaccionante con una relación de H<sub>2</sub>:CO > 1:1, disminuye la competencia entre reacciones de hidrogenación e isomerización de alquenos e inhibe la dimerización en el sistema.
- Altas concentraciones del catalizador (aproximadamente 40 mM), provocan la precipitación de un complejo dimérico inactivo: [RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

- La presencia de un exceso de tres veces fosfina:rodio, incrementa las relaciones de producto principal a secundarios de 6.4 a 9.0, mientras que con un exceso de seis veces a 10.5.
- El uso de la mezcla de gases rica en CO causa la reducción en la relación de los productos obtenidos.
- El uso de una mezcla rica en H<sub>2</sub> da relaciones de aldehidos en exceso, 26:1, cada 15 mM de catalizador. La reacción es muy rápida, pero la hidrogenación e isomerización compiten fuertemente.
- La adición de M-H a RCH=CH<sub>2</sub> puede ser influenciada por la polaridad de la ligadura y por factores estéricos del ligante y del reactivo.

Los resultados presentados han sido obtenidos mediante la formación *in situ* del catalizador <sup>(80)</sup>. Con relación a ellos, han sido desarrolladas diferentes patentes de catalizadores de rodio con fosfinas <sup>(80)</sup>.

#### **I.4 CICLO CATALITICO**

Con base en las investigaciones y comparación con sistemas parecidos a la hidroformilación con el compuesto RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, se sugirieron diferentes mecanismos para la reacción catalizada, como los siguientes pasos: la asociación de la olefina; la disociación de la fosfina y olefina; y la asociación de la fosfina en la solución. La reacción procede vía transferencia del alquilo, para

coordinarse con Co y dar un acilo cuadrado, el  $\text{Rh}(\text{COR}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2)$ , que presenta la adición oxidativa de  $\text{H}_2$  dando un complejo dihidruoacilrodio(III), que rápidamente elimina el aldehído formado, y coordina CO para regenerar el catalizador <sup>(20)</sup>.

En la figura 1.5, se representa el ciclo catalítico en una reacción de hidroformilación catalizada por  $(\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_2)$ , en donde el tiempo de vida media de las especies hidruro es evidentemente corto, dada la fuerte atracción que existe de las especies hidruro por la olefina <sup>(21)</sup>.

La facilidad de algunas olefinas o del acetileno, para reaccionar con complejos de rodio, depende de varios factores:

- a) Del impedimento estérico de la olefina.
- b) De la polaridad del enlace Rh-H, que será afectada por la presencia de otros ligantes presentes, especialmente el ligante *trans* al hidrógeno.
- c) De la fuerza de enlace de nuevos enlaces de rodio-carbono formados en la reacción de inserción, así como de la naturaleza y del estado de oxidación del metal, sus ligantes, y de los grupos atacados por el átomo de carbono, entre otros.

Asimismo, es posible que la gran acidez  $\pi$ , de la trifenilfosfina, estabilice el estado (I) de oxidación en los complejos de rodio y que la estabilidad de las especies intermediarias dependa de la naturaleza de los ligantes y tal vez de la carga de los complejos <sup>(21)</sup>.

Los pasos que se ilustran en el ciclo que se presenta en la siguiente figura (1.5), son:

1. Reacción de adición
2. Inserción seguida de
3. Una adición para completar los sitios de coordinación
4. Otra inserción
5. Una adición oxidativa y
6. Una eliminación reductiva, para obtener el producto y regenerar el catalizador

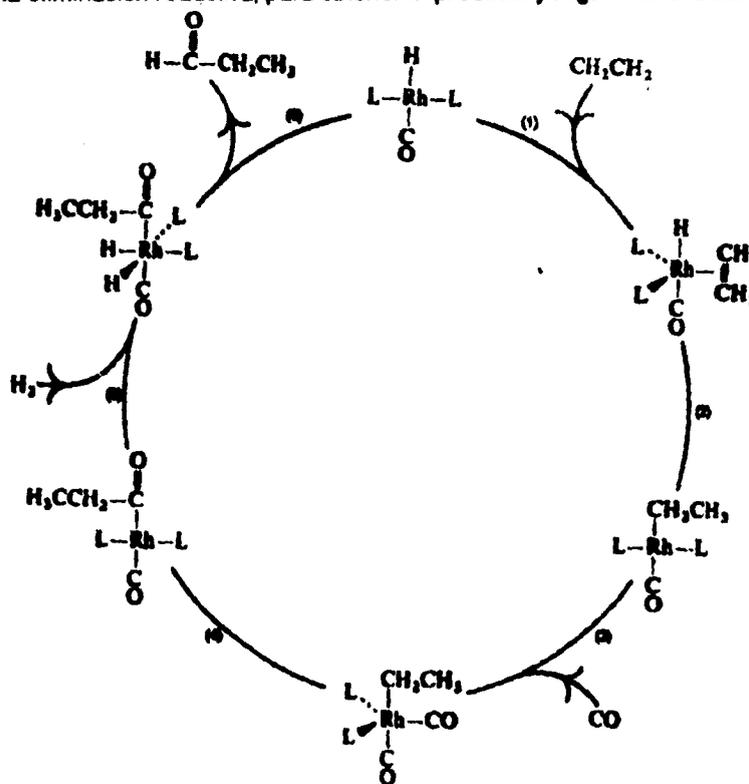


fig. 1.5 Ciclo catalítico de Rh(I), para reacciones de hidroformilación <sup>(27)</sup>.

## **II. OBJETIVOS**

- **Sintetizar compuestos de rodio con fosfinas.**
- **Caracterizar los compuestos sintetizados.**
- **Determinar la actividad catalítica de algunos de los compuestos sintetizados en reacciones de hidroformilación de alquenos.**
- **Comparar la actividad catalítica de los compuestos de coordinación preparados, con la actividad catalítica del compuesto utilizado en la industria.**

### III. RESULTADOS Y DISCUSION

#### III.1 REACCION CON TRIFENILFOSFINA

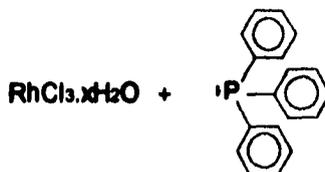


fig.III.1 Reacción con Trifenilfosfina

La reacción de trifenilfosfina con la sal de rodio(III) (relación molar 18:1), con borohidruro de sodio y formaldehído en solución acuosa, a temperatura de reflujo del etanol y presión atmosférica, produce un solo compuesto, siendo éste un precipitado de color amarillo (compuesto1) que descompone a 116°C y es muy soluble en EtOH caliente, cloroformo, dioxano y DMSO.

El análisis elemental realizado para este producto, concuerda con la fórmula mínima  $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PC}_{10}\text{H}_{10})] \cdot 1/4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ .

La susceptibilidad magnética del compuesto muestra que es diamagnético, propiedad característica de los compuestos de Rh(I) y Rh(III).

El espectro de I.R., en la región media, presenta las bandas que indican que la fosfina se encuentra coordinada al rodio ( $512 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>(20)</sup>, así como aquellas asignadas al carbonilo ( $\nu_{\text{CO}} 1920 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>(2, 5, 9, 10, 12, 17, 20, 24, 25, 40, 42, 51, 52)</sup> e hidruro coordinados ( $\nu_{\text{Rh-H}} 2004 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>(8, 12, 17, 18, 20, 21, 40, 42, 48, 49, 50, 51)</sup>. También se

encontraron las bandas  $\nu$ O-H ( $3360\text{ cm}^{-1}$ )<sup>(37)</sup> y  $\nu$ C-OH ( $1000\text{ cm}^{-1}$ )<sup>(37)</sup>, lo que indica la presencia de alcohol en el compuesto.

El espectro de  $^{31}\text{P}$  *rmn* muestra una sola señal (30.64 ppm.), indicando que las fosfinas son equivalentes; es decir, el compuesto es simétrico. El espectro de resonancia protónica muestra un multiplete complejo en la región de 6.9-7.9 ppm., correspondiente a los hidrógenos de los anillos aromáticos; una señal ancha a 1.8 ppm. característica del OH, y otras en la región de 1.3 y 0.9, las cuales han sido asignadas a los hidrógenos de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  <sup>(37)</sup>, respectivamente, que corresponden a etanol. La integración de protones es de 6.0 aromáticos a 1.5 de  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y OH.

El termograma muestra la pérdida del 1.27% de peso a  $85^\circ\text{C}$ , lo que indica pérdida de disolvente de cristalización. Proponiendo un peso molecular del compuesto y, acorde a la información proporcionada por el espectro de I.R. y de *rmn*  $^1\text{H}$ , la pérdida corresponde a 1/4 de molécula de EtOH.

Tomando en cuenta que las condiciones de reacción propician el estado de oxidación (I) y, con las evidencias proporcionadas por las diversas técnicas espectroscópicas y analíticas, como son la alta simetría del compuesto, los resultados del análisis elemental y la evidencia de etanol de cristalización, la fórmula propuesta para el compuesto obtenido es la presentada en la figura III.2, con tres fosfinas, ocupando las posiciones ecuatoriales, en una geometría de bipirámide trigonal.

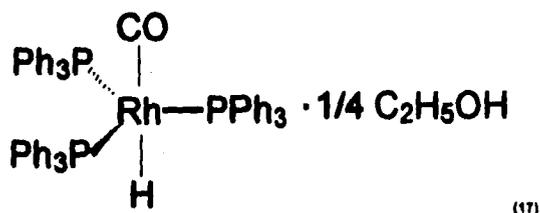


fig III.2 hidurocarboniltris(trifenilfosfina)rodio(I)  
(compuesto 1)

Cuando la reacción entre trifenilfosfina y tricloruro de rodio(III) se llevó a cabo en una relación molar 6:1 fosfina:rodio con borohidruro de sodio y formaldehído en solución acuosa, se produjo una mezcla de compuestos que fueron separados por diferentes métodos (compuestos 2 y 3). Los primeros dos compuestos que precipitaron simultáneamente son de colores diferentes y se separaron por filtración. Posteriormente, se redisolvieron en etanol: el primero se precipita, mediante la adición de dioxano; el segundo se recupera, al llevar a sequedad la mezcla de dioxano y etanol resultante, de la filtración del primer precipitado.

Los colores de estos compuestos son muy diferentes. El primero es de color amarillo y el segundo de color rojo ladrillo. El análisis elemental muestra porcentajes de carbón, fósforo e hidrógeno muy similares. El análisis elemental realizado para el compuesto amarillo concuerda con la fórmula mínima  $\text{C}_{76}\text{H}_{100}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{O}_2\text{Rh}_2$ , en tanto, el realizado para el compuesto rojo concuerda con  $\text{C}_{72}\text{H}_{90}\text{P}_4\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ , indicándonos que los compuestos son muy parecidos. Por ello, se discutirán en forma simultánea.

Ambos compuestos son diamagnéticos. El espectro de infrarrojo de ellos muestra las bandas de la fosfina desplazadas, indicando esto, que se encuentra coordinada en los dos compuestos, ( $\nu_{\text{PPh}}$  520  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P-C}}$  694  $\text{cm}^{-1}$  para el primero y 509  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{P-C}}$  696  $\text{cm}^{-1}$  para el segundo)<sup>(30)</sup>. El compuesto amarillo presenta una banda ancha e intensa en 3344  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la vibración  $\nu_{\text{O-H}}$ , y una banda pequeña en 996  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración  $\nu_{\text{C-OH}}$ . Las bandas mencionadas muestran la presencia de moléculas de alcohol o de agua o de ambas; estas señales no se encuentran en el compuesto rojo. No existe evidencia, en ninguno de los dos compuestos, de que el metal se encuentre coordinado con hidruro o con carbonilo, pero sí con cloro, ya que el análisis elemental muestra la existencia de este ligante en el complejo, lo cual es confirmado por los correspondientes espectros de infrarrojo en la región lejana, en donde las bandas a 296  $\text{cm}^{-1}$ , para el primer compuesto, y a 292  $\text{cm}^{-1}$ , para el segundo, corresponden al enlace Rh-Cl (puente)<sup>(16, 28, 37, 42)</sup>.

Para ambos compuestos, el espectro de resonancia de  $^{31}\text{P}$  muestra tan sólo una señal: ésta se encuentra a 30.4274 ppm. para el compuesto amarillo y, para el compuesto rojo, a 30.4196 ppm. Por ellas, podemos saber que en ambos compuestos los fósforos son equivalentes.

Los espectros de  $^1\text{H}$  presentan multipletes complejos en la región de los protones aromáticos. En el caso del compuesto amarillo, también aparecen las señales correspondientes a los protones del  $\text{CH}_2$  (1.3 ppm.),  $\text{CH}_3$  (0.7 ppm.), OH (1.9 ppm.) y  $\text{H}_2\text{O}$  (2.2 ppm.). La integración de los protones del agua y el

etanol, en comparación con los 60 protones aromáticos, equivale a 4. Cabe mencionar que la señal encontrada para O-H es ancha, a diferencia de las demás señales, que son finas. Estas señales no fueron encontradas en el compuesto rojo.

El termograma del compuesto amarillo primero muestra una pérdida de 4.34% en peso en el intervalo de temperatura de 20.29°C a 81.83°C, pérdida que corresponde a moléculas de disolvente de cristalización. Posteriormente, muestra dos pérdidas más, una a continuación de la otra, del 2.56% y 1.78% en peso, respectivamente, que corresponden al desprendimiento de los cloros en la molécula. El compuesto rojo, en cambio, no presenta pérdida de peso en ningún intervalo.

Basándonos en la presencia de puentes de Cl y en el hecho de que los fósforos son equivalentes en los dos compuestos discutidos, se puede concluir que ambos compuestos son similares en estructura. De acuerdo con el termograma y datos proporcionados por la resonancia protónica, las moléculas de disolvente de cristalización en el compuesto amarillo corresponden a H<sub>2</sub>O y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. A su vez, el número de protones alifáticos en el espectro de *mn* <sup>1</sup>H no corresponde al número de hidrógenos de las moléculas de cristalización, dado que el arreglo cristalino no es uniforme. El compuesto rojo no contiene moléculas de cristalización como lo indica su termograma y lo confirma el espectro de *mn* <sup>1</sup>H. *Bennett y Donaldson* <sup>(7)</sup> aislaron dos conformeros del compuesto RhCl(PC<sub>10</sub>H<sub>15</sub>)<sub>3</sub>, uno anaranjado y otro rojo; mencionando que las

diferencias de color son ocasionadas por diferencias en el acomodo de los fenilos en las fosfinas. En el caso de los compuestos aquí presentados, este tipo de evidencias sólo sería obtenida mediante un estudio de difracción de rayos X; sin embargo, a partir de la discusión de los diferentes análisis realizados a estos compuestos se puede suponer que se trata de alótopos, con las estructuras presentadas a continuación:

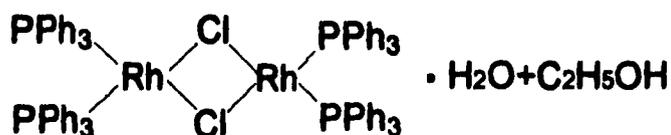


fig III.3 bis(trifenilfosfina)rodio(I)- $\mu$ -dicloro-bis(trifenilfosfina)rodio(I) (amarillo).  
(compuesto 2)

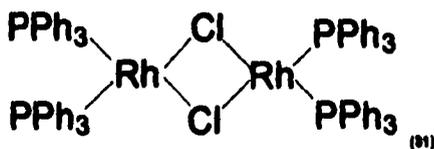


fig III.4 bis(trifenilfosfina)rodio(I)- $\mu$ -dicloro-bis(trifenilfosfina)rodio(I)  
(compuesto 3)

El filtrado se mantuvo en refrigeración por 14 hrs y se obtuvo un compuesto de color amarillo, el cual fue separado por medio de filtración (compuesto 4).

El espectro de infrarrojo de este compuesto muestra las bandas de trifenilfosfina desplazadas:  $696\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu\text{P-C}$  y  $509\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu\text{PPh}_3$ . Se encuentra una banda muy intensa en  $2300\text{ cm}^{-1}$ , la cual ha sido asignada a  $\nu\text{B-H}$  del  $\text{BH}_4^{(40)}$  coordinado con el rodio. El termograma no presenta

ninguna pérdida de peso antes de 150°C, temperatura a la cual descompone la muestra.

El espectro de  $\text{nmn } ^1\text{H}$  presenta un multiplete complejo, en la región correspondiente a los protones aromáticos (7-8 ppm.). Se observan cuatro señales muy anchas, asignadas a los átomos de hidrógeno del borohidruro coordinado (de 0.8 a 2 ppm.). También, en el espectro de resonancia de  $^{31}\text{P}$ , se observan señales anchas entre 20 y 23 ppm., las cuales muestran el acoplamiento del fósforo al boro. A pesar de los análisis realizados a este compuesto, ha sido difícil su caracterización. Para hacerlo sería necesaria la obtención de cristales, a fin de realizar un estudio por difracción de rayos X y así determinar su estructura.

Al ser evaporado por completo el disolvente del filtrado anterior, se obtiene un sólido diamagnético de color amarillo claro (compuesto 5). El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima  $\text{H}_6\text{C}_{72}\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ .

El espectro de infrarrojo, en la región media, muestra bandas en  $696\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu\text{P-C}$  y a  $536\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu\text{PPh}_3$ , lo cual indica la presencia de fosfina coordinada. En la región lejana, se observa la banda asignada a la vibración  $\nu\text{Rh-Cl}$  puente y la interacción entre Metal-Metal ( $289$  y  $168\text{ cm}^{-1}$  correspondientemente) <sup>(27)</sup>.

El termograma no muestra disolvente de cristalización; sin embargo, se aprecia una pérdida paulatina de peso, sin identificarse precisamente a qué

temperatura se pierde una molécula de disolvente hasta 162°C, temperatura a la cual la muestra descompone.

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  muestra un multiplete complejo en la región correspondiente a los protones aromáticos y una pequeña señal en la región de los alifáticos. La integración de los protones corresponde a 90 aromáticos por 2 alifáticos. Acorde con la evidencia del termograma se piensa que nuestro compuesto absorbe humedad. El espectro de  $\text{mn } ^{31}\text{P}$  presenta solamente una señal a 30.6097 ppm., indicando que, en caso de haber más de una fosfina en el compuesto, éstas son equivalentes.

Según la evidencia del análisis elemental y espectros de infrarrojo, el compuesto es un dímero con puentes de cloro; sin embargo, el porcentaje de cloro calculado para la molécula es superior al encontrado experimentalmente (3.76%Cl calculado, 2.33%Cl encontrado, error=45%). Por lo tanto, se propone una mezcla de compuestos; uno de ellos tiene ambos puentes de cloro y, el otro un puente de cloro y otro de hidruro. Esta mezcla se encuentra en una proporción aproximada de 30-70%. Los dímeros obtenidos contienen tres fosfinas por cada rodio. Analizando las posibles estructuras y geometrías del rodio, de bipirámide triangular (fig III.5) o pirámide de base cuadrada (fig III.6) se observa que los ligantes no son equivalentes entre sí, dado el acomodo entre ellos y los puentes en el complejo; sin embargo, en solución puede presentarse un equilibrio entre estas geometrías o una geometría intermedia entre ellas.

porque la barrera energética es pequeña. Así, es posible concluir que, en el espectro de resonancia de fósforo, las fosfinas sean equivalentes.

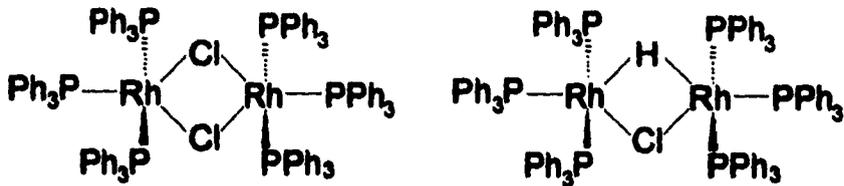


fig. III.5 tris(trifenilfosfina)rodio(I)- $\mu$ -dicloro-tris(trifenilfosfina)rodio(I)  
(compuesto 5, bipirámide triangular)

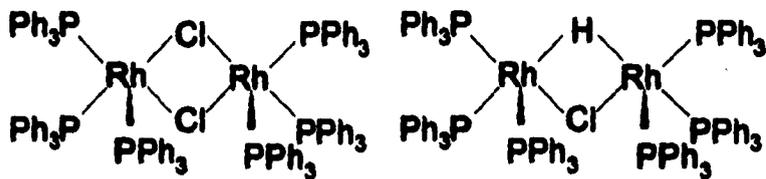


fig III.6 tris(trifenilfosfina)rodio(I)- $\mu$ -dicloro-tris(trifenilfosfina)rodio(I)  
(compuesto 5, pirámide de base cuadrada)

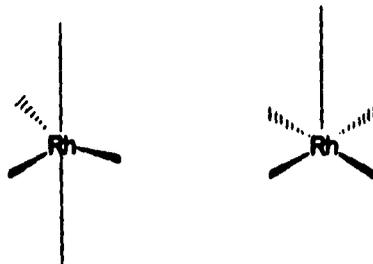


fig III.7 Geometrías bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada.

Tabla III.1

Señales encontradas en el espectro de infrarrojo de trifenilfosfina y diferentes compuestos sintetizados con este ligante.

compuestos	$\nu$ P-C cm <sup>-1</sup>	$\nu$ PPh <sub>3</sub> cm <sup>-1</sup>	$\nu$ Rh-H cm <sup>-1</sup>	$\nu$ CO cm <sup>-1</sup>	$\nu$ O-H cm <sup>-1</sup>	$\nu$ C-OH cm <sup>-1</sup>	Rh-Cl cm <sup>-1</sup>
trifenilfosfina	742 señal fina e intensa	490 señal fina e intensa					
compuesto 1	744 señal fina e intensa	512 señal fina e intensa	2004 señal fina de baja intensidad	1920 señal fina de intensidad media	3360 señal ancha de intensidad media	1000 señal fina e intensa	
compuesto 2	722 señal fina e intensa	546 señal fina e intensa			3444 señal ancha e intensa	996 señal fina de intensi- dad media	288 señal fina de baja intensi- dad
compuesto 3	694 señal fina e intensa	520 señal fina e intensa					296 señal fina poco intensa
compuesto 4 $\nu$ B-H 2380 cm <sup>-1</sup>	696 señal fina e intensa	509 señal fina e intensa					
compuesto 5	696 señal fina e intensa	536 señal fina e intensa					288 señal fina de intensi- dad media

### III.2 REACCION CON TRI-P-TOLILFOSFINA

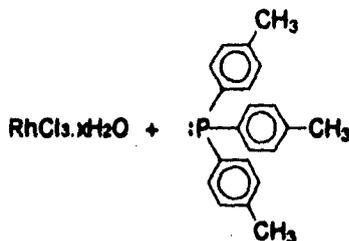


fig III.8 Reacción con tri-p-tolilfosfina

Cuando en la reacción de  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  con tri-p-tolilfosfina se emplea una relación molar de fosfina:rodio 6:1 y 12:1, con la respectiva relación de formaldehído:rodio 18:1 y 54:1 y borohidruro, se obtiene un compuesto principal (compuesto 6). Cuando el exceso de fosfina y formaldehído es mayor, éste se obtiene en un rendimiento muy alto y se evita la formación de un compuesto secundario, el cual será posteriormente discutido. Una vez filtrado el compuesto se separa del ligante residual o del otro compuesto, según sea el caso, agregando hexano; el color del compuesto es amarillo intenso.

El análisis elemental concuerda con la fórmula mínima  $\text{H}_{25}\text{C}_{25}\text{O}_5\text{ClRh}_2$ . Este compuesto presenta propiedades diamagnéticas.

En el espectro de infrarrojo, se observan las bandas correspondientes a la fosfina coordinada desplazadas con respecto a la fosfina original ( $630 \text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración  $\nu\text{P-C}$ ). Una señal intensa, en  $1968 \text{ cm}^{-1}$ , nos indica que se encuentra carbonilo coordinado con el rodio. La señal de  $\nu\text{Rh-H}$  queda cubierta por la del CO. También se puede observar una señal en  $3360 \text{ cm}^{-1}$ ,

asignada a  $\nu$ O-H. En la región lejana, se encontró una señal de Rh-Cl terminal ( $\nu$ Rh-Cl  $\approx$  288  $\text{cm}^{-1}$ ).

En el espectro de  $\text{rmn } ^1\text{H}$ , se observan claramente los protones correspondientes a los grupos fenilos y al grupo  $\text{CH}_3$ , ya que se encuentran en regiones diferentes (7-8 ppm. para los protones aromáticos y 2.3-2.6 ppm. para los del grupo metilo). También se encontraron las señales correspondientes a los protones del agua y del etanol. El termograma muestra una pérdida de 5.41% en peso, dentro del intervalo de 116-168°C, lo que equivale a una molécula de agua y una de etanol de coordinación.

El análisis elemental y los espectros de  $\text{rmn } ^1\text{H}$  e infrarrojo, concuerdan con alguna de las siguientes estructuras; sin embargo, el espectro de  $\text{rmn } ^{31}\text{P}$  muestra básicamente 3 señales, dos de ellas con intensidad semejante (27.6832 y 28.7166 ppm.). La otra es más pequeña (30.7010 ppm.), lo cual indica que el sólido analizado es una mezcla de isómeros estructurales, en diferentes proporciones.

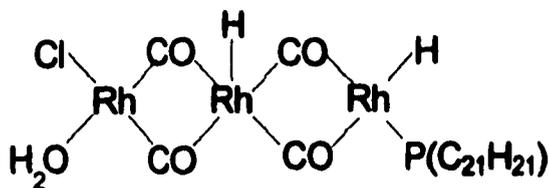


fig. III.9 cloroacuarodio(I)- $\mu$ -dicarbonil-hidruorodio(I)- $\mu$ -dicarbonil-hidruotri-p-tolilfosfinarodio(I)  
compuesto 6

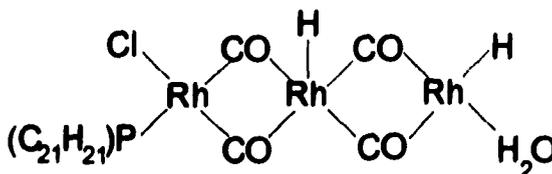


fig. III.10 clorotri-p-tolilfosfinarodio(I)- $\mu$ -dicarbonil-hidruorodio(I)- $\mu$ -dicarbonil-hidruoacuarodio(I)  
compuesto 6

Se obtiene otro compuesto al llevar a sequedad el filtrado del compuesto principal, de color amarillo opaco (compuesto 7). Su análisis elemental concuerda con la fórmula mínima  $C_{19}H_{17}Cl_2P_2ORh_4$ , presentando propiedades diamagnéticas.

El espectro de infrarrojo, para este compuesto, presenta la fosfina coordinada ( $668 \nu_{P-C} \text{ cm}^{-1}$ ). También se observan señales de  $\nu_{O-H}$  ( $\approx 3490 \text{ cm}^{-1}$ ). En la región lejana, se encuentra una banda asignable a la vibración Rh-Cl puente.

El termograma de la muestra analizada presenta la pérdida de 2.62% en peso, a una temperatura menor de  $98^\circ\text{C}$ , lo cual corresponde a  $1/2[\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  de cristalización.

En los espectros de  $\text{rmn } ^1\text{H}$  se observan las señales de los protones correspondientes a los anillos aromáticos (7-8 ppm.) y a los del grupo metilo. También se observan señales del  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Su integración corresponde a 5.8 protones, en comparación de los 48 aromáticos. El espectro de  $\text{rmn } ^{31}\text{P}$  muestra una señal principal en 30.5668 ppm., indicando ello que el compuesto

contiene un solo tipo de fosfina, ya que los fósforos son equivalentes en la molécula.

Los resultados del análisis termogravimétrico y  $\text{rmn } ^1\text{H}$  indican la presencia de  $1/2(\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  moléculas de cristalización, lo cual, en conjunto con los demás análisis realizados, nos sugieren la siguiente estructura para esta molécula:

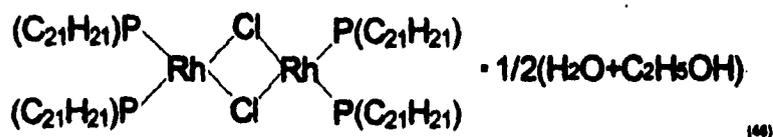


fig. III.1.1 bis(tri-p-tolilfosfina)rodio(I)- $\mu$ -dicloro-bis(tri-p-tolilfosfina)rodio(I)  
(compuesto 7)

Tabla III.2

Señales encontradas en el espectro de infrarrojo de tri-p-tolilfosfina y diferentes compuestos sintetizados con este ligante.

compuestos	$\nu\text{P-CAr}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{P-C}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{CO}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{OH}$ $\text{cm}^{-1}$
ligante	530 señal fina de intensidad media	790 señal fina de intensidad media		
compuesto 6	528 señal fina de intensidad media	680 señal fina de poca intensidad	1968 señal fina, muy intensa	3360 señal ancha muy intensa
compuesto 7	518 señal fina muy intensa	680 señal fina muy intensa		3490 señal ancha muy intensa

### III.3 REACCION CON TRIS-P-METOXIFENILFOSFINA

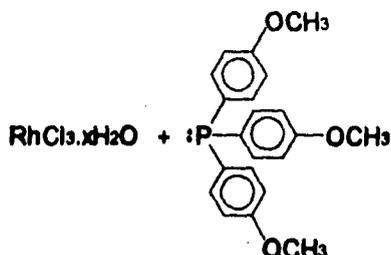


fig. III.12 Reacción con tris-p-metoxifenilfosfina

La reacción de tris-p-metoxifenilfosfina y la sal de rodio(III) (relación molar 6:1 y 12:1 fosfina:rodio) con borohidruro de sodio y formaldehído, produce un solo compuesto de color amarillo, el cual es separado por filtración y lavado con etanol. El análisis elemental de este compuesto coincide con la fórmula mínima  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{Rh}_2$ .

El espectro de infrarrojo, en la región media, nos muestra las bandas correspondientes al ligante coordinado ( $534 \text{ cm}^{-1}$   $\nu\text{P-C}$ ). Claramente, se puede observar una banda intensa en  $1960 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la vibración  $\nu\text{CO}$ , y, junto a ella, una banda pequeña, a  $2100 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. En la región lejana, se observan señales que se asignan a la vibración  $\nu\text{Rh-Cl}$ .

El espectro de  $\text{rnm } ^1\text{H}$  muestra un multiplete complejo en la región de los protones aromáticos, como asimismo muestra las señales correspondientes a los protones del grupo metilo. El espectro de  $\text{rnm } ^{13}\text{C}$  presenta señales en la región de los carbonos de los grupos aromáticos y del grupo metilo.

Con base en la evidencia proporcionada por los análisis realizados al compuesto, es posible proponer una estructura como la presentada en la figura III.13 o una similar. Para tener más información sobre la estructura del compuesto obtenido, es necesaria la obtención del espectro de  $\text{rmn } ^{31}\text{P}$  para saber el acomodo de los fósforos en la molécula, así como su simetría. Dado que en el espectro de I.R. se observan las señales correspondientes a la vibración  $\nu_{\text{Rh-Cl}}$  puente (intensidad media) y sólo se observa una señal de  $\nu_{\text{CO}}$ , se deduce que en el compuesto todos los carbonilos son terminales.

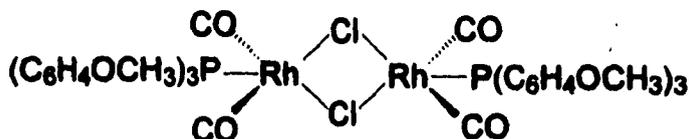


fig. III.13 dicarbonitri-p-metoxifenilfosfinarodio(I)- $\mu$ -dicloro- dicarbonitri-p-metoxifenilfosfinarodio(I)  
(compuesto 8)

Tabla III.3

Señales encontradas en el espectro de infrarrojo de p-metoxifenilfosfina y el compuesto sintetizado con este ligante

I.R. $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{P-C}}$	$\nu_{\text{ar-C-H}}$	$\nu_{\text{CO}}$	$\nu_{\text{Rh-Cl}}$
ligante	504 señal fina muy intensa	1916 señal fina de intensidad media		
compuesto 8	534 señal fina muy intensa	1912 señal fina de poca intensidad	1960 señal fina muy Intensa	280 señal fina de intensidad media

### III.4 REACCION CON 1,2-BIS(DIFENILFOSFINO)ETILENO

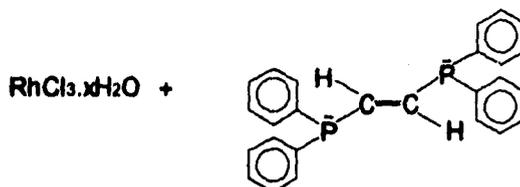


fig III.14 Reacción con 1,2-bis(difencilfosfino)etileno

De la reacción con este ligante y la sal de rodio(III) con formaldehído y borohidruro, se obtiene una mezcla de compuestos. Uno de ellos es un compuesto de color blanco, el cual se separa al ser filtrado y lavado con cloroformo. El otro compuesto obtenido, de color amarillo, se solubiliza en el cloroformo utilizado. Este filtrado se lleva a sequedad, obteniendo el compuesto puro.

Un análisis realizado al compuesto blanco muestra que no contiene rodio y, por lo tanto, no tiene interés primordial en el presente estudio.

El análisis elemental del compuesto amarillo corresponde a la fórmula mínima  $\text{H}_{74}\text{C}_{78}\text{Cl}_3\text{O}_1\text{Rh}_2$ . Este compuesto presenta propiedades diamagnéticas (peso molecular encontrado 1736).

El espectro de infrarrojo, en la región media, muestra señales asignadas a la fosfina coordinada ( $695\text{ cm}^{-1}$  uP-C y  $588\text{ cm}^{-1}$  uP-Ar). También se encontraron las señales correspondientes a la(s) molécula(s) de etanol ( $3354\text{ cm}^{-1}$  uO-H). En

la región lejana, se observa la señal de  $\nu_{\text{Rh-Cl}}$  terminal ( $343.5 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{Rh-Cl}}$  puente ( $\approx 280 \text{ cm}^{-1}$ ) y varias de  $\nu_{\text{Rh-Rh}}$  ( $208\text{-}160 \text{ cm}^{-1}$ ).

El espectro de  $\text{rmn } ^1\text{H}$  muestra: un multiplete complejo en la región de protones aromáticos; una intensa señal en 3.8 ppm. asignada a  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ; y una banda ancha de O-H, de 2.0 a 2.7 ppm. El espectro de  $\text{rmn } ^{31}\text{P}$  muestra dos señales, a 72.0706 y 70.9672 ppm., siendo la primera un poco menos intensa que la segunda.

El termograma muestra la pérdida de peso de 2.45%, en un intervalo de temperatura en el cual se pierde una molécula de cristalización ( $30.12\text{-}87.67^\circ\text{C}$ ).

Con base en las evidencias obtenidas mediante las técnicas espectroscópicas y métodos analíticos, se sugiere que el compuesto sintetizado es un cúmulo formado de cinco rodios en estado de oxidación (I), dos de ellos coordinados a hidruros y tres a cloros, uno de los cuales es terminal y los demás son puentes. Ya que la resonancia de fósforo presenta tan sólo dos señales y una de ellas es más intensa que la otra, la molécula debe contener dos tipos de fósforo (fig. III.15). La molécula de cristalización corresponde, según el análisis termogravimétrico y resonancia protónica, a una molécula de etanol.

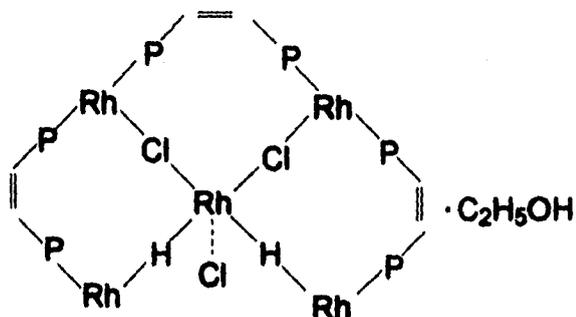


fig. III.15  
(compuesto 9)

Tabla III.4

Señales encontradas en el espectro de infrarrojo de 1,2-bis(difenilfosfino)etileno  
y el compuesto sintetizado con este ligante

I.R	P-C cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	νO-H cm <sup>-1</sup>	νRh-Cl cm <sup>-1</sup>
ligante	694 señal fina muy intensa	536 señal fina de intensidad media		
compuesto 9	695 señal fina muy intensa	588 señal fina de intensidad media	3354 señal ancha de intensidad media	343 señal fina de intensidad media, 280 señal fina de poca intensidad

Tabla III.5

Desplazamientos químicos para ligantes y compuestos sintetizados

rnmn  $^{31}\text{P}$ 

	$\delta$ (ppm.)
trifenil fosfina	-5
z.5.1	30.64
z.3.0	30.4274
z.3.1	30.4196
z.3.2	20-23
z.3.3.2	30.61
p-tolilfosfina	-8
z.7	27.6832, 28.7166
z.2.c	30.5668
z.6.1	72, 79

Tabla III.6  
Análisis Elemental

Compuesto	%C	%H	%P	%Cl	%O	%Rh
1 Enc.	67.08	5.41	10.8			
Calc	71.88	5.05	10.12		1.74	11.21
2 Enc.	63.55	4.71	9.77			
Calc	65.97	4.94	8.93	5.40	2.30	14.830
3 Enc.	64.24	5.34	9.21			
Calc	65.25	4.57	9.36	5.28		15.54
5 Enc.	76.17	5.41	10.80			
Calc	70.12	4.91	10.05	3.78		11.14
6 Enc.	41.94	4.48	4.28	3.56		
Calc	38.47	3.23	3.97	4.48	10.26	39.59
7 Enc.	61.61	5.87	7.02	2.59		
Calc	66.31	5.96	7.96	4.49	2.06	13.22
8 Enc.	52.49	4.31	7.15	6.62		
Calc	53.70	4.12	6.03	6.80	9.34	20.02
9 Enc.	48.6	4.22	7.36	5.65		
Calc	51.73	4.02	10.01	5.65	0.86	27.72

### **III.6 PRUEBAS DE LOS COMPUESTOS COMO CATALIZADORES, PARA REACCIONES DE HIDROFORMILACION**

Algunos de los catalizadores sintetizados fueron probados en reacciones de hidroformilación de olefinas. En la reacción de hidroformilación, se utilizó una mezcla de nonenos con una composición aproximada a la que se obtiene de la separación de hidrocarburos de un pozo petrolero. Trabajos anteriores mostraron las condiciones óptimas de reacción para la hidroformilación de esta mezcla, con el catalizador industrial (dímero del acetato de rodio). Las condiciones fueron de 420 psig. y 120°C. Bajo estrictas condiciones de seguridad y con las condiciones de reacción mencionadas (ver sección experimental), se probaron los compuestos 1, 6, 8, 9 y los sintetizados con 1,2-bis(difenilfosfino)etano.

En las pruebas de hidroformilación, se utilizaron 0.055 g. de catalizador sintetizado ó 0.125 g. de catalizador industrial, por 167 g de mezcla de nonenos (225 mL).

La medición de la presión en el reactor es de gran importancia, pues la única manera de que la presión baje en el reactor, es el consumo de la mezcla de gas reaccionante, lo cual indica que existen una o varias reacciones sobre el doble enlace del alqueno. La relación de monóxido de carbono:hidrógeno

utilizada fue de 1:1, para reducir o evitar reacciones de competencia con la hidroformilación.

A medida que el tiempo transcurre, la reacción se vuelve más lenta; esto puede ser causado por la dificultad de realizar la hidroformilación a los nonenos que no han reaccionado o por la formación de un complejo inactivo, a partir del utilizado.

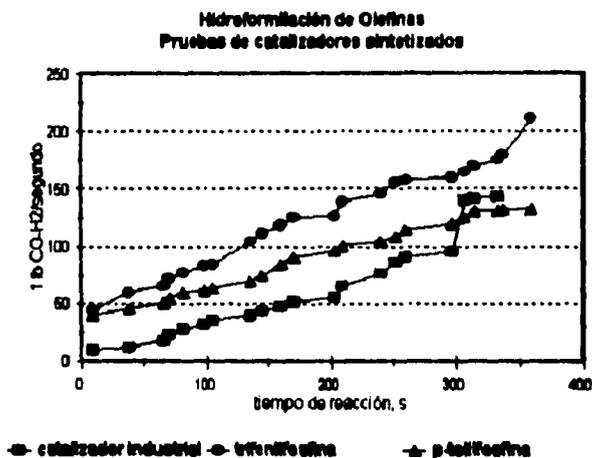


fig. III.16 Consumo de mezcla de gas de reacción, en pruebas de reacciones de hidroformilación

El análisis realizado con el cromatógrafo de gases, muestra la eficiencia obtenida en la reacción. Para poder comparar los catalizadores probados, es indispensable conocer las estructuras de los mismos y así comparar la actividad catalítica del compuesto, con respecto al rodio. Se encuentran mejores resultados para el compuesto preparado con trifenilfosfina, la cual aporta una menor densidad electrónica al rodio que la sintetizada con tri-p-tolilfosfina. Es

fácil apreciar que la eficiencia de la reacción depende, en gran medida de la cantidad de catalizador utilizada (fig. III.17).

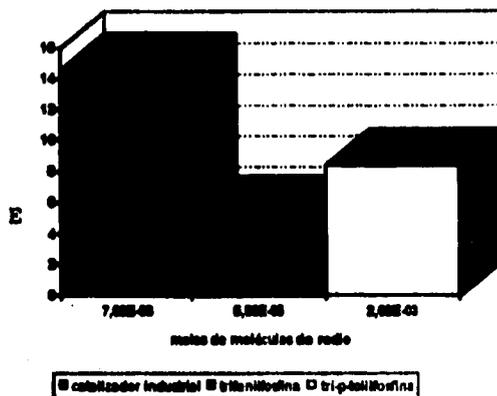


fig III.17 Eficiencia en pruebas de reacción de hidroformilación con diferentes compuestos de rodio (I)

Los catalizadores preparados con fosfinas monodentadas sí presentaron actividad catalítica. Debido a las características de las fosfinas coordinadas con el metal en los diferentes complejos, la eficiencia de la reacción es diferente entre ellos. De estos complejos, el que presenta una mayor actividad catalítica es el monómero sintetizado con trifenilfosfina. En las reacciones efectuadas no se apreció la obtención de productos secundarios, como alcoholes o alcanos.

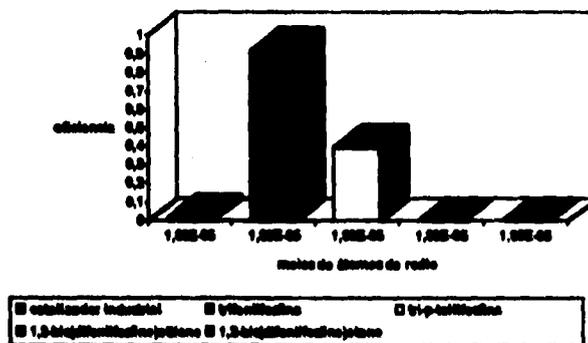


fig III.18 Comparación de la actividad catalítica de los compuestos sintetizados y el catalizador industrial.

Los catalizadores sintetizados con fosfinas bidentadas no presentaron actividad catalítica, debido al efecto quelato del ligante sobre el metal. En el caso del compuesto 9, la influencia del efecto quelato fue más importante que la formación de un *cluster*, para la actividad catalítica del mismo.

#### IV. CONCLUSIONES

- Se encontraron condiciones de reacción suaves (presión atmosférica y temperatura de reflujo de etanol), para sintetizar compuestos de coordinación de rodio(I) con fosfinas, carbonilo e hidruro.
- Bajo condiciones óptimas de reacción, se obtienen tan sólo uno o dos productos.
- Los compuestos sintetizados con fosfinas monodentadas (trifenilfosfina, tri-*p*-tolilfosfina y tris-(4-metoxifenil)-fosfina) presentan actividad catalítica.
- Los compuestos sintetizados con las fosfinas bidentadas (1,2-bis(difenilfosfino)etileno y 1,2-bis(difenilfosfino)etano), no presentaron actividad catalítica debido al efecto quelato.
- El compuesto que presentó mayor actividad catalítica fue el  $[RhCO(PPh_3)_3]$ .

## **V. SECCION EXPERIMENTAL**

### **V.1 TECNICAS UTILIZADAS**

Los espectros de infrarrojo medio se determinaron con el espectrofotómetro Perkin Elmer, modelo 1600 FT-IR, en el laboratorio de Espectroscopía de la Facultad de Química, U.N.A.M. (Edificio B, Unidad de Posgrado).

Los espectros de infrarrojo lejano se determinaron con el espectrofotómetro Nicolette 740 FT-IR, en la Facultad de Química, U.N.A.M. (Edificio B, Unidad de Posgrado).

Las susceptibilidades magnéticas fueron medidas en la balanza de susceptibilidad magnética Johnson Mathey, en la Facultad de Química, U.N.A.M. (Edificio B, Unidad de Posgrado).

Los puntos de fusión fueron medidos con el Electrothermal 9100 en la Facultad de Química, U.N.A.M. (Edificio B, Unidad de Posgrado).

Los cromatogramas se obtuvieron con un cromatógrafo Hewlett Packard, Modelo 5890, en una columna Carbowax 20M de 25 metros con diámetro de 0.32 centímetros, y un detector de ionización de flama, en el Centro de Investigación de CELANESE Mexicana.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  se obtuvieron en el Centro de Investigación de CELANESE Mexicana y en los laboratorios de Brucker Instruments, en Houston, E.U.

Las determinaciones de análisis elemental se llevaron a cabo en el laboratorio de microanálisis de la University College London, en Londres, Inglaterra.

La determinación de pesos moleculares se llevó a cabo en Galbraith Laboratories, Inc, en Knoxville, E.U.

## V.2 REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se utilizaron sin ulterior purificación y se adquirieron de la compañía Aldrich.

- triciclohexilfosfina
- tri-p-tolilfosfina
- cis- 1,2 Bis(difenilfosfino)etileno
- bis(difenilfosfino)etano
- trifenilfosfina
- tris(4-metoxifenil)fosfina
- cloruro hidratado de rodio(III)
- dímero de acetato de rodio

- formaldehido
- borohidruro de sodio
- etanol
- hexano
- cloroformo
- dioxano
- acetona
- dimetil sulfóxido
- dimetil formamida

Proporcionada por Celmex:

- mezcla de nonenos

### **V.3 PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS**

#### **V.3.1 PROCEDIMIENTO GENERAL DE SÍNTESIS**

A una solución de fosfina, en 15 mL de etanol a reflujo, se le añade  $3.8E-4$  moles de tricloruro de rodio(III) en 5 mL de etanol, en atmósfera inerte. Cuando ya no cambie de color la disolución (de 5 a 10 min. máximo), adicionar, gota a gota, una solución acuosa de formaldehido (0.5 ó 2 ml, 37% en peso). Después de 5 min., adicionar 0.1 g de borohidruro de sodio, en 10 mL. de etanol.

Se usaron condiciones de reacción según se muestran en la tabla V.1

Tabla V.1

## Condiciones de reacción empleadas

Fosfina (fosfito)	Relación molar fosfina:Rh	Relación molar formaldehido: Rh	tiempo de reflujo, min.
Trifenilfosfina	6:1, 12:1	18, 54	15
Tris(p-tolilfosfina)	6:1, 12:1	18, 54	15
Tris(p-metoxifenilfosfina)	6:1, 12:1	54	15
1,2-Bis(difenilfosfinoetileno)	4:1, 12:1	54	60
1,2-Bis(difenilfosfinoetano)	6:1, 12:1	54	30

## V.3.2 PROCEDIMIENTO PARTICULAR DE SINTESIS

## hidrurocarboniltris(trifenilfosfina)rodio(I) (compuesto 1)

La trifenilfosfina es poco soluble en el etanol tibio. Al mezclar la  $RhCl_3 \cdot xH_2O$  con la fosfina (relación molar 12:1), la solución que se obtiene es de color rojo oscuro y permanece aún después de agregar la solución de formaldehido (2 mL, 37% en peso), pero cambia al añadir borohidruro de sodio.

Después de 10 minutos a reflujo se obtiene un precipitado, el cual contiene partículas de color amarillo y partículas rojas. Estas últimas cambian de color con el tiempo (aproximadamente 25 min.).

El sólido amarillo se lavó con etanol tibio para eliminar impurezas y se secó a 50°C en una estufa, al vacío. P.f. descompone a 118°C, diamagnético, soluble en cloroformo, dioxano, DMSO y etanol tibio. A.E. encontrado: C 67.08, H 5.41, P 10.8, calculado para  $[\text{RhHCO}(\text{PC}_{10}\text{H}_{18})_2 \cdot 1/4\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}]$ : C 70.28, H 6.96, P 9.8, Rh 10.85. Rendim. 86.24%

**bis(trifenilfosfina)rodio(I)- $\mu$ -dicloro-bis(trifenilfosfina)rodio(I),  
tris(trifenilfosfina)rodio(I)- $\mu$ -dicloro-tris(trifenilfosfina)rodio(I).  
(compuestos 2-5)**

La trifenilfosfina es poco soluble en etanol tibio. Al mezclar  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con la fosfina (relación molar 6:1), la solución obtenida es de color rojo oscuro, a la que se le agrega una solución acuosa de formaldehído (1 mL, 37% en peso). Al adicionar borohidruro de sodio, el color cambia a amarillo. Se obtiene así un precipitado que tiene tanto partículas de color amarillo como de color rojo.

Se filtra la mezcla de sólidos y, posteriormente, se separan por lavado con etanol, obteniéndose así el compuesto amarillo (compuesto 2). Al filtrado se le

adiciona hexano y de esta manera se precipita el compuesto rojo, el que es filtrado y secado a 50°C, al vacío (compuesto 3). Compuesto 2 P.f 159°C, diamagnético, soluble en etanol, DMFA y moderadamente en cloroformo. A.E. encontrado: C 63.55%, H 4.71%, P 9.77% calc para  $[\text{RhCl}(\text{PC}_{10}\text{H}_{19})_2]_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$ : C 63.95%, H 4.93%, P 8.91%, Cl 5.10%, Rendim. 40.9%. Compuesto 3. P.f. 66-67°C, diamagnético, soluble en cloroformo (descompone en), poco soluble en acetona y etanol. A.E., encontrado: C 64.24%, H 5.34%, P 9.21%, Cl 5.0% calculado para  $[\text{RhCl}(\text{PC}_{10}\text{H}_{19})_2]_2$ : C 65.25%, H 4.57%, P 9.36%, Cl 5.28%. Rendim. 25.98%.

El filtrado (obtenido de la filtración de la mezcla de compuestos) se guarda en el refrigerador durante 14 h. y se obtiene un precipitado, el cual se filtra, obteniendo el compuesto 4. Al secar por completo las aguas madres sobrantes de esta separación en un rotavapor, se obtiene el compuesto 5. El compuesto 4 funde a 135°C, es diamagnético; muy soluble en cloroformo y moderadamente soluble en acetona. A.E. encontrado: C 77.88%, H 6.14%, P 6.28%. El compuesto 5, P.f 125-126°C, es diamagnético, soluble en cloroformo y etanol. A.E. encontrado: C 76.17%, H 5.41%, P 10.80%, Cl 2.35% calculado para  $[\text{RhCl}(\text{PC}_{10}\text{H}_{19})_2]_2$ : C 71.037%, H 5.008%, P 10.176%, Cl 2.499%. Rendim. 31.57%.

**Clorosuarodio(I)- $\mu$ -dicarbonil-hidrurorodio(I)- $\mu$ -dicarbonil hidruotri-p-tolilfosfinarodio(I), bis(tri-p-tolilfosfina)rodio(I)- $\mu$ -dicloro-bis(tri-p-tolilfosfina)rodio(I)  
(compuestos 6 y 7)**

La tri-p-tolilfosfina es poco soluble en etanol frío o tibio. Al agregar la solución de  $RhCl_3 \cdot xH_2O$  a la solución en reflujo de la fosfina (6:1, 12:1), la solución presenta una coloración rojo ladrillo; con la adición del formaldehído (2 mL, 37% en peso), la solución toma de color, pasando desde el anaranjado hasta el amarillo en 5 min., aproximadamente. Al agregar el borohidruro de sodio, se obtienen partículas muy finas del compuesto, con restos de la fosfina sin reaccionar que se filtran.

La separación de los compuestos filtrados se llevó a cabo utilizando las propiedades de disolución de ellos. Al lavar con hexano, se disuelven las impurezas. El producto de reacción puro fue secado en una estufa a 50°C, al vacío. P.f: a 155°C descompone, es diamagnético, moderadamente soluble en cloroformo y dioxano; A.E. encontrado: C 41.94%, H 4.48%, P 4.28%, Cl 3.58%, calculado para  $[Rh_2(CO)_4H_2Cl(PC_{10}H_{21})(H_2O)]$ : C 37.60%, H 3.41%, P 3.38%, Cl 4.44%, Rh 38.66%. Efic.max. 95%.

Para la reacción en que se utiliza una relación 6:1 fosfina:rodio, se obtiene un sólido cuando las aguas madres se llevan a sequedad en un rotavapor, con lo que se obtiene un compuesto amarillo impurificado con fosfina, la cual es eliminada por lavado con hexano. P.f 145-146°C, es diamagnético; muy soluble en cloroforno y moderadamente en acetona y hexano, A.E. encontrado: C 61.61, H 5.67, P 7.02, Cl 2.59 calculado para  $[\text{RhCl}(\text{PC}_{21}\text{H}_{21})_2]_2 \cdot (1/2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O}))$ : C 68.43, H 5.97, P 8.32, Cl 2.34, O 1.07. Rendim. 39.89%

**dicarboniltris-p-metoxifenilfosfinarodio(I)- $\mu$ -dicloro- dicarboniltris-p-metoxifenilfosfinarodio(I) (compuesto 8)**

La fosfina tris-p-metoxifenilfosfina es poco soluble en etanol. Al agregar el  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se obtiene una solución de color rojo oscuro. Hay un cambio de color al agregar la solución acuosa de formaldehído, obteniéndose con ello un precipitado de color amarillo. Después de la adición de borohidruro de sodio, en solución etanólica, las partículas obtenidas son grandes y de color amarillo.

El precipitado se filtró y lavó con etanol frío, para eliminar el exceso de fosfina. Después de esto, el compuesto adquirió la apariencia de un líquido viscoso. Se disolvió en etanol y se concentró el volumen en el rotavapor, produciendo un precipitado de color amarillo (compuesto 8). P.f. 147-148°C,

diamagnético, muy soluble en cloroformo y poco soluble en acetona. A.E. calc. C, H, P, Cl, encontrado: C 52.49, H 4.31, P 7.15, Cl 6.62.

**(compuesto 9)**

1,2-bis(difenilfosfino)etileno es completamente insoluble en etanol frío o tibio. Al agregar una solución de  $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (relación molar 6:1,12:1) a la fosfina en reflujo, se forma un precipitado anaranjado, el cual cambia a amarillo con la adición del formaldehído. Al agregar el borohidruro en solución, se observa un cambio de color (de amarillo a amarillo pálido).

Se obtuvo un precipitado fino de color amarillo, mezclado con uno blanco. Se filtra y se lava con etanol. El compuesto amarillo se disuelve en cloroformo (separándolo de las impurezas). Posteriormente, esta solución se lleva a sequedad en un rotavapor y, al agregar dioxano, se obtiene el producto final. P.f.145°C (descompone), diamagnético, muy soluble en cloroformo. A.E. encontrado: C 48.60%, H 4.22%, P 7.36%, Cl 5.65%, calculado para  $[\text{Rh}_6\text{Cl}_2\text{H}_2(\text{P}_2\text{C}_{10}\text{H}_{22})_2] \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ : C 46.32%, H 3.86%, P 9.20%, Cl 5.27%, Rendim. 91.42%,

### Compuestos sintetizados con 1,2-bis(difenilfosfino)etano

El ligante 1,2-bis(difenilfosfino)etano, es ligeramente soluble en etanol tibio. Al agregar el tricloruro de rodio(III) hidratado a la fosfina a reflujo (relación molar fosfina:rodio 6:1, 12:1), el color de la solución varía de café a ámbar, y se forma un sólido que contiene partículas rojas y amarillas. Al agregar el formaldehído en solución acuosa, adquiere un color amarillo oscuro, tanto en la solución como en el sólido que se encuentra en ella. Se observa un cambio de color (a un amarillo más pálido) al agregar la solución etanólica de borohidruro de sodio.

El compuesto se filtró y posteriormente se lavó con dioxano, para arrastrar la fosfina que no reaccionó. Moderadamente soluble en cloroformo y DMSO.A.E. encontrado: C 45.05%, H 4.44%, P 4.11%, Cl 2.76%.

Otro compuesto se obtuvo de manera similar, exceptuando la atmósfera inerte durante la reacción.P.f. 138°C. Moderadamente soluble en cloroformo y DMSO. A.E. encontrado: C27.09%, H 3.90%, P 3.67%, Cl 4.81%.

### V.4 PROCEDIMIENTO DE PRUEBAS DE LOS COMPUESTOS DE RODIO

El sistema de reacción cuenta con un reactor Parr conectado a un cilindro para el gas, el que a su vez se encuentra conectado al tanque de gas de síntesis. El sistema cuenta con controladores de presión (válvulas) y de

temperatura (mantilla de calentamiento y agua de enfriamiento), así como con un sistema arresflamas, en la salida de gases. Las normas de seguridad son estrictas, dadas las condiciones de reacción y los reactivos utilizados. (Ver figura IV.1).

La determinación de la actividad catalítica de los compuestos 1, 6, 8, 9, y los sintetizados con 1,2-bis(difenilfosfino)etano, se realizó en un sistema de reacción como el que aparece en el diagrama 1, el cual se forma de un reactor Parr conectado.

**Procedimiento:**

Encender ventiladores, para crear una presión positiva en el laboratorio de hidroformilación. Así en caso de una fuga del gas de síntesis, éste será dispersado en el ambiente y acarreado fuera del laboratorio de pruebas, evitando que chispas de los contactos eléctricos o de cualquier otra fuente de ignición produzcan una explosión, o bien, la intoxicación por monóxido de carbono de la(s) persona(s) que ocupen el lugar.

**Cargar los reactivos al reactor**

- Mezcla de nonenos    220 ml. (aprox 167.625 g)
- Catalizador            0.055 g
- Fosfinas                0.550 g

El reactor Parr se cierra, colocando la tapa del mismo y apretando los tornillos (232HCF) que fijan la posición de las dos mitades del anillo compresor (454HC), las cuales se aseguran con una banda y el tornillo correspondiente (A456HC y A456HCF2). Se conectan todas las salidas (A122VB) y entradas (A146VB) de gases, agua de enfriamiento del reactor (A92HW) y de la flecha del motor (A830). Conectar el detector y controlador de temperatura y presión al reactor, detector y controlador de presión, a la tubería que alimenta el gas de mezcla y el motor al agitador. Colocar la mantilla de calentamiento al reactor. Conectar contactos eléctricos, abrir llaves de paso de agua de servicios, abrir válvula de paso del aire para instrumentos. Encender equipos de control. Cerciorarse que todas las válvulas se encuentren en la posición adecuada (abierto o cerrado), para el paso del gas deseado.

Se realiza la prueba de hermeticidad con nitrógeno a 1.25 veces la presión de reacción, como mínimo, teniendo en funcionamiento el agitador. Una vez que no haya fugas, esto es, cuando el reactor mantenga la presión deseada por más de una hora, se procede a desfogar el nitrógeno, lentamente.

La alimentación de los gases se cuantifica por peso. Esto se logra colocando un cilindro para la mezcla equimolar CO:H<sub>2</sub> en una balanza, conociendo el peso al inicio y, al final de la reacción, se puede conocer la cantidad de gas suministrado al reactor y, por lo tanto, una buena aproximación

de los gases de mezcla que reaccionaron. Por esta razón, es importante tomar el peso del tanque vacío al inicio y al final de la reacción.

Barrer las líneas, cilindro y reactor, con la mezcla de CO:H<sub>2</sub>, para desplazar el nitrógeno que se encuentre en estos sitios y así evitar la dilución del gas reaccionante.

La presión de operación es de 420 psig. La mezcla de gases será alimentada al reactor lentamente, hasta 320 psig. aproximadamente.

Iniciar el calentamiento por medio de la mantilla hasta una temperatura de 120°C, la cual será controlada por un *Set Point* poco mayor a la temperatura deseada, ya que, dadas las condiciones del laboratorio de Hidroformilación, la transferencia de calor se efectúa del reactor hacia el medio ambiente, bajando con facilidad la temperatura en nuestro sistema.

Al alcanzar la presión deseada, se cierra la alimentación de los gases del tanque principal al tanque pequeño, por medio de la válvula V11. Entonces se tomará el peso del cilindro, al inicio de la reacción.

Durante la reacción, se tomará el tiempo de consumo de 1 psi para evaluar la rapidez de la reacción, así como su comportamiento. En caso de que la reacción no se lleve a cabo, será nulo el consumo del gas reaccionante. La influencia de la temperatura en las condiciones de presión es determinante, ya

que la disminución de presión puede ser ocasionada por una baja en la temperatura del sistema; o bien, el caso contrario, el aumento de la presión puede ser ocasionado por la elevación de la temperatura en el reactor o un mal control de presión en la línea que alimenta la mezcla.

Una vez concluido el tiempo especificado de reacción (6 h), retirar la mantilla de calentamiento (ésta ya no será necesaria) y cambiar el *Set-Point* (punto que se fija al regulador automático) del reactor a 0°C, para empezar el enfriamiento del sistema. En caso de fugas de agua cerca del reactor, alejar la mantilla de éstas, para evitar un corto circuito. Tomar el peso final del cilindro.

Cuando la temperatura del reactor haya bajado a 30°C o menos, podemos empezar a desfogar el gas restante lentamente, hasta que la presión sea 0 psi. Desfogar lentamente la mezcla del cilindro. Desfogar las líneas, barrer con nitrógeno líneas y reactor. De ser necesario, para un arreglo o cambio, también barrer con nitrógeno el cilindro para la mezcla. Cerciorarse de que tanto todas las líneas, el reactor se encuentren totalmente despresurizados y las válvulas en la posición correcta.

Desconectar servicios de agua al reactor, apagar controladores, desconectar indicadores (termopar y transductores), desensamblar la flecha del agitador del motor.

**Colocarse la mascarilla, desensamblar el reactor, colocarse los guantes y obtener una muestra de mezcla de productos en un vial, para su posterior análisis cromatográfico. Los residuos se guardan en un frasco adecuado para ellos. Limpiar el reactor. En ese momento, es posible quitarse la mascarilla y los guantes. Apagar los ventiladores del laboratorio.**

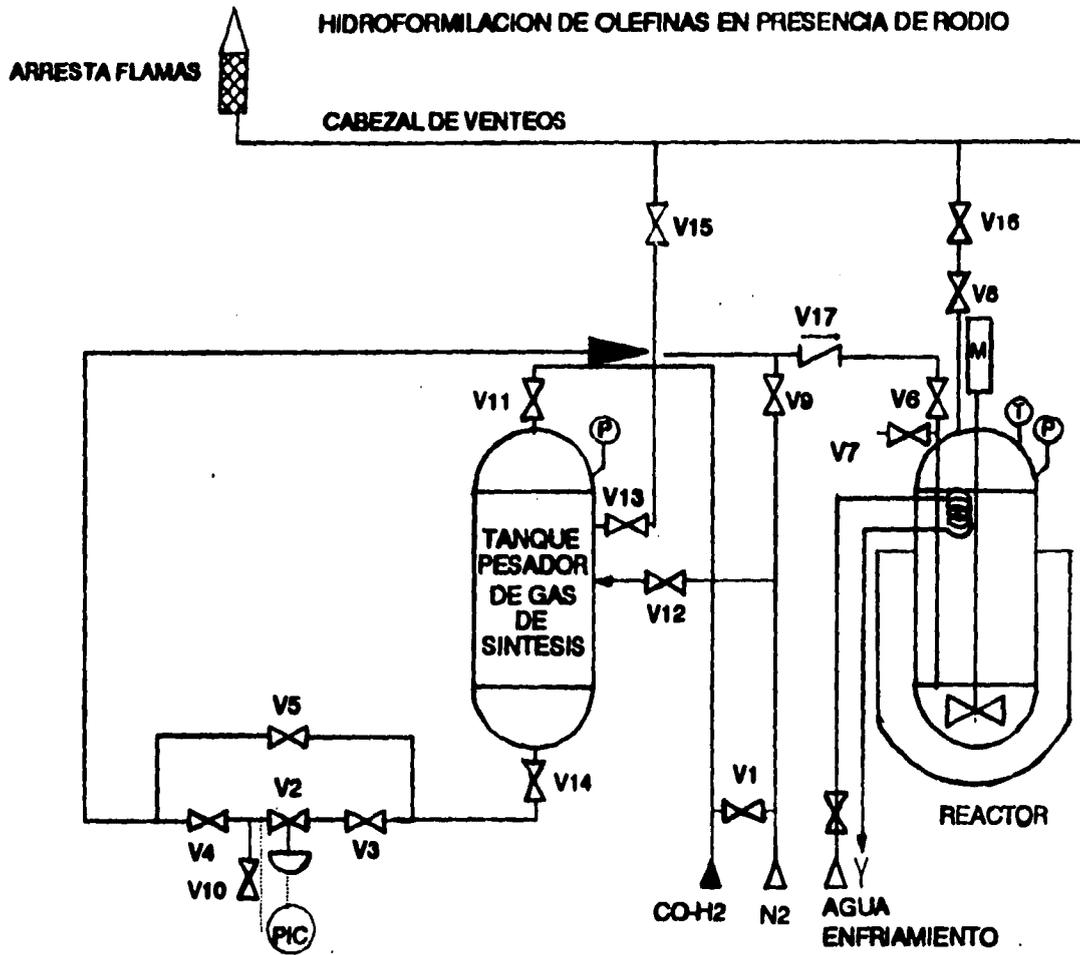


fig V.1

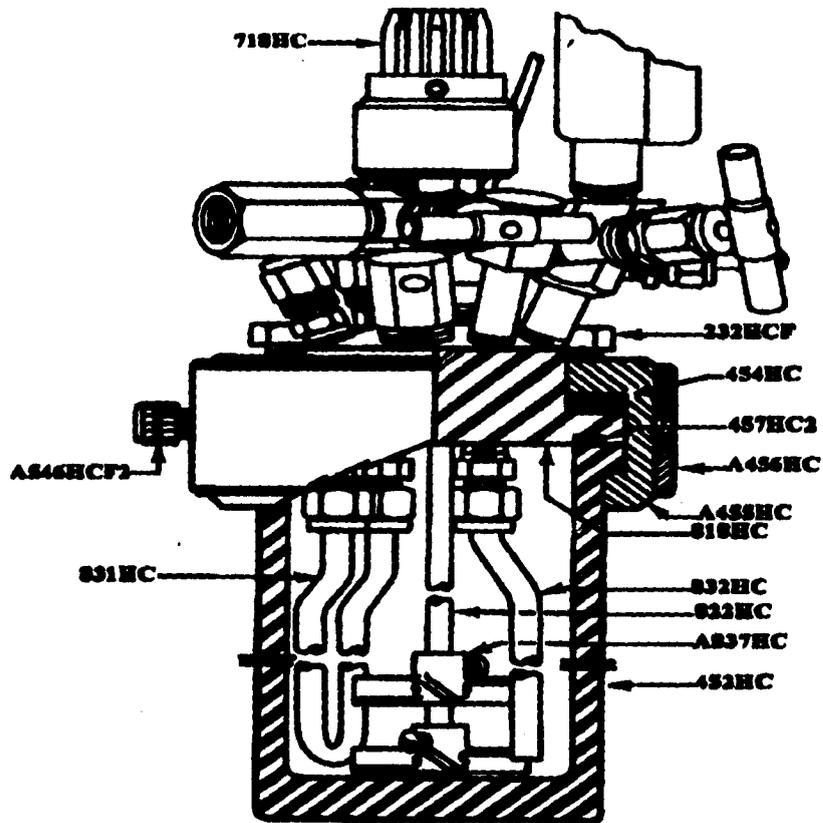


fig. V.2 Reactor

- 323HCF TORNILLOS DE LA TAPA
- 452HC REACTOR
- 545HC ARO DE COMPRESION
- A455HC PAREJA DE ANILLO DIVIDIDO
- A456HC BANDA DE ROSCA
- A456CF2 TORNILLO PARA ASEGURAR LA BANDA
- 457HC2 EMPAQUE DE TEFLON
- 718HC ACOPLAMIENTO FLEXIBLE A LA FLECHA DEL MOTOR

- 822HC FLECHA DE AGITACION
- 831HC CICLO DE ENFRIAMIENTO
- 832HC TUBO SUMERGIBLE PARA LA ALIMENTACION DE GAS
- A837HC AGITADOR CON TORNILLO

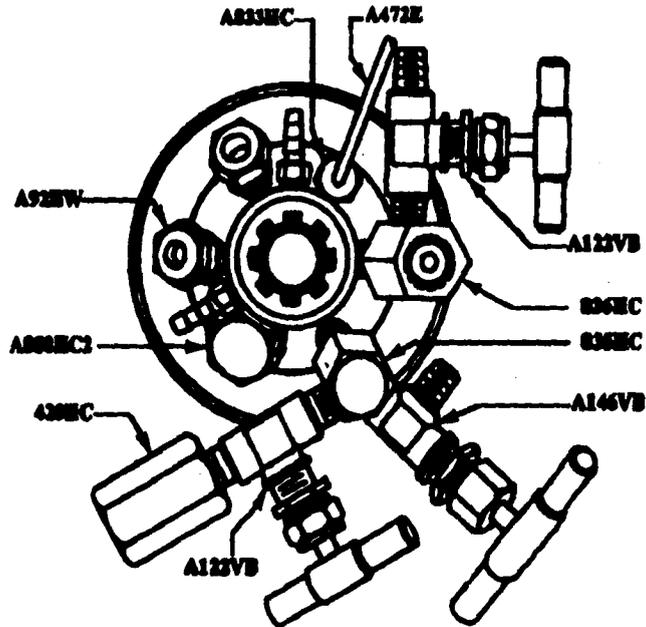


fig. V3

- A92HW CONECTOR DE 1/4" A 1/8 NPT
- A122VB VALVULA DE AGUJA
- A146VB VALVULA DE ANGULO
- 420HC ADAPTADOR 1/8" A SOCKET
- A472E TERMOPAR
- A833HC CONECTOR DEL TERMOPAR, 1/8" NPT
- 835HC ADAPTADOR "T"

## REFERENCIAS

- 1 Ahmand, Robinson y Uttley, *J.C.S. Dalton*, 1972, 843.
- 2 Baird, Mangué, Osborn y Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 1347.
- 3 Baich, Olmstead y Douglas, *Inorg. Chem*, 1986, **25**, 3, 298.
- 4 Basolo y Johnson, Coordination Chemistry, Science Reviews, 1986, 130.
- 5 Bath y Vaska. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3500.
- 6 Bennett y Donaldson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93:13**, 3307.
- 7 Bennett y Donaldson, *Inorg. Chem*, 1977, **16**, 3, 655.
- 8 Blagg, Pringle y Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1987, 1495 .
- 9 Branan, Hoffman, McElroy, Prokopuk, Salazar, Robbins, Hill y Webb, *Inorg. Chem*, 1991, **30**, 6, 1200.
- 10 Braunstein, Matt y Dusauroy, *Inorg. Chem*, 1983, **22**, 2043.
- 11 Brown y Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2753.
- 12 Burch, Mutterties, Schultz, Gebert y Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5517.
- 13 Burch, Shusterman, Muetterties, Teller y Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 3546.
- 14 Capman y Hall, Dict. of Organometallic Compound, London, 1984.

- 15 Collman, Belmont y Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7288.
- 16 Evans, Osborn and Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 3133.
- 17 Evans, Yagupsky y Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2660.
- 18 Dewhirst, Keim y Reilly, *Inorg. Chem.*, 1968, **7**, 3.
- 19 Freeman y Young, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, **10**, 1556.
- 20 Hallman, Evans, Osborne y Wilkinson, *Chem. Comm.* 1967, **7**, 305.
- 21 Hjortkjaer y Jensen, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1976, **15**, 46.
- 22 Howarth, McAtter, Moore y Morris, *J.C.S. Dalton*, 1981, 1481.
- 23 Intille, *Inorg. Chem.*, 1972, **11**, **4**, 695.
- 24 Ito, Kitazume, Yamamoto e Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, **92:10**, 3011.
- 25 Jeanneaux, Riess y Wachter, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3036.
- 26 Lehner, Matt, Togni, Thouvenot, Venanzi y Albinati, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 4254.
- 27 Nakamoto Kazuo, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Jonh Wiley y Sons, New York, 1978.
- 28 Levinson y Robinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2947.
- 29 Gregorio, Pregaglia y Ugo, *Inorg. Chim. Acta*, 1968, **89**, 1130.
- 30 Makó, *Pure and Appl. Chem.*, 1979, **51**, 2211.
- 31 Osborn, Jardine, Young y Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 1711.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

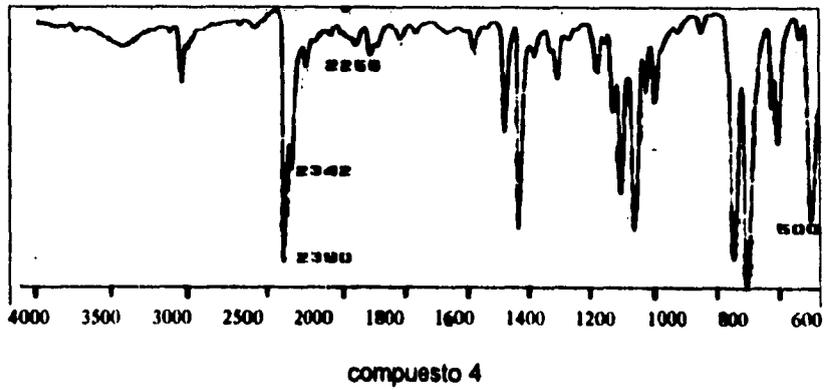
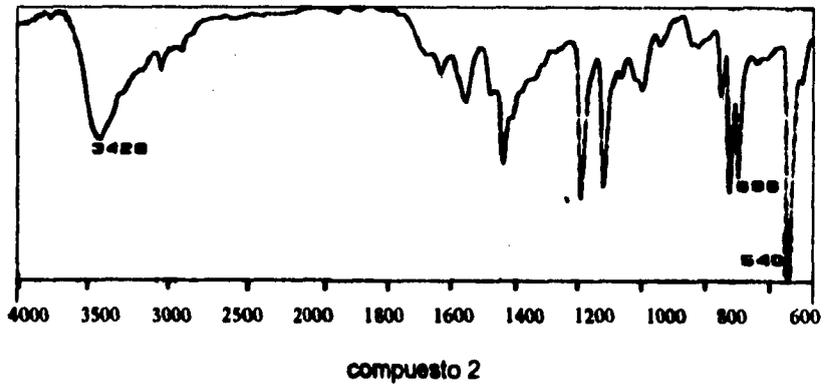
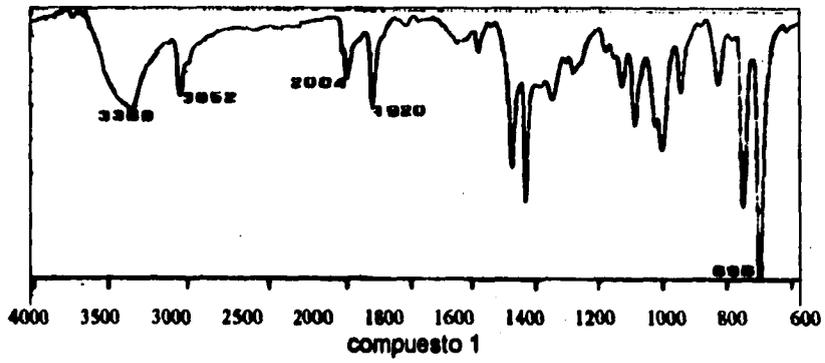
- 
- 32 Padmakumari y Stille, *J. Org. Chem*, 1982, **47**, 468.
- 33 Parshall, Knoth y Schunn, *J. of the Am. Chem. Soc*, 1969, **91:18**, 4990.
- 34 Pailik y Roth, *Chem. Comm*, 1968, 1578.
- 35 Poddar y Agarwala, *J.Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, **35**, 567.
- 36 Process Technology and Flowsheets, Mc. Graw Hill, New York, 357-362 (1979).
- 37 Pretsch, Clerc, Seibl y Simon, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. México, Alhambra, 1985.
- 38 Pruet, R.L. *Adv. Organometallic Chem*, 1968, 325.
- 39 Pruet y Smith, U.S. Pat. 3.527.809 (1970).
- 40 Shapley, Schroc y Osborn, *J. Am. Chem. Soc*, 1969, **91:10**, 2816.
- 41 Siedle, Newmark y Howells, *Inorganic. Chem*, 1988, **27, 14**, 2473.
- 42 Singer y Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 2516.
- 45 Singh, Szafran y Pick. *J. Chem. Education*, 1990, A182
- 44 Sivak y Mutterties, *J. Am. Chem. Soc*, 1979, **101:17**, 4878.
- 45 Taquesada, Yamazaki y Hagihara, *J. Chem. Soc. Japan*, 1968, **89**, 1121.
- 46 Tolman, Meakin, Lindner y Jesson, *J. Am. Chem. Soc*, 1974, **96:9**, 2762.
- 47 Ullmann's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Advisory Board, Weinheim, 1985, V.1.
-

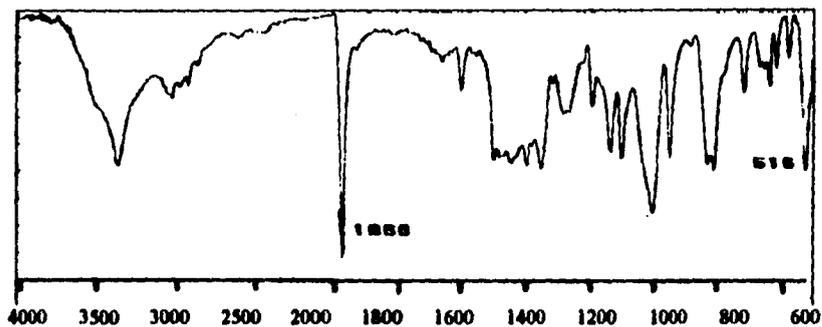
- 
- 48 Vaska, Miller y Flynn, *Chem. Comm.*, 1971, 1615.
- 49 Yaguspy G., Brow y Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 1392.
- 50 Yaguspy M., Brow, Yaguspy G. y Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 937.
- 51 Yakamoto, Kitazume e Ikeda, *J. Chem. Soc.*, 1968, 90:4, 1089.
- 52 Young, Osborn, Jardine y Wilkinson, *Chem Comm*, 1965, 131.
- 53 Wayne y Culver, Union Carbide Corp., U.S 703130, 1982
- Billig, Abatjoingios y Bryant, Union Carbide Corp., U.S. Pat. 4,769,498, 1988.
- Bach, Bahrmann, Helmut, E.P. 0 302 375 A2, A3, 1988
- Omatsu, Toshihiro y otros. Kurakay Co., E.P. 0 303 060 A1, 1988
- Bryan, Papa, Union Carbide Corp., E.P. 0 322 811 A2, 1988
- Puckette y Devos, U.S. Pat. 4,873,213, 1989.
- Babin, Hurricane, Bryan y Miller, Union Carbide Corp., U.S. Pat. 5,237,106, 1993.
- Abatjoglou y Bryant, Union Carbide Corp., U.S. 932002, 1993
- Wolfgang y otros, Hoechst Aktiengesellschaft, DEP 4217803.7, 1993
- Wolfgang y otros, Hoechst Aktiengesellschaft, DEP 4244274.5, 1993

## ABREVIATURAS

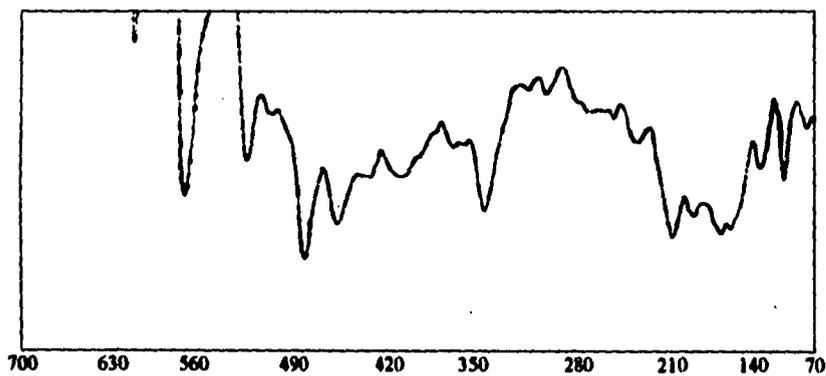
I.R.	infrarrojo
mn <sup>1</sup> H	resonancia magnética nuclear protónica
mn <sup>31</sup> P	resonancia magnética nuclear de fósforo
mn <sup>13</sup> C	resonancia magnética nuclear de carbón
A.E.	análisis elemental
L	litros
mL	mililitros
g	gramos
min	minutos
h	horas
°C	grados centígrados
°	grados
Rendim.	Rendimiento
P.f.	Punto de fusión
DMSO	dimetil sulfóxido
aprox	aproximadamente

APENDICE  
Infrarrojos(cm<sup>-1</sup>)



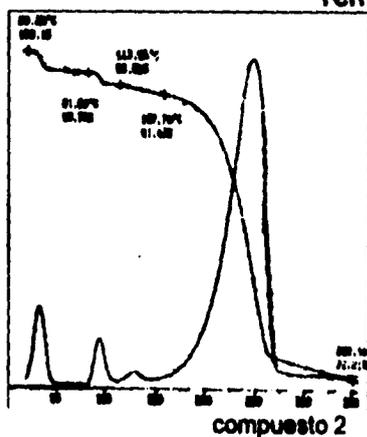


compuesto 6

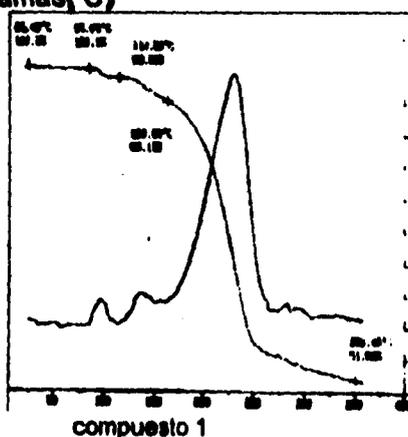


compuesto 9

Termogramas(°C)

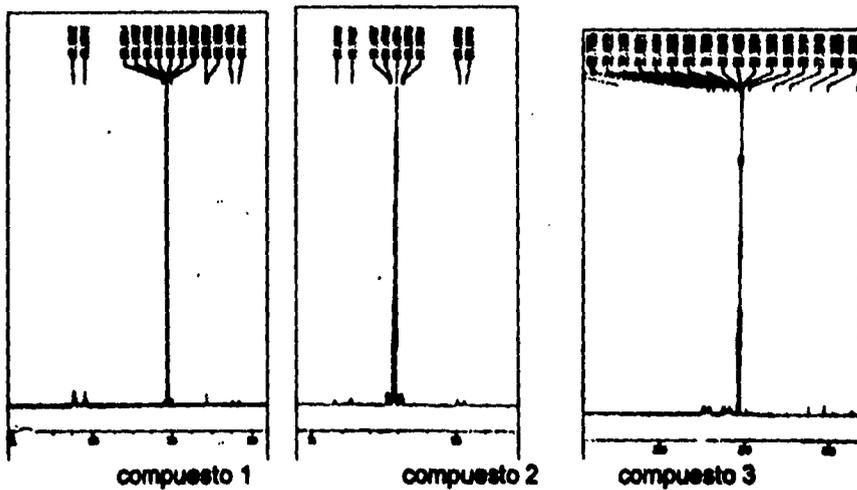


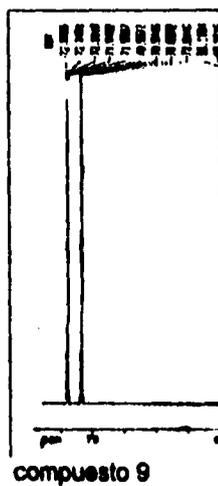
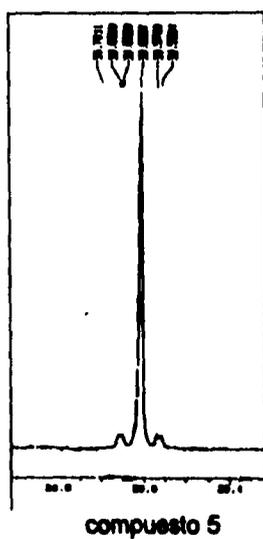
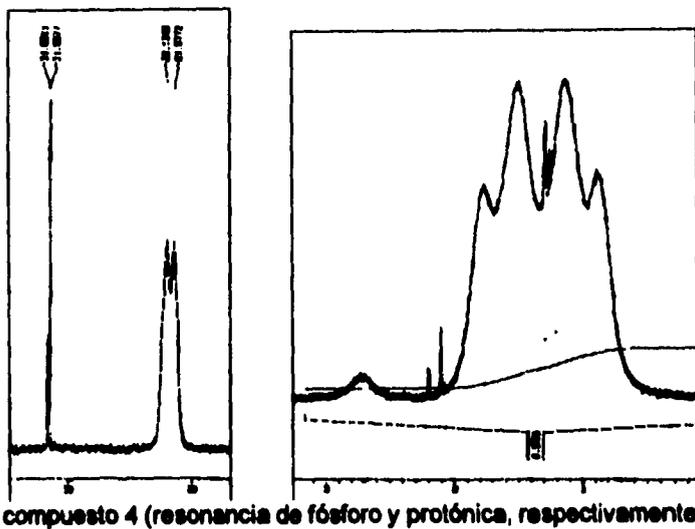
compuesto 2

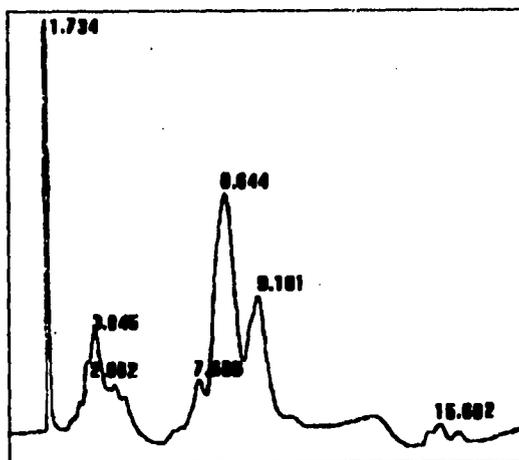


compuesto 1

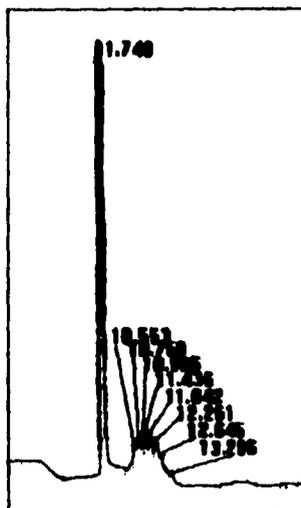
rmn  $^{31}\text{P}$







mezcla de productos



chromatograma de la mezcla de productos de la reacción catalizada por el compuesto 1