

66



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Proceso OXO: Evaluación de ligantes estibínicos en la carbonilación catalítica de alquenos en fase homogénea con precursores a base de Rodio”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE.
INGENIERA QUIMICA

1-1-3-012

PRESENTA

MILDRED LUCIA FRIAS CISNEROS

México, D.F..



2001

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedico este trabajo:

A mis amigos y a mi familia, por la inspiración y el apoyo que me han brindado.

A mis padres: Ignacio F. y María I., Por el amor y la guía que me han ofrecido a lo largo de toda mi vida.

A mi hermano Alex, por las maravillosas vivencias que hemos tenido juntos.

A mis sobrinos Nirvana y Milton, por enseñarme lo esencial de la vida.

A mi primo Juan J. C. Por que nuestras platicas me alimentan a seguir adelante.

A Sergio N., Por tener siempre una respuesta a mis preguntas.

Agradecimientos

Agradezco sinceramente al Dr. Pankaj S. Y al Dr. Armando C., el apoyo y las facilidades que me brindaron en el desarrollo de este trabajo.

PROLOGO

En la actualidad "*El proceso OXO*", es un proceso industrial muy importante, debido a la repercusión económica que tiene en la sociedad, ya que a partir del se generan compuestos que se utilizan en la fabricación de productos de un alto valor comercial (plastificantes, detergentes, etc).

Debido a ello en este trabajo se pretende estudiar el comportamiento de nuevos sistemas catalíticos que contribuyan a la optimización del proceso, estos sistemas catalíticos deberán ser más activos y altamente selectivos.

Recientemente un grupo de investigadores ha encontrado que el uso de complejos de cobalto y rodio con ligantes estibínicos modifica de manera sorprendente la reactividad en la reacción de carbonilación.¹

En base a lo observado previamente; nos concretaremos a estudiar el efecto que tienen los sistemas a base de complejos de rodio y ligantes estibínicos como precursores catalíticos en *el proceso OXO* del 1-Hexeno y así observar el rendimiento y selectividad de los productos bajo diferentes condiciones experimentales de operación.

En el primer capítulo se examinan, los antecedentes, conceptos, bases teóricas y otras particularidades que implican los sistemas en estudio.

En el capítulo que corresponde a la sección experimental, se describen los aparatos y reactivos utilizados, así como las técnicas que se realizaron para purificar los disolventes y sintetizar los ligantes estibínicos, también se da una descripción detallada de una reacción tipo.

Posteriormente se exponen mediante tablas y gráficas los resultados obtenidos y enseguida se hace un análisis de estos resultados y se discute la caracterización de los compuestos obtenidos por medio de cromatografía de gases y espectrometría de masas. Finalmente se plantean las conclusiones.

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
I. INTRODUCCION	1
II. OBJETIVOS	2
III. SECCIÓN TEÓRICA	3
Proceso OXO, (Reacción de Hidroformilación)	
3 1. Antecedentes	3
3 2. Fundamentos Químicos	5
3.3 Catalizadores	6
3 4 Olefinas	8
3 5. Ligantes	10
3 6. Compuestos polimetálicos	11
3.6 1. Carbonilos metálicos	12
3.6 2. Pasos en la reacción de hidroformilación	13
3.7 Mecanismo de Hidroformilación	15
3.7.1. Propiedades de los complejos organometálicos	15
3 7.2. Pasos en la reacción de hidroformilación	17
3.8. Control de la composición isomérica	19
3.9. Efecto de las condiciones de operación.	20
3.9.1. Efecto de la temperatura	20
3.9.2. Efecto de la presión	20
3.9.1. Efecto de la concentración del catalizador	22
3.10. Aspectos diversos de la reacción OXO.	22
IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL	24
4.1. Materiales y Método	24

4.1.1. Aparatos	24
4.1.2. Reactivos	25
4.1.3. Purificación de Disolventes	26
4.1.4. Síntesis de ligantes	27
4.1.5. Reacciones catalíticas	27
V. RESULTADOS Y ANALISIS	30
5.1. PRIMERA PARTE	30
SISTEMA: $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2/\text{Ligante estibínico}$	
5.2. SEGUNDA PARTE	37
SISTEMA: $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{Ligante estibínico}$	
VI. CONCLUSIONES	48
VII. BIBLIOGRAFIA	49
VIII. ANEXOS	52

I. INTRODUCCIÓN

La necesidad de la humanidad para acelerar los procesos químicos es muy antigua. Al principio se utilizaban agentes catalíticos de los cuales no se comprendía a ciencia cierta la función que realizaban.

A través del tiempo el desarrollo de la catálisis ha permitido comprender las bases científicas de la acción química que tienen estos agentes catalíticos. Esto ha dado origen a diversos procesos industriales, entre los cuales se pueden citar: La carbonilación de metanol para la síntesis de ácido acético y el "proceso OXO" (Hidroformilación de olefinas), este último fue desarrollado en Alemania por Röelen, y considerado hasta hoy la más grande aplicación de la catálisis en fase homogénea.

En estos sistemas catalíticos el empleo de complejos soluble de metales de transición es de gran importancia, ya que estos procesos no se llevarían a cabo en ausencia de dichos compuestos.

Anteriormente los sistemas heterogéneos eran más estudiados y por ende más utilizados. Esto debido a la facilidad que siempre han presentado para separar los productos de reacción e incluso que la reacción puede efectuarse en ausencia de disolvente a diferencia de los sistemas homogéneos que presentan mayor dificultad para separar los productos de reacción y los catalizadores utilizados requieren de la participación de un disolvente lo cual implica un costo adicional en el proceso.

A pesar de las desventajas que presentan los catalizadores homogéneos, el reciente incremento en el número de publicaciones y patentes relacionadas con procesos catalíticos homogéneos muestran el porvenir que tiene la catálisis homogénea, el cual está basado en el cambio hacia nuevas materias primas y la creciente utilización de productos químicos que tienen un alto valor comercial y que se generan a partir de dichos sistemas.

Por lo anterior resulta importante estudiar nuevos sistemas catalíticos homogéneos que contribuyan al desarrollo de la catálisis homogénea.

II. OBJETIVOS

- 1.- Estudiar los sistemas $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2$ /ligante estibínico y $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ /ligante estibínico, como precursores catalíticos en la hidroformilación del 1-Hexeno. Para observar la actividad y selectividad que tienen estos sistemas bajo diferentes condiciones de operación, como son: Presión de los gases de síntesis (CO e H_2), temperatura, concentración del catalizador y tiempo de residencia.
- 2.- Estudiar el efecto que tienen los ligantes de antimonio sobre los catalizadores antes mencionados.
- 3.- Las reacciones obtenidas con los catalizadores $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ serán comparadas para ver si existe variación en el comportamiento.
- 4.- Se intentará explicar cual es la parte activa del catalizador hexadecacarbonilo de hexarodio $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ cuando se le adicionan ligantes estibínicos.

III. SECCIÓN TEÓRICA

“Proceso OXO”, (Reacción de hidroformilación).

3.1. Antecedentes

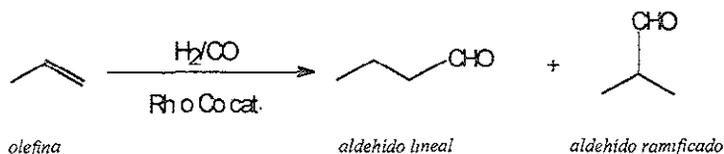
El proceso OXO o reacción de hidroformilación ha sido de gran interés en el ámbito científico e industrial desde su descubrimiento por Otto Röelen^{2, 3} en los laboratorios Ruhrchemie de Oberhausen-Holtén, Alemania en 1938

Röelen descubrió que la reacción catalizada por cobalto de una olefina con monóxido de carbono e hidrógeno, bajo presión a temperaturas elevadas, conduce a aldehídos. El proceso fue nombrado hidroformilación, indicando que este comprende la adición formal de los componentes del formaldehído (H-CHO) hacia un doble enlace olefínico.

Posteriormente se ha observado que las olefinas también reaccionan en presencia de ciertos metales de transición (Rh, Ru, Pd, entre otros), siendo en la actualidad los catalizadores a base de rodio los más empleados, ya que en las últimas décadas se ha incrementado su uso, desplazando así a los catalizadores de cobalto que fueron los primeros en ser utilizados. Como ejemplo comparativo se tiene que en 1980 eran menos del 10 % de los procesos catalizador por rodio, mientras que en 1995 ascendió a cerca del 80% de todos los productos derivados de la reacción OXO².

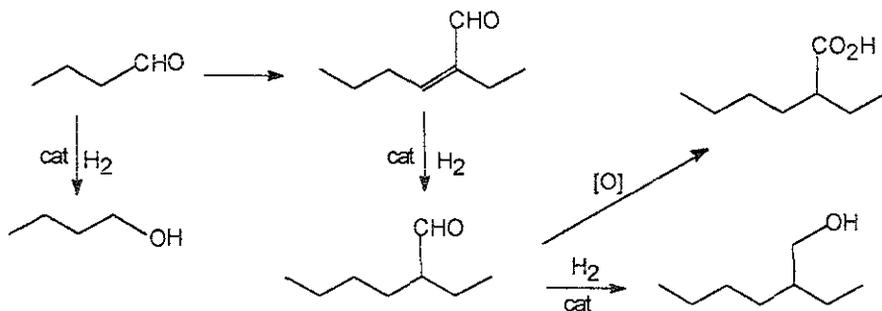
El proceso OXO más importante a nivel comercial utiliza catalizadores de Co o Rh para convertir propileno en una mezcla de n-butiraldehído e isobutiraldehído. Actualmente se producen varios millones de toneladas por año en el mundo. De la mezcla de productos generados el aldehído lineal es el de mayor importancia

fig. 1 Reacción de Hidroformilación



En pasos posteriores el n-butiraldehído es transformado en n-butanol, 2-etilhexanol ó ácido 2-etilhexanoico. El principal producto a nivel comercial es el 2-etilhexanol, el cual es convertido en ésteres ftálicos (DOP) que son usados como plastificantes para resinas de cloruro de polivinilo. El proceso oxo también es empleado para convertir olefinas lineales tales como 1-octeno en alcoholes lineales, los cuales son utilizados en la preparación de detergentes. En la industria se emplean tres tipos de sistemas catalíticos para el proceso oxo: $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ modificado con fosfina y un sistema de Rh modificado con fosfina⁴.

fig. 2 Productos secundarios de la reacción de hidroformilación



3.2. Fundamentos Químicos

En la reacción de hidroformilación el empleo de complejos solubles de metales de transición es de gran importancia, ya que dicha reacción no se lleva a cabo sin la presencia de éstos.

Como se sabe, los sistemas heterogéneos han sido utilizados durante varias décadas, en tanto que el uso de complejos solubles de metales de transición como catalizadores homogéneos, ha recibido atención en los últimos 20 años.

En los sistemas heterogéneos, el catalizador es un sólido metálico finamente dividido en el cual ocurren las reacciones a través de la físico o químico absorción de las moléculas del sustrato. La mayor atención que han recibido estos catalizadores a través de la historia es debida a su relativa facilidad de separación e incluso que a que en ocasiones la reacción puede efectuarse en ausencia de disolventes. En cambio los catalizadores homogéneos frecuentemente requieren de la participación de un disolvente lo cual implica un costo adicional en el proceso, además de que introduce problemas prácticos en la separación del producto y recuperación del disolvente. A pesar de lo anterior, desde un punto de vista industrial, los parámetros fundamentales de un catalizador ya sean homogéneo o heterogéneo son: actividad, selectividad y tiempo de vida. Con relación a la selectividad los catalizadores homogéneos resultan ser mejores y más aun cuando se reemplazan algunos ligantes por moléculas de fosfinas, estrbinas, arsinas o aminas, que por su gran estabilidad son utilizados a temperaturas altas y presiones bajas de monóxido de carbono^{5,6}.

El reemplazo de ligantes CO por uno de los ligantes ya mencionados, estabiliza al catalizador debido a que estos tienen menor capacidad π aceptora que el CO. Por tanto, hay mayor densidad electrónica en el centro del metal por la que pueden competir los ligantes de CO no reemplazados del catalizador. Consecuentemente la accesibilidad electrónica aumenta en la especie modificada en comparación con el catalizador no modificado⁷.

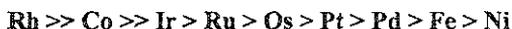
En la actualidad el 10% de las reacciones de hidroformilación se realizan con un catalizador modificado, donde en general un ciclo catalítico es muy similar al de un catalizador no modificado, pero con la presencia de reacciones en equilibrio de la especie activa^{8,9}. Una de las diferencias más importantes entre los sistemas modificados y no modificados es la relación del producto lineal/ramificado, en donde para los primeros se tiene una mayor selectividad hacia los productos lineales, los cuales son generalmente de mayor valor desde el punto de vista industrial. Se ha observado que la selectividad hacia los productos lineales puede ser garantizada por la basicidad del ligante o bien por su concentración. Dicho efecto puede ser explicado por una disminución en la densidad electrónica del átomo metálico junto con los efectos estéricos de los ligantes. Ligantes de gran volumen impiden el ataque al átomo interno de la olefina por parte del metal para dar el complejo alquil-metal y entonces aumenta la proporción lineal en el producto de la reacción⁸.

3.3. Catalizadores

Los catalizadores utilizados en el proceso de Hidroformilación consisten en un átomo de metal de transición rodeado de moléculas orgánicas pequeñas, los cuales en presencia de atmósfera de monóxido de carbono e hidrógeno forman especies del tipo "hidruro-metal-carbonilo" que es la especie catalíticamente activa y la que finalmente conduce a la formación del aldehído.

En el proceso de hidroformilación han sido utilizados catalizadores de: rodio, cobalto, platino y rutenio, entre otros¹¹, encontrándose que el rodio es por mucho el metal más activo, sobrepasando al cobalto y estos dos al resto de los metales en condiciones similares de reacción, la misma tendencia es observada con catalizadores modificados con

fosfinas. El orden generalmente aceptado en actividad-selectividad en la reacción de hidroformilación basada al metal central, se indica en el siguiente esquema².

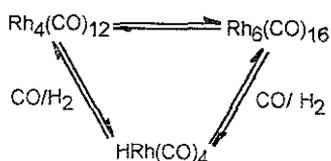


La actividad superior de los compuestos carbonílicos de rodio sobre los de cobalto fue demostrada en el laboratorio, sin embargo, su aplicación comercial estuvo limitada por la baja relación lineal/ramificado, este problema se resolvió con el descubrimiento de que los catalizadores de rodio modificados muestran alta actividad y gran selectividad por el aldehído lineal. La hidroformilación con rodio fue implementada comercialmente por Unión Carbide, pero teniendo como desventaja su alto costo, el rodio es mucho más caro que el oro y aún pérdidas del orden de ppm pueden tener un efecto muy significativo en la economía del proceso¹².

Aunque cabe mencionar que los procesos industriales de hidroformilación son llevados a cabo casi siempre con catalizadores a base de Co y Rh¹³ tales como $\text{HCo}(\text{CO})_4$ y $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PR}_3)_3$.

Los derivados carbonílicos de rodio como tales, no son catalizadores oxo útiles. Estos son generados por equilibrio de competencia (fig. 3) que involucra a los termodinámicamente estables, pero catalíticamente inactivos cúmulos carbonílicos tetraméricos y hexaméricos de rodio

fig. 3 Equilibrio de las especies catalíticas



No obstante, estos forman la especie catalíticamente activa $\text{HRh}(\text{CO})_4$ bajo presión de gas de síntesis CO/H_2 . Debido a su mayor actividad catalítica, $\text{HRh}(\text{CO})_4$ tiende a hidrogenar e isomerizar olefinas, además genera productos con menor relación lineal/ramificado comparado con los catalizadores a base de cobalto.

La adición de fosfinas a los carbonilos de rodio produce catalizadores activos con excelente selectividad hacia la formación de los aldehídos lineales deseados. Estos ligantes estabilizan los complejos monoméricos de rodio mediante la inhibición de la formación del cluster. Estos sistemas muestran un marcado incremento en la relación de productos, lineal/ramificado (30:1) y suprimen la hidrogenación e isomerización de la olefina, y aún todavía, exhiben rápidas velocidades de reacción similares a las del carbonilo de rodio modelo.

Existen varios precatalizadores convenientes de rodio para la reacción oxo: Rh metálico sobre carbono, $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 + \text{Et}_3\text{N}$, $(\text{Acac})\text{Rh}(\text{CO})_2$ y $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, los dos últimos pueden ser introducidos directamente a presión y temperatura ambiente sin ningún periodo de inducción.

Estos catalizadores de rodio modificados fueron introducidos en un proceso comercial por Unión Carbide en 1976 y desde entonces han sido empleados por varias compañías.

3.4. Olefinas^{14,15}

La hidroformilación se puede llevar a cabo sobre una gran cantidad de olefinas ya sean internas, terminales y ramificadas. Las olefinas C_2 - C_{20} representan la materia prima industrial más significativa, ya que conforman una parte muy importante en la industria petroquímica y pueden ser convertidas en gran escala a una variedad de productos oxigenados, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. La reacción transcurre en presencia de ciertos catalizadores carbonílicos de metales de transición.

Como se mencionó anteriormente, la estructura y tamaño de la olefina utilizada

como sustrato influye en el curso de la hidroformilación generalmente el n-aldehído esta presente en mayor proporción que el iso-aldehído en los productos de reacción, la formación de este último es debido a que el doble enlace puede migrar de una posición terminal a una interna resultando un mayor número de componentes aldehídicos¹⁶ en la mezcla final. Por otro lado, manejando convenientemente algunos parámetros de reacción como son, catalizador, temperatura y tiempo de residencia se permite llegar a un equilibrio de tal manera que los isómeros de doble enlace de esta olefina más estable permitirán la formación del aldehído correspondiente¹⁷ Además debe tomarse en cuenta que la velocidad de la reacción es reducida por ramificación en la olefina, particularmente cuando la ramificación está presente en el átomo de carbono olefínico. La ramificación en ambos lados del doble enlace puede impedir marcadamente la reacción, como en el caso del 2,3-dimetil-2-penteno.

En general cuando un sustrato olefínico es hidroformilado, el grupo formilo puede adicionarse a uno u otro átomo de carbono del doble enlace. La sustitución del grupo formilo sobre un átomo de carbono inicialmente insaturado puede ir acompañada por una migración de hidrógeno lo cual ha sido observado experimentalmente y da lugar a otros isómeros, entonces existen tres casos para la formación de los productos de carácter aldehídico:

- I) Solo un aldehído es formado. Esto ocurre cuando los átomos de carbono de doble enlace son equivalentes, como etileno y cicloolefinas no sustituidas, en los cuales cambios de la posición del doble enlace no pueden dar mas que un isómero.
- II) Dos aldehídos son obtenidos. Esto ocurre cuando la migración del doble enlace no puede llevarse a cabo, como estireno, terbutiletileno, metacrilato de metilo, o bien cuando sólo dos posiciones diferentes existen donde el grupo formilo puede ser agregado, como propileno, buteno, 1,4-difenil-2-buteno etc.
- III) Mas de dos aldehídos pueden ser formados. Esto sucede con pentenos, hexenos y ácido crotónico. En estos sustratos debido a un cambio de hidrógeno se originan más de dos posiciones diferentes en donde es factible la unión del grupo formilo.

- a) **Alquenos.** A partir de investigaciones sobre la hidroformilación de olefinas alifáticas y cíclicas, se encontró que el grupo formilo se adiciona preferencialmente al átomo de carbono terminal y que la adición a un átomo de carbono terciario ocurre muy lentamente.
- b) **Diolefinas y poliolefinas.** Diolefinas conjugadas producen prácticamente solo monoaldehídos saturados, diolefinas no conjugadas o poliolefinas generalmente conducen a mezclas de monoaldehídos y polialdehídos. En los pocos casos en donde los dialdehídos son formados estos son inmediatamente hidrogenados y finalmente aislados como glicoles. Solo monoaldehídos fueron obtenidos a partir de ciclododecatrieno, polialdehídos fueron obtenidos por hidroformilación de polibutadieno copolimero de estireno-butadieno.

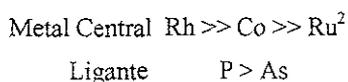
La hidroformilación de núcleos aromáticos no ocurre bajo condiciones de hidroformilación usuales, sin embargo bajo condiciones de operación drásticas algunos resultados positivos fueron reportados. N-formilpiperidina fue obtenida a partir de piridina.

3.5. Ligantes

La investigación hacia la síntesis de nuevos ligantes y su coordinación con metales de transición para obtener catalizadores modificados de alta selectividad se ha incrementado últimamente.

De manera general, los ligantes a base de fósforo han sido objeto de muchos estudios¹⁸, de la misma forma algunos sistemas basados en arsenico¹⁹ y antimonio^{20,21} también han sido objeto de investigación, en estos casos, se ha encontrado una relación específica estructura-propiedad, así como una diferencia en reactividad, la cual puede ser

expresada en términos generales de la siguiente manera:



Recientemente se ha encontrado que el uso de ligantes de antimonio con complejos de rodio y cobalto modifica de manera sorprendente la reactividad en la reacción de carbonilación¹, ya que la utilización por ejemplo de trimesitilestibina en sistemas de base de rodio aumenta notablemente la velocidad de hidroformulación de 1-penteno con una relación aldehído lineal/aldehído ramificado mayor, la que se obtiene usando ligantes fosforados (PPh₃). Al parecer los factores estéricos y electrónico que presentan los compuestos estibínicos son más importantes que los que presentan los compuestos de P y As en el ciclo catalítico

3.6. Compuestos polimetálicos

A partir de 1960 se dio importancia a los compuestos que contenían en su estructura enlaces metal-metal. El descubrimiento del ión [Re₃Cl₁₂]⁻³, contribuyó en gran medida, ya que condujo a la primera discusión acerca de la existencia de toda una clase de compuestos denominados "Cúmulos de átomos metálicos".

Un cúmulo de átomo metálico se puede definir como un grupo de dos o más átomos metálicos. Actualmente existe una enorme cantidad de compuestos formados por cúmulos de átomos metálicos, en los que los enlaces metal-metal son tanto o más importantes que cualquier otro enlace para la determinación de las características químicas y propiedades del compuesto.

En 1938 se descubrió otra clase de compuestos tipo cúmulo carbonílico, con la determinación de la estructura del Fe₂(CO)₉, con ello se observó la estrecha relación de

los átomos metálicos en un compuesto polinuclear de tipo carbonilo. Pero la observación más importante para establecer la realidad e importancia de los enlaces metal-metal en esta área, fue la caracterización estructural del $Mn_2(CO)_{10}$ en la que se observó por primera vez en el campo de los carbonilos metálicos un enlace metal-metal directo, sin el apoyo de ninguna clase de puente.

Actualmente existe un gran número de compuestos que poseen enlaces metal-metal, los cuales se definen como compuestos polimetálicos en donde existen enlaces directos entre los átomos metálicos. Entonces, se consideran como cúmulos los siguientes agrupamientos de metales. $M-M$, M_3 triángulo, m_4 tetraedro, M_8 octaedro, M_n lineal (donde $n = 3, 4, \text{etc.}$)²². Los cúmulos pueden dividirse en dos grupos.

- i) Especies ricas en electrones, las que contienen un gran número de electrones d en el metal, y
- ii) Especies pobres en electrones, las cuales poseen un número relativamente pequeño de electrones en capa de valencia.

El primer grupo comprende compuestos de elementos de transición que se encuentran en los grupos 8-11, en tanto que la segunda clase de cúmulos contienen elementos de transición que se localizan en los grupos 4-7.

3.6.1. Carbonilos metálicos

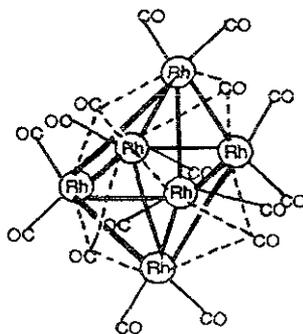
Un rasgo característico de los metales de transición es su capacidad para formar complejos con una variedad de moléculas neutras, tales como: monóxido de carbono, isocianatos, fosfinas, arsinas, estribinas, etc.²³. En muchos de estos complejos, los átomos metálicos se encuentran en estados de oxidación positivos bajos, cero o negativos. Es una característica de los ligantes estabilizar estados de oxidación bajos, esta propiedad es debida al hecho de que los ligantes poseen orbitales π vacantes, además de pares no compartidos. Estos orbitales vacantes aceptan densidad electrónica de orbitales metálicos

saturados, para formar un tipo de enlace π , que complementa al enlace σ , que se origina de la donación de pares no compartidos. Por lo tanto, la alta densidad electrónica de los átomos metálicos (necesariamente en estados de oxidación bajos) se puede deslocalizar sobre los ligantes. La capacidad de los ligantes para aceptar densidad electrónica dentro de los orbitales π vacíos, se denomina acidez π . Cabe mencionar que la estequiometría de muchos, aunque no de todos los complejos se puede predecir mediante la aplicación del formalismo de la regla de los 18 electrones. Para esto el número de electrones de valencia que poseen los átomos metálicos más el número de pares de electrones σ con que contribuyen los ligantes debe ser igual al número de electrones del siguiente átomo de gas noble, es decir 18^{24} . Lo anterior representa la tendencia del átomo metálico a usar sus orbitales de valencia nd , $(n+1)s$ y $n(n+1)p$, hasta donde le sea posible al formar enlaces con los ligantes.

3.6.2. Cúmulos superiores

El tipo de compuestos $M_6(CO)_6$ esta formado por Co, Rh e Ir. El compuesto de Rh tiene la estructura siguiente:

(Fig. 4) $Rh_5(CO)_{16}$



En donde hay un octaedro de átomos de Rh, con dos grupos terminales CO en cada uno, mientras que los cuatro grupos CO restantes ocupan posiciones de puente triple sobre cuatro de las caras triangulares del octaedro.

Los dímeros y cúmulos de metales de transición, son interesantes como catalizadores homogéneos debido a las ventajas que presentan frente a los complejos mononucleares. Dentro de estas ventajas se pueden mencionar²⁵.

- i) La mayor habilidad para formar enlaces metal-ligante con un sustrato, conduciendo a la activación de esta especie hacia reacciones adicionales.
- ii) El uso potencial de los enlaces M-M, particularmente aquellos que son débiles, como sitios disfrazados de insaturación coordinativa permitiendo la inserción directa de un sustrato dentro del enlace M-M. Eliminando entonces el paso de la disociación de un ligante para abrir un sitio de coordinación.
- iii) El empleo de sistemas metálicos mixtos, los cuales ofrecen la posibilidad de una activación selectiva de dos o más sustratos diferentes

En consecuencia, las reacciones de los sistemas bimetalicos son considerablemente diferentes a las de los compuestos mononucleares. Estas reacciones deben conducir a cambios en la estructura del cúmulo, ya sea en la esfera de coordinación o bien dentro de los mismos ligantes.

Tales cambios estructurales que sufre el sistema pueden ser también ocasionados por la asociación o disociación de los ligantes tipo ácido de Lewis dentro de la esfera de coordinación.

El reporte pionero de Gelmini²⁶ describe la hidroformilación e hidrogenación de 1-hexeno catalizada homogéneamente con un sistema multimetalico. En tanto que investigaciones recientes presentan la síntesis y caracterización de complejos bimetalicos. Tales complejos están formados por metales de transición y lantánidos²⁷.

3.7. Mecanismo de hidroformilación

El mecanismo detallado de la hidroformilación se comprendió en 1960, 22 años después de su descubrimiento cuando Heck y Breslow² sugirieron un esquema de reacciones que sigue vigente hasta la fecha

3.7.1. Propiedades de los complejos organometálicos involucrados

En general en el mecanismo de reacción de la hidroformilación se aplican las siguientes propiedades de los complejos organometálicos.

- 3.7.1.1. Número de electrones de valencia (NEV), e insaturación coordinativa.
- 3.7.1.2. Asociación e intercambio de ligantes
- 3.7.1.3. Adición oxidante y eliminación reductiva
- 3.7.1.4. Reacciones de inserción.

3.7.1.1. Número de electrones de valencia (NEV) e insaturación coordinativa.

Esté número se define como la suma de electrones del metal (dn) en un particular estado de oxidación, más los contribuidos por los ligantes

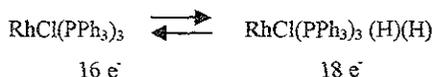
En un complejo de 18 electrones, todos los sitios de coordinación del metal están ocupado, se dice en este caso que el complejo esta coordinativamente saturado. Ahora bien, como condición indispensable para la activación catalítica de un sustrato, este sustrato debe de encontrarse ligado al metal de transición por medio de enlaces covalentes o covalentes coordinados. De aquí se deduce que una de las propiedades más importantes de los compuestos organometálicos que actúan como catalizadores, es que posean *sitios vacantes* en su esfera de coordinación.

3.7.1.2. Asociación e intercambio de ligantes.

En la asociación o intercambio de ligantes, pueden existir dos mecanismos fundamentales de coordinación de un sustrato a un complejo, dependiendo del grado de insaturación coordinativa del metal.

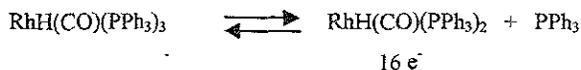
3.7.1.2.1. Asociación directa del sustrato ²⁸.

Como puede verse en la fig. (1), este mecanismo involucra la asociación directa del sustrato al catalizador y esto ocurre cuando el metal en el complejo es coordinativamente instaurado (NEV = 16).



3.7.1.2.2. Disociación de un ligante ²⁴.

El mecanismo de reacción implica la disociación de un ligante en un complejo de 18 electrones para formar una especie coordinativamente insaturada, capaz de interactuar con el sustrato.



3.7.1.3. Adición oxidante y eliminación reductiva²⁹.

Cuando existe una pérdida formal de electrones acompañando este cambio en la coordinación, la reacción se clasifica como una *adición oxidante*.



La reacción inversa en la que el número de coordinación decrece en tanto que se obtiene una ganancia formal de electrones se denomina *eliminación reductiva*.

Las reacciones de adición oxidante acopladas con eliminaciones reductivas permiten que un catalizador interactúe con dos especies y favorezca su reacción y a continuación se regenere el catalizador original³⁰

3.7.1.4. Reacciones de inserción.

En estas reacciones, el grupo entrante se inserta entre el enlace metal-ligante existente.



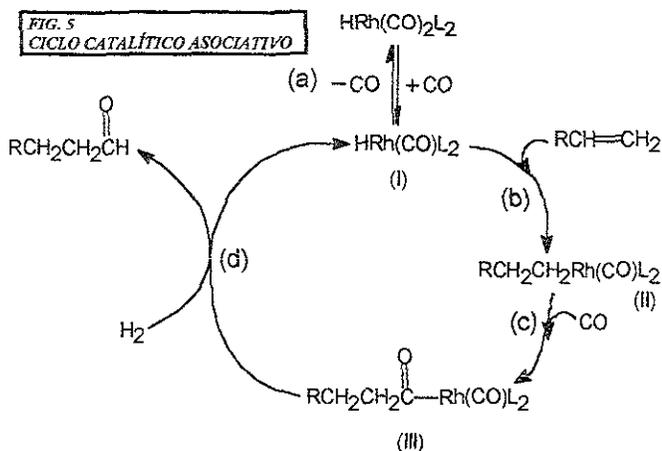
Aunque existen varios tipos de inserción en catálisis, tal vez la más importante sea la inserción de monóxido de carbono.

La relación de L/Rh (donde L=fosfina terciaria) y los pasos que limitan la velocidad bajo diferentes condiciones de reacción son inciertos. Para simplicidad se considera una relación

3.7.2. Pasos en la reacción de hidroformilación

El primer paso (a) implica la creación de un sitio vacante de coordinación (I), el cual es necesario para la posterior coordinación e inserción de la olefina en el paso (b), dando

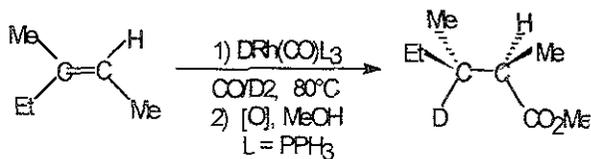
lugar a la generación de (II). La regioquímica del paso de adición del hidruro controla la selectividad de la reacción (fig. 4).



La adición Markovnikov (hidruro al carbono terminal, el cual no es mostrado en el esquema) debería conducir al producto ramificado y también podría ser responsable de la isomerización de la olefina. Aún bajo presiones moderadas el alquil-complejo (II) enlaza CO de manera irreversible inhibiendo el rearrreglo de la olefina y la conversión a un complejo-alkil-ramificado.

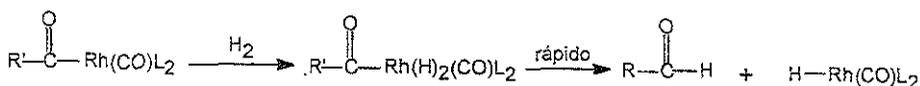
La estereoquímica del paso (b) ha sido examinada. Se ha demostrado la adición cis estereoespecífica en la adición de DCO a Z-3-metil-2-penteno como se observa en la siguiente reacción (fig. 5).

figura 6



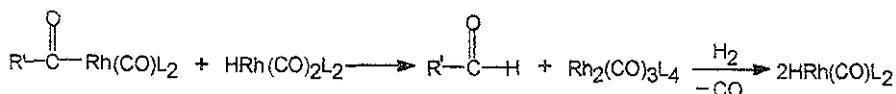
Estos resultados son consistentes con la adición *cis* del hidruro y del rodio a la misma cara de la olefina, seguida por inserción (paso c) con retención de la configuración. Estas son las estereoquímicas esperadas de tales procesos de inserción. El paso (c) conduce al derivado acil (III), el cual es hidrogenado irreversiblemente al aldehído lineal en el paso (d). La última reacción es considerada como determinante de la velocidad bajo ciertas condiciones de operación, sin embargo, el mecanismo detallado del paso (d) es incierto. Muchos autores sugieren una adición oxidativa de hidrógeno, seguida por eliminación reductiva del aldehído (fig. 6)

figura 7



Alternativamente el paso (d) podría implicar la eliminación reductiva dinuclear con otro hidruro de rodio.

figura 8



Uno y otro proceso requieren de un sitio de coordinación vacante en el centro metálico de la especie acil-Rh, y (III) puede ser inhibida por la presión de CO.

El efecto de varios parámetros de reacción, sobre el proceso oxo catalizado por rodio, pueden ser comprendidos en base al mecanismo anteriormente propuesto.

3.8. Control de la composición isomérica de los productos de reacción

Una de las principales desventajas del uso de la reacción de hidroformilación en la síntesis orgánica es la formación simultánea de dos o más aldehídos isómeros. Por tanto

es de gran importancia efectuar el control de la composición isómerica de los productos. Los principales desarrollos en este campo han seguido dos vías: primero, una mejor comprensión de los efectos de las variables de reacción (tales como temperatura, presiones parciales de CO e H₂ y concentración de catalizador) sobre la composición isómerica de los productos. Segundo, se demostró que bajo operación en presencia de ligantes que pueden competir con el CO, pueden ocurrir cambios en la composición isómerica de los productos. Estos cambios sin embargo son acompañados por una disminución en la velocidad de la reacción, por lo tanto, la reacción debe ser llevada a cabo a temperaturas a las que los productos de reacción principales son los aldehídos.

3.9. Efecto de las condiciones de operaciones

3.9.1. Efecto de la Temperatura

El efecto del aumento de la temperatura de reacción sobre la relación lineal/ramificado esta determinado por el tipo de ligante presente en el catalizador, por lo común para catalizadores modificados dicha relación disminuye a altas temperaturas. Por otro lado, se ha encontrado evidencias que suponen la migración del doble enlace de la olefina durante la reacción de hidroformilación, como es el caso de 1 y 2 pentenos que dan mezclas idénticas cualitativas de los tres posibles productos isoméricos del aldehído o alcohol, dicho comportamiento se incrementa con la temperatura, resultando con esto un mayor número de productos³¹.

3.9.2. Efecto de la presión

Experimentalmente se ha observado en la reacción de hidroformilación que las presiones parciales de CO e H₂ tienen diferentes consecuencias³².

3.9.2.1. Presión parcial de CO.

Una presión parcial baja de CO inicialmente aumenta la velocidad de reacción la cual decae durante la misma. Y el efecto que tiene sobre las reacciones laterales generalmente aumenta la capacidad de hidrogenación y con esto la formación de alcohol y alcano (vía reducción del aldehído y olefina respectivamente). Por otro lado, el mayor rendimiento posible de productos lineales es obtenido con presiones de CO altas. Se ha determinado que el aumento de la presión de CO produce un incremento en la relación aldehído lineal/aldehído ramificado hasta alcanzar un valor límite aproximadamente a una presión de 70 atm de CO, incrementos notables en la presión solo conducen a ligeros aumentos en la relación aldehídica. Una disminución en la relación fue observada solo a presiones extremadamente altas³³. En el caso de la hidroformilación de 2-penteno, el porcentaje de n-hexanal obtenido alcanzó un máximo de 76% a 100 atm de P_{CO} pero disminuyó a presiones altas de CO alcanzando un valor de 64% a 400 atm de P_{CO33} .

3.9.2.2. Presión parcial de H₂.

La presión de H₂ tiene un efecto pequeño pero definido y reproducible sobre la composición isomérica de los productos de hidroformilación. El efecto de la presión de H₂ va en la misma dirección que el mostrado por la presión parcial de CO, es decir la relación aldehído lineal/aldehído ramificado aumenta cuando la presión de H₂ se incrementa. Experimentalmente se ha observado en la reacción de hidroformilación que las presiones parciales de CO e H₂ tienen diferentes consecuencias. Las presiones parciales mínimas de una mezcla CO: H₂ debe ser 1:1, para asegurar la estabilidad del compuesto carbonílico.

3.9.3. Concentración del catalizador.

Cuando la concentración del catalizador es modificada pueden ocurrir cambios en la composición isomérica de los productos por una u otra de las dos razones siguientes: (i) se incrementa la velocidad de aldolización en los principales productos de la reacción, y (ii) se disminuye la concentración de CO en la fase líquida debido a la pérdida de saturación con CO como consecuencia del aumento de la velocidad de reacción.

3.10. Aspectos diversos de la reacción oxo.

En el proceso oxo existe la posibilidad de que en el paso de la eliminación reductiva este involucrada la participación de una especie dinuclear. Ya se ha discutido el efecto de bloquear este paso el aislamiento del sitio por catalizadores oxo de rodio. Si este paso dinuclear fuese importante, los catalizadores oxo que contienen dos metales diferentes deberían mostrar un comportamiento catalítico muy distinto. De hecho, se han observado modestos incrementos en las reacciones de hidroformilación con catalizadores homogéneos heterometálicos, sin embargo, el origen mecanístico de este efecto no ha sido elucidado. Por ejemplo, una relación 1:10 de cobalto-rutenio en forma de carbonilos es 27 veces más activa que los carbonilos de cobalto no modificados, además tanto el rendimiento en el producto como la velocidad de la reacción es mayor que la suma de las corridas individuales³⁴.

Convirtiendo a los catalizadores oxo homogéneos en heterogéneos mediante el enlace de ellos vía los ligantes fosfina a soportes insolubles (geles poliméricos, sílica, etc.) no ha generado mejores catalizadores. Existen varios problemas con esta aproximación, primero la reacción oxo es exotérmica (cerca de 28 Kcal/mol) haciendo de la disipación del calor un problema cuando se usan catalizadores oxo heterogéneos rápidos. Otro problema esta relacionado con la recuperación de catalizadores, esto podría ser reducido sólo con el uso de ligantes multidentados los cuales tienen una alta afinidad por el metal, pero tales ligantes frecuentemente retardan la reacción catalítica. Un problema final es que ligantes inmovilizados son degradados a través de adición oxidativa de enlaces P—C.

Tales reacciones proporcionan una vía adicional para la filtración del catalizador a partir del soporte.

Una aproximación mucho más prometedora es confinando el catalizador activo a una segunda fase líquida. Por ejemplo, los químicos de Rhone-Poulenc han utilizado un catalizador de rodio modificado con una fosfina soluble en agua el cual agregan a un reactor en agitación conteniendo dos fases inmiscibles, un hidrocarburo y agua. Esta catálisis por transferencia de fase inversa facilita la separación de los productos (en la fase orgánica) a partir del catalizador (el cual permanece en la fase acuosa) sin necesidad de filtrar el mismo, teniendo buenas velocidades y excelente transferencia de calor. No obstante, el problema de la degradación de la fosfina continúa sin ser resuelto por esta técnica. Este método se representa a continuación (fig. 10).

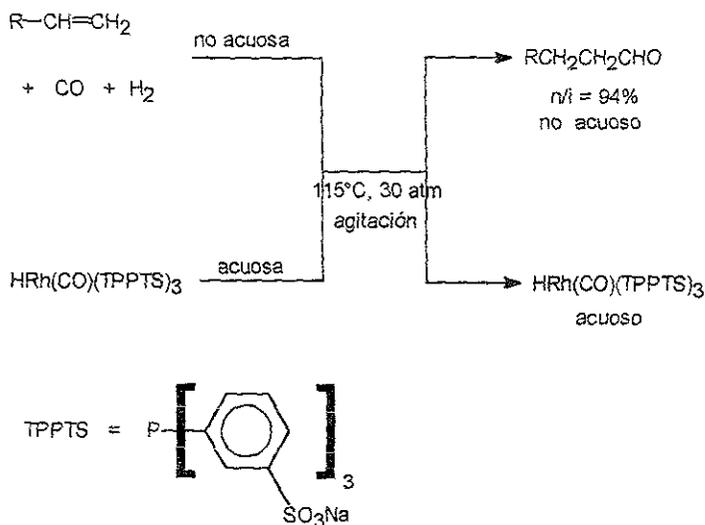


fig. 10

Se ha sugerido que un mecanismo vía radicales libres pueda estar involucrado en ciertas reacciones oxo catalizadas por cobalto. Esta posibilidad es más probable con sustratos tales como estireno, el cual puede producir radicales bencílicos estabilizados por deslocalización electrónica.

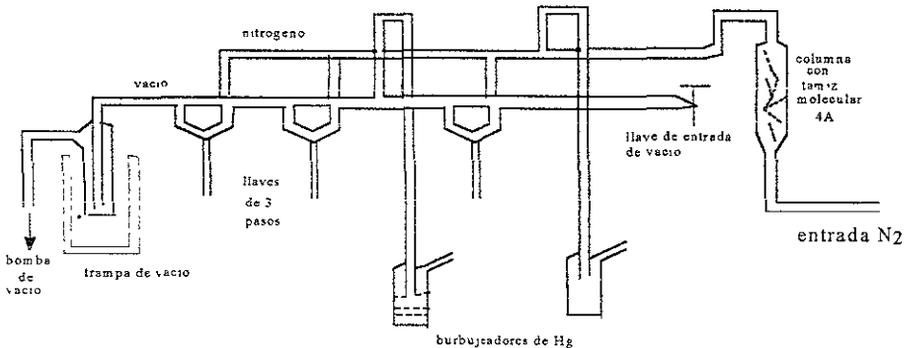
IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1. Materiales y método.

4.1.1. Aparatos

Debido a la sensibilidad al aire por parte de las entidades catalíticas utilizadas así como para obtener las condiciones necesarias para realizar las reacciones, se hizo uso una línea mixta de Nitrógeno/Vacío³⁵ (figura 1). Esta línea consta de un tubo adaptado que permite y regula la entrada de nitrógeno y vacío por medio de tres llaves de paso. El nitrógeno y el vacío son proporcionados por un cilindro de N₂ y una bomba de vacío, (respectivamente), conectados al tubo principal, así como también tres columnas, las cuales se conectan a dicho tubo, la primera es de condensación, esta se recubre completamente con hielo seco para disminuir la temperatura y condensar los vapores de los disolventes y así estos no lleguen hasta la bomba, (la finalidad principal de esta columna es alargar la vida útil de la bomba).

(figura 9) LÍNEA MIXTA DE VACIO/N₂



La segunda columna contiene mercurio y nos sirve para indicar la presión a la cual esta llegando el N₂ al sistema. La tercera es una columna empacada con tamiz molecular que absorbe la humedad.

Las reacciones de Hidroformilación se realizaron en un reactor PARR de alta presión con capacidad volumétrica de 50 mL y una resistencia a la presión de aproximadamente 3000 lb/in² (214 atm).

Los análisis de las muestras de reacción, se realizaron en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 equipado con un detector de ionización de flama y una columna HP 225 (10mts* 0.53 mm.) usando nitrógeno como gas acarreador con una velocidad de flujo de 2mL/min a temperatura inicial programada de 80 °C durante tres minutos, con incrementos de 10 °C cada minuto hasta alcanzar 220°C y al llegar a esta temperatura, se mantiene constante durante 10 minutos.

La caracterización de los productos se realizó mediante la técnica combinada cromatografía de gases-espectrometría de masas utilizando un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 y un espectrometro de masas JEOL modelo JMSAX505HA.

4.1.2. Reactivos

Los siguientes reactivos se utilizaron sin purificación adicional.

- RhCOCl(PPh₃)₂
- Rh₆(CO)₁₆
- 1-Hexeno.
- Acetona destilada

■ Agua destilada

Los siguientes reactivos se sintetizaron en el laboratorio.

■ Trifluorofenilestibina ($4\text{-FC}_6\text{H}_4$)₃ Sb

■ Trimesitilestibina ((CH₃)₃C₆H₄)₃ Sb

4.1.3. Purificación de Disolventes³⁶

En ocasiones es importante trabajar con disolventes previamente purificados para evitar contaminación o reacciones laterales causadas por impurezas. Generalmente el agua es la impureza más significativa en un disolvente por lo que una finalidad de purificarlos es eliminar toda la humedad del disolvente, para estos experimentos se utilizó como disolvente benceno libre de tiofeno

El benceno se hace pasar através de una columna empacada con alúmina para eliminar peróxido presente en el disolvente, este se recibe en un matraz bola de 2000 mL. Posteriormente se adiciona hidróxido de sodio (NaOH) para eliminar agua presente en el disolvente y se somete a reflujo durante 24 hrs., una vez terminado este tiempo el disolvente se deja enfriar y una vez que ha alcanzado la temperatura ambiente se separa el NaOH del benceno por decantación. Por último el disolvente se vacía, en otro matraz de bola y a este se le adiciona sodio metálico (en forma de alambre). El matraz se coloca nuevamente a reflujo bajo corriente de nitrógeno: El disolvente se recupera en un condensador equipado con una llave que esta directamente acoplada al matraz del disolvente y se saca a partir de esta última etapa de purificación, mediante una jeringa cada vez que va a ser utilizado.

4.1.4. Síntesis de Ligantes

4.1.4.1. Trifluorofenil estibina ($(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$), Sb.

Este ligante se prepara en el laboratorio siguiendo el método³⁷ que se describe enseguida :

$4\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Br}$ (0.5 moles) se disuelven en eter seco adicionando 12.5 g. de Mg con agitación constante y una temperatura de 0°C , la solución resultante es una solución de Grignard la cual se colecta a temperatura de -12°C y a esta se le adiciona lentamente SbCl_3 previamente disuelto en eter seco. Esta mezcla se agita aproximadamente por una hora a temperatura ambiente , ya una vez completada la reacción se trata con una solución saturada de NH_4Cl . La fase orgánica se separa y se elimina la humedad con Na_2SO_4 El disolvente se evapora de la solución por vacío y el residuo se recrystaliza por etanol. Cabe mencionar que todas las operaciones se realizan en atmósfera de nitrógeno.

4.1.4.2. Trimesitil estibina ($(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, (TMS).

Para la preparación de este ligante el proceso es el mismo únicamente cambia el reactivo inicial utilizado, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$.

4.1.5. Reacciones Catalíticas.

A continuación se menciona la preparación de una reacción tipo (reacción N°1)³⁸, Se disuelven 0.05 mmol. de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ y 0.05 mmol. de $(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, en 5 ml. de Benceno en un tubo de Schlenk y se adiciona 1 ml. de I-Hexeno , se agita constantemente por 20 minutos. Por otro lado se le hace vacío al reactor, se le inyecta entonces la mezcla de reacción poco a poco se abre la válvula del reactor y la presión negativa existente en este, succiona completamente el contenido de la jeringa , se cierra la válvula y se procede a

presurizar el reactor con los gases de síntesis (H_2 y CO) a una presión total de 800 (psi). Se coloca el reactor en un baño de aceite el cual permite una temperatura uniforme y constante que es la temperatura de operación en estudio, se inicia entonces la agitación constante por el tiempo determinado.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el reactor es sacado del baño de aceite y es enfriado con agua o se espera hasta que alcance la temperatura ambiente. Después de enfriarse, el reactor se fija en una prensa mecánica y por medio del mismo aditamento utilizado para hacer vacío en el se purga el gas de síntesis y posteriormente se abre el reactor. En una columna empacada con alúmina se hace pasar el contenido del reactor para percolarlo, el producto se recibe en un vial de 10 mL. Finalmente el producto obtenido se analiza en un cromatógrafo de gases-espectrometría de masas para establecer la estructura de los productos generados, en tanto que el porcentaje de los productos obtenidos se precisa por medio de cromatografía de gases.

Aplicando esta metodología se llevo a cabo el estudio del efecto de los siguientes parámetros de reacción sobre los sistemas $RhCOCl(PPh_3)_2$ /ligante estibínico y $Rh_6(CO)_{16}$ /ligante estibínico.

- i) Efecto de la temperatura. (100,120, 150 y 180°C)
 - ii) Efecto de la presión (200, 400 y 600 Psig)
 - iii) Influencia del tiempo (1,2,3,4 y 5 Hr)
 - iv) Influencia de la concentración del catalizador (0, 0.01, 0.06, 0.12 y 0.18 mmoles)
 - v) Influencia del ligante (0, 0.01, 0.06, 0.12 y 0.18 mmoles)
- a) **Evaluación de los sistemas monometálicos bajo condiciones de Gas de Síntesis, (CO/H_2)**

Bajo las condiciones anteriores de hidroformilación, se examinaron los siguientes sistemas catalíticos:

- i) El sistema clásico: $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2$
- ii) El sistema clásico modificado: $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2 / (4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3 \text{Sb}$
- iii) El sistema clásico modificado: $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2 / ((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4)_3 \text{Sb}$

b) Evaluación de los sistemas de cúmulos superiores bajo condiciones de Gas de Síntesis, (CO/H₂)

Bajo las condiciones anteriores de hidroformilación, se examinaron los siguientes sistemas catalíticos:

- iv) El sistema clásico. $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$
- v) El sistema clásico modificado: $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} / (4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3 \text{Sb}$
- vi) El sistema clásico modificado: $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16} / ((\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4)_3 \text{Sb}$

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. PRIMERA PARTE

5.1.1. Resultados

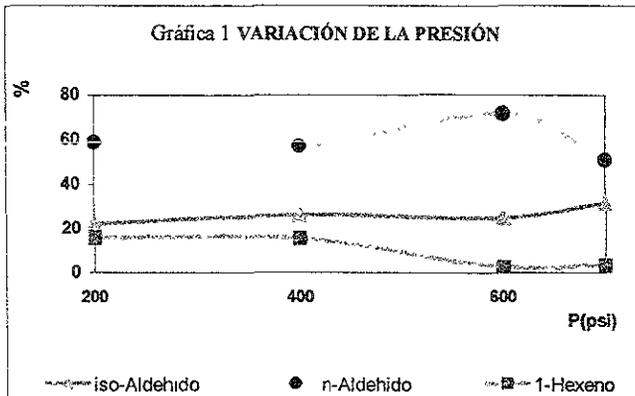
Hidroformilación de 1-Hexeno en diferentes condiciones de operación, con el sistema de catálisis: $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2/\text{Sb}(3\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$

5.1.1.1.Efecto de la presión de Hidrógeno y monóxido de carbono, empleando presiones de 200, 400, 600, 700 (psi) y 600, 400, 200, 100 (psi) respectivamente.

tabla 1 : Efecto de la presión parcial de CO y H2 manteniendo la presión total constante

P. H ₂ :CO (psi)	200:600	400:400	600:200	700:100
1-Hexeno	16.296	15.763	2.651	3.610
2-Hexeno	2.092	0.464	0.000	0.000
Hexano	0.000	0.000	0.000	4.009
Isoaldehido	22.270	26.239	25.112	31.725
n-Aldehido	58.990	56.938	71.863	51.017
Alcohol	0.348	0.596	0.927	9.637
Aldehido total	81.260	83.177	96.970	82.742
Lineal/ramificado	2.649	2.170	2.861	1.608

condiciones : $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2$, 0.05 mmol; $\text{Sb}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$ 0.05 mmol; Hexeno 1ml; Benceno 4 ml, P = 800 psi, T = 150 °C, t = 3 Hr.

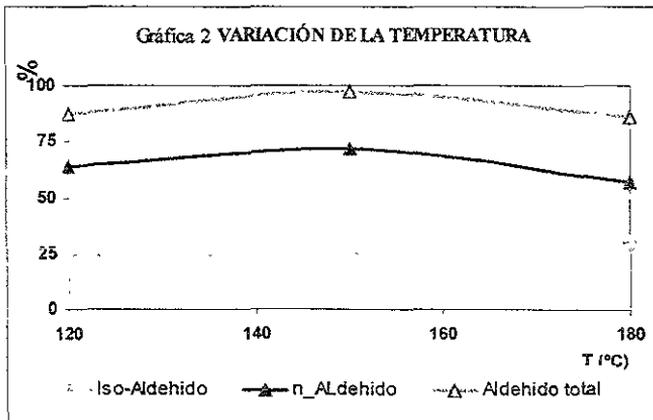


5.1.1.2. Efecto de la temperatura de operación, de acuerdo a las siguientes temperaturas: 120, 150 y 180 °C.

tabla 2 : Efecto de la Temperatura

Temperatura (°C)	120	150	180
1-Hexeno	11.170	2.651	1.777
2-Hexeno	0.391	0.000	0.464
Hexano	0.000	0.000	3.641
Isoaldehido	24.021	25.112	29.764
n-Aldehido	63.553	71.863	56.390
Alcohol	0.864	0.927	7.964
Aldehido total	87.574	96.970	86.154
Lineal/ramificado	2.646	2.861	1.895

condiciones : RhCOC(PPh₃)₂, 0.05 mmol, Sb(3-FC₆H₄)₃ 0.05 mmol; Hexeno 1mL;
Benceno 4 ml, P = 800 psi, H₂/CO 3 1; t = 3 Hr.

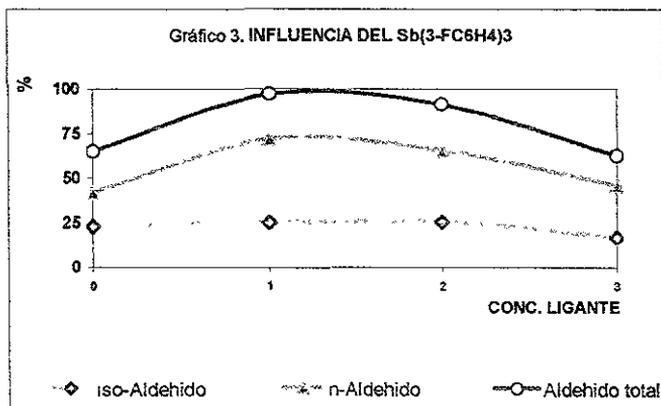


5.1.1.3. Influencia de la concentración del ligante, de acuerdo a las siguientes cantidades: 0, 0.05, 0.1, 0.15 mol .

tabla 3 : Variación de la concentración del ligante.

Conc. Ligante	0	1	2	3
1-Hexeno	23.860	2.651	5.201	18.761
2-Hexeno	2.279	0.000	0.841	2.090
Hexano	5.280	0.000	1.736	4.976
Isoaldehido	22.987	25.112	25.498	16.874
n-Aldehido	42.167	71.863	65.749	45.980
Alcohol	3.405	0.927	0.976	11.316
Aldehido total	65.155	96.970	91.245	62.855
Lineal/ramificado	1.830	2.861	2.570	2.620

condiciones : $RhCOCl(PPh_3)_2$ 0.05 mmol; $Sb(4-FC_6H_4)_3$ 0.05 mmol, Hexeno 1mL, Benceno 4 ml,
 $P = 600$ psi, H_2/CO 3 1; $T = 150$ °C; $t = 3$ Hr



5.1.1.4. Conducta catalítica en función del tiempo, bajo condiciones que favorecen la hidroformilación en los siguientes tres sistemas catalíticos.

5.1.1.4.1. $RhCICO(PPh_3)_2$

tabla 4 Hidroformilación de 1-Hexeno catalizada por $RhCICO(PPh_3)_2$

Composición/Tiempo(hr)	0	2	3	4	5
1-Hexeno	100.000	53.455	23.860	36.690	41.494
2-Hexeno	0.000	0.285	2.279	0.000	0.000
Hexano	0.000	0.365	5.280	0.125	1.234
Isoaldehido	0.000	18.577	22.987	22.194	20.862
n-Aldehido	0.000	27.682	42.167	39.882	37.409
Alcohol	0.000	0.000	3.405	1.235	0.234
Aldehido total	0.000	46.261	65.155	62.076	58.271
Lineal/ramificado	0.000	1.490	1.830	1.800	1.790

condiciones : $RhCICO(PPh_3)_2$ 2, 0.05 mmol; Hexeno 1mL; Benceno 4 ml; P= 800 psi, H₂/CO 3:1, T= 150°C.

5.1.1.4.2. $RhCICO(PPh_3)_2/Sb(4-FC_6H_4)_3$

tabla 5 Hidroformilación de 1-Hexeno catalizada por $RhCICO(PPh_3)_2/Sb(4-FC_6H_4)_3$

Composición/Tiempo(hr)	0	2	3	4	5
1-Hexeno	100.000	16.964	2.651	0.827	0.422
2-Hexeno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.375
Hexano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Isoaldehido	0.000	24.931	25.112	30.396	28.670
n-Aldehido	0.000	59.976	71.863	66.566	64.324
Alcohol	0.000	1.030	0.927	2.210	6.208
Aldehido total	0.000	84.907	96.970	96.960	92.990
Lineal/ramificado	0.000	2.405	2.861	2.190	2.243

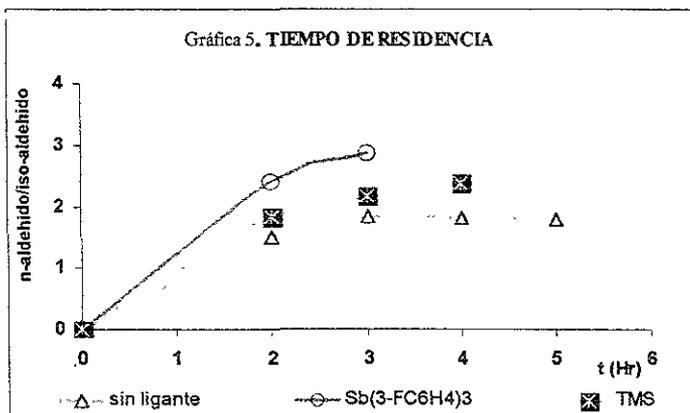
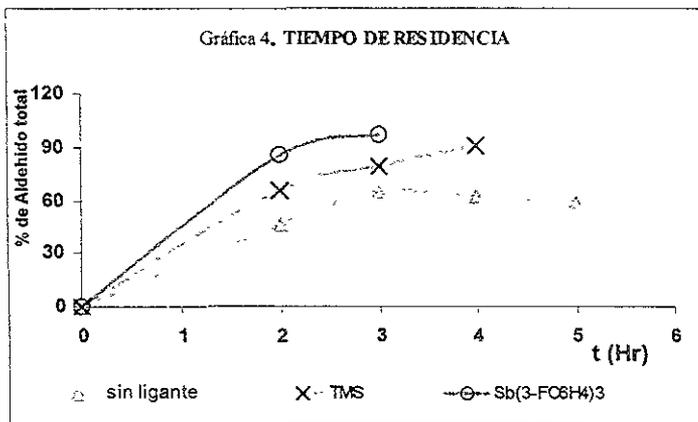
condiciones : $RhCICO(PPh_3)_2$ 2, 0.05 mmol, $Sb(4-FC_6H_4)_3$ 0.05 mmol; Hexeno 1mL; Benceno 4 ml, P = 800 psi, H₂/CO 3:1, T = 150 °C

5.1.1.4.3. $RhCICO(PPh_3)_2/TMS$

tabla 6 Hidroformilación de 1-Hexeno catalizada por $RhCICO(PPh_3)_2/TMS$

Composición/Tiempo(hr)	0	2	3	4	5
1-Hexeno	100.000	13.209	28.326	9.974	0.216
2-Hexeno	0.000	1.020	1.492	0.855	0.000
Hexano	0.000	2.100	1.730	2.761	2.934
Isoaldehido	0.000	21.610	28.265	26.797	22.493
n-Aldehido	0.000	43.816	52.745	63.840	58.388
Alcohol	0.000	4.218	2.426	4.763	15.956
Aldehido total	0.000	66.008	79.435	90.645	80.882
Lineal/ramificado	0.000	1.824	2.179	2.382	2.595

condiciones : $RhCICO(PPh_3)_2$, 0.05 mmol; TMS 0.05 mmol, Hexeno 1mL; Benceno 4 ml; P= 800 psi, H₂/CO 3:1; T = 150 °C.



5.1.2. Análisis

5.2.1.1. caracterización de los productos

En la hidrofomilación de 1-Hexeno bajo las condiciones óptimas encontradas, los productos que fueron detectados por cromatografía de gases/espectrometría de masas, son: -2-metilhexanal, heptanal, 2-metilhexanol y heptanol. En tales condiciones experimentales no se encontraron otros productos que indiquen una posible isomerización del doble enlace, reacción que es favorecida a temperaturas superiores.

5.2.1.2. Discusión de Tablas y Gráficas.

La Hidroformilación de 1-Hexeno en presencia del sistema catalítico $\text{RhCOCl}(\text{PPh}_3)_2/\text{Sb}(\text{3-FC}_6\text{H}_4)_3$, se realizó bajo diferentes condiciones experimentales. En la gráfica 1 se observa que la PH_2 de operación más eficiente en la hidroformilación es de 600 psi, ya que esta presión permite obtener aproximadamente tres veces más Aldehído lineal que Aldehído ramificado. A presiones inferiores de hidrogeno se contempla una disminución en el aldehído lineal y es mucho más significativo en el caso de tener una PH_2 igual a 400 psi, mientras que si se incrementa la PH_2 a 700 psi se aprecia un aumento en los productos de reducción (hexano y alcohol) Lo anterior probablemente debido a la formación de intermediarios coordinativamente saturados los cuales resultan ser entidades catalíticas deficientes.

La gráfica 2 muestra la acción de la temperatura en el proceso de hidroformilación. A partir de esta gráfica se determinó que la temperatura óptima de conversión para la hidroformilación (97.74%) es de 150°C y que los subproductos 2-Hexeno y Hexano se encuentran en menor proporción. Además se ve que a medida que se incrementa la temperatura de operación (tabla 2) aumenta la concentración del alcohol (producto de reducción) lo anterior debe originarse a expensas de la reducción del Aldehído en las condiciones de la reacción.

En la influencia de la concentración del sistema catalítico (gráfica 3), se observa que adicionando cualquier concentración de ligante propicia mayor formación de aldehídos, así como mayor selectividad a diferencia del sistema (65.15%) de rendimiento y 1.83 de selectividad. También se ve que el aumento en la concentración del ligante no contribuye en gran medida a la formación de aldehídos ni a la selectividad. Sin embargo se aprecia que una concentración óptima de 0.05 mmol. de ligante conduce a la máxima conversión de aldehídos.

5.1.2.3. Conducta catalítica en función del tiempo.

La Hidroformilación del 1-Hexeno conducida en condiciones que favorecen la generación del Aldehído se llevo a cabo en los sistemas: $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2/\text{Sb}(\text{3-FC}_6\text{H}_4)_3$, $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2, \text{TMS}$, en diferentes tiempos de reacción.

Los resultados muestran que no existe periodo de inducción en los tres sistemas catalíticos, en los cuales desde el principio se considera la formación de las especies activas, además en las tablas 5 y 6 se detecta que la presencia del ligante provoca un aumento en la formación del Aldehído sin embargo puede observarse que el sistema que contiene el ligante: $\text{Sb}(\text{3-FC}_6\text{H}_4)_3$ alcanza su máximo rendimiento (97.74%) en un tiempo de tres horas en comparación del sistema catalítico constituido por el TMS que alcanza su máximo rendimiento de (90.64%) en 4 horas, mientras que en el sistema donde no hay ligantes estibínicos el máximo rendimiento es de (65.15 %). Las cantidades generadas de Alcohol y Hexano son superiores en el sistema clásico (sin ligante estibínico), mientras que en los sistemas modificados por los ligantes estibínicos los porcentajes de estos productos laterales son inferiores o nulos, lo anterior probablemente a la formación a una especie catalítica menos eficiente en el sistema $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$. En cuanto a las selectividades determinadas con los sistemas $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2/\text{ligante estibínico}$, estas son muy diferentes 1.83 y 2.86 respectivamente.

Finalmente el porcentaje de Aldehído observado en los tres sistemas catalíticos corrobora que el $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ es un buen catalizador, pero que aumenta su eficiencia cuando este se complementa con ligantes estibínicos.

5.2. SEGUNDA PARTE

5.2.1. Resultados

Hidroformilación de 1-Hexeno en diferentes condiciones de operación, con el sistema de catalisis: $Rh_6(CO)_{16}/Sb(3-FC_6H_4)_3$ y $Rh_6(CO)_{16}/TMS$.

tabla 7 : Influencia de la concentración del ligante : Sb(4-FC6H4)3

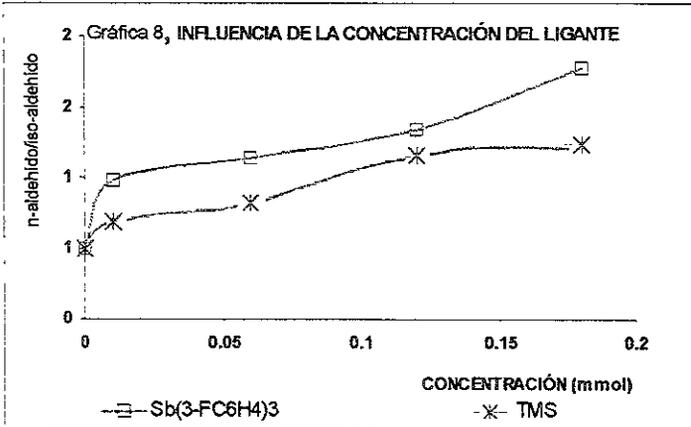
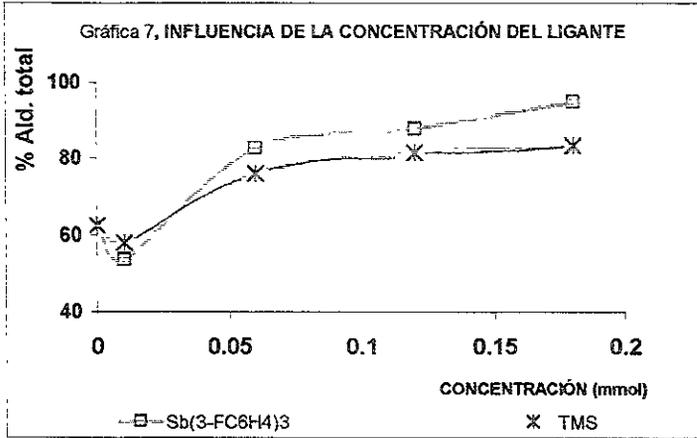
Conc. Ligante (mmol)	0	0.01	0.06	0.12	0.18
1-Hexeno	9.900	46.450	10.530	12.430	5.140
2-Hexeno	8.060	0.000	6.820	0.000	0.000
Hexano	19.850	0.000	0.000	0.000	0.000
Isoaldehido	39.320	27.010	38.610	37.420	34.210
n-Aldehido	23.170	26.630	44.050	50.190	60.450
Alcohol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Aldehido total	62.500	53.640	82.600	87.610	94.700
Lineal/ramificado	0.500	0.980	1.140	1.340	1.770

condiciones : $Rh_6(CO)_{16}$, 0.01 mmol; Hexeno 1 mL, Benceno 4 mL, $P = 800$ psi H_2/CO 1:1, $T = 100^\circ C$, $t = 3$ Hr,

tabla 8 : Influencia de la concentración del ligante : TMS

Conc. Ligante (mmol)	0	0.01	0.06	0.12	0.18
1-Hexeno	9.900	31.600	12.150	14.120	10.820
2-Hexeno	8.060	0.400	0.850	1.380	0.680
Hexano	19.850	2.380	7.240	0.000	0.670
Isoaldehido	39.320	35.550	41.800	37.800	37.190
n-Aldehido	23.170	23.450	34.200	43.700	46.080
Alcohol	0.000	7.600	3.760	3.000	4.370
Aldehido total	62.500	58.000	76.000	81.500	83.270
Lineal/ramificado	0.500	0.680	0.818	1.156	1.235

condiciones : $Rh_6(CO)_{16}$, 0.01 mmol; Hexeno 1 mL, Benceno 4 mL, $P = 800$ psi H_2/CO 1:1, $T = 100^\circ C$, $t = 3$ Hr,



5.2.1.2. Efecto de la presión de Hidrógeno y monóxido de carbón, empleando presiones de 200, 400, 600 (psi) y 600, 400, 200 (psi) respectivamente.

tabla 9 : Efecto de la presión en el sistema Rh6(CO)16/Sb(4-FC6H4)3

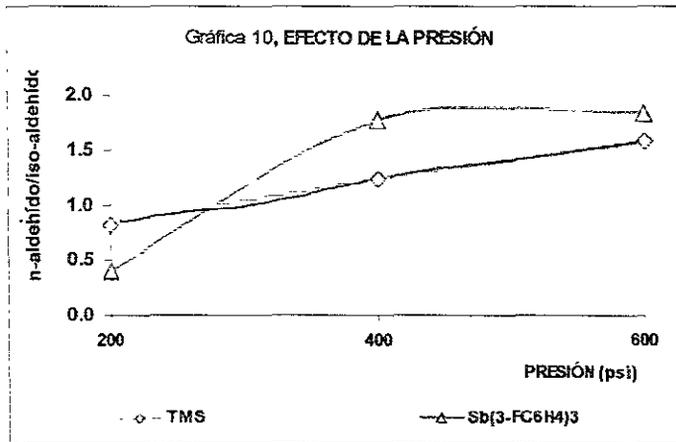
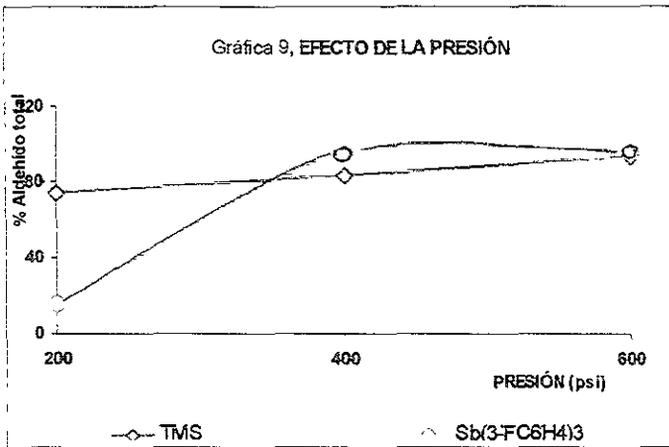
Presión (H ₂ /CO)	200:400	400:400	600:200
1-Hexeno	49.430	5.140	2.810
2-Hexeno	10.170	0.000	0.000
Hexano	9.700	0.000	0.000
Isoaldehido	15.000	34.210	34.080
n-Aldehido	0.000	60.450	62.100
Alcohol	15.660	0.000	0.000
Aldehido total	15.660	94.700	96.200
Lineal/ramificado	0.400	1.770	1.840

condiciones : Rh6(CO)16, 0.01 mmol; Sb (4-FC6H4)3, 18 X 0.01 mmol, 1-Hexeno 1mL, Benceno 4 ml.; Ptot = 800 psi, T= 100 °C; tiempo = 3 Hr

tabla 10 : Efecto de la presión en el sistema Rh6(CO)16/TMS

Presión (H ₂ /CO)	200:400	400:400	600:200
1-Hexeno	18.500	10.820	3.160
2-Hexeno	3.000	0.680	0.360
Hexano	0.000	0.870	0.000
Isoaldehido	40.800	37.190	32.220
n-Aldehido	33.700	46.080	51.260
Alcohol	17.000	4.370	2.857
Aldehido total	74.500	83.270	93.480
Lineal/ramificado	0.825	1.235	1.580

condiciones : Rh6(CO)16, 0.01 mmol; TMS 0.01 mmol, 1-Hexeno 1mL, Benceno 4 ml.; Ptot = 800 psi; T= 100 °C; tiempo = 3 Hr



5.2.1.3. Efecto de la temperatura de operación, de acuerdo a las siguientes temperaturas: 100, 120, 150 y 180°C.

tabla 11 : Efecto de la Temperatura en el sistema Rh6(CO)16/Sb(4-FC6H4)3

Temperatura (°C)	100	120	150	180
1-Hexeno	2.810	7.950	5.570	6.260
2-Hexeno	0.000	7.150	4.810	1.280
Hexano	0.000	0.000	0.000	0.000
Isoaldehido	34.080	29.650	30.890	26.640
n-Aldehido	62.100	55.160	58.710	65.850
Alcohol	0.000	0.000	0.000	0.010
Aldehido total	96.200	85.010	89.600	92.500
Lineal/ramificado	1.840	1.850	1.908	2.470

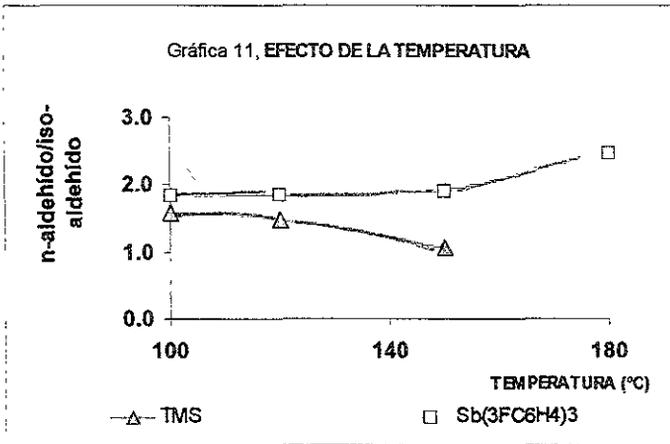
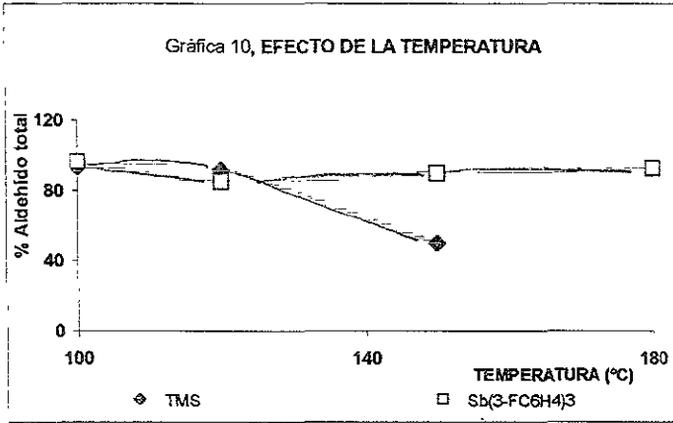
condiciones : Rh6(CO)16, 0.01 mmol; Sb(4-FC6H4)3, 18 x 0.01 mmol; 1-Hexeno 1 ml, Benceno 4 ml; P = 800(psi), H2:CO 3:1; tiempo = 3 Hr.

tabla 12 : Efecto de la Temperatura en el sistema Rh6(CO)16/TMS

Temperatura (°C)	100	120	150
1-Hexeno	3.160	2.484	11.490
2-Hexeno	0.360	0.038	0.320
Hexano	0.000	0.072	0.000
Isoaldehido	32.220	36.600	24.039
n-Aldehido	51.260	54.710	25.671
Alcohol	2.857	6.026	38.470
Aldehido total	93.480	91.380	49.716
Lineal/ramificado	1.580	1.490	1.068

condiciones : Rh6(CO)16, 0.01 mmol; TMS 0.01 mmol; 1-Hexeno 1 ml,

Benceno 4 ml; P = 800(psi), H2:CO 3:1; tiempo = 3 Hr



5.2.1.4. Conducta catalítica en función del tiempo, bajo condiciones que favorecen la hidroformilación en los siguientes tres sistemas catalíticos.

5.2.1.4.1. $Rh_6(CO)_{16}$

tabla 13 Hidroformilación de 1-Hexeno catalizada por $Rh_6(CO)_{16}$

Composición/Tiempo(hr)	0	2	3	4	5
1-Hexeno	100.000	10.200	1.800	2.800	10.500
2-Hexeno	0.000	0.000	0.200	1.200	2.800
Hexano	0.000	7.000	0.000	0.000	5.200
Isoaldehido	0.000	50.520	59.700	61.400	34.200
n-Aldehido	0.000	32.000	38.500	34.600	25.800
Alcohol	0.000	0.000	0.000	3.130	21.000
Aldehido total	0.000	82.520	98.000	92.970	60.000
Lineal/ramificado	0.000	0.640	0.650	0.570	0.740

condiciones : $Rh_6(CO)_{16}$, 0.01 mmol; 1-Hexeno 1 mL; Bencenop 4 mL.; P = 800 psi, 3.1 H₂/CO, T = 100 °C

5.2.1.4.2. $Rh_6(CO)_{16}/Sb(4-FC_6H_4)_3$

tabla 14 Hidroformilación de 1-Hexeno catalizada por $Rh_6(CO)_{16}/Sb(3-FC_6H_4)_3$

Composición/Tiempo(hr)	0	2	3	4	5
1-Hexeno	100.000	1.980	6.260	2.570	3.270
2-Hexeno	0.000	1.400	1.280	0.750	4.280
Hexano	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Isoaldehido	0.000	32.400	26.640	28.900	24.310
n-Aldehido	0.000	64.310	65.850	67.770	68.150
Alcohol	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Aldehido total	0.000	96.710	95.200	96.670	92.460
Lineal/ramificado	0.000	1.990	2.470	2.340	2.890

condiciones : $Rh_6(CO)_{16}$, 0.01 mmol; $Sb(FC_6H_4)_3$, 18 X 0.01 mmol; 1-Hexeno 1 mL; Benceno 4 mL;

P = 800 (psi) H₂:CO 3:1; T = 180 °C.

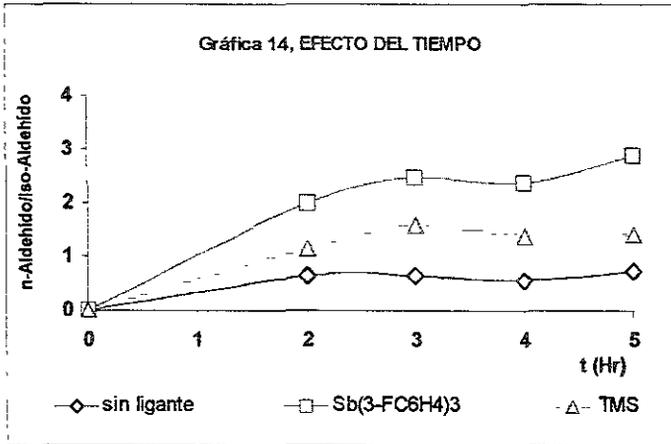
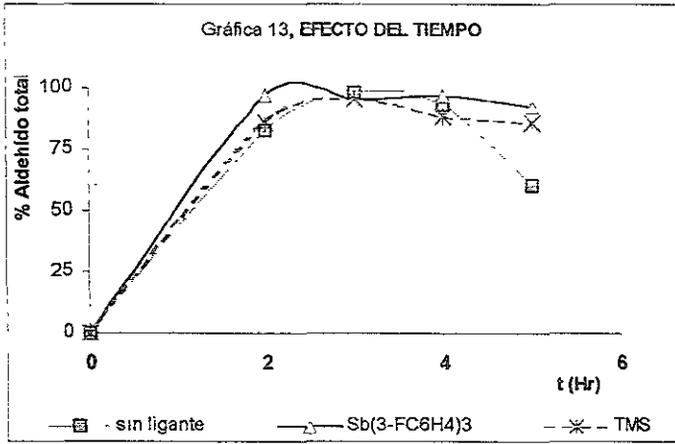
5.2.1.4.2. $Rh_6(CO)_{16}/TMS$

tabla 15 Hidroformilación de 1-Hexeno catalizada por $RhCl(PPh_3)_3/TMS$

Composición/Tiempo(hr)	0	2	3	4	5
1-Hexeno	100.000	2.440	4.750	3.825	5.210
2-Hexeno	0.000	2.780	0.000	1.713	0.000
Hexano	0.000	4.610	0.000	0.070	0.000
Isoaldehido	0.000	37.890	37.200	39.010	35.654
n-Aldehido	0.000	47.900	58.040	49.154	50.309
Alcohol	0.000	4.530	0.000	4.856	9.540
Aldehido total	0.000	85.790	95.240	88.154	85.963
Lineal/ramificado	0.000	1.158	1.583	1.382	1.421

condiciones : $Rh_6(CO)_{16}$, 0.01 mmol; TMS 18 x 0.01 mmol, Benceno 5 ml, Hexeno 1 ml

P = 600/200 H₂/CO; T = 100 C.



5.2.2. Análisis

5.2.2.1 caracterización de los productos

Al igual que en la primera parte, los productos encontrados bajo las condiciones óptimas de operación en la reacción de hidroformilación, de 1-Hexeno, fueron detectados por cromatografía de fases-espectrometría de masas, resultando ser estos:

2-Metil hexanal, Heptanal, 2-Metil Hexanol y heptanol.

5.2.1.2. Discusión de Tablas y Gráficas.

La actividad catalítica de los ligantes $\text{Sb}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_3$ y TMS se probó en el catalizador $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, bajo las mismas condiciones de operación, observando que el aumento de la concentración del ligante influye considerablemente en la formación de aldehídos y en la selectividad (tabla 7 y 8).

Cabe mencionar que los mejores resultados encontrados (conversión y selectividad en los sistemas $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{Sb}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_3$ (sistema 1) y $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{TMS}$ (sistema 2)) se alcanzaron con una relación 1:18 catalizador ligante.

Al comparar estos dos sistemas en las gráficas 7 y 8 y ver los rendimientos de cada uno (94.7% y 83.27) respectivamente, se ve que el ligante $\text{Sb}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_3$ tiene mayor influencia sobre $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, que el TMS, al igual que en los sistemas que se estudiaron en la primera parte. Esto podría explicarse por medio de la basicidad de los ligantes. Como se sabe, la basicidad del ligante influye en la actividad del catalizador; es decir mientras menos básico sea el ligante el catalizador es más activo. Como el ligante $\text{Sb}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_3$ es menos básico que el TMS se propicia la formación de una especie catalítica más efectiva.

Al igual que la propiedad anterior el efecto estérico de los ligantes contribuye en la actividad de los catalizadores. Si un ligante tiene mayor efecto estérico que otro la entidad catalítica que se forma será más activa en el primero que en el segundo, tal es el caso del TMS y $\text{Sb}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_3$, el primero tiene un efecto estético más importante que el segundo. En virtud de lo anterior se propone que el efecto electrónico que generan estos ligantes, domina sobre el efecto estético.

La presión de hidrogeno más eficiente en los dos sistemas catalíticos fue de 600 psi., Como se muestra en las tablas 9 y 10. A presiones más bajas de hidrógeno se contempla una disminución en el aldehído. Lo anterior probablemente a la formación de intermediarios coordinativamente saturados, los cuales resultan ser entidades catalíticas deficientes.

En las gráficas 11 y 12 se observa el efecto que tiene la temperatura en los sistemas catalíticos en estudio y se ve que para el sistema 1, la temperatura óptima es de 180°C , mientras que para el segundo sistema es de 100°C .

5.2.1.3. Conducta catalítica en función del tiempo.

La reacción de hidroformilación se realizó bajo las condiciones de operación óptimas para cada sistema de catalisis: $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (sistema 1); $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{Sb}(\text{4-FC}_6\text{H}_4)_3$ (sistema 2); y $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{TMS}$ (sistema 3). Los resultados se muestran en las tablas 13, 14 y 15, en donde se observa que la adición de los ligantes estibínicos incrementan en buena medida la formación de aldehídos.

La selectividad máxima en los tres sistemas es de 2.89 y corresponde al sistema 2 en un tiempo de 5 horas, mientras que el sistema 3 alcanza su selectividad en tres horas.

5.3. NUMERO DE CICLOS HORARIOS (TOF)

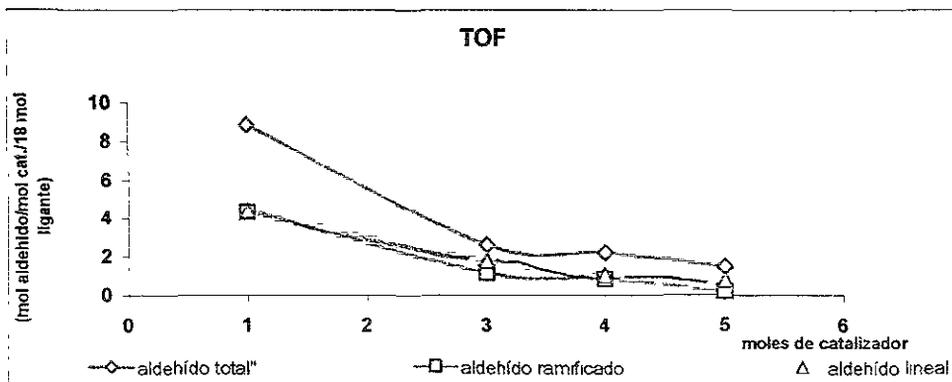
Para determinar la naturaleza de las especies que se forman al utilizar el sistema $Rh_6(CO)_{16}$ con la adición de los dos tipos de ligandos estudiados, se llevo a cabo el estudio del cambio en la frecuencia del número de ciclos (TOF)³⁹ con respecto a los moles de catalizador.

Seguindo los lineamientos sugeridos por Laine⁴⁰ dichos criterios establecen que si la variación de la pendiente es positiva, el sistema original es el verdadero promotor de la reacción, por el contrario si la reacción genera una pendiente negativa, entonces hay ruptura del cúmulo a especies de menor nuclearidad. En el actual caso los resultados experimentales sugieren la fragmentación del cúmulo pero hay diferencias en selectividad (con respecto al uso de la especie mononuclear $RhClCO(PPh_3)_2$, lo anterior podría sugerir que especies polinucleares donde $Rh < 6$ pueden ser responsables del comportamiento catalítico.

$Rh_6(CO)_{16}$ moles E-5	Moles de Aldehído total	Ald. Tot./ $Rh_6(CO)_{16}$	Ald. R./ $Rh_6(CO)_{16}$	Ald. L./ $Rh_6(CO)_{16}$
1	0.810	8.850	4.300	4.400
3	0.777	2.600	1.150	1.800
4	0.885	2.221	0.852	1.060
5	0.857	1.470	0.174	0.757

condiciones: ligante $Sb(4-FC_6H_4)_3$; $T = 100^\circ C$; $P = 400/400$ psi; $t = 3$ hr; 1mL Hexeno; 5mL Benceno

Nota: Por cada mol de catalizador de rodio se han tomado 18 moles de ligante estibínico. Y esta relación también se ha considerado en la obtención de los resultados de la tabla anterior.



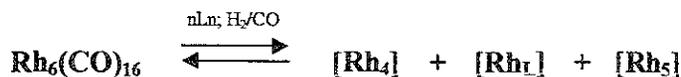
VI. CONCLUSIONES

1.- Se estudiaron los sistemas $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ /ligante estibínico y $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ /ligante estibínico, como precursores catalíticos en la reacción de hidroformilación de 1-Hexeno, encontrándose que ambos casos llevan a la formación de aldehídos C_7 de manera regioespecífica.

2.- Se observa un incremento importante en la actividad de los precursores de Rodio al introducir ligantes estibínicos con efecto estérico y electrónico importante.

3.-Durante un análisis de los resultados se observó que de los ligantes estudiados, el TMS; el cual es más básico y presenta un efecto estérico mayor que el $\text{Sb}(4\text{-FC}_6\text{H}_4)_3$, resulto ser menos activo en presencia de catalizadores de Rodio.

4.- De los resultados obtenidos a partir del TOF, se observa una pendiente negativa, la cual nos indica que el sistema $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ /ligante estibínico, no actúa como única especie catalítica, sino que éste probablemente en especies de la forma.



Donde: $L=\text{Sb}$

VI. BIBLIOGRAFÍA

- 1.- Sharma, P.; Cabrera, A.; Arias, J.L.; Le Lagadec, R.; Manzo, R.; Sharma, M. *Main Group met. Chem.* **1999**, *22*, 95.
- 2.- Beller M.; Cornils B.; Frohning, C. D.; Kohlpaintner, C. W. Progress in Hydroformylation (Review). *J. Mol. Catal.* **1995**, *104*, 17-85.
- 3.- Wendel I.; Orchin M. Catalisis en Kirk-Othmer, *Enciclopedia de tecnología Química* (1ª ed. En español, Tomo XI), Edit. UTEHA **1981**, 561-589.
- 4.- Butler, I. S; Harrod, J.F. *Química inorgánica: principios y aplicaciones*. Addison-Wesley, 1ª Ed , **1992**, 709-711.
- 5.- Cotton F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley-Interscience, 5ª. Ed., Nueva York, **1988**, 70-78.
- 6.- Falbe, J. *New Synthesis with Carbon Monoxide*. Vol. 11 Springer-Verlag. Berlín Heilderberg, N.Y., **1980**.
- 7.- Paulik, F.E. *Chem. Commun.* **1969**, *8*, 157.
- 8.- Whyman, R. J. *Organomet. Chem.* **1974**, *97*, 81.
- 9.- Pregaglia, G F.; Andree, S.A. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 387.
- 10.- Keim, W. *Catalysis in C₁ Chemistry* D. Reindel Pub. Co. **1983**.
- 11.- Paulik E. F. *Catal. Rev.*, **1972**, *6*, 49.
- 12.- García, J. L. *Hidroformilación catalítica de ciclohexeno con el sistema Co₂(CO)/DIFOS en condiciones CO/H₂O*. Tesis de licenciatura, UNAM, **1992**
- 13.- Collman, J.P.; Hegedus, L.S. *Principles and aplicaciones of organotransition Metal Chemistry*, Mill Valley, Calif., University Science books, **1980**, 115-123.
- 14.- Pruet L. R. *J. Of Chem. Educ.* , **1986**, *63*(3), 207.
- 15.- Waller J.F. *J. Mol. Catal.*, **1985**, *31*, 123.

- 16.- Orchin, M.; Azran, Y. *J. Organometal.*, **1984**, 3, 197.
- 17.- Pino, P. *J. Organometl. Chem.*, **1980**, 200, 203.
- 18.- *Homogeneous Catalysis with metal Phosphine complexes*, Ed. L.H. Pignolet, Plenum press, London **1983**, 28-35.
- 19.- Garje, S.; Jain, V. *Main Group met. Chem.* **1999**, 22, 1.
- 20.- Jha, N.K.; Sharma P. *Indian J. Of Chem.* **1993**, 32A, 71-73.
- 21.- Jha, N.K.; Sharma P. *J. Of Organometl. Chem.* **1996**, 506, 19-23.
- 22.- Pruchnik, P.F.; *Organometallic Chemistry of Transition elements*, Plenum Press, NY **1990**, 78-90.
- 23.- Lukerhart, C.M., *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*, Pacific Grove, Calif., Brooks/Cole, **1985**, 23-36.
- 24.- Huheey, J.E. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Harper and Row, New York, **1983**, 562-580.
- 25.- Moser R. W. And Slocum W D. *Advances in chemistry Series, american Chemical Society*, washington, D.C., **1992**, 230, 349-251.
- 26.- Gelmini L. and Stephan W. D. *Organometallics*, **1988**, 7, 849.
- 27.- Suleimanov G. Z. And et. Al.: *J. Chem. Commun.*, **1984**, 529.
- 28.- Orchin, M. *Catal. Rev.* **1984**, 26, 59.
- 29.- Masters, C., *Homogeneous Transition-Metal Catalysis*, Nueva York, Chapman & Hall, **1981**, 130-131.
- 30.- Orchin, M. & Rupilius, W. *Catal. Rev.* **1972**, 6, 85.
- 31.- Goldfarb, I. & Orchin, M; *Adv. Catalysis.* 1957, 9, 609.
- 32.- Marko, L. & Unguaray, F. *Organometallics*, **1982**, 1, 1120.
- 33.- Marko, L. J. *Organomet. Chem.* **1986**, 305, 333

- 34 - Thompson, D.; *Coordination Chem. Review*, **1996**, 154, 179-192.
- 35.- . Shriver, D.F.; Dredzon, M. A. *The manipulation of Air Sensitive Compounds*. John Wiley & Sons, New York, **1986**, 24.
- 36.- Perrin, D.D.; Armarego, W.L. *Purification of laboratory Chemical*. 3rd. Ed., Pergamon Press, Great Britain, **1998**, 248.
- 37.- Ketelaere, R.; Delbeke F.; Kelen, V. *J. Organometal. Chem.* **1971**, 30, 365-368.
- 38.- Ledezma, R. *Hidroformilación de alquenos en fase homogénea con Compuestos de Coordinación de Cobalto y Rodio y Ligantes Estibínicos*, Tesis de licenciatura, UNAM, **1999**.
- 39 - Cabrera, A, Marquez, C; Arias, J; *Bull. Soc. Chim. Belg* , **1992**, 101, 3.
- 40 - Laine M. Richard, J. of Molecular Catalysis, **1982**, 14, 137-169.

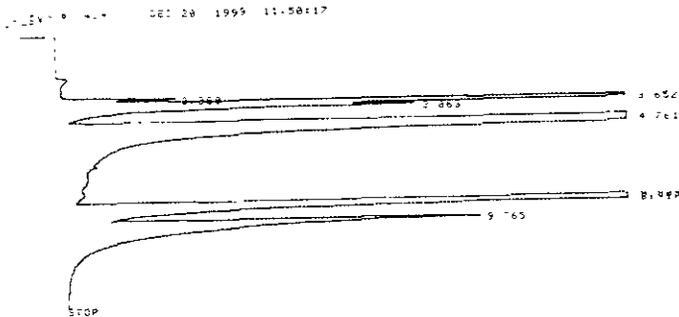
VII. ANEXO

7.1. Cromatografía de gases

Esta técnica analítica nos permitió cuantificar la cantidad de aldehídos (lineal y ramificado), presentes en el reactor ya una vez terminada la reacción de hidroformilación.

Los tiempos de retención para cada compuesto se determinaron corriendo el disolvente en el cromatógrafo y después una mezcla del disolvente con el compuesto, obteniendo los siguientes tiempos de retención. olefina 3.625; Benceno 4.761; Aldehído lineal 8.970 y Aldehído ramificado 9.765

Cromatograma de la Hidroformilación del 1-Hexeno con catalizador RhClCO(PPh₃)₂ y Sb(4-FC₆H₄)₃ como ligante



DEC 20, 1995 11:50:17

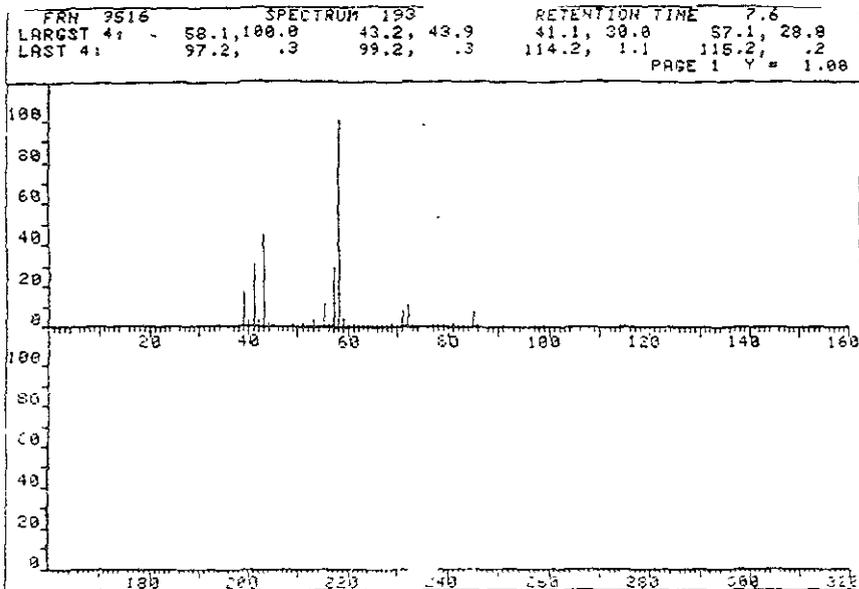
RT	AREA	PE	W10TH	AREA
3.625	888385	PV	096	11108
4.761	9725698	VV	158	178263
8.970	4864198	VP	216	74462
9.765	586986368	PB	121	9287325
8.970	3158931	PV	1874	59672
8.970	12688888	VB	118	232899
9.765	8227683	PB	403	46713
9.765	585441	PB	244	10368

TOTAL AREA=5.4588E+08
MULTIPLIER=1.0000E+00

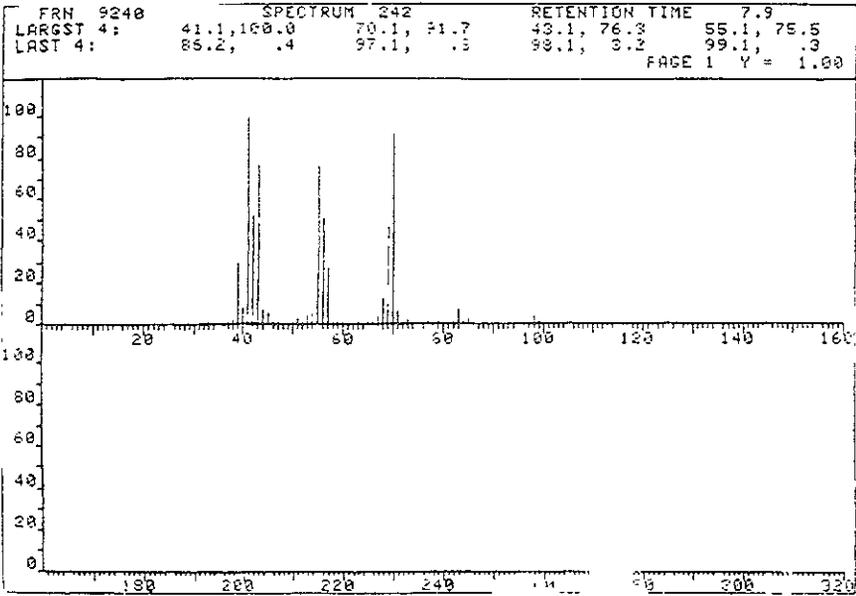
7.2. Espectrometría de masas

Este análisis se realizó sólo para conocer si en realidad los compuestos que se establecieron en los cromatogramas eran los correctos. Los espectros que se muestran a continuación, son los siguientes:

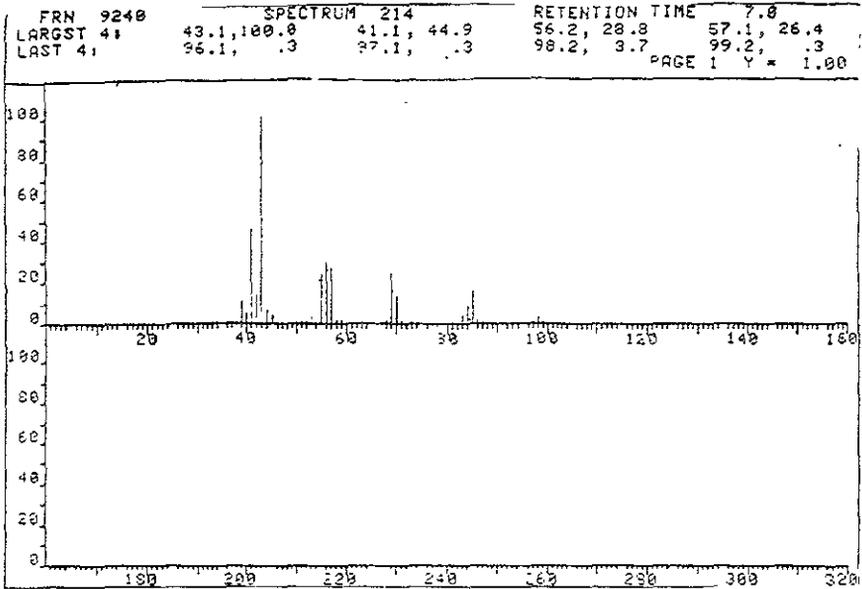
Espectro 1. EM del 2-metil hexanal



Espectro 2. EM del Heptanal



Espectro 3. EM del 2-metil hexanol



Espectro 4. EM del heptanol

