

336427



**UNIVERSIDAD DEL VALLE DE MEXICO**  
CAMPUS CHAPULTEPEC

ESCUELA DE QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
INCORPORADA A LA U.N.A.M

"HIDROFORMILACION DE 3,4-DIHIDRO-2H-PIRANO CON  
 $Co_2(CO)_8$  COMO SISTEMA DE CATALISIS BAJO  
CONDICIONES DE GAS SINTESIS"

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO**

**P R E S E N T A :**

**CESAR ARIZMENDI SILVA**

DIR. DE TESIS: M. EN C. JAVIER ALFREDO CARBALLO PEREA  
DR. JOSE LUIS ARIAS TELLEZ

MEXICO, D. F.

m347340

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

2005



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.

LA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: M. en C. Javier Alfredo Carballo Perea

VOCAL: M. en C. Agustín Palma de la Cruz

SECRETARIO: Q.F.B. Patricia Melchor Macias

1er SUPELENTE: Dra. Graciela Muñoz Ramírez

2° SUPLENTE: M. en C. Angélica Calderón V.

Sitio donde se desarrollo la investigación:

INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM  
CIRCUITO INTERIOR CIUDAD UNIVERSITARIA



M. en C. Javier Alfredo Carballo Perea  
Director de Tesis



Cesar Arizmendi Silva

Cesar Arizmendi Silva  
Tesista

Autorizo a la Director General de Bibliotecas de la  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Cesar Arizmendi Silva

FECHA: 26/08/05

FIRMA: 

## DEDICATORIAS

Le dedico esta tesis a la persona más maravillosa del mundo a la que siempre me apoya, esa persona es mi madre Estela Silva Vázquez ya que sin su apoyo no podría terminar este proyecto. Te quiero mucho mamá.

A mi padre Enrique Arizmendi por su apoyo durante todos estos años de mi formación profesional, gracias por darme la herencia más grande que me pudiste dar.

A mi hermano y mi cuñada Noe Arizmendi, Rebeca Campuzano. Por su ayuda durante esta etapa de mi vida y este trabajo le sirva para impulsar a sus hijos (Noe, Benjamín y Bryan) para que lleguen a terminar una carrera.

Con gran aprecio les dedico mi tesis a mi tío Guadalupe Silva, mis primos Raúl, Marcos, por su apoyo y creer en mí.

A mi asesor de tesis el Dr. José Luis Arias por la comprensión, paciencia y confianza depositada en mí y por su ayuda en el desarrollo de este trabajo.

A mi asesor de tesis el Dr. Armando Cabrera por prestarme las instalaciones de su laboratorio en el Instituto de Química para poder realizar este proyecto. Gracias por su confianza y dedicación que tuvo en mí.

Les dedico este trabajo a mis compañeros de Georgina Guillén, Belem Rivera, Carlos A. Sandoval, Ismael Estrada, gracias por su bonita amistad.

INTRODUCCION	I
OBJETIVO	VI
ANTECEDENTES	1
I. HIDROFORMILACION	1
1. Catalizadores oxo basados en cobalto	2
2. Catalizadores oxo basados en rodio	8
3. Catalizadores oxo de otros metales de transición	15
4. Sustratos	17
a) Alquenos	18
b) Diolefinas y poliolefinas	21
c) Vinilarenos	21
d) Olefinas funcionalizadas	22
5. Reacciones secundarias	22
a) Reacciones concurrentes	23
i) Hidrogenación	23
ii) Isomerización de olefinas	24
b) Reacciones sucesivas	24
i) Hidrogenación de aldehídos	24
ii) Aldolización de aldehídos	25
6. Control de la composición isomérica de los productos de reacción	26
7. Efecto de las variables de reacción	26
a) Presión parcial de CO	26
b) Presión parcial de H <sub>2</sub>	27
c) Temperatura	27
d) Concentración del catalizador.	27

e) Efecto del solvente	28
8. Efecto de los ligandos conteniendo fósforo sobre la composición isomérica de los productos	28
9. Aspectos diversos de la reacción oxo.	29
II. Carbonilos metálicos y otros complejos con ligandos aceptores	31
1) Complejo de monóxido de carbono	32
a) Carbonilos mononucleares	32
b) Carbonilos binucleares	34
c) Carbonilos polinucleares	36
2) Preparación de carbonilos metálicos	39
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
1) Purificación de disolventes	41
2) Reacciones de hidroformilación	41
a) Evaluación del sistema bimetálico $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en la hidroformilación de 2[H]-3,4-dihidropirano en condiciones de la reacción de gas de síntesis ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ).	41
b) Evaluación del sistema bimetálico modificado con fosfina. $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$	42
3) Aparatos	43
IV. RESULTADOS	47
1) En función del tiempo	47
2) En función de la temperatura	48
3) En función de la concentración del catalizador	49
4) En función de la concentración de sustrato	50
5) En función de la presión total	51

6) En presencia de trifenilfosfina como ligante	52
7) Datos de IR de los sistemas de catálisis empleados $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ y $\text{Co}_2(\text{CO})_8 / \text{PPh}_3$	53
V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	54
1) Caracterización de los productos	54
2) Discusión de tablas y Gráficas	62
3) Análisis de IR	66
VI. CONCLUSIONES	69
GLOSARIO DE ESPECTROS	
BIBLIOGRAFIA	

## ***INTRODUCCION***

La reacción catalítica más antigua promovida por el hombre es la fermentación del vino, la cual según análisis de textos antiguos debió haber empezado aproximadamente 5 000 años A.C. Esta reacción tan única que puede ser considerada como una bendición de la naturaleza (o la inversa para unos pocos) es una reacción de catálisis enzimática, en la cual la enzima zimasa transforma selectivamente los azúcares en alcohol. A esta reacción le sigue en edad de aplicación la hidrólisis de grasas animales para la manufactura de jabón, utilizando como catalizador las cenizas de la madera (ricas en óxido de potasio).

En la Edad Media los alquimistas llevaban a cabo algunas reacciones catalíticas para producir compuestos como el ácido sulfúrico, sin embargo, fué hasta principios del siglo XIX cuando ya hubo un conocimiento básico de los hechos en que se fundamentan estas reacciones. De manera cronológica se pueden indicar algunos acontecimientos importantes:

En 1812 Thenard observó la descomposición espontánea del agua oxigenada al adicionar polvos metálicos.

En 1817 Sir Humphrey Davy reportó que un hilo de platino en contacto con alcohol se ponía incandescente, a la vez que aparecía simultáneamente ácido acético.

En 1825 Fumisen sugirió que debía existir una posible reacción entre la adsorción y la reacción química, dando importancia a la heterogeneidad de las superficies.

En 1831 se encuentra la primera patente para la oxidación de  $\text{SO}_2$  catalizada por esponja de platino.

En 1834 Faraday hace mención al fenómeno de envenenamiento de los metales por ciertas impurezas.

En 1836 Berzelius agrupó todas esas observaciones atribuyéndolas a una fuerza misteriosa capaz de destruir las uniones moleculares.

En 1915 inicia la explotación industrial del proceso de síntesis de amoníaco descubierto por Haber, el cual es catalizado por el hierro.

En 1920 aparece el primer libro de catálisis escrito por Paul Sabatier y que de alguna manera fue la punta del iceberg de la serie de conocimientos y aplicaciones futuras.

A partir de los años 1939-1940 con la guerra vino la explotación masiva de los recursos petroleros. Fundamentalmente el crecimiento de esta industria en esos años estuvo ligado al desarrollo de un catalizador, el catalizador de desintegración. Este proceso produce la ruptura de moléculas pesadas del petróleo convirtiéndolas en moléculas o fracciones más ligeras para su uso en gasolinas principalmente. Este catalizador ha sido mejorado a través del tiempo en varias ocasiones, siendo actualmente el más utilizado en la refinación del petróleo. En la actualidad se considera que de los procesos de transformación química del petróleo el 90% son catalíticos. Hasta la fecha el desarrollo y mejoramiento tecnológico de los procesos del petróleo ha ido más rápido que la comprensión de los numerosos fenómenos que están involucrados en ellos. Esto hace que en algunos aspectos se considere que la catálisis es una disciplina tecnológica y empírica, más que de investigación científica. Sin embargo, a partir de mediados de los años setenta, el estudio de los fenómenos catalíticos ha crecido significativamente de manera que se puede considerar en la actualidad una rama de la ciencia. En los últimos 40 años, la aplicación industrial de procesos catalizados por complejos solubles de metales de transición ha tenido un crecimiento muy significativo debido en parte al gran desarrollo de nuestros conocimientos de la química organometálica y al uso de esta química en procesos catalíticos. El volumen y el valor de los productos provenientes de los procesos catalíticos ha tenido un crecimiento meteórico a partir de 1950. Además en los últimos años se ha observado un notable crecimiento en la demanda de productos de química fina tales como fármacos, agroquímicos y especialmente polímeros. La preparación de estos compuestos requiere tecnologías sofisticadas, muchas de las cuales están basadas

en la química organometálica y en la catálisis homogénea. Esta aproximación requiere de una cuidadosa planificación de las rutas sintéticas, con pocas etapas para poder alcanzar una alta selectividad y especificidad en los productos, en condiciones suaves. Ciertos compuestos de los metales de transición ofrecen un favorable balance entre la estabilidad termodinámica y la estabilidad cinética, características que los convierten en excelentes candidatos en la catálisis homogénea.

La catálisis homogénea constituye un área de gran importancia dentro de la catálisis, no solamente por su capacidad de conocer las etapas íntimas de los procesos catalíticos y proponer modelos que orientan las reacciones, sino también por la gran importancia económica de varios procesos industriales que utilizan catalizadores homogéneos, aunque tradicionalmente, los sistemas catalíticos heterogéneos han sido utilizados en la producción en gran escala de compuestos químicos intermediarios tales como el metanol, el amoníaco y la producción de gasolina de alto octanaje a partir del petróleo, los sistemas catalíticos homogéneos son comúnmente empleados en la producción de compuestos químicos de alta pureza y de alto valor agregado. Por lo tanto su gran selectividad hace que la química fina y la química farmacéutica de alto valor añadido empleen con frecuencia los catalizadores homogéneos. Existe por lo tanto interés económico y relevancia científica.

A través del tiempo se han desarrollado diferentes procesos catalíticos, uno de ellos es el proceso de hidroformilación.

La hidroformilación o síntesis-oxo es un proceso empleado en la gran industria para la obtención de aldehídos a partir de olefinas, en presencia de monóxido de carbono e hidrógeno.

El fundamento de la reacción fue descubierto en 1938 por O. Roelen en los laboratorios Ruhrchemie (Alemania) cuando observó, que al hacer reaccionar etileno con CO e H<sub>2</sub> a presiones y temperaturas elevadas, con catalizadores que contenían cobalto y torio, se formaba el propionaldehído. La hidroformilación se desarrolló con relativa rapidez en los años siguientes, hasta llegar a ser un proceso industrial para la fabricación de alcoholes con longitudes de cadena de C<sub>12</sub> hasta C<sub>14</sub>, los cuales son empleados como materias primas en la fabricación de detergentes, de manera que ya en 1945 entró en funcionamiento la primera planta a gran escala de síntesis-oxo con una producción anual de 10 000 toneladas.

Actualmente, la hidroformilación ha alcanzado en todo el mundo una sorprendente importancia, debido a que los aldehídos generados pueden ser transformados adicionalmente a otros productos importantes como son : alcoholes, ácidos carboxílicos y aminas a través de reacciones de reducción, oxidación y aminación reductiva respectivamente. La capacidad mundial de todos los productos de hidroformilación llegó a mitad de 1977 a los 4,1 millones de toneladas al año, con un pronóstico de aumento para los próximos años hasta los 6,5 millones de toneladas.

La olefina más utilizada como sustrato es el propeno, el cual da como productos finales el *n*-butanol y 2-etilhexanol. El centro de las actividades del proceso de hidroformilación se encuentra en Europa occidental, con el 53% de la capacidad mundial (30% en América del Norte, 10% en Asia, 5% en Europa oriental, 1% en Australia y 1% en América latina). El proceso oxo ha sido notablemente estudiado cuando los sustratos empleados son olefinas de tipo normal, sin embargo existe poca información acerca de la misma reacción cuando la olefina tiene otras características estructurales. Por lo anterior en este momento se dan los resultados y discusiones obtenidas a partir de la hidroformilación del pirano, un compuesto heterocíclico. La obra inicia con un capítulo de hidroformilación que describe las características de esta reacción, los diferentes metales de transición utilizados como

catalizadores, los sustratos empleados, los factores experimentales y las reacciones secundarias que acompañan al proceso.

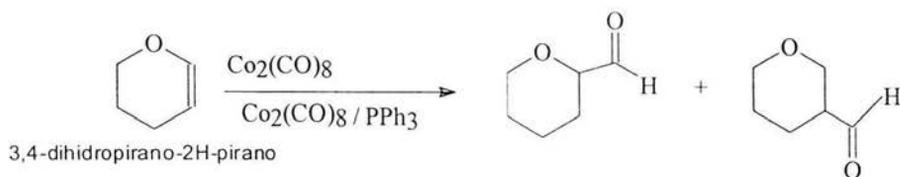
El segundo tema trata de las estructuras, propiedades y síntesis de los carbonilos metálicos, especies químicas que son frecuentemente utilizados como catalizadores homogéneos en los procesos de catálisis. Enseguida se presenta la parte experimental, donde se describe el diseño de la labor experimental realizada, así como la serie de reacciones de catálisis efectuadas para evaluar diferentes parámetros de reacción.

A continuación se dan los resultados obtenidos de este estudio a través de una serie de tablas y gráficas, las cuales se analizan y se discuten en el tema siguiente. Dicha discusión apoyada por la sección de espectros de masas o resonancia magnética nuclear. Finalmente se dan las conclusiones a que se llegaron de acuerdo con los análisis de resultados.

Cabe mencionar que con el estudio realizado se pretende colaborar con la investigación realizada sobre este campo de la catálisis homogénea, en particular de la reacción de hidroformilación.

## **OBJETIVO**

Debido a que la reacción de hidroformilación ha sido extensamente estudiada con olefinas normales las cuales prácticamente no tienen alguna influencia electrónica sobre el doble enlace, surge el interés por estudiar la reacción utilizando como sustrato un éter cíclico insaturado en donde el doble enlace sea vecino al oxígeno y en consecuencia el doble enlace este influenciado por los pares electrónicos de no enlace del átomo de oxígeno. Entonces, bajo este estudio se intenta valorar la actividad catalítica de la especie bimetalica dicobalto octacarbonilo  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en una olefina influenciada por efectos electrónicos del heteroátomo oxígeno considerando además el efecto de los diferentes parámetros experimentales, como: tiempo, presión, concentración de sustrato y catalizador así como la comparación del sistema de catálisis clásico  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  con un sistema de catálisis modificado por la participación de trifenilfosfina  $\text{Co}_2(\text{CO})_8 / \text{PPh}_3$ .



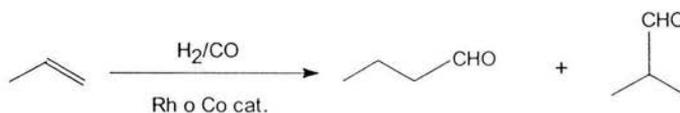
Por supuesto que en esta reacción se pretende determinar el tipo de productos que se formen, rendimientos y selectividades hacia los mismos, así como la eficiencia catalítica de los sistemas de catálisis.

Con lo anterior, se desea contribuir al estudio catalítico de este tipo de sustratos de los cuales existen escasos reportes en la literatura química.

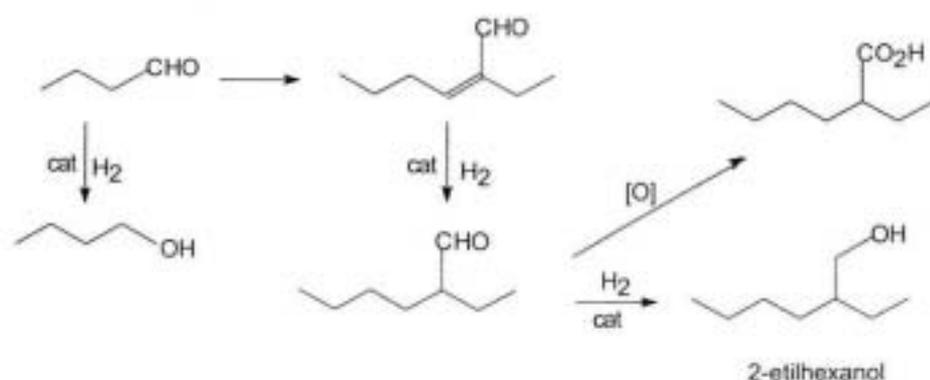
## ***ANTECEDENTES***

## I. HIDROFORMILACION

Las olefinas reaccionan con gas de síntesis (es decir, una mezcla CO/H<sub>2</sub>) para producir aldehídos. Este importante proceso industrial frecuentemente es conocido como "hidroformilación", ya que los elementos del formaldehído son prácticamente agregados a el doble enlace de las olefinas<sup>1,2</sup>. En realidad, el formaldehído no es un intermediario en ésta reacción, la cual también es denominada "proceso oxo". La hidroformilación o reacción oxo es una de las reacciones de carbonilación más antiguas y fué descubierta por Roelen en 1938 mientras investigaba el origen de los compuestos oxigenados presentes en los productos de la síntesis de Fischer Tropsch<sup>3</sup>. 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 al año en el mundo<sup>4</sup>. De la mezcla de productos generados el aldehído lineal es el de mayor importancia.



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 que son utilizados como plastificantes para resinas cloruro de polivinilo<sup>5</sup>. 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, : Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> modificado con fosfina y un sistema de Rh modificado con fosfina.



### 1. Catalizadores oxo basados en cobalto

A pesar de que la hidroformilación estequiométrica puede realizarse aún a temperatura ambiente y presión atmosférica, la reacción catalítica con cobalto como catalizador, generalmente requiere temperaturas entre 80 y 160°C así como presiones de CO superiores a 10 atm y presiones de H<sub>2</sub> por encima de 50 atm. Las condiciones de operación más suaves pueden ser utilizadas cuando Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> es el precursor catalítico. Sin embargo, sales de cobalto o cobalto metálico son frecuentemente usadas ya que estas son fácilmente accesibles comparadas con el Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, pero cuando estas son empleadas se requieren elevadas temperaturas y presiones para disminuir los prolongados periodos de inducción conectados con la transformación de los compuestos de cobalto dentro de las especies catalíticas activas. Desafortunadamente durante la hidroformilación los catalizadores de cobalto también catalizan reacciones secundarias que conducen a la pérdida de los productos de la reacción principal. Por tanto los aldehidos deben ser separados a partir de la mezcla de reacción tan pronto como sea posible.

En el laboratorio esto se lleva a cabo enfriando rápidamente el reactor de la reacción y destilando los productos a la menor temperatura posible para aislar los aldehídos a partir de productos de alta temperatura de ebullición y catalizadores.

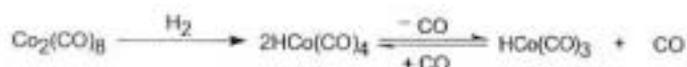
El catalizador oxo original,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  fue descubierto por Otto Roelen en 1938 y aún en nuestros días continúa siendo el principal catalizador industrial. El n-butiraldehído es producido con este complejo carbonílico a temperaturas entre  $120^\circ\text{C}$  y  $170^\circ\text{C}$  a presiones de 200 a 300 atm de  $\text{CO} + \text{H}_2$  con un rendimiento de 70 a 80%. La desventaja que se observa en el proceso es la formación del isómero correspondiente.

Altos rendimientos de aldehídos lineales (son los más importantes), son obtenidos mediante el uso de catalizadores de cobalto modificados con tri-n-butilfosfina los cuales fueron introducidos por Shell. A pesar de que estos catalizadores de cobalto modificados con fosfinas son más lentos, ya que requieren temperaturas superiores para alcanzar velocidades económicamente aceptables, son más estables hacia la descomposición que el dicobalto octacarbonilo y en consecuencia pueden ser utilizados a presiones inferiores (aproximadamente 10 atm). Adicionalmente los catalizadores de cobalto sustituidos por fosfinas ofrecen las siguientes ventajas: una relación alta en la formación de los productos normal:iso (lineal:ramificado), además el aldehído puede ser destilado aún en presencia del catalizador, ya que el catalizador modificado es más estable a temperaturas altas. Utilizando estos catalizadores de cobalto modificados, las olefinas internas son convertidas en alcoholes lineales terminales a través de la siguiente secuencia de reacciones: isomerización de la olefina, hidroformilación y reducción regioselectiva. Sin embargo, estas especies catalíticas también promueven la hidrogenación de la olefina, la cual es una reacción lateral indeseable. Los catalizadores oxo modificados son frecuentemente elegidos cuando los alcoholes lineales son los productos deseados, en otras situaciones el dicobalto octacarbonilo es seleccionado, por ejemplo en la manufactura de 2-etilhexanol.

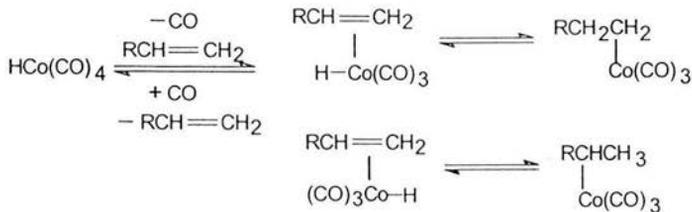
Estudios de velocidad de reacción, análisis de productos, espectroscopia de infrarrojo bajo ciertas condiciones de reacción, reacciones modelo para varias etapas de este ciclo catalítico y marcado isotópico, han sido realizados para probar este proceso de catálisis. Por tanto, es posible escribir una serie adecuada de pasos que describen en forma global este ciclo catalítico.

El mecanismo generalmente aceptado para la reacción oxo fué propuesto por Heck y Breslow<sup>6</sup> y está basado en el uso de complejos carbonílicos de cobalto. A continuación se describirán cada uno de estos pasos.

La verdadera especie catalítica es  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ <sup>7</sup> un hidruro de metal de transición excepcionalmente ácido, el cual es generado a partir de la hidrogenación de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , una reacción que es inhibida por la presión de CO. En algunas ocasiones  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  es preparado por separado y agregado a la reacción oxo.



El próximo paso, es la adición o inserción de una olefina dentro del enlace  $\text{Co}-\text{H}$ <sup>8</sup>, el cual indudablemente requiere una coordinación previa de la olefina al metal y para que esto suceda, el complejo carbonílico debe perder un ligante CO de tal manera que deje un sitio de coordinación vacante el cual será ocupado por la olefina. La regioquímica de este paso de adición ( $\text{Co}-\text{H}$  a la olefina) determinará la formación del aldehído lineal o ramificado<sup>9</sup>, no obstante, esta adición es rápida y reversible.

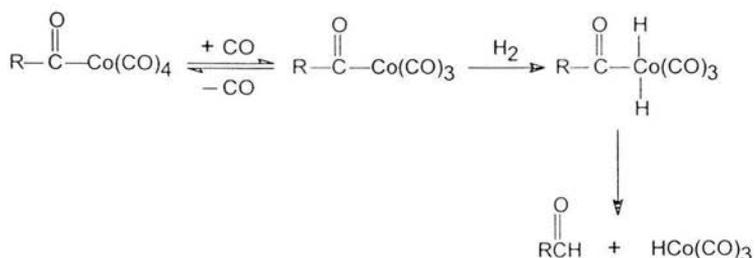


La reversibilidad de este paso se explica por el hecho de que estos hidruro complejos de cobalto pueden catalizar tanto la isomerización de la olefina como el intercambio isotópico entre deuterio e hidrógeno en la olefina. Por otro lado, debido a la necesidad de la presencia de un sitio de coordinación vacante, el intercambio isotópico así como la isomerización son inhibidas por presiones parciales altas de CO.

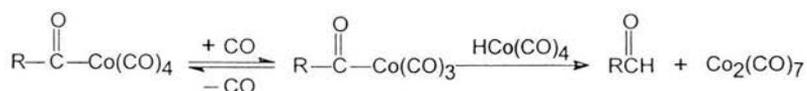
La siguiente etapa en el ciclo catalítico es la inserción migratoria<sup>10</sup>, la cual da lugar a la formación de un complejo acil-cobalto. Esta entidad catalítica está coordinativamente insaturada e inmediatamente adiciona de manera reversible una molécula de CO. Cuando la reacción, es examinada por IR bajo condiciones catalíticas estándar [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, 150°C, 250 atm) con olefinas lineales tales como 1-octeno el único complejo de cobalto detectable es el acil RC(O)Co(CO)<sub>4</sub>.



Se han sugerido dos posibles vías mecanísticas para la etapa de formación del aldehído: una de ellas es la adición oxidativa<sup>11</sup> de hidrógeno al acil-complejo insaturado seguida por una eliminación reductiva<sup>12</sup>, la cual produce el aldehído y regenera la entidad catalítica  $\text{HCo}(\text{CO})_3$ ,

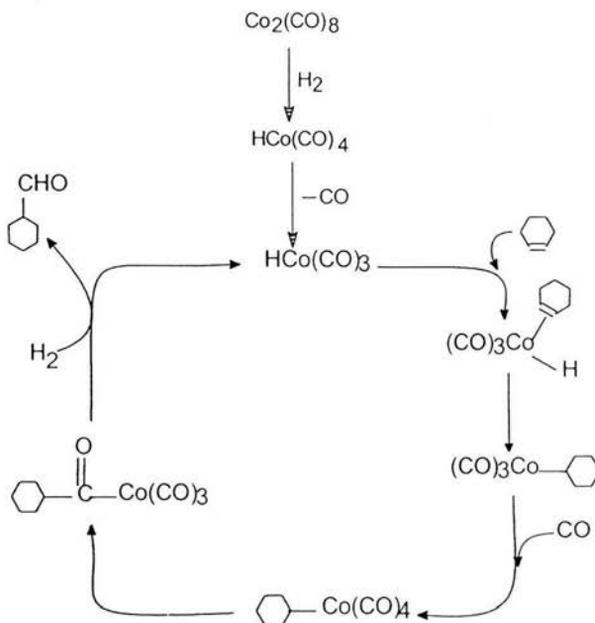


ó una eliminación reductiva binuclear, la cual involucra la participación de la especie  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  y conduce al aldehído y a la entidad binuclear  $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ .<sup>13</sup>



Ambas reacciones pueden ocurrir estequiométricamente, pero hasta ahora es difícil determinar cual de las dos reacciones anteriormente citadas es la más importante bajo las condiciones de catálisis. Diferentes grupos de investigación han publicado evidencias en favor de la adición oxidativa de  $\text{H}_2$  y también apoyan la vía que implica un complejo dinuclear. Ambos procesos podrían ser inhibidos por  $\text{CO}$ , ya que cada uno requiere un sitio de coordinación vacante en el acil-complejo.<sup>14,15</sup>

Estas reacciones constituyen el ciclo catalítico total que se muestra a continuación.

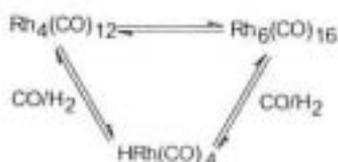


La proporción de aldehído, lineal/ramificado está determinada por la manera en que se adiciona la olefina al complejo metálico. Para olefinas lineales el paso que establece la velocidad de la reacción está representado por la formación del acil-intermediario  $\text{RC}(\text{O})\text{Co}(\text{CO})_4$ . El catalizador Shell,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  modificado por fosfina, da un producto que contiene una alta relación lineal /ramificado, esto como consecuencia de un control más eficiente en la regioquímica del paso de adición de la olefina al enlace  $\text{Co}-\text{H}$ .<sup>16,17</sup> Tanto efectos estéricos como electrónicos deben estar involucrados en la dirección de adición: ya sea Markovnikov o anti-Markovnikov, las que conducen a la formación del aldehído ramificado y lineal respectivamente. El ligante  $\text{PBu}_3$  es voluminoso y su hidruro correspondiente,  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBu}_3)$ , es un ácido de Brønsted mucho más débil que

$\text{HCo}(\text{CO})_4$ . Análisis de IR bajo condiciones experimentales que favorecen el estado estacionario con los catalizadores modificados con fosfinas, no muestran evidencias que indiquen la presencia de complejos alquil o acil—cobalto, sólo complejos diméricos de carbonilos de cobalto sustituidos con fosfinas e hidruros son observados. Aparentemente, con este catalizador modificado, la etapa que determina la velocidad del ciclo catalítico es diferente.

## 2. Catalizadores oxo basados en rodio

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



No obstante, estos forman la especie catalíticamente activa  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  bajo presión de gas de síntesis  $\text{CO}/\text{H}_2$ . 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 basados en 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.

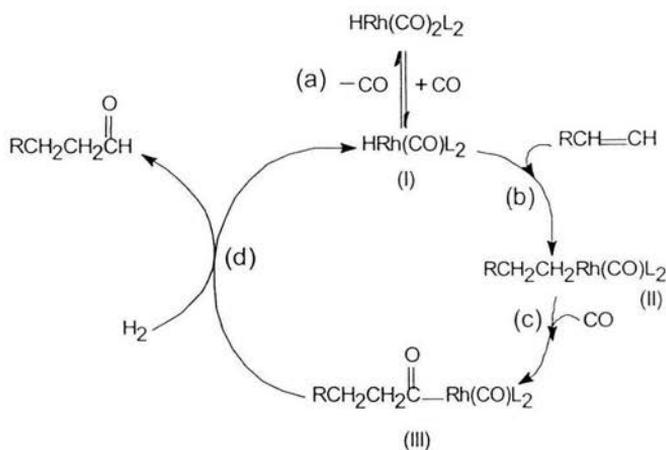
Estos catalizadores oxo de rodio modificados con fosfinas son reactivos aún a temperatura y presión ambiental.<sup>18,19</sup> Por ello estos catalizadores pueden ser utilizados en laboratorios de síntesis sin la necesidad de contar con equipo especializado de alta presión, el cual es raramente disponible en laboratorios académicos. 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.<sup>20</sup>

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. Simultáneamente Wilkinson y colaboradores, exploraron esta reacción bajo condiciones ambientales y propusieron mecanismos para este proceso.

En presencia de un exceso de trifenilfosfina, rendimientos altos de butiraldehído pueden ser obtenidos con una alta selectividad hacia el aldehído lineal (92% del total). La reacción comercial con propeno es realizada con trifenilfosfina fundida (p.f. 79°C) y un solvente bajo condiciones de reacción moderadas (100°C, 50 atm). Sólo una pequeña cantidad de propeno es hidrogenada a propano y muy escasa hidrogenación ocurre en el aldehído.

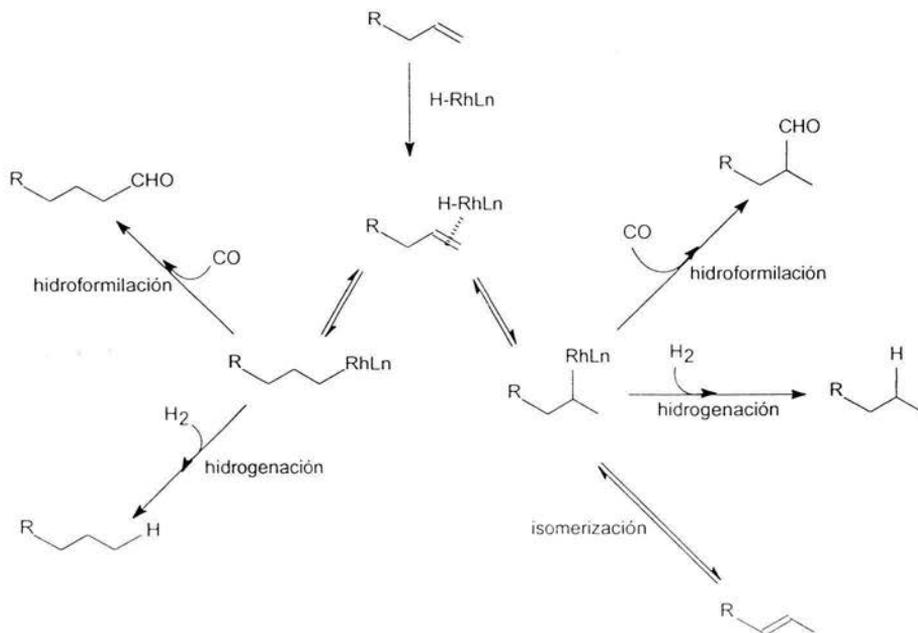
Entonces aún a pesar de que el rodio sea mucho más caro que el cobalto (300/1), las condiciones moderadas, alta selectividad, excelentes rendimientos, superior estabilidad del catalizador, facilidad de separación del producto y altas velocidades, se combinan para hacer a los catalizadores de rodio comercialmente competitivos con los sistemas de cobalto.

El mecanismo de la hidroformilación catalizada con sistemas de rodio modificados con fosfinas, ha sido estudiado en muchos laboratorios a través de las técnicas de IR, RMN' H y RMN' P. A pesar de que el mecanismo no es completamente conocido, una propuesta conveniente de la reacción puede ser escrita. La relación 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 L/Rh de 2, sin embargo, otras relaciones indudablemente contribuyen a la reacción total. En el mecanismo sólo se tiene en cuenta el aldehído lineal.



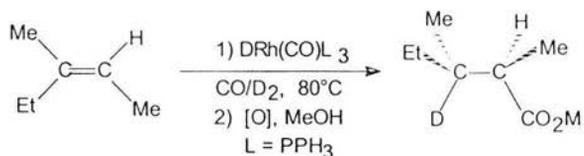
El primer paso (a) implica la creación de un sitio de coordinación vacante (I) mediante la pérdida de CO, el cual es necesario para la posterior coordinación e inserción de la olefina en el paso (b), dando lugar a la generación de (II). La regioquímica del paso de

adición del hidruro controla la selectividad de la reacción. Generalmente es aceptado que en la hidroformilación catalizada por rodio, la formación de los complejos lineal y ramificado de alquil rodio, es el paso que determina la regioselectividad. Sin embargo, el proceso inverso la disociación del alquil- metal via la eliminación  $\beta$ - hidruro desempeña un papel importante en la regioselectividad de la reacción debido a que promueve el equilibrio entre las especies alquílicas y puede producir isomerización. En este caso la regioselectividad esta determinada por la habilidad migratoria de ambos alquil metal intermediarios. La eliminación  $\beta$ , esta favorecida por la temperatura y desfavorecida por la presión.<sup>21,22</sup> Sin embargo, las temperaturas no pueden ser bajas en muchos casos debido a que la actividad del catalizador disminuye. Este es el caso de olefinas altamente impedidas debido a que la coordinación de la olefina al metal es el paso que limita la velocidad de reacción y altas temperaturas son requeridas, las cuales conducen a procesos secundarios de isomerización.



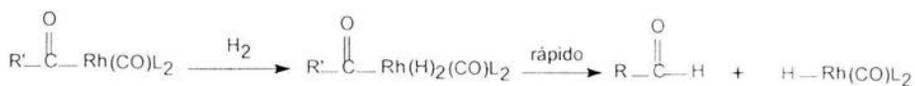
La adición Markovnikov (hidruro al carbono terminal, el cual no es mostrado en el esquema) debería conducir al producto ramificado y también podría ser responsable de la isomerización de la olefina. Aún bajo presiones moderadas el alquil-complejo (II) enlaza CO de manera irreversible inhibiendo el rearreglo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

La estereoquímica del paso (b) también ha sido examinada y se ha demostrado la adición cis estereoespecífica en la adición de D y DCO a Z-3-metil-2-penteno, como se observa en la siguiente reacción.<sup>23</sup>

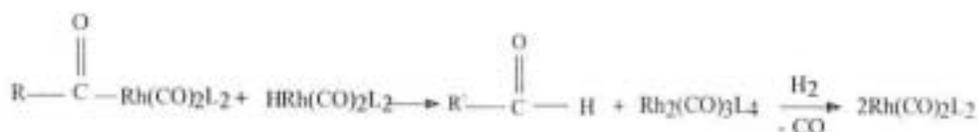


Estos resultados son consistentes con la adición cis del hidruro y del rodio a la misma cara de la olefina, seguida por inserción (paso c) con retención en la configuración. Estas son las estereoquímicas esperadas de tales procesos de inserción.<sup>24,25</sup> El paso (c) conduce al acil-Rh (III), el cual es hidrogenado irreversiblemente a el 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.



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



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

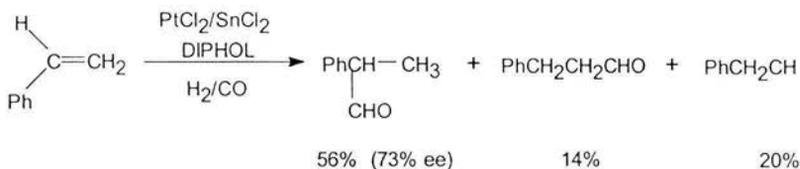
El efecto de varios parámetros de reacción, sobre el proceso oxo catalizado por rodio, puede ser comprendido en base al mecanismo anteriormente propuesto. Por lo que aumentos en la concentración de la fosfina provocan una disminución en la velocidad de reacción, pero incrementan la relación lineal/ramificado del producto y suprimen tanto la hidrogenación como la isomerización de la olefina. Esto es consistente con un aumento en la regioselectividad de el paso de adición del hidruro (b). El volumen estérico de varias fosfinas parece promover la regioquímica anti-Markovnikov, no obstante los efectos de carácter electrónico pueden ser importantes.

Incrementos en la presión de CO aumentan notablemente la tendencia a adicionar el grupo formilo en uno de los carbonos del doble enlace original, reduciendo con ello la formación de productos de isomerización. Lo anterior es debido a que el paso de inserción (c) es acelerado, suprimiendo efectivamente el regreso del paso (b) el cual puede conducir al rearrreglo de la olefina. Por tanto el alquil-complejo (II) es atrapado y forzado a continuar en el ciclo catalítico mostrado.



Otro aspecto interesante de este proceso catalítico es la hidroformilación asimétrica con catalizadores sustituidos con fosfinas.<sup>26</sup> Si el exceso enantiomérico obtenido fuera alto (superior al 90%) a partir de olefinas proquirales, tales reacciones deberían ser útiles en la síntesis de productos naturales y aún en la producción de fármacos. Desafortunadamente el más alto exceso enantiomérico obtenido es del 73% y en la mayoría de los casos es inferior al 40%. Una dificultad adicional en el proceso es que para una olefina terminal el producto deseado es el iso-aldehído (quiral) en lugar del n-aldehído.

Por ejemplo, la siguiente reacción ofrece los mejores resultados que se han encontrado.



La reacción utiliza la fosfina quiral DIPHOL [2,3-O-isopropiliden-dihidroxi-1,4-bis(5H-benzo[b]fosfoindolil) butano, e indica la presencia de los subproductos no deseables: el n-aldehído y el alcano, además ilustra el empleo de un metal diferente, platino, como catalizador de hidroformilación. Enseguida se considerarán catalizadores oxo diferentes a cobalto y rodio.

### 3. Catalizadores oxo de otros metales de transición

El cobalto y sus derivados fueron inicialmente utilizados como catalizadores ya que ellos mostraron una notable actividad acompañada de alta selectividad, por ello resultaron adecuados para aplicaciones industriales. A pesar de que la investigación del proceso oxo estuvo durante mas de 20 años basada en el uso de catalizadores de cobalto, investigaciones acerca de la actividad catalítica de diferentes metales y de sus derivados han estado en reciente progreso.<sup>27</sup> Dentro de las cuales se observó que el Rh y sus

derivados son más activos y al menos tan selectivos como aquellos de cobalto, mientras que los de rutenio e iridio resultaron bastante activos pero menos selectivos. Recientemente se determinó que complejos de hidruro platino exhiben actividad catalítica semejante a la mostrada por cobalto. Otros metales como hierro, osmio, níquel, paladio y sus derivados mostraron escasa o nula actividad. Para metales como cobre, cromo y tungsteno la actividad catalítica no ha sido investigada de manera suficiente. Las reactividades relativas que muestran varios carbonilos metálicos, hacia el proceso oxo, comparada con aquella que exhibe el carbonilo de cobalto, es la siguiente.<sup>28</sup>

Rh	>	Co	>	Ru	>	Os	>	Pt > Pd	>	Fe	>	Cr, Mo, W, Ni
$10^4$		$10^3$		1		$10^{-2}$		$10^{-4}$				$10^{-6}$

Complejos de varios metales de transición han sido usados como catalizadores oxo. Ligantes auxiliares son requeridos con frecuencia con el objeto de incrementar la reactividad y estabilidad de los catalizadores en presencia de CO e H<sub>2</sub>.

Ya se ha mencionado al platino como catalizador oxo en el contexto de la inducción asimétrica. Estos complejos catalíticos necesitan un ligante auxiliar inusual (poco común), SnCl<sub>3</sub> y una fosfina (generalmente quelante). Temperaturas moderadas (15—100°C) y presiones (20—100 atm) son empleadas. Con estos catalizadores se han alcanzado altas relaciones lineal/ramificado en los productos, sin embargo se ha visto que solo las olefinas terminales son útiles. Por otro lado, la hidrogenación de la olefina continúa siendo una reacción lateral indeseable, además de que estos catalizadores no son especialmente reactivos y mucho menos estables.

Los catalizadores oxo de iridio sustituidos con fosfinas son estables, pero demasiado poco reactivos. Un ejemplo notable es la especie Ir(CO)<sub>3</sub>P(*i*-Pr)<sub>3</sub>, que cataliza la hidroformilación de etileno a 200 psi y 50°C. Un análisis de IR de este sistema, ha

identificado de manera sucesiva hidruro-, alquil- y acil-complejos en el ciclo catalítico. Aunque no es claro cual es el paso que determina la velocidad en el ciclo catalítico, no obstante, los elementos de la tercera serie (Ir) podrían sufrir reacciones de intercambio de ligante e inserciones migratorias en forma mas lenta comparada con las velocidades encontradas para los elementos de la primera y segunda series, tales como Co y Rh respectivamente. Por ejemplo, el acil-iridio es hidrogenado a propionaldehído, esta reacción aparentemente requiere un sitio de coordinación vacío ya que es inhibida por CO.



El complejo fosfínico de Ru (0),  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ , es también un catalizador oxo. Este precatalizador aparentemente funciona mediante una primera disociación de CO y entonces adiciona  $\text{H}_2$ , se considera que son estos pasos los que limitan la velocidad en el ciclo oxo. A  $100^\circ\text{C}$  y 100 atm de  $\text{H}_2/\text{CO}$ , este catalizador conduce a una relación de productos lineal/ramificado de 3/1 a partir de olefinas terminales. Los carbonilos de rutenio dan altas relaciones lineal/ramificado.

#### 4. Sustratos

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 caracter aldehídico:

I) Solo un aldehído es formado. Esto ocurre cuando los átomos de carbono del doble enlace son equivalentes, como etileno y cicloolefinas no sustituidas, en los cuales cambios de la posición del doble enlace no pueden dar más que un isómero.

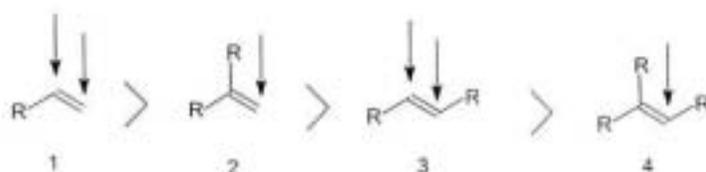
II) Dos aldehídos son obtenidos. Esto ocurre cuando la migración del doble enlace no puede llevarse a cabo, como estireno, terbutiletileno, metacrilato de metilo, o bien cuando sólo existen dos posiciones diferentes donde el grupo formilo puede ser agregado, como propileno, buteno, 1,4-difenil-2-buteno etc.

III) Más de dos aldehídos pueden ser formados. Esto sucede con pentenos, hexenos, ácido crotonico, etc. En estos sustratos debido a un cambio de hidrógeno se originan más de dos posiciones olefinicas diferentes en donde es factible la unión del grupo formilo.

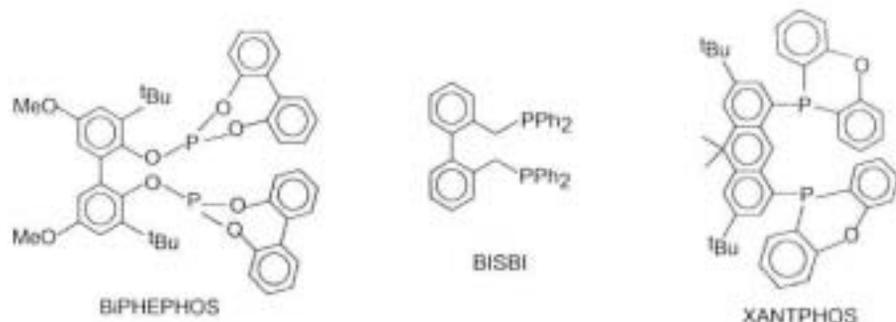
Los productos isoméricos generados en la reacción, frecuentemente son difíciles de separar y esta operación es considerada como una de las principales desventajas del proceso de hidroformilación. El control de la composición isomérica de los productos será discutida en una próxima sección.

**a) Alquenos.** A partir de investigaciones sobre la hidroformilación de olefinas alifáticas y cíclicas<sup>29,30</sup>, 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. La interpretación de los resultados obtenidos en la hidroformilación se vuelve complicada por la participación simultánea de la hidroformilación y la isomerización del doble enlace. El ataque preferencial del grupo formilo sobre el átomo de carbono terminal ocurre con olefinas lineales terminales.

En olefinas lineales internas de alto peso molecular, prácticamente todos los isómeros posibles fueron detectados cuando se operó a 150°C<sup>31</sup>. En la hidroformilación de algunas olefinas internas sustituidas, esencialmente el ataque del grupo formilo se efectuó en el átomo de carbono terminal inicialmente insaturado. Las olefinas terminales son más rápidamente hidroformiladas que las olefinas internas y cíclicas, las menores velocidades de reacción fueron determinadas para olefinas internas ramificadas. Piacenti mostró que la formación de hexanal es más lenta a partir de 2-penteno que a partir de 1-penteno, así como también que el *cis*-2-penteno se hidroformila más rápidamente que el isómero *trans*. Los sustituyentes en el doble enlace determinan notablemente la regioselectividad, en general el grupo formilo es introducido en el carbono menos sustituido del alqueno. Entonces la regioselectividad es completa en el alqueno terminal 2-disustituido (2), para dar el aldehído lineal, el alqueno 1-monosustituido (1) da principalmente el aldehído lineal, pero siempre diferentes porcentajes del aldehído ramificado son obtenidos. Los alquenos disustituidos tales como 3 dan mezclas, excepto cuando están simétricamente sustituidos. El principal problema del alqueno 4 es su baja reactividad, la cual disminuye con la sustitución. En consecuencia condiciones de reacción más drásticas son requeridas y reacciones laterales tales como isomerización e hidrogenación pueden ocurrir<sup>32,33</sup>.



La hidroformilación de alquenos terminales ha sido ampliamente investigada en un intento para encontrar sistemas que puedan controlar la regioselectividad. Aunque mezclas lineal/ramificado son generalmente obtenidas, un exceso de ligante ayuda a obtener preferencialmente el isómero lineal. Recientemente nuevos ligantes han sido reportados los cuales superan estos problemas de regioselectividad. Entonces olefinas terminales monosustituidas son hidroformiladas selectivamente para dar el aldehído lineal usando ligantes difosfitos, tales como: BIPHEPHOS<sup>34,35</sup> o difosfinas tales como: BISBI<sup>36</sup> o XANTPHOS<sup>37</sup>.

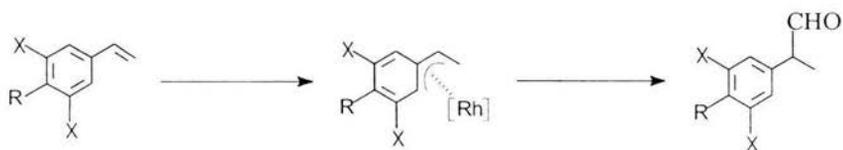


Aldehídos ópticamente activos han sido obtenidos iniciando con olefinas ópticamente activas en la presencia de catalizadores convencionales y de olefinas proquirales, o bien a partir de olefinas racémicas utilizando complejos de cobalto ópticamente activos como catalizadores o por adición de ligantes quirales a catalizadores convencionales de cobalto. Se han obtenido aldehídos teniendo la misma pureza óptica que el material inicial o parcial o completamente racemizados a partir de (S)-3-metil-1-penteno dependiendo de las condiciones de reacción<sup>38</sup>.

**b) Diolefinas y poliolefinas.** Diolefinas conjugadas producen prácticamente solo monoaldehídos saturados, diolefinas no conjugadas o poliolefinas generalmente conducen a mezclas de monoaldehídos y polialdehídos.<sup>39</sup> 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 generados por hidroformilación de polibutadieno y copolímero de estireno-butadieno.

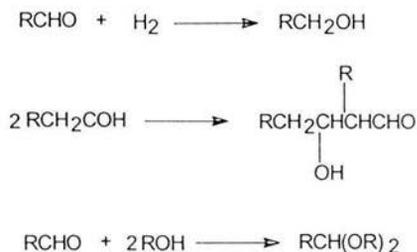
La hidroformilación de nucleos aromáticos, no ocurre bajo condiciones usuales de hidroformilación, sin embargo bajo condiciones de operación drásticas algunos resultados positivos fueron reportados. N-formilpiperidina fue obtenida a partir de pirdina.<sup>40</sup>

**c) Vinilarenos.** La hidroformilación de vinilarenos ha sido ampliamente estudiada y el aldehído ramificado es el producto principal en la reacción. Cuando se emplean catalizadores de rodio a presión alta las regioselectividades encontradas son del orden del 80 al 98%. El principal regioisómero es el opuesto a la olefina monoalquil sustituida. La formación del complejo  $\eta^3$  explica la regioselectividad<sup>41</sup> la cual puede variar de acuerdo a los sustituyentes del anillo<sup>42</sup>.





Las reacciones sucesivas más importantes son la hidrogenación de aldehídos a alcoholes, la condensación y la formación de acetales.<sup>49</sup>



#### a) Reacciones concurrentes

i) **Hidrogenación.** En presencia de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y una mezcla de  $\text{CO}/\text{H}_2$  bajo una presión relativamente alta los hidrocarburos monoolefínicos son parcialmente hidrogenados a temperaturas relativamente altas. En hidrocarburos altamente ramificados, la hidrogenación puede prevalecer sobre la hidroformilación. Fluoroolefinas son más fácilmente hidrogenadas que las olefinas correspondientes<sup>50</sup>, diolefinas conjugadas sufren hidrogenación e hidroformilación simultánea con formación de aldehídos saturados. Los compuestos aromáticos mono y policíclicos no reaccionan o bien sufren hidrogenación pero nunca son hidroformilados. La hidrogenación de un sustrato olefínico indudablemente depende no solo de la temperatura de operación, sino también de la presión parcial de  $\text{CO}$ , en general a medida que disminuye la presión de  $\text{CO}$  la hidrogenación del sustrato aumenta. Por otra parte el incremento de la hidrogenación de compuestos olefínicos fué observada cuando se utilizaron catalizadores solubles de cobalto conteniendo fosfinas trisustituidas. Por ejemplo, usando  $\text{Pbu}_3$  como ligante 10-15% de la olefina fué hidrogenada a  $180^\circ\text{C}$ . Los complejos de cobalto como  $\text{Co}_3(\text{CO})_6\text{L}_3$  ó hidrocarbonilos del tipo  $\text{HCo}(\text{CO})_2(\text{Pbu}_3)_2$  ó  $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{Pbu}_3)$  son poderosos agentes de hidrogenación y son los responsables de esta reacción.<sup>51,52</sup>

ii) **Isomerización de olefinas.** La formación de olefinas isomerizadas antes de que se realice la hidroformilación entre 80-120<sup>o</sup>C ocurre solo a bajas presiones de CO, pero a 150-190<sup>o</sup>C la isomerización de olefinas se lleva a cabo aún a presiones parciales altas de CO. De acuerdo a diferentes grupos de investigación el mecanismo probable del cambio de un doble enlace, involucra una serie de adiciones y eliminaciones de un hidruro carbonil cobalto seguido por la disociación de la olefina a partir del complejo catalítico. (generalmente esta reacción ocurre a temperaturas superiores a 150<sup>o</sup>C).<sup>53,54</sup>

#### **b) Reacciones sucesivas**

i) **Hidrogenación de aldehídos.** Los aldehídos son reducidos a alcoholes especialmente cuando la reacción es efectuada a temperaturas altas, esta reacción resulta importante por encima de los 170<sup>o</sup>C e incluso han sido propuestos procesos para producir alcoholes en un solo paso. A bajas presiones de CO (inferiores a 20 atm), la velocidad de hidrogenación aumenta cuando se emplea Pbu<sub>3</sub> a 160<sup>o</sup>C y 30 atm de H<sub>2</sub>. El ligante aparentemente actúa como un estabilizador del catalizador de cobalto. Sin embargo, ya que HCo(CO)<sub>2</sub>(Pbu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> rápidamente hidrogena aldehídos a 130<sup>o</sup>C y es activo aún a 60<sup>o</sup>C, el aumento en la actividad catalítica hidrogenante de los catalizadores de cobalto en presencia de fosfinas, puede sin embargo ser atribuida a la presencia de pequeñas cantidades de hidruros con menor relación CO/Co. El sistema tiene mayor actividad hacia la hidrogenación HCo(CO)<sub>3</sub>(Pbu<sub>3</sub>) comparado con el HCo(CO)<sub>4</sub>. Este incremento en la actividad catalítica de HCo(CO)<sub>3</sub>(Pbu<sub>3</sub>) ha sido descrito debido al mayor carácter hidrico de el hidrógeno en el hidruro carbonil cobalto conteniendo fosfinas trisustituidas.

La extensión de la actividad de hidrogenación de los sistemas  $\text{HCo}(\text{CO})_4/\text{Pbu}_3$  depende de la estructura de las fosfinas. Trialquilfosfinas producen catalizadores más activos que las triarilfosfinas. La extensión de la hidrogenación está influenciada también por la polaridad del solvente utilizado. La hidroformilación de propileno a  $160\text{-}185^\circ\text{C}$  y  $100\text{ atm}$  de gas de síntesis en presencia del sistema  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Pbu}_3$  como catalizador dió una relación aldehído/alcohol de 2 cuando se usó heptano como solvente, sin embargo se obtuvo una relación de 24 cuando se empleó dimetilformamida.

**ii) Aldolización de aldehídos.** La formación de aldol generalmente ocurre bajo las condiciones oxo<sup>55</sup>. Los aldehídos de cadena lineal sufren la reacción más fácilmente que los aldehídos de cadena ramificada correspondientes. Aparentemente la aldolización procede aún a temperatura ambiente después de que la reacción de hidroformilación ha terminado. Una gran cantidad de productos de aldol fueron determinados a partir de los productos de hidroformilación de propileno cuando se dejó reposar la mezcla toda la noche a temperatura ambiente. Los productos de aldol no fueron encontrados cuando los productos de hidroformilación fueron aislados inmediatamente después de la reacción. Las reacciones aldol son extensamente evitadas mediante el empleo de catalizadores de cobalto modificados por fosfinas. Estos resultados pueden atribuirse tanto a la baja actividad hacia la formación del aldol de los catalizadores conteniendo fosfinas, como a la baja concentración de los aldehídos presentes en el medio de reacción, ya que estos son reducidos a los alcoholes. La formación del aldol es frecuentemente seguida por la deshidratación e hidrogenación del doble enlace<sup>56</sup>.

## 6. 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 isomérica de los productos. Los principales desarrollos en este campo han seguido dos vías: primera, una mejor comprensión de los efectos de las variables de reacción (tales como temperatura, presiones parciales de CO e H<sub>2</sub> y concentración de catalizador) sobre la composición isomérica de los productos. Segunda, se demostró que bajo operación en presencia de ligantes que pueden competir por el CO, pueden ocurrir cambios en la composición isomérica 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 alcoholes.

## 7. Efecto de las variables de reacción

a) **Presión parcial de CO.** 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 aproximado 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 fué observada solo a presiones extremadamente altas. 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<sub>CO</sub> pero disminuyó a presiones altas de CO alcanzando un valor de 64% a 400 atm de P<sub>CO</sub>.

**b) Presión parcial de H<sub>2</sub>.** La presión de H<sub>2</sub> tiene un efecto pequeño pero definido y reproducible sobre la composición isomérica de los productos de hidroformilación. El efecto de la presión de H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> se incrementa.

**c) Temperatura.** El efecto de la temperatura sobre la velocidad de hidroformilación es un fenómeno bastante complicado, ya que no solo está conectado con la energía de activación del paso determinante de la velocidad, sino también con la dependencia de la solubilidad de CO e H<sub>2</sub> a una determinada temperatura y con el efecto de posibles equilibrios entre diferentes especies catalíticamente activas e inactivas que contienen cobalto<sup>57</sup>. La velocidad de la hidroformilación aumenta cuando se incrementa la temperatura, sin embargo esto ocurre acompañado con una ligera disminución en la selectividad. En los casos de la hidroformilación de propileno, 1-buteno, 3-metilpenteno y 4-metilpenteno, se observó una ligera disminución de la relación aldehído lineal/aldehído ramificado cuando se incrementó la temperatura de 100 a 140°C<sup>58</sup>.

**c) 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 libre en la fase líquida debido a la saturación con CO como consecuencia del aumento de la velocidad de reacción. Aunque la concentración del catalizador no parece afectar notablemente la relación n/iso, el tipo de catalizador metálico y el ligante influyen la composición isomérica de los productos de hidroformilación<sup>59</sup>.

e) **Efecto del solvente.** El efecto del solvente sobre la composición isomérica de los productos fué estudiada. Diversos experimentos se realizaron empleando como solventes, isooctano, benceno, dietil éter, alcohol y acetona no obstante a pesar de que el solvente ejerce una influencia sobre la relación aldehído lineal/aldehído ramificado el efecto no es tan notable<sup>60,61</sup>. En la hidroformilación de propileno con  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  a 108°C y presiones de  $\text{P}_{\text{CO}}$  a 140 atm,  $\text{H}_2$  100 atm se detectó que cuando se empleo acetona como solvente la relación de aldehídos fué de 3.6, en tanto que la máxima modificación a este valor se obtuvo con 2,2,4-trimetilpentano, como solvente, con un valor de 4.6.

#### 8. Efecto de los ligantes conteniendo fósforo sobre la composición isomérica de los productos

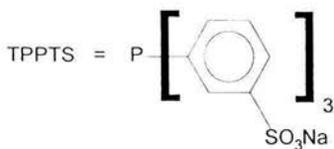
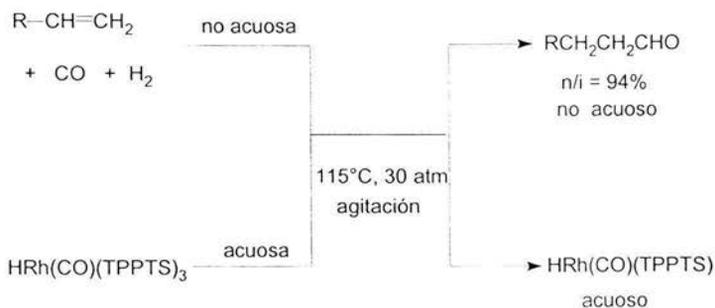
La presencia de ciertos ligantes en la reacción de hidroformilación produce un marcado incremento en la selectividad hacia los productos de cadena lineal. La estructura del ligante parece tener un marcado efecto sobre la composición de los productos de reacción. Las mayores selectividades hacia la formación de aldehídos o alcoholes de cadena lineal fueron observadas cuando se emplearon como ligantes trialquifosfinas. También se han empleado como ligantes difosfinas, dialquiloclorofosfinas, fosfinas bicíclicas terciarias, fosfitos y arsinas<sup>62,63</sup>. Muchos autores están de acuerdo con la idea de que los ligantes favorecen la formación de aldehídos lineales debido a una marcada disminución en la isomerización del doble enlace y por razones puramente estéricas las cuales favorecen la formación de derivados alquil y acilcobalto que conducen a la generación del producto lineal, esta segunda razón es probablemente la más importante.

## 9. Aspectos diversos de la reacción oxo.

En algún proceso oxo existe la posibilidad de que en el paso de la eliminación reductiva este involucrada la participación de una especie dinuclear. 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<sup>64</sup>. 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 individuales.

Convirtiendo a los catalizadores oxo homogéneos en heterogéneos mediante el enlace de ellos via 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 lentamente exotérmica (cerca de 28 Kcal/mol) haciendo a la disipación del calor un problema con catalizadores oxo heterogéneos rápidos. Otro problema esta relacionado con la filtración 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 los ligantes inmovilizados, son degradados a través de adición oxidativa de los enlaces P—C<sup>65</sup>. Tales reacciones proporcionan una vía adicional para la filtración del catalizador a partir del soporte.

Una aproximación mucho más prometedora es mantener el catalizador activo en una segunda fase líquida. Por ejemplo, los químicos de Rhone-Poulenc<sup>66</sup> han utilizado un catalizador de rodio modificado con fosfina soluble en agua el cual agregan a un reactor en agitación conteniendo dos fases inmiscibles, un hidrocarburo y agua<sup>67</sup>. Esta catálisis por transferencia de fase inversa facilita la separación de los productos (en la fase orgánica) a partir del catalizador (permanece en la fase acuosa) sin necesidad de filtrar el catalizador, teniendo buenas velocidades y excelente transferencia de calor<sup>68</sup>. No obstante, el problema de la degradación de fosfina continúa sin ser resuelto por esta técnica. Este método se representa a continuación.



Tris-metasulfosodiotrifenílfosfina

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 resonancia.

## II. Carbonilos Metálicos y otros complejos con ligantes aceptores $\pi$

La mayoría de los metales de transición del grupo d tienen la capacidad para formar complejos con una variedad de moléculas neutras tales como monóxido de carbono, isocianatos, fosfinas sustituidas, arsinas, estibinas o sulfuros, óxido nítrico, diversas moléculas con orbitales  $\pi$  deslocalizados, como piridina, 2,2'-bipiridina, y 1,10-fenantrolina, y con ciertos ligantes que contienen grupos 1,2 ditiocetona o 1, 2-ditiofeno, como el anión ditiomaleonitrilo. Existen tipos muy diversos de complejos, que varían de compuestos moleculares binarios tales como  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  o  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  hasta especies mixtas como  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  y  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ , iones complejos tales como  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}]$ ,  $[\text{Mn}(\text{CNR})_6]^+$ ,  $[\text{Vfen}_3]$  y  $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]^{2-}$ .

En muchos de estos complejos, los átomos metálicos están en estado de oxidación formales positivos bajos, cero o negativos y es una característica de los ligantes que pueden estabilizar estados de oxidación bajos, dicha propiedad está asociada con el hecho de que estos ligantes poseen orbitales  $\pi$  vacantes, además de pares no compartidos. Estos orbitales vacantes aceptan la densidad electrónica de orbitales metálicos saturados, para formar un tipo de enlace  $\pi$  que complementa a el enlace  $\sigma$  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 la densidad electrónica dentro de los orbitales  $\pi$  vacíos, se llama acidez  $\pi$ ; la palabra "acidez" se usa en el sentido dado por Lewis.

El número de ligantes que un metal de transición puede contener, para la formación de un complejo, se puede predecir mediante la aplicación del formalismo de los gases nobles, o 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  $\sigma$  con que

contribuyen los ligantes debe ser igual al número de electrones en el siguiente átomo de gas noble, a saber, dieciocho. Esto constituye simplemente una manera de formular la tendencia del átomo metálico a usar sus orbitales de valencia  $nd$ ,  $(n + 1)s$  y  $(n + 1)p$ , hasta donde le sea posible, al formar enlaces con los ligantes. Dicha regla es muy útil para el diseño de nuevos compuestos, particularmente de los compuestos metálicos de los carbonilos, nitrosilos e isocianatos así como de sus productos de sustitución.

En general, estos compuestos tienen que ser preparados por métodos indirectos a partir de otros compuestos, aunque algunas veces es posible combinar directamente el metal y el ligante.<sup>69</sup>

### 1) Complejo de monóxido de carbono

El monóxido de carbono es el más importante de los ligantes aceptores  $\pi$ . Muchos de sus complejos tienen un gran interés en la investigación tanto desde el punto de vista estructural como industrial, así mismo son muy útiles en reacciones catalíticas y de otros tipos. En estos complejos carbonílicos el metal de transición está rodeado por varias moléculas de monóxido de carbono, además pueden ser mononucleares, binucleares o polinucleares, es decir el complejo puede contener uno, dos ó muchos metales de transición,

#### a) Carbonilos mononucleares.

Estos compuestos incluidos en la tabla No. 1 son todos líquidos hidrofóbicos o sólidos volátiles, solubles en grado variable en solventes no polares. Las cadenas M-C-O son básicamente lineales y los enlaces de tipo  $\pi$ . Todas estas moléculas obedecen a la regla de los 18 electrones, excepto el  $V(CO)_6$  que tiene una configuración de diecisiete electrones.

Tabla No. 1 Carbonilos metálicos mononucleares.

Compuesto	Color y forma	Estructura <sup>a</sup>	Observaciones
V(CO) <sub>6</sub>	Sólido negro. Desc. A 70°; se sublima al vacío	Octaédrica, V-C = 2.008(3)	Paramagnético (1e <sup>-</sup> ) amarillo naranja en solución
Cr(CO) <sub>6</sub> Mo(CO) <sub>6</sub> W(CO) <sub>6</sub>	Cristales incoloros, todos se subliman fácilmente	Octaédrica Cr-C = 1.913(2) <sup>70</sup> Mo-C = 2.06 (4) W-C = 2.06 (4)	
Fe(CO) <sub>5</sub>	Líquido amarillo; p.f. , -20°, p.eb 103°	Bpt; Fe- C <sup>71</sup> = 1.810(3) axial Fe-C <sup>71</sup> = 1.833 (2) ecuat.	
Ru(CO) <sub>5</sub>	Líquido incoloro; p.f. , -22°	Bpt (por ir )	Muy volátil y difícil de obtener puro
Os(CO) <sub>5</sub>	Líquido incoloro; p.f. , -15°	Bpt (por ir )	Muy volátil y difícil de obtener puro
Ni(CO) <sub>4</sub>	Líquido incoloro; p.f. , -25°	Tetraédrica Ni- C= 1.838(2) <sup>72</sup>	Muy tóxico, olor a humedad, inflamable, se descompone fácilmente en el metal

<sup>a</sup> las longitudes de los enlaces M-C están en angstroms. Los valores entre los paréntesis son errores estimados en la última cifra significativa.

Los complejos metálicos de Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub> y W(CO)<sub>6</sub> constituyen la única familia completa de carbonilos que son todos estables y en uso actualmente. No se conocen en lo absoluto carbonilos polinucleares del grupo VI.

Mientras que los carbonilos metálicos de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  y  $\text{Os}(\text{CO})_5$  forman el único otro conjunto completo, sin embargo los compuestos de Ru y Os son difíciles de preparar, inestables y casi nunca se les encuentra.

El complejo de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  es el único carbonilo formado por el grupo Ni, Pd y Pt que es estable en condiciones normales, aunque se han obtenido pruebas para los complejos de  $\text{Pd}(\text{CO})_4$  y  $\text{Pt}_3(\text{CO})_8$  en matrices de gases nobles a  $20^\circ\text{K}$ .<sup>73</sup>

### b) Carbonilos binucleares

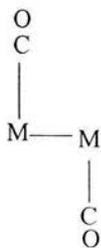
Ejemplos de complejos que pertenecen a este grupo se indican en la tabla No 2. El  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  y el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (así como los correspondientes a Tc y Re) son las moléculas más simples que estos metales pueden formar ya que satisfacen la regla de los 18 electrones, esto se debe a que poseen números atómicos impares. Así el  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  y el  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , son radicales, tienen configuración de diecisiete electrones, pero mediante la dimerización al formar enlaces simples M-M, completan sus capas de valencia. En el caso de las moléculas  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ , la formación de este enlace completa la estructura, la cual se muestra en la figura 2a. Para  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , la situación es la más interesante y la estructura  $(\text{OC})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4$  es sólo una de las tres que existen en equilibrio en solución.<sup>74</sup> Dos de estas están representadas en la figura 2b y 2c no se conoce la estructura del tercer isómero. El compuesto cristalino contiene únicamente moléculas de estructura c, la cual predomina en solución a baja temperatura.

Tabla No. 2

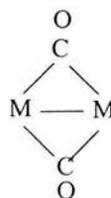
Carbonilos metálicos binucleares

Compuesto	Color y forma	Estructura <sup>75</sup>	Observaciones
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Amarillo, p. f 154°C	(OC) <sub>5</sub> MM(CO) <sub>5</sub> con simetria D <sub>5d</sub> bioctaedro confacial	Se subliman
Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Blanco, p. f 160°C		fácilmente,
Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Blanco, p. f 177°C		Enlaces M-M debiles
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	placas doradas brillantes		y reactivos. Insoluble en medios orgánicos
Ru(CO) <sub>9</sub>	Anaranjado oscuro; se descompone a TA	Desconocida	
Os(CO) <sub>9</sub>	Amarillo naranja, p. f 64-67 °C	Desconocida	Se descompone en pocos días a - 20 °C

El Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> constituye el primer ejemplo en este estudio de la existencia de grupos carbonilos de puente, y aún más importante, de su presencia en pares. Además la presencia de dos formas de Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> ilustra el siguiente principio fundamental de la estructura de los carbonilos, las dos unidades estructurales 1a y 1b representan dos maneras igualmente aceptables de distribuir los dos grupos CO, en la medida en que cada uno de ellos da a los átomos metálicos el mismo conteo formal de electrones.



1a



1b

Figura 1a y 1b ilustran el principio fundamental de la estructura de los carbonilos

Los análogos del  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , Tc y Re, así como las especies mixtas  $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$ , son bastante estables, y el  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  es relativamente común, en tanto que en circunstancias normales no existen análogos del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  con el Rh y el Ir, sin embargo, se ha demostrado que a presiones elevadas de CO, el  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  se disocia reversiblemente, de acuerdo con la ecuación.



El otro carbonilo binuclear ampliamente estudiado es el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , cuya estructura<sup>76</sup> se muestra en la figura 2d. Esta molécula muy simétrica (simetría  $D_{3d}$ ) tiene tres puentes con grupos CO. Una alternativa, en el análisis de 1a y 11b, sería la figura 1c con un solo puente.

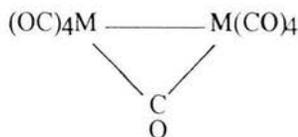


Figura 1c. Principio fundamental de la estructura fundamental de los carbonilos

### c) Carbonilos polinucleares

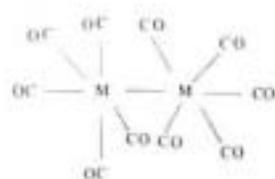
Hay relativamente pocos de estos compuestos que contienen sólo átomos metálicos y grupos CO, pero el número de especies polinucleares que también contienen ligantes orgánicos es enorme. Los hidruros de carbonilos metálicos (por ejemplo,  $\text{H}_4\text{Ru}(\text{CO})_{12}$  y los iones carbonilatos [por ejemplo,  $\text{Pt}_{18}(\text{CO})^{2-}_{36}$ ] constituyen grupos importantes de compuestos polinucleares.

Compuestos  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ . Estos compuestos están formados por Fe, Ru y Os e incluyen no solamente los homonucleares sino también varios mixtos por ejemplo,  $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Fe}_2\text{Os}(\text{CO})_{12}$ . Todos tienen la estructura de la figura 2e, con excepción de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{17}$ , que tiene una estructura más parecida a la figura 2f. La primer estructura contiene

solamente grupos CO terminales y tienen simetría  $D_{3h}$ , (en los casos homonucleares) mientras que la estructura del  $Fe_3(CO)_{12}$  es sumamente asimétrica.

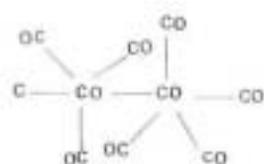
Compuestos  $M_4(CO)_{12}$ . Estos compuestos están formados por Co, Rh, e Ir e incluyen los carbonilos binarios más estables, los cuales se forman con los dos últimos elementos. Hay dos estructuras para estas moléculas, cada una consiste en un tetraedro de átomos metálicos. Para el  $Ir_4(CO)_{12}$ , el despliegue de los grupos CO (figura 2g) es tal, que se conserva la simetría total de un tetraedro; hay tres grupos terminales CO en cada átomo metálico, cada enlace Ir-C aproximadamente trans con respecto a un enlace Ir-Ir. Para compuestos de Co y Rh, la estructura tiene una simetría inferior (figura 2h). Un átomo metálico tiene tres grupos terminales CO, como en el  $Ir_4(CO)_{12}$ , pero los nueve grupos CO restantes ocupan tanto posiciones simétricas de puente, como posiciones terminales alrededor del triángulo formado por los otros tres átomos metálicos; la molécula tiene simetría  $C_{3v}$ .

Cúmulos mayores. El tipo  $M_6(CO)_{18}$  está formado por Co, Rh e Ir; el compuesto de Rh tiene una estructura que se muestra en la figura 2i. Hay un octaedro de átomos 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. La distribución total tiene por objeto proteger a los elementos de la simetría  $T_d$ .

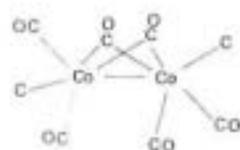


M = Mn, Tr, Re

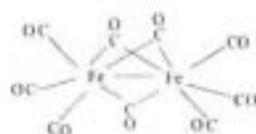
(a)



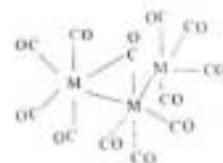
(b)



(c)

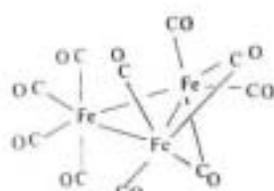


(d)



M = Ru, Os

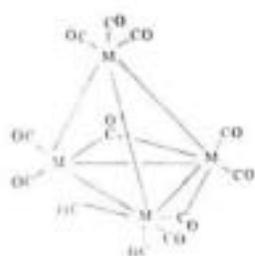
(e)



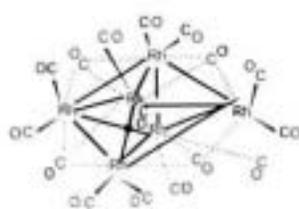
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 2 a-i Estructura de algunos carbonilos metálicos di y polinucleares

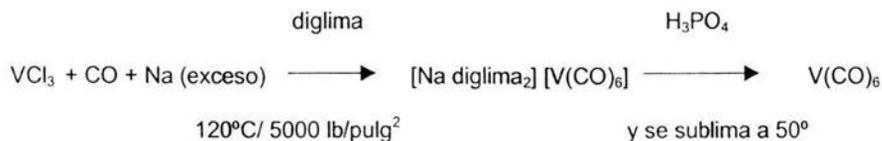
## 2) Preparación de carbonilos metálicos

La reacción directa del metal con monóxido de carbono sólo es posible con el níquel y el hierro. El níquel finalmente dividido, reacciona a temperatura ambiente con una velocidad de reacción apreciable, en tanto que el hierro requiere temperaturas y presiones elevadas. En todos los demás casos, los carbonilos se preparan a partir de los compuestos metálicos en condiciones de reducción. Son agentes de reducción comunes: el sodio, los alquilos de aluminio y el mismo CO, a veces mezclados con hidrogeno. Los procedimientos detallados de algunos compuestos carbonilos, son:<sup>23</sup>El octacarbonil dicobalto se prepara mediante las siguientes condiciones de reacción: 250 a 300 atm de presión y 120 a 200 °C.



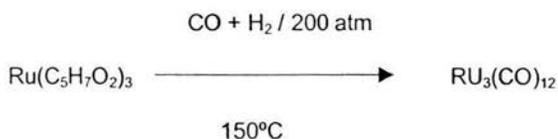
Otros carbonilos metálicos se preparan a partir de los halogenuros metálicos. El método general consiste en tratarlos (generalmente en suspensión) en un solvente orgánico como el tetrahidrofurano, bajo una presión de 200 a 300 atm de monóxido de carbono temperaturas altas en presencia de un agente reductor como Na<sup>+</sup>, Al<sup>+</sup> o Mg<sup>+</sup> (metales electropositivos), trialquilaluminio o el cetil sódico de la benzofenona ( $\phi_2\text{CONa}$ ). No se conoce bien el proceso detallado de las reacciones, pero cuando se emplean agentes reductores organometálicos, es posible que se formen como intermediarios derivados orgánicos inestables del metal de transición.

El carbonilo de vanadio se obtiene con mucha facilidad mediante la reacción.



Algunos carbonilos, por ejemplo,  $\text{Os}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  y  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  se pueden preparar a partir de óxidos ( $\text{OsO}_4$ ,  $\text{Tc}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) por acción del CO a temperaturas ( $\sim 300^\circ\text{C}$ ) y presiones ( $\sim 300 \text{ atm}$ ) elevadas.

Los acetilacetonatos metálicos en solventes orgánicos a menudo forman complejos polinucleares. Por ejemplo,



El carbonilo binuclear  $\text{Fe}(\text{CO})_9$  se obtiene como laminas anaranjadas semejantes a la mica, por fotólisis de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en solventes hidrocarburos. La mejor manera de preparar el  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  de color verde, es por acidulación de un anión carbonilato polinuclear, el cual se obtiene a su vez del  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por acción de aminas orgánicas como la trietilamina

***PARTE EXPERIMENTAL***

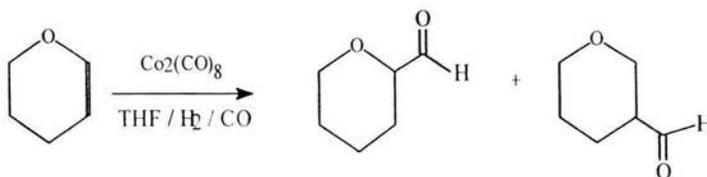
### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 1) Purificación de disolventes

##### a) Tetrahidrofurano (THF)

El THF se pasa a través de una columna empacada con alúmina recibiéndolo en un matraz de pera de 2000 mL, enseguida se somete el disolvente a la temperatura de reflujo en presencia de KOH bajo corriente de  $N_2$  durante 48 horas, una vez terminado este tiempo, el disolvente se recupera por ebullición y posterior condensación en un colector del cual es separado mediante una jeringa hipodérmica y trasladado a otro matraz, donde se agrega  $Na_2CO_3$  anhidro agitando la solución, la sal se elimina por decantación. Finalmente, se le adiciona Na metálico (en forma de alambre) y benzofenona como indicador. El matraz se coloca nuevamente a reflujo bajo corriente de  $N_2$ . El disolvente se recupera en un condensador equipado con una llave que 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. Fig. 3

#### 2) Reacciones de hidroformilación



- a) Evaluación del sistema bimetálico  $Co_2(CO)_8$  en la hidroformilación de 2[H]-3,4-dihidropirano en condiciones de la reacción de gas de síntesis ( $CO/H_2$ ).

La solución de catálisis se preparo de la siguiente manera:

Se disolvió con agitación en un ambiente de atmósfera inerte 0.1 mMol de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (Stream Chemical Company) en 5 mL de THF, recién destilado bajo el sistema Na-benzofenona a esta disolución se le agregaron 10.1 mmoles (1 mL) de 2[H]-3,4-dihidropirano (Aldrich) y se transfirió la disolución al reactor, el cual estaba cerrado herméticamente y degasificado, mediante una jeringa hipodérmica. El reactor metálico es presurizado con gas de síntesis ( $\text{CO}/\text{H}_2$  1:1) a 800 psi./sumergido en un baño de aceite a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  durante periodos de tiempo que fluctuan entre 1 y 10 horas. Al término de la reacción el reactor se enfría, es depresurizado y abierto, la disolución es percolada a través de una columna empacada con alúmina y la disolución resultante es analizada por CFV-EM (Cromatografía en fase vapor acoplado a espectrometría de masas) para detectar los productos generados, la cuantificación de los mismos se realizó por CFV. Adicionalmente los productos son caracterizados por IR. Cabe indicar que todas las operaciones fueron llevadas a cabo en condiciones inertes con la utilización de una línea mixta vacío- $\text{N}_2$  y con la ayuda de técnicas de Schlenck.<sup>73</sup> Fig.4

Aplicando esta metodología se llevo a cabo el estudio del efecto de los siguientes parámetros de reacción en el sistema de catálisis  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

Efecto de la temperatura (75/100/125 y  $150^\circ\text{C}$ ).

Efecto del tiempo. (1, 2, 4, 6, 8 y 10; h).

Efecto de la presión. (400/500/600/700 y 800 psi)

Influencia de la concentración de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . (0.1/0.2/0.3/0.4 y 0.5 mmoles)

Influencia de la concentración de sustrato. (1.0/1.5/2.0/2.5, y 3.0 mL)

Influencia de la presencia de ligante. (0.1/0.2/0.3 y 0.4 mmoles)

b) Evaluación del sistema bimetalico modificado con fosfina.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  /PPh<sub>3</sub>

En los procesos de catálisis con precursores de Co modificados, la única variante es que en el momento de preparar la disolución de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en THF, enseguida se adiciona

$\text{PPh}_3$  y después el sustrato. La metodología experimental que se continúa es totalmente similar a la antes descrita.

### 3) Aparatos

a) Las reacciones de hidroformilación se llevaron a cabo en un reactor Parr de Alta Presión modelo 4712D, Figura 5.

b) Todas las operaciones se realizaron bajo atmósfera inerte empleando una línea mixta de vacío- $\text{N}_2$ .

c) Las mezclas de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 5890 equipado con detector de ionización y columna HP 225 (30m X 0.53mm) usando  $\text{N}_2$  como gas acarreador a una velocidad de flujo de 2mL/min. El programa de análisis empleado fue el siguiente: 35°C (3min) hasta 220°C (10min) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

d) Los espectros de masas se determinaron mediante la técnica combinada CFV-EM utilizando un aparato Hewlett Packard modelo 5895B equipado con una columna de vidrio (25m X 0.3mm) empacada con 5% de fenilsilicona. El programa de análisis efectuado en este equipo fué similar al del equipo anterior.

e) Los espectros de IR se registraron en un espectrómetro de infrarrojo Nicolet 55X empleando la técnica de película.

f) Los espectros de RMN se obtuvieron a partir de un instrumento Varian modelo Gemini-200, utilizando  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  como compuesto de referencia, cloroformo deuterado como disolvente y agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) para realizar el intercambio del protón ácido.

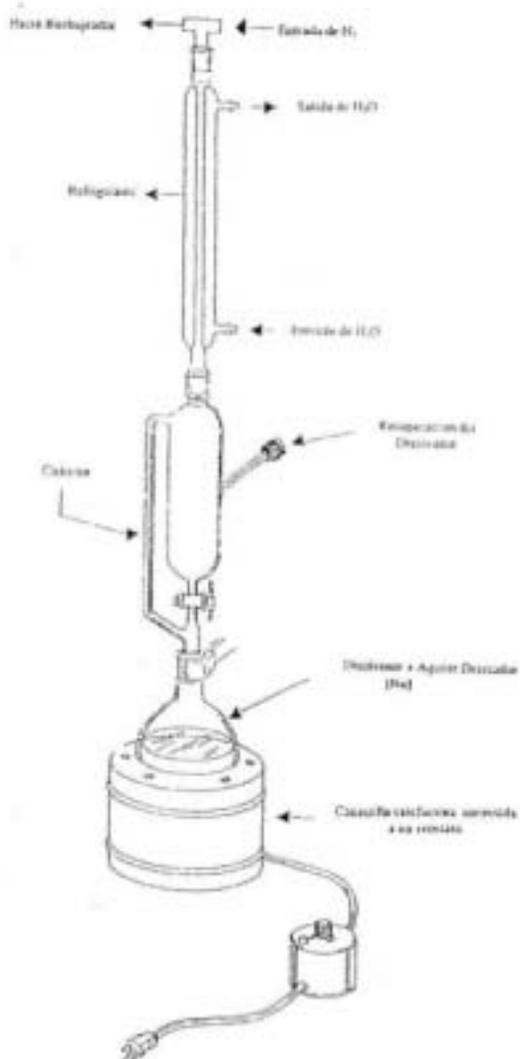


Figura 3 Sistema empleado para purificar tetrahidrofurano (THF) en atmósfera inerte

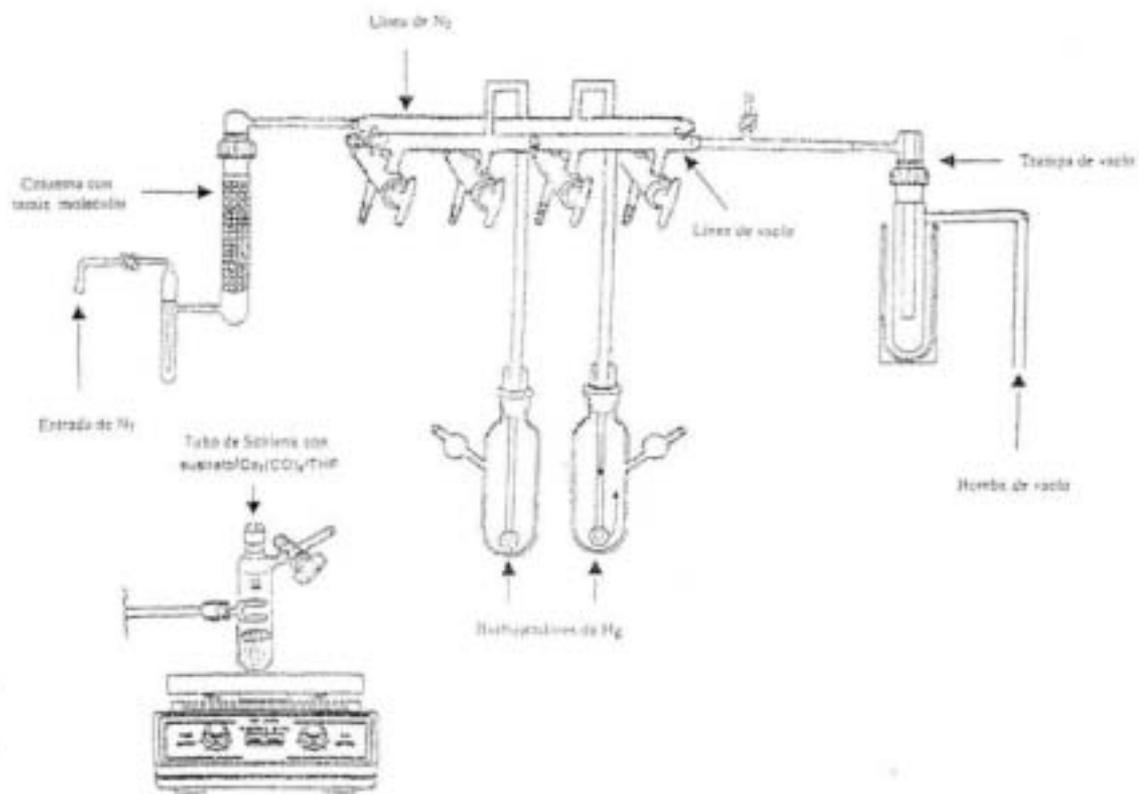


Figura 4 línea mixta vacío – nitrógeno y técnica de Schlenk



Figura 5 Reactor Parr de Alta Presión modelo 4712D

## ***RESULTADOS***

#### IV. RESULTADOS

Los resultados de los diferentes parámetros experimentales estudiados en la reacción de hidroformilación del 3,4-dihidropirano-2H-pirano, se muestran en las siguientes tablas y gráficas. Las tablas incluyen el nombre de los compuestos determinados en la mezcla de reacción y sus respectivos porcentajes así como la transformación total y selectividad hacia el aldehído en cada reacción. En las gráficas solo se indican las curvas de los productos generados con mayor rendimiento.

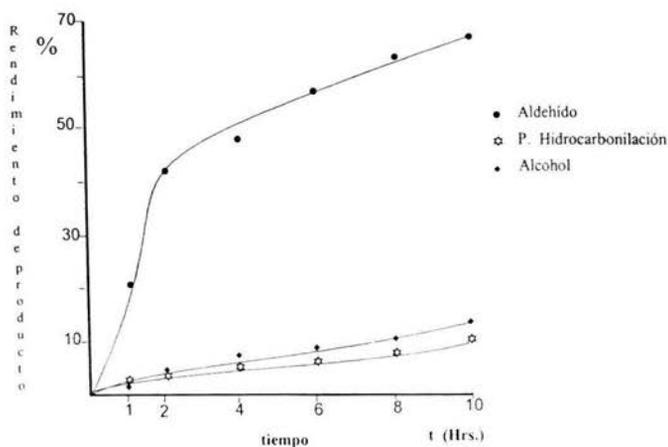
##### 1) En función del tiempo

Tabla 3. Hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Compuesto / tiempo (h)	1	2	4	6	8	10
Tetrahidropirano	----	1.57	2.96	3.40	4.04	3.98
3-Formiltetrahidropirano	1.36	2.20	2.91	2.91	3.36	3.18
2-Formiltetrahidropirano	19.16	39.20	44.14	54.41	59.78	64.81
3-Hidroximetiltetrahidropirano	----	1.17	1.30	2.30	2.53	2.86
2-Hidroximetiltetrahidropirano	1.91	3.02	4.86	5.86	7.78	10.34
Prod. hidrocarbonilación	3.01	3.86	5.61	6.643	7.74	9.64
Ester	----	0.67	1.08	1.54	3.54	4.13
Transformación total	25.44	51.69	62.86	77.06	88.77	98.94
Aldehído total	20.52	41.40	47.05	57.32	63.14	67.99
Alcohol total	1.91	4.19	6.16	8.16	10.31	13.20
Selectividad aldehído	80.66	80.09	74.84	74.38	71.12	68.71

Condiciones :  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.1 mMol; 3,4-dihidro-2H-pirano, 10.1 mmoles; THF, 5 mL; P = 800 psi,  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 1:1; T = 150°C.

Grafica 1



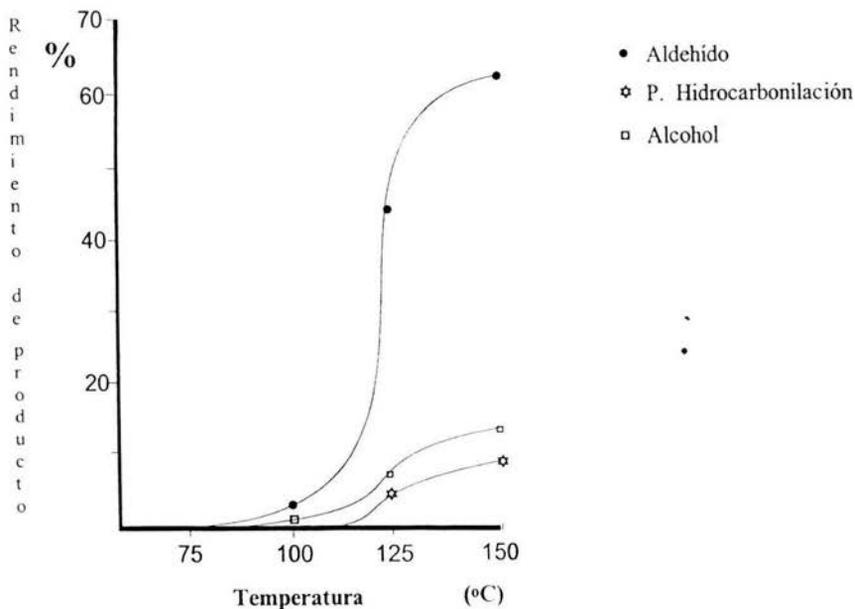
## 2) En función de la temperatura

Tabla 4. Hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Compuesto / temperatura ( °C )	75°C	100°C	125°C	150°C
Tetrahidropirano	----	----	0.89	3.98
3-Formiltetrahidropirano	----	----	2.63	3.18
2-Formiltetrahidropirano		3.43	42.37	64.81
3-Hidroximetiltetrahidropirano	----	----	1.06	2.86
2-Hidroximetiltetrahidropirano	----	1.67	6.53	10.31
Prod. hidrocarbonilación	----	----	4.16	9.64
Ester	----	----	2.27	4.13
Transformación total	----	5.1	59.91	98.94
Aldehído total	----	3.43	45.0	67.99
Alcohol total	----	1.67	7.59	13.20
Selectividad aldehído	----	67.25	75.11	68.71

Condiciones :  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.1 mMol; 3,4-dihidro-2H-pirano, 10.1 mMoles; THF, 5 mL; P = 800 psi,  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 1:1. •

Gráfica 2



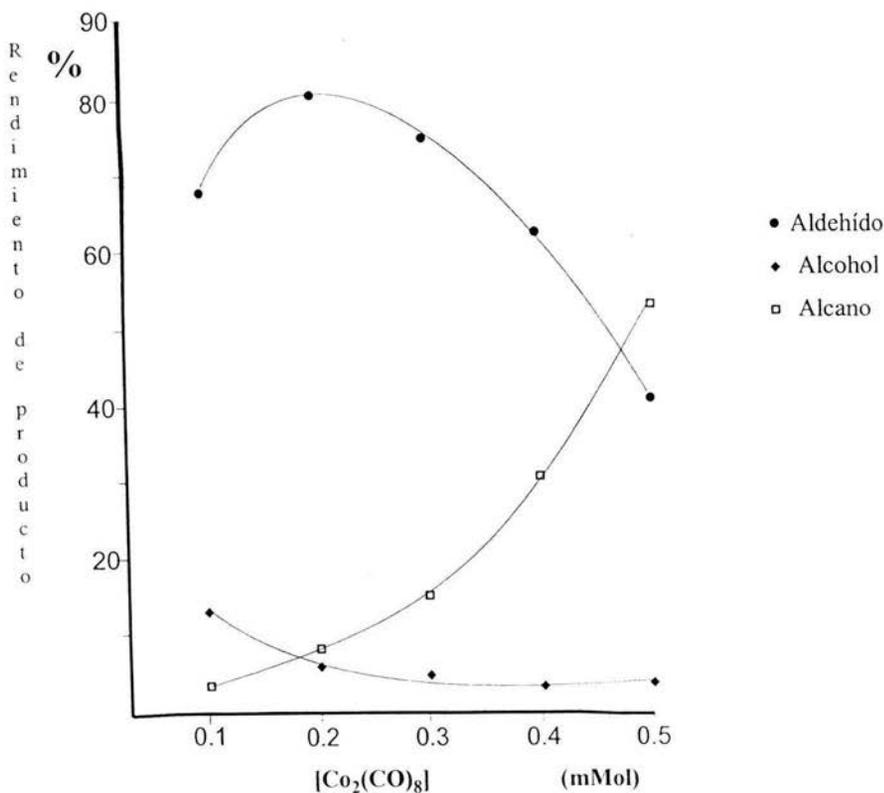
### 3) En función de la concentración del catalizador

Tabla 5. Hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Compuesto / $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (mMol)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
tetrahidropirano	3.98	8.35	16.43	30.67	53.19
3-Formiltetrahidropirano	3.18	6.51	5.27	3.02	3.48
2-Formiltetrahidropirano	64.81	74.03	69.61	60.01	37.78
3-Hidroximetiltetrahidropirano	2.86	1.55	0.80	1.45	1.15
2-Hidroximetiltetrahidropirano	10.34	4.73	4.69	2.32	3.12
Prod. hidrocarbonilación	9.64	0.78	-----	-----	-----
Ester	4.13	3.67	3.04	2.38	1.19
Transformación total	98.94	99.62	99.84	99.85	99.91
Aldehído total	67.99	80.54	74.88	63.03	41.26
Alcohol total	13.20	6.28	5.49	3.77	4.27
Selectividad aldehído	68.71	80.84	75.00	63.12	41.29

Condiciones : 3,4-dihidro-2H-pirano, 10.1 mMoles; THF, 5 mL; P = 800 psi,  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 1:1, T = 150°C, t = 10 h

Gráfica 3



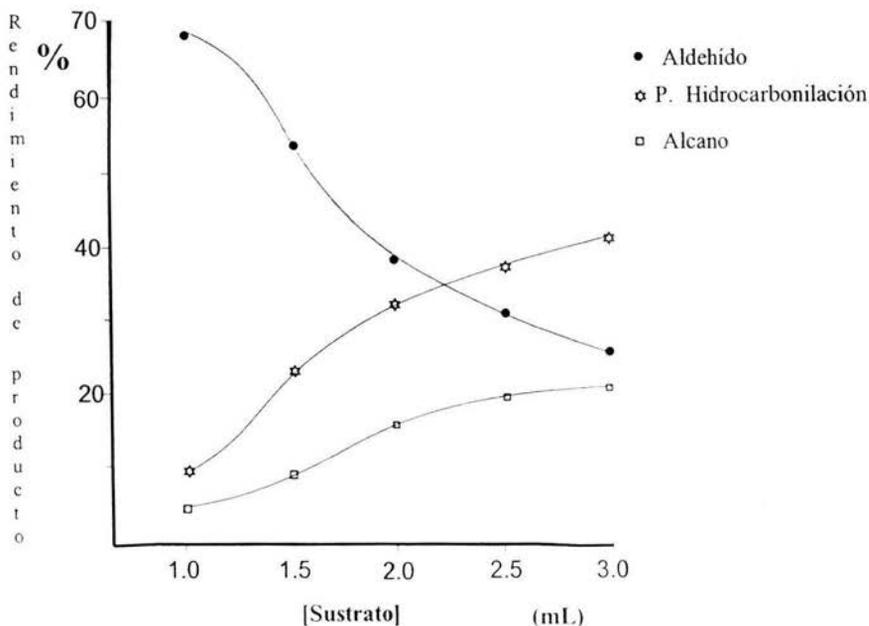
#### 4) En función de la concentración de sustrato

Tabla 6. Hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Compuesto / sustrato (mL)	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Tetrahidropirano	3.98	8.04	15.33	19.56	21.14
3-Formiltetrahidropirano	3.18	2.63	1.72	1.24	0.97
2-Formiltetrahidropirano	64.81	49.94	36.20	29.84	25.30
3-Hidroximetiltetrahidropirano	2.86	1.36	2.11	0.77	-----
2-Hidroximetiltetrahidropirano	10.34	5.65	4.43	2.26	1.41
Prod. hidrocarbonilación	9.64	22.51	31.58	36.97	40.75
Ester	4.13	2.37	0.74	-----	-----
Transformación total	98.94	92.50	92.11	90.64	89.57
Aldehído total	67.99	52.57	37.92	31.08	26.27
Alcohol total	13.20	7.01	6.54	3.03	1.41
Selectividad aldehído	68.71	56.83	41.16	34.28	29.32

Condiciones :  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.1 mMol; THF, 5 mL; P = 800 psi,  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 1:1; T = 150°C, t = 10 h.

Gráfica 4



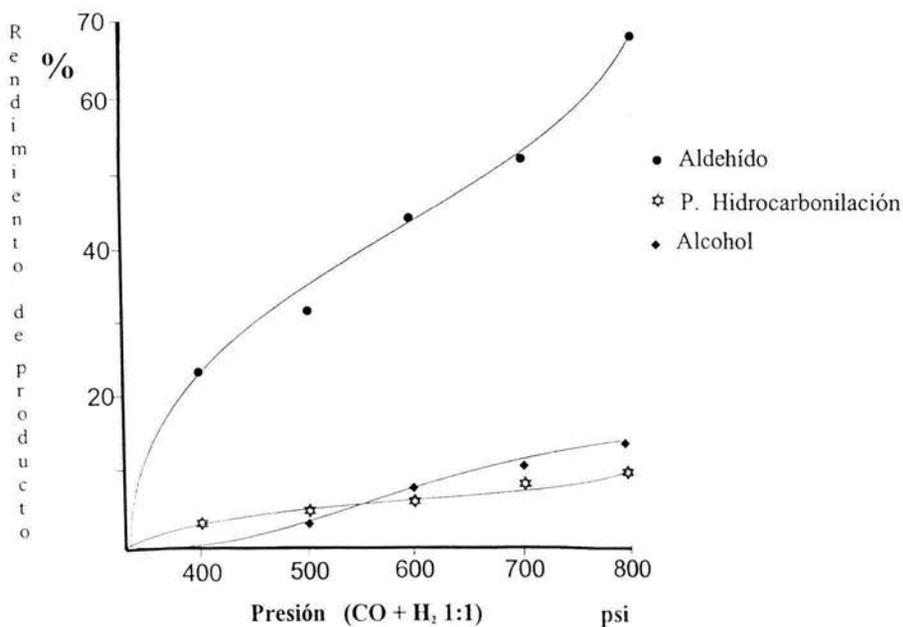
## 5) En función de la presión total

Tabla 7. Hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Compuesto / presión(psi)	400	500	600	700	800
Tetrahidropirano	0.66	1.25	2.87	3.01	3.98
3-Formiltetrahidropirano	0.43	1.17	2.04	2.87	3.18
2-Formiltetrahidropirano	22.72	31.27	42.19	49.71	64.81
3-Hidroximetiltetrahidropirano	-----	0.53	1.12	1.74	2.86
2-Hidroximetiltetrahidropirano	-----	2.74	6.72	8.99	10.34
Prod. hidrocarbonilación	3.01	4.33	5.92	7.65	9.64
Ester	-----	-----	1.35	2.96	4.13
Transformación total	26.35	41.29	62.21	76.93	98.94
Aldehído total	23.15	32.44	44.23	52.58	67.99
Alcohol total	-----	3.27	7.84	10.73	13.20
Selectividad aldehído	87.85	78.56	71.09	68.34	68.71

Condiciones :  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.1 mMol; 3,4-dihidro-2H-pirano, 10.1 mMoles; THF, 5 mL; T = 150°C, t = 10h.

Gráfica 5



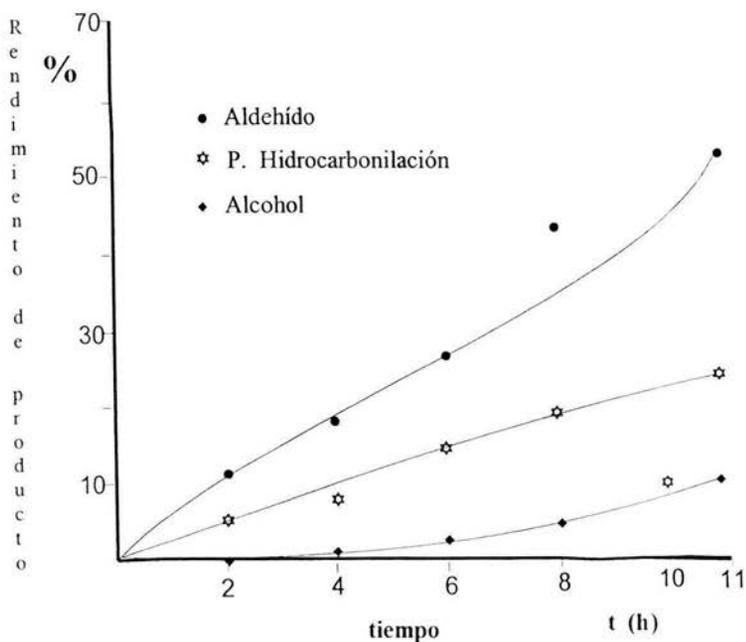
6) En presencia de trifenilfosfina como ligante

Tabla 8. Hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$

Compuesto / tiempo (h)	2	4	6	8	11
Tetrahidropirano	0.91	1.04	1.93	2.75	5.09
3-Formiltetrahidropirano	1.49	3.47	4.94	7.82	9.45
2-Formiltetrahidropirano	10.96	15.32	21.87	35.47	42.20
3-Hidroximetiltetrahidropirano	0.30	0.48	0.86	2.99	3.70
2-Hidroximetiltetrahidropirano	0.27	1.44	2.30	3.02	7.16
Prod. hidrocarbonilación	5.32	8.03	14.45	19.23	23.88
Ester	0.65	1.94	4.76	6.96	6.25
Transformación total	19.90	31.72	51.11	78.24	99.73
Aldehído total	12.45	18.79	26.81	43.29	53.65
Alcohol total	0.57	1.92	3.16	6.01	10.86
Selectividad aldehído	61.05	59.23	52.45	55.32	53.79

Condiciones :  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.1 mmol;  $\text{PPh}_3$  0.2 mmoles; 3,4-dihidro-2H-pirano, 10.1 mmoles; THF, 5 mL; P = 800 psi,  $\text{H}_2/\text{CO}$ , 1:1; T = 150°C.

Gráfica 6



7) Datos de IR de los sistemas de catálisis empleadas  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$

Las tablas 9 y 10 muestran las absorciones en el infrarrojo de los dos sistemas de catálisis empleadas en este estudio.

Tabla 9.  $\nu$ -CO en la Hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada con el sistema  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

t (Hrs.)	$\nu$ -CO ( $\text{cm}^{-1}$ )			
1	2072 <i>m</i>	2045 <i>m</i>	2022 <i>m</i>	1885 <i>f</i>
4	2070 <i>m</i>	2045 <i>m</i>	2022 <i>mh</i>	1894 <i>f</i>
6	2073 <i>m</i>	2039 <i>m</i>	2023 <i>mh</i>	1890 <i>f</i>
8	2070 <i>m</i>	2038 <i>m</i>	2023 <i>m</i>	1887 <i>f</i>

Tabla 10.  $\nu$ -CO en la Hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano catalizada con el sistema modificado  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ .

t (Hrs.)	$\nu$ -CO ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	2075 <i>m</i>	1998 <i>m</i>	1939 <i>d</i>	1886 <i>d</i>
1	2077 <i>m</i>	2021 <i>m</i>	1986 <i>f</i>	1955 <i>m</i>
4	2076 <i>m</i>	2021 <i>m</i>	1987 <i>f</i>	1957 <i>m</i>
6	2076 <i>f</i>	2021 <i>f</i>	1986 <i>f</i>	1957 <i>f</i>
8	2078 <i>m</i>	2023 <i>m</i>	1986 <i>f</i>	1958 <i>m</i>

$\nu$  = frecuencia

*f* = banda fuerte

*m* = banda media

*d* = banda debil

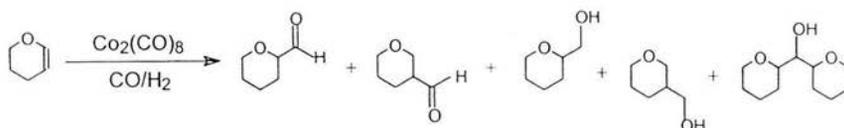
*mh* = hombro de la banda media

## ***DISCUSION DE RESULTADOS***

## V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 1) Caracterización de los productos

Los productos determinados por EM (Espectrometría de masas) y cuantificados por CFV (Cromatografía en fase vapor) de la reacción de catálisis empleando como sustrato 3,4-dihidro-2H-pirano, fueron: 3-formil tetrahidro-pirano, 2-formil tetrahidro-pirano, 3-hidroximetil-tetrahidro-pirano, 2-hidroximetil-tetrahidro-pirano y bis-2-tetrahidro-piranil-metanol, este último es un producto de hidrocarbonilación que debe provenir del acoplamiento entre el acil-metal y el alquil-metal con la posterior reducción "in situ" del carbonilo al alcohol correspondiente.

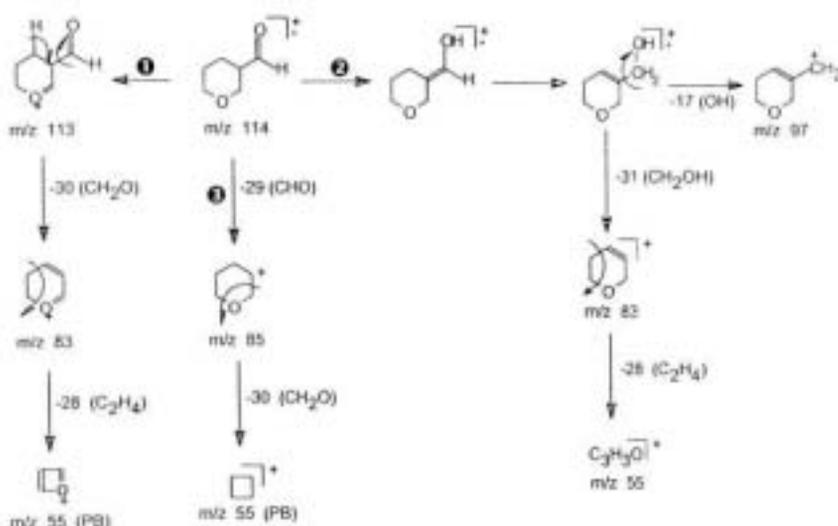


El mecanismo sugerido para la formación de estos productos y de acuerdo con lo reportado por Heck y Breslow<sup>80</sup>, es el siguiente:



A continuación se describen los modelos de fragmentación que muestran los compuestos de acuerdo a sus espectros correspondientes.

El espectro 1 corresponde al 3-formiltetrahidropirano, ya que en este se observa una pérdida abundante de  $M^+ - 1$ , lo cual implica que en las posiciones  $\alpha$  y  $\alpha'$  con relación al heteroátomo sólo debe haber hidrógenos. Los demás fragmentos se pueden observar a partir del siguiente patrón de fragmentación:

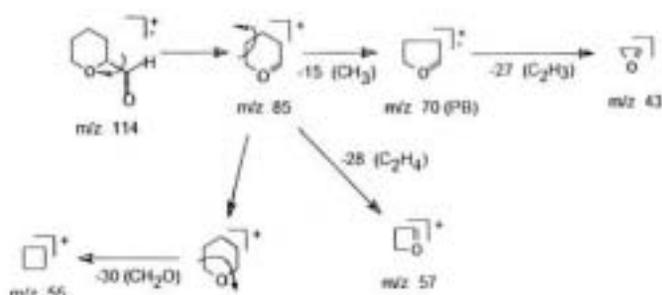


En donde la vía favorecida debe ser la ruta 1 que involucra la pérdida de 1 unidad seguida por la eliminación de 30 unidades para dar la especie con  $m/z$  83 que tiene la estructura de dieno y finalmente la pérdida posterior de 28 unidades da lugar al pico base con  $m/z$  55. En tanto que las rutas 2 y 3 siguen pérdidas de 31 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) y 29 ( $\text{CHO}$ ) unidades para dar respectivamente fragmentos a  $m/z$  83 y 85 que enseguida

sufren las pérdidas correspondientes de un compuesto cíclico para dar la especie a  $m/z$  55.

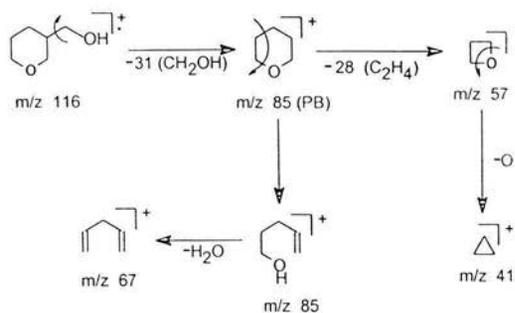
El espectro 2 es conveniente para el 2-formiltetrahidropirano, ya que en este la pérdida de 1 unidad no es tan significativa, como en el caso anterior, debido a que existe menor cantidad de hidrógenos en posiciones  $\alpha, \alpha'$  con relación al heteroátomo, pero aún más importante es que el sustituyente de mayor peso ubicado en una de estas posiciones es el que se elimina con mayor facilidad dando lugar a un fragmento con  $m/z$  85 el cual a su vez es más abundante en comparación con el correspondiente al del espectro anterior.

El fragmento generado por la pérdida del grupo formilo  $m/z$  85, debe perder 15 unidades para formar el PB a  $m/z$  70 de acuerdo con el siguiente patrón de fragmentación:

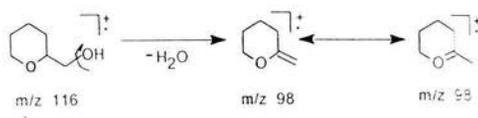


También se observa la fragmentación característica de estructuras cíclicas mediante las pérdidas de 28 y 30 unidades para dar las especies con  $m/z$  57 y 55 respectivamente a partir de el fragmento a  $m/z$  85.

El espectro 3 es adecuado para el 3-hidroximetiltetrahidropirano en el cual se observa el siguiente esquema de fragmentación:

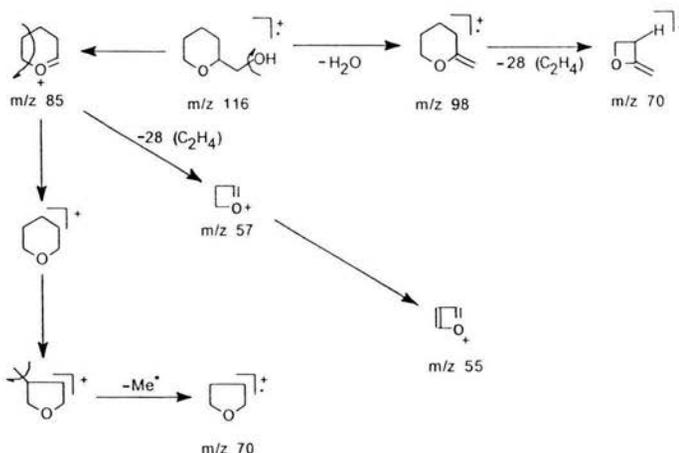


En donde la pérdida inicial de 31 unidades conduce al fragmento  $m/z$  85 el cual a su vez puede eliminar  $\text{H}_2\text{O}$ , para generar el fragmento con  $m/z$  67 ó bien dar la fragmentación típica del hidrocarburo cíclico para formar la especie con  $m/z$  57 y finalmente originar el fragmento con  $m/z$  41. Es importante mencionar que en este compuesto la pérdida de  $\text{H}_2\text{O}$  no es inmediata (no hay fragmento a  $m/z$  98, primero se elimina el grupo carbinol) como ocurre en el isómero 2-hidroximetiltetrahidropirano, ya que la liberación inmediata de  $\text{H}_2\text{O}$  debe conducir a una estructura que tiene un doble enlace adyacente al átomo de oxígeno el cual ayuda a estabilizar dicha especie como se muestra a continuación:



La presencia de este fragmento  $m/z$  98 es el criterio de diferenciación de ambos isómeros.

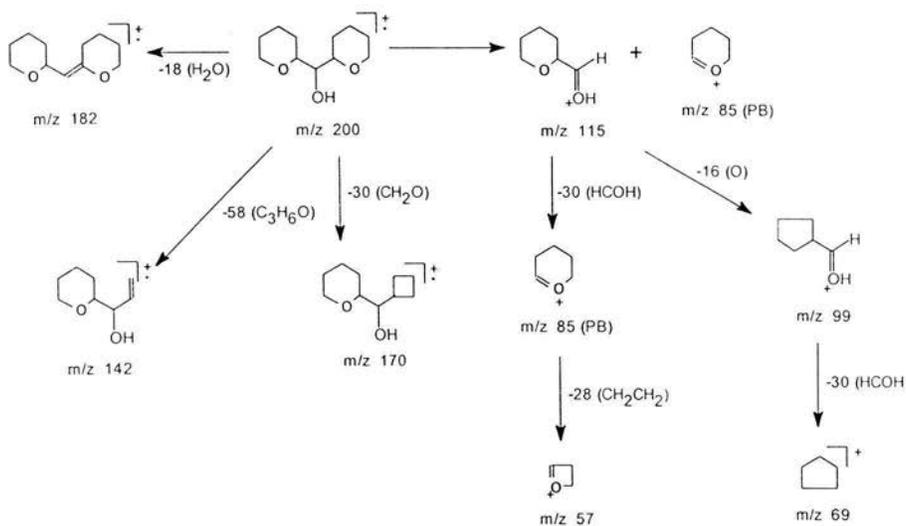
El modelo de fragmentación sugerido para el 2-hidroximetiltetrahidropirano (espectro 4) se exhibe a continuación:



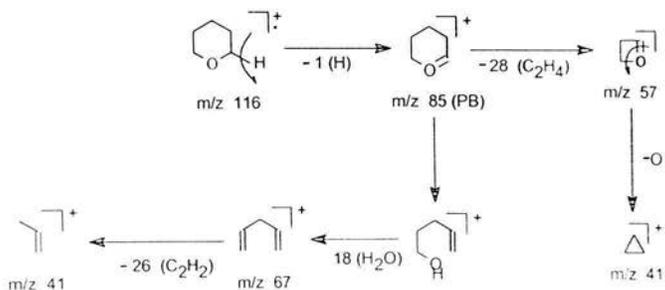
en el que se detecta que las pérdidas de  $\text{H}_2\text{O}$  y grupo carbinol son igualmente significativas para dar los fragmentos a  $m/z$  98 y 85 respectivamente, este último puede eliminar 15 unidades para conducir al fragmento  $m/z$  70, o bien puede dar origen a los fragmentos  $m/z$  57 y 55 a través de la fragmentación clásica de un hidrocarburo cíclico. Esta última característica también es padecida por el fragmento  $m/z$  98 para llevar a la especie con  $m/z$  70.

En el producto de hidrocarbonilación-reducción (espectro 5), se propone como ruta importante de fragmentación aquella que elimina un grupo piranil para dar el fragmento  $m/z$  115 que a su vez pierde el grupo formil para originar la especie  $m/z$  85 y finalmente la pérdida de 28 unidades para llegar al fragmento  $m/z$  57. Otras pérdidas interesantes son la eliminación de oxígeno a partir del fragmento  $m/z$  115 para dar la especie  $m/z$  99 que

elimina el formilo para conducir al fragmento con  $m/z$  69. Además se determinaron pérdidas de  $H_2O$ ,  $CH_2O$  y  $C_3H_6O$  para dar origen respectivamente a los fragmentos  $m/z$  182, 170 y 142.

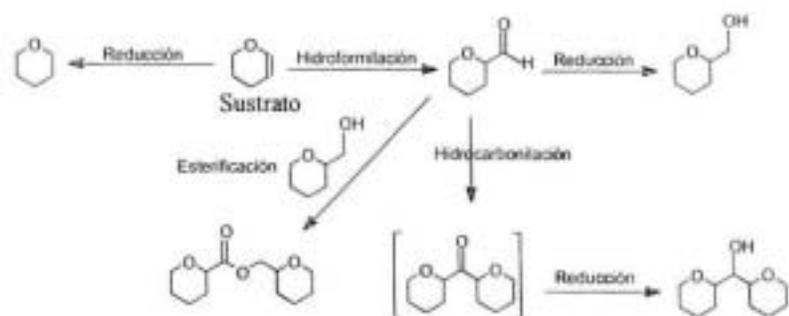


El espectro 6 se asigna al tetrahidropirano que exhibe una abundante pérdida de hidrógeno  $\alpha$  al oxígeno, seguida de pérdidas de  $H_2O$  y etileno para conducir a los fragmentos  $m/z$  67 y 57 respectivamente.



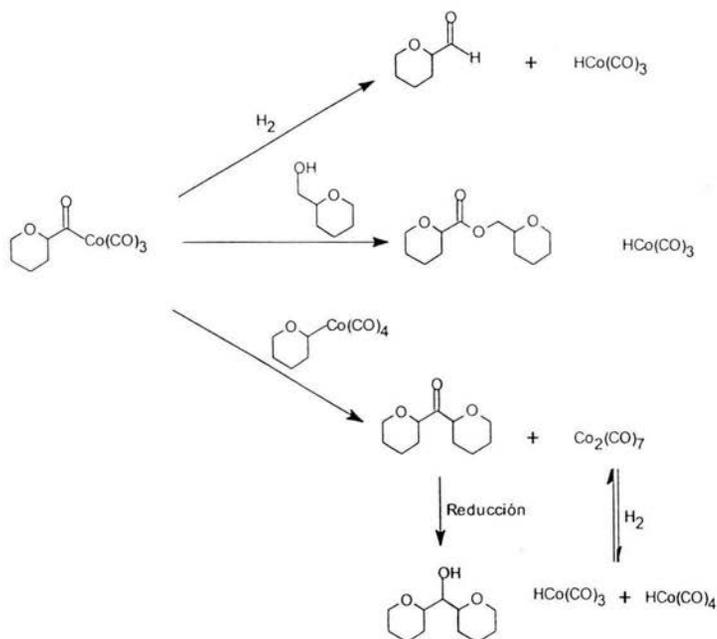
Los fragmentos importantes observados en los espectros de todos estos compuestos fueron confirmados al compararse con los fragmentos de mayor abundancia que para los mismos compuestos reporta Cornu<sup>81</sup>.

Adicionalmente fué detectado como subproducto en cantidades mínimas el éster, encontrándose con un rendimiento máximo de 7 %. La presencia de todos los productos determinados hace pensar en la siguiente secuencia de reacciones laterales dentro del sistema de catálisis.



En donde el sustrato 3,4-dihidro-2H-pirano puede sufrir tanto reacciones laterales como consecutivas o verticales. Dentro del primer grupo de reacciones se encuentran: la hidroformilación y la reducción hacia el alcano, en tanto que en el segundo grupo, se consideran la reducción del aldehído al alcohol, la hidrocarbonilación-reducción así como la esterificación, es decir, la formación del éster<sup>82</sup>.

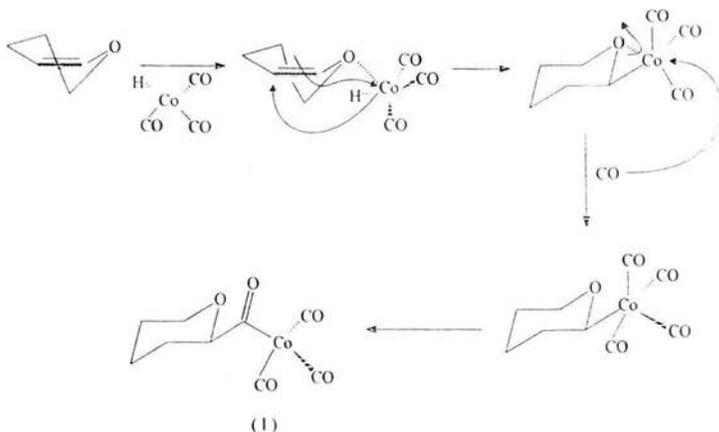
Lo anterior implica que el intermediario acil-metal durante el proceso catalítico puede realizar interacciones con  $H_2$ , el alcohol generado "in situ" o bien con el alquil metal para conducir a los productos citados.



## 2)..Discusión de tablas y gráficas

En la Gráfica 1 se observa que las concentraciones de los productos: aldehído, alcohol y producto de hidrocarbonilación-reducción se incrementan a medida que aumenta el tiempo de contacto, determinando un rendimiento máximo para el aldehído de 67.99% con una selectividad del 68.71% hacia esta reacción con respecto a reacciones laterales que ocurren en el proceso. Cabe indicar que en tales condiciones el producto de reducción, pirano se encuentra solo en pequeñas concentraciones, por debajo del 4%. Por otro lado, es bien conocido que la hidroformilación de olefinas normales, conduce a la formación de

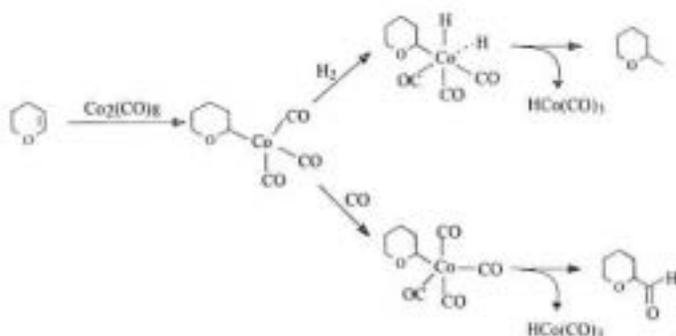
una mezcla apreciable de isómeros lineal y ramificado<sup>83</sup>, en este caso el producto notablemente favorecido es el 2-formil-tetrahidropirano, la formación de este producto puede ser explicado considerando que el átomo de oxígeno presente en el pirano se puede coordinar previamente al átomo de Co determinando que la posición olefínica más cercana (alfa al heteroátomo) sea la que se una a él como se muestra en seguida:



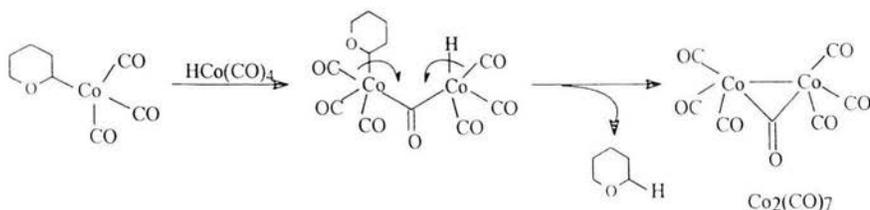
En consecuencia el Co se une al carbono  $\alpha$  al oxígeno en tanto que el hidrógeno lo hace al carbono  $\beta$  produciendo el intermediario acil-metal (I) el cual posteriormente debe reaccionar con H<sub>2</sub> para llevar a la formación del aldehído correspondiente.

El efecto de la temperatura se observa en la tabla 4 en donde se determino que a 75 y 100 ° C la reacción no ocurre. A 125 ° C la reacción presenta una transformación total de 59.91% de selectividad del 45 % hacia la formación de aldehído, mientras que la máxima conversión total 98.94% con una selectividad hacia la formación del aldehído de 67.99% se obtuvo a 150 ° C.

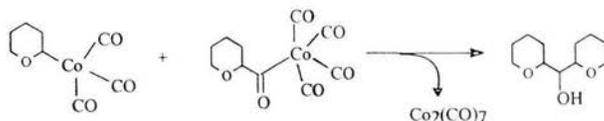
En la gráfica 3 se observa que un aumento inicial en la concentración del catalizador produce un incremento en la concentración del producto, esto sucede hasta un incremento de 0.2 mmoles, ya que a partir de este, un aumento adicional en la especie bimetalica produce una disminución en la concentración del aldehído, lo mismo ocurre con el alcohol salvo que en este el cambio es menos pronunciado. Además se observa que el incremento del catalizador genera tetrahidropirano en forma significativa, el cual es el producto de reducción del sustrato. Un exceso de catalizador debe conducir a un aumento en las concentraciones del intermediario alquil-Co así como de la especie catalíticamente activa  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ . El alquil-metal<sup>88</sup> en presencia de CO e  $\text{H}_2$  puede reaccionar con ambos en forma competitiva para dar los intermediarios correspondientes quienes continúan su trayectoria mecanística y dar lugar a los productos : tetrahidropirano o aldehído.



Más importante sería la formación del tetrahidropirano a través de la interacción del alquil-metal y la especie activa  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ , mediante un mecanismo binuclear, que involucra la generación de un enlace metal-metal. Esta nueva especie bimetalica sufre una eliminación-reductiva<sup>89</sup> produciendo tetrahidropirano y regenerando el precursor catalítico.



En la influencia de la concentración de sustrato, gráfica 4 se observa una disminución en la concentración del aldehído, simultáneamente se percibe un incremento tanto en el producto de reducción como en el de hidrocarbonilación-reducción. La disminución del aldehído no se debe a su transformación hacia el alcohol correspondiente sino a que como ha sido previamente reportado con olefinas de estructura relativamente sencilla, excesos en la concentración de olefinas producen compuestos carbonílicos<sup>86</sup>. La formación del producto de hidrocarbonilación-reducción se explica a partir de la eliminación reductiva de las especies acil-Co y alquil-Co formadas debido al exceso de sustrato que opera en el sistema de catálisis.



En la gráfica 5 se observa el efecto de la presión de gas de síntesis (mezcla CO/H<sub>2</sub>) sobre la formación de los productos, siendo el aldehído el que se obtiene con mayor concentración con respecto al alcohol y al producto de hidrocarbonilación-reducción. La formación del producto de reducción en estas condiciones también es insignificante. En la misma tabla 5, así como en la gráfica 5 se observa que el porcentaje de transformación total va incrementando conforme se aumenta la presión, inicia con 26.35% a 400 psi y termina con 98.94% a 800 psi. Lo anterior implica que el catalizador es activo a presiones

altas y que presiones bajas no estabilizan al catalizador el cual puede sufrir una descomposición hacia especies menos o simplemente no activas<sup>87</sup>.

El efecto de la adición de trifosfina ( $\text{PPh}_3$ ) como ligante se analiza en la gráfica 6 en la que se sugiere la participación de una especie catalítica menos activa<sup>88</sup>, ya que comparando el porcentaje de aldehído formado a las dos horas con este sistema  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ , (12.45%), representa solo el 30% de la transformación obtenida para el mismo compuesto a las 2 horas (41.40%) con el sistema no modificado [(solo  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  gráfica 1)]. Incluso el porcentaje final obtenido para este producto (53.65%) a las 11 h., es menor que el porcentaje producido (67.99%) con únicamente el sistema bimetalico  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Por otro lado el porcentaje de alcohol disminuye ligeramente, pero el catalizador  $\text{HCo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$  más estable promueve la reacción entre especies mononucleares para aumentar el producto de hidrocarbonilación-reducción.

### 3) Análisis de IR

En las tablas 9 y 10, se observan las frecuencias de vibración de los grupos carbonilo ( $\nu\text{-CO}$ ) de los sistemas catalíticos empleados, cabe indicar que las disoluciones son demasiado sensibles al medio ambiente. A pesar de ello, en el primer sistema, tabla 9 se detectan bandas que corresponden a grupos CO terminales (2070, 2045 y 2022  $\text{cm}^{-1}$ ) además es notoria la presencia de una banda amplia ubicada entre 1894-1885  $\text{cm}^{-1}$ , la que indica la existencia de la especie  $^-\text{Co}(\text{CO})_4$  (espectro 7) sugiriendo que el mecanismo transcurre tal y como lo describen Heck y Breslow. En la tabla 10, se observa en una muestra inicial la banda en 1886  $\text{cm}^{-1}$  (espectro 8) característica de la especie mencionada, sin embargo al adicionar  $\text{PPh}_3$  y a medida que se llevan a cabo las reacciones esta banda desaparece junto con la ubicada entre 2038-2045  $\text{cm}^{-1}$  y surgen

**Falta página**

**N° 67**

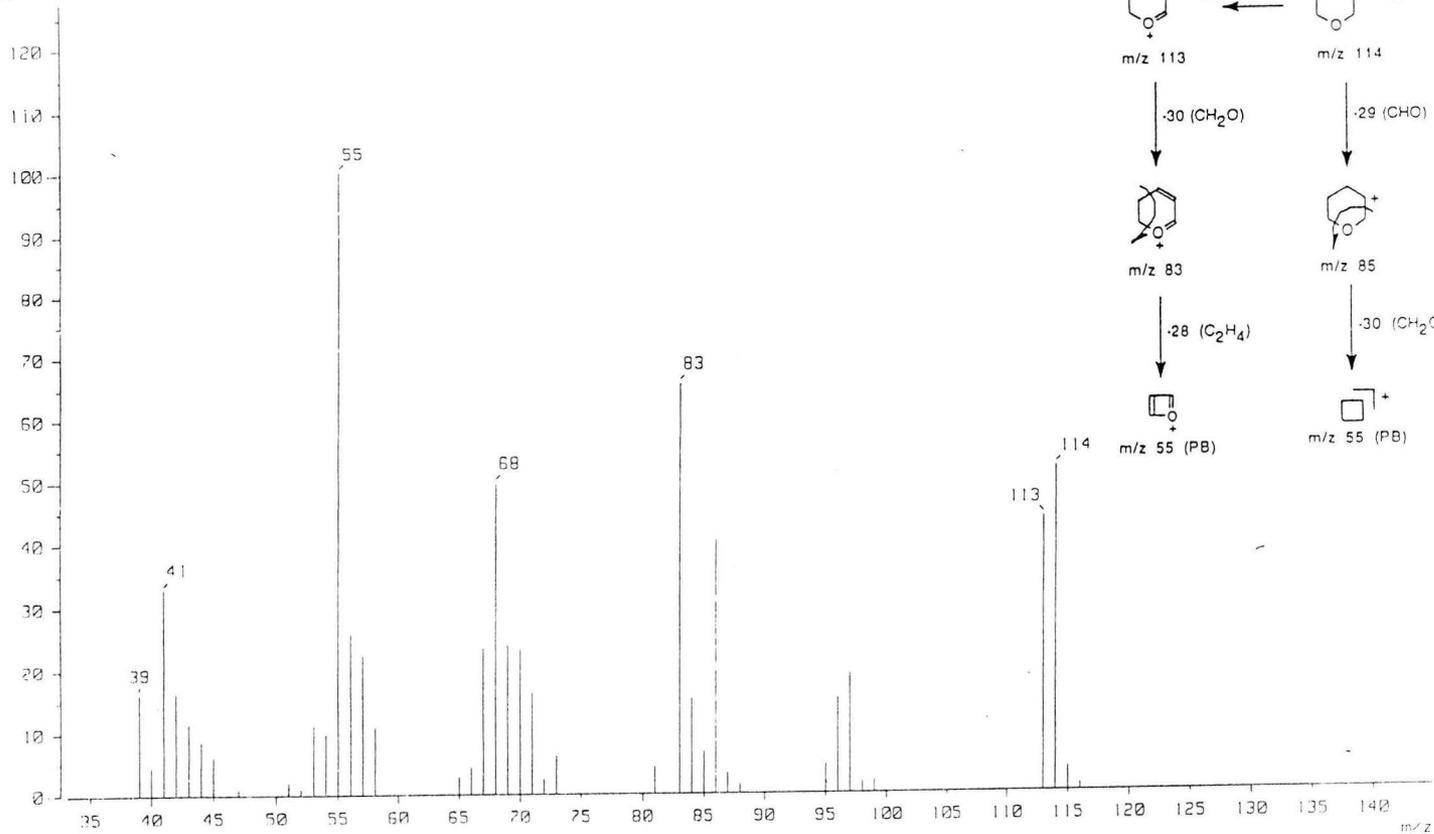
Por otro lado, el destilado a partir del cual se generó la muestra con la que se realizó el espectro de RMN, se obtuvo entre 185-190°C y considerando las temperaturas de ebullición de ambos compuestos líquidos 187°C para el 2-formil-tetrahidro-pirano y 103-104°C para el 3-formil-tetrahidro-pirano, es evidente que el espectro de RMN  $^1\text{H}$  debe pertenecer al primer compuesto.

## **CONCLUSIONES**

- 1) Se llevo a cabo la síntesis de los isómeros 2 y 3-formil, tetrahidropiranos a partir de la hidroformilación del 3,4-dihidro-2H-pirano observando la formación selectiva del isómero en posición 2.
- 2) Se determinaron en la reacción de catálisis otros productos tales como: los alcoholes correspondientes, un éster y un producto de hidrocarbonilación junto con los aldehídos, estos últimos como productos principales.
- 3) Se valoró el sistema de catálisis  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en esta reacción de catálisis bajo la influencia de los diferentes parámetros experimentales, tiempo, presión, concentraciones de sustrato y ligante.
- 4) Se determinó que la formación del compuesto aldehídico se favorece a presiones altas con relación sustrato/catalizador 10.1/0.2 mmoles a tiempos de contacto prolongado.
- 5) Adicionalmente se observó que aumentos en la concentración del catalizador conducen al favorecimiento de la reacción de reducción del pirano, mientras que incrementos en la concentración del sustrato dirigen hacia el producto de hidrocarbonilación.
- 6) Se determinó que la actividad catalítica que presenta el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  es mayor a presiones altas, debido a que producen una mayor conversión del sustrato hacia los productos.
- 7) Se comparó la eficiencia del sistema de catálisis no modificado  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  con el sistema modificado  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ , encontrándose que el primero es más activo y selectivo.

## ***GLOSARIO DE ESPECTROS***

Sample: R-0  
 Note: \*  
 Inlet: GC Ion Mode: EI+  
 Spectrum Type: Regular [MF-Linear]  
 RT: 4.57 min Scan#: 393-389-416 Temp: 0.0 deg.C  
 BP: m/z 55.0000 Int.: 41.32  
 Output m/z range: 33.0000 to 144.8360 Cut Level: 0.00 %  
 551983



Espectro 1. EM del 3-formiltetrahidropirano



[ Mass Spectrum ]

Data : R-V

Date : 21-Sep-95 12:34

Sample: R-V

Note : Dr-Armando-C-AX505

Inlet : GC

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 7.17 min Scan# : 587-528-611

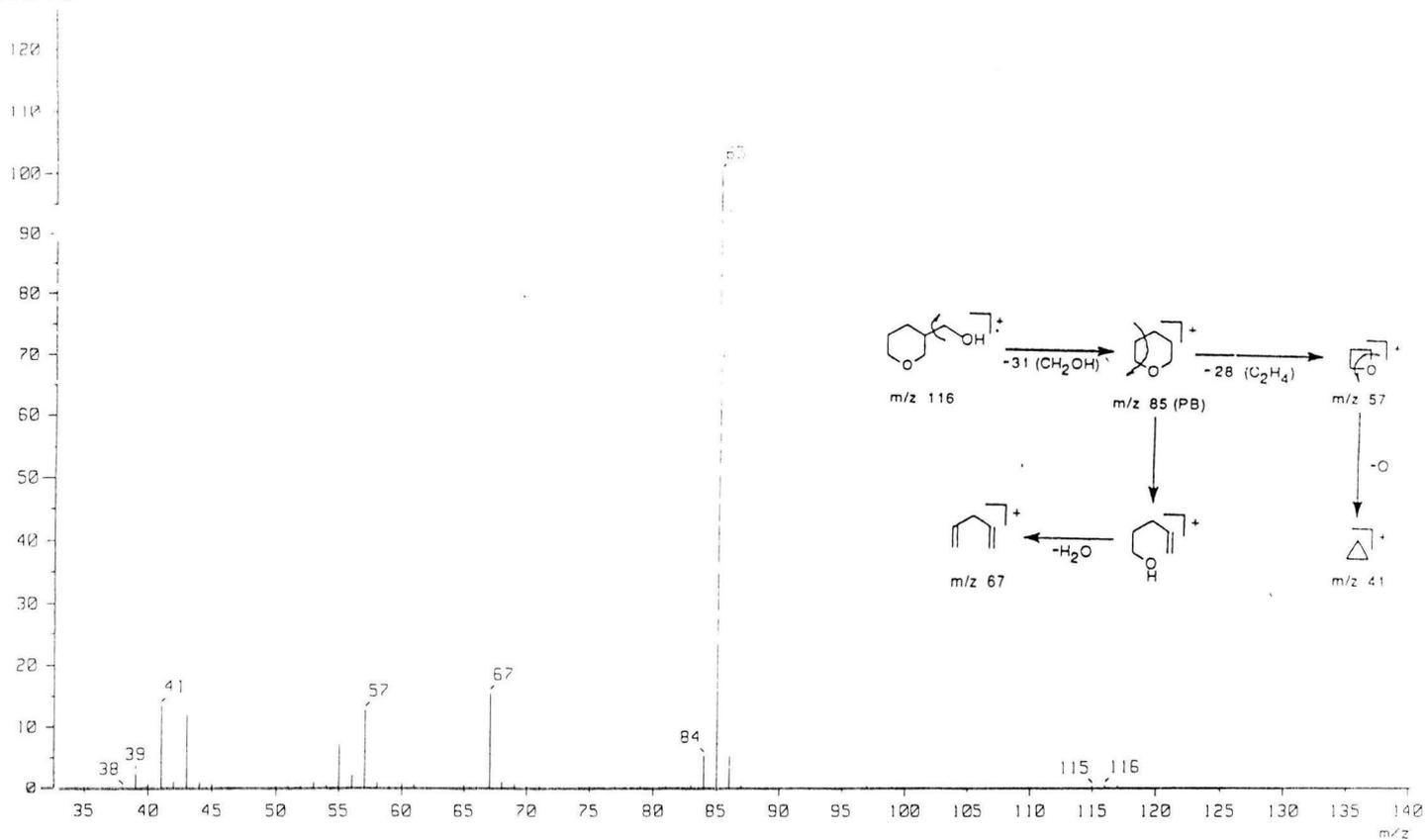
Temp : 0.0 deg.C

BP : m/z 85.0000 Int. : 836.62

Output m/z range : 33.0000 to 140.2710

Cut Level : 0.00 %

11119433



Espectro 3. EM del 3-hidroximetiltetrahidropirano

[ Mass Spectrum ]

Date : 21-Sep-95 12:34

Data : R-V

Sample: R-V

Note : Dr-Armando-C-AX505

Ion Mode : E1+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 10.62 min Scan# : 869-863-888

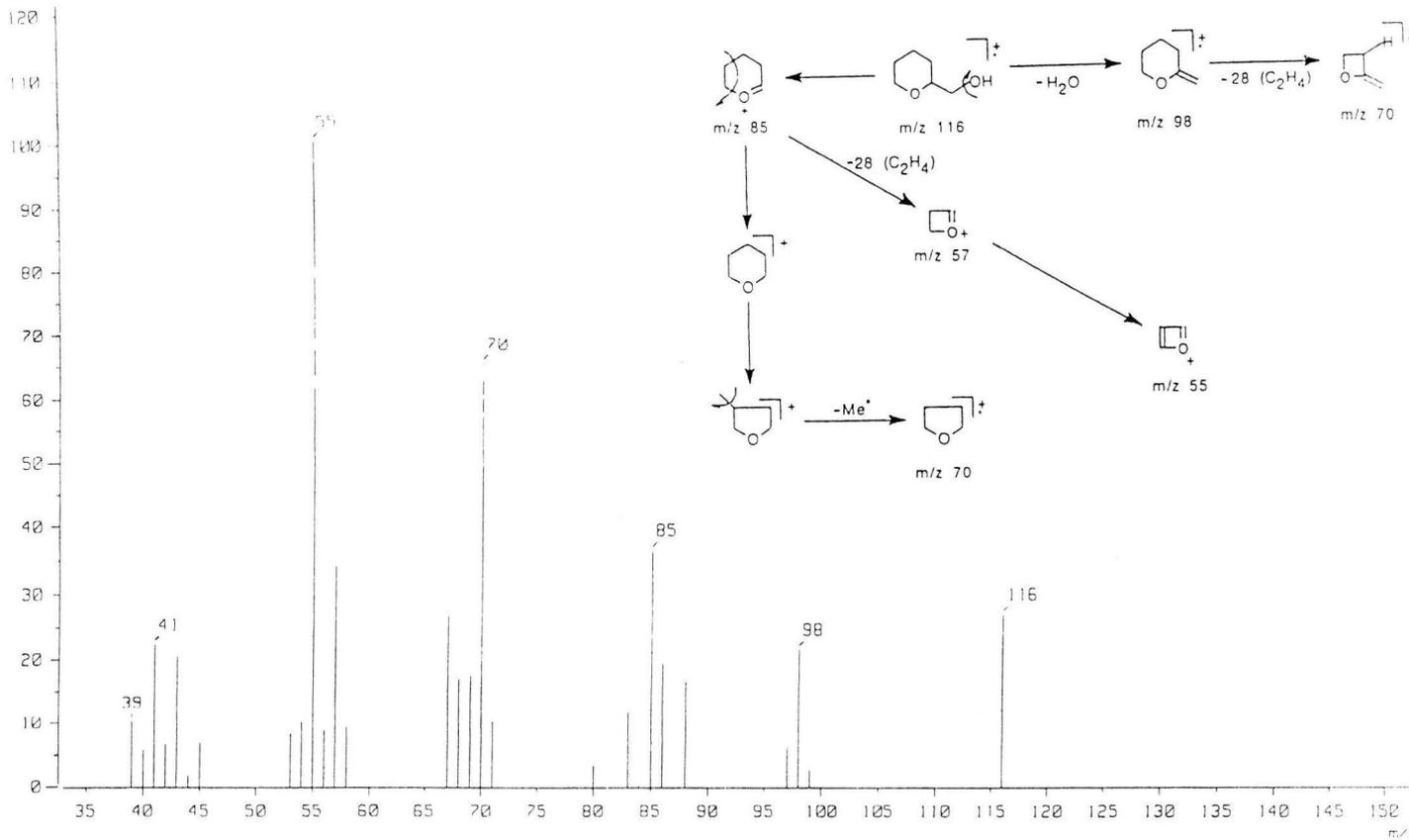
Temp : 0.0 deg.C

BP : m/z 55.0000 Int. : 8.64

Output m/z range : 33.0000 to 153.2050

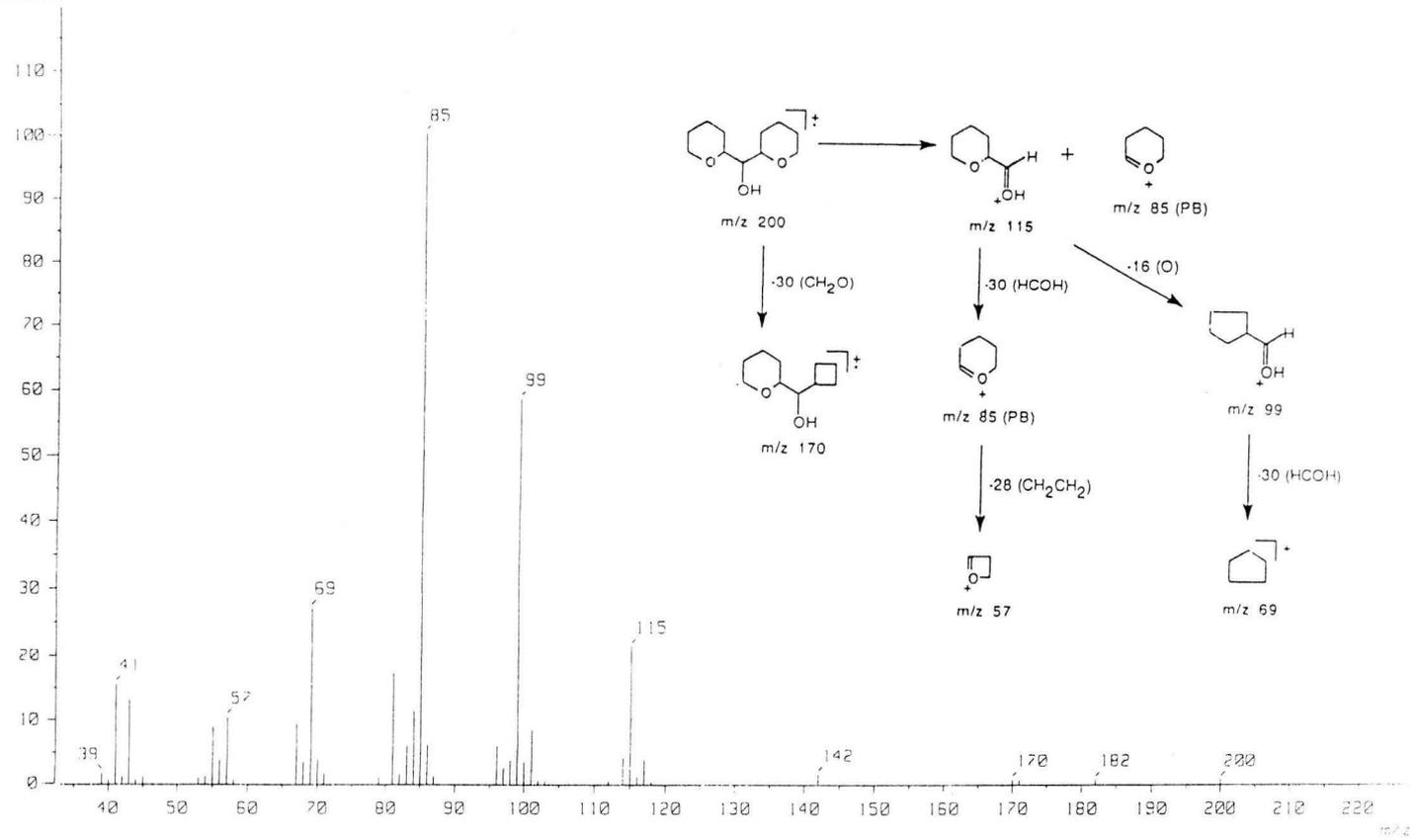
Cut Level : 0.00 %

110161



Espectro 4. EM del 2-hidroximetiltetrahidropirano

Data : Cabrera-R Date : 27-Sep-95 15:03  
 Sample: R-0  
 Note : \*  
 Inlet : GC Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Regular [MF-Linear]  
 RT : 11.79 min Scan# : 1013-1009-1029 Temp : 0.0 deg.C  
 BP : m/z 85.0000 Int. : 93.95  
 Output m/z range : 33.0000 to 227.7620 Cut Level : 0.00 %  
 1179703



Espectro 5. EM del bis(2-tetrahidropiranyl)metanol

[ Mass Spectrum ]

Data : Cabrera-A

Date : 27-Sep-95 15:03

Sample: R-0

Note : \*

Inlet : GC

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Regular [MF-Linear]

RT : 3.07 min

Scan# : 264-261-277

Temp : 0.0 deg.C

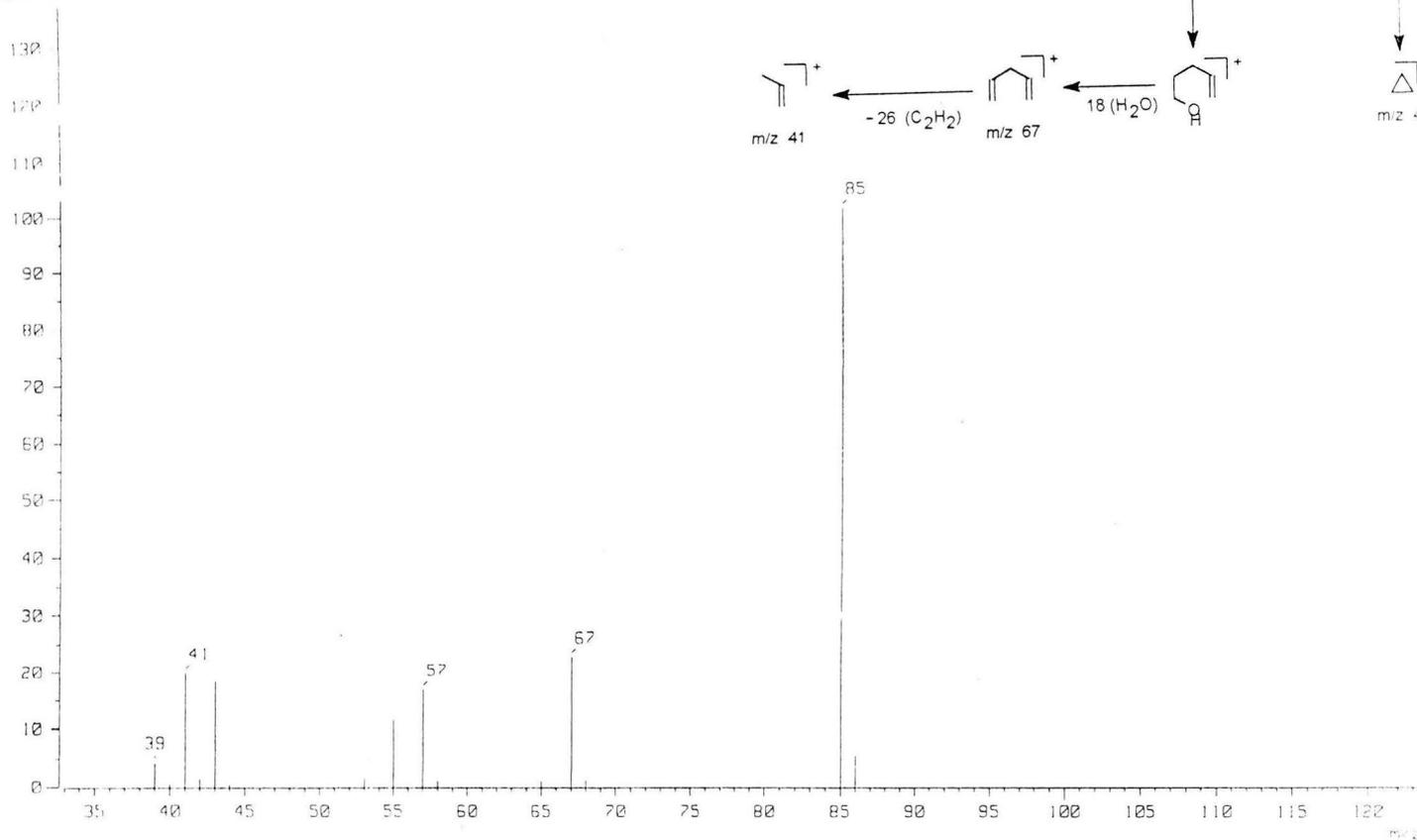
BP : m/z 85.0000

Int. : 59.49

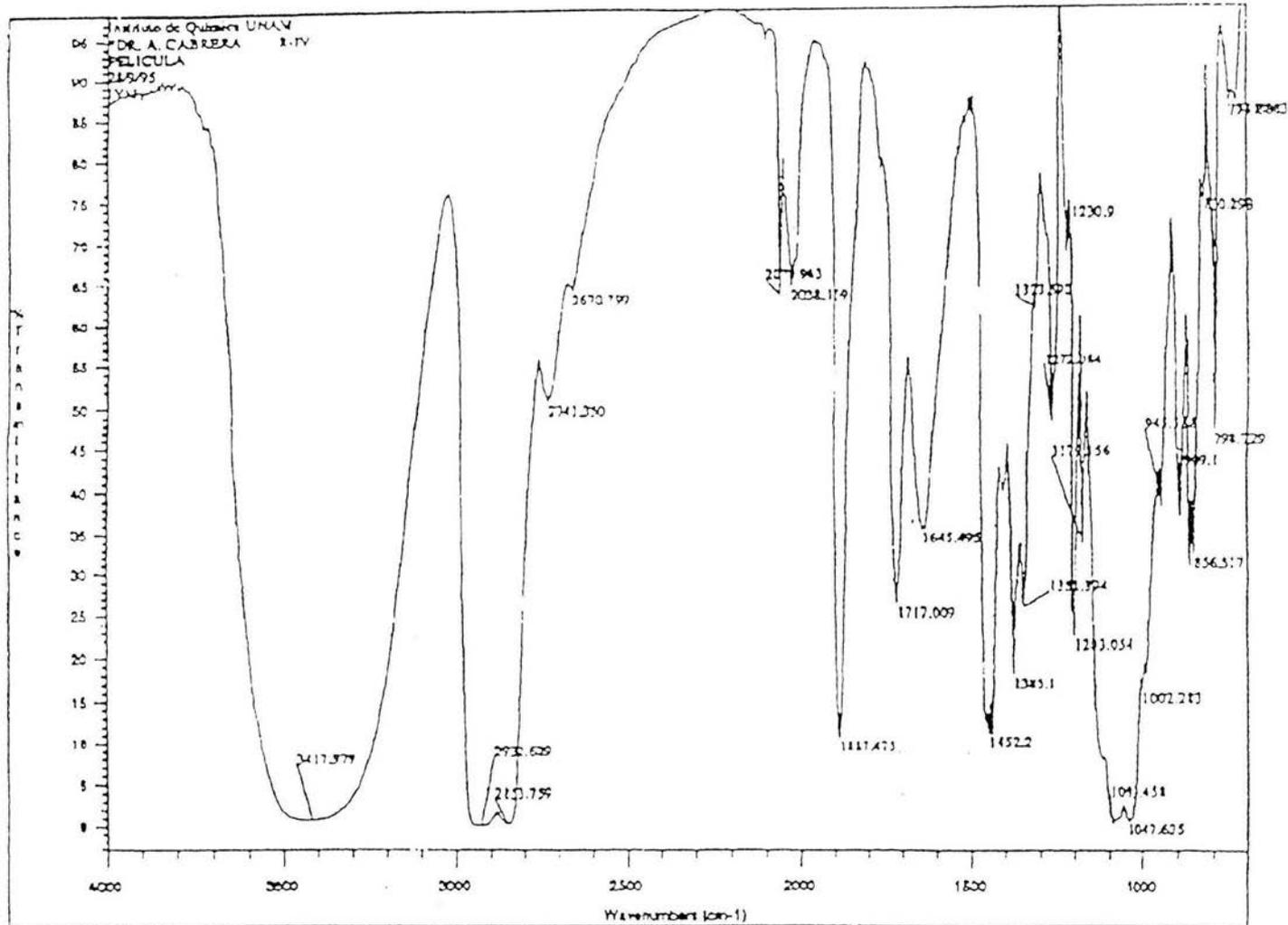
Output m/z range : 33.0000 to 123.5340

Cut Level : 0.00 %

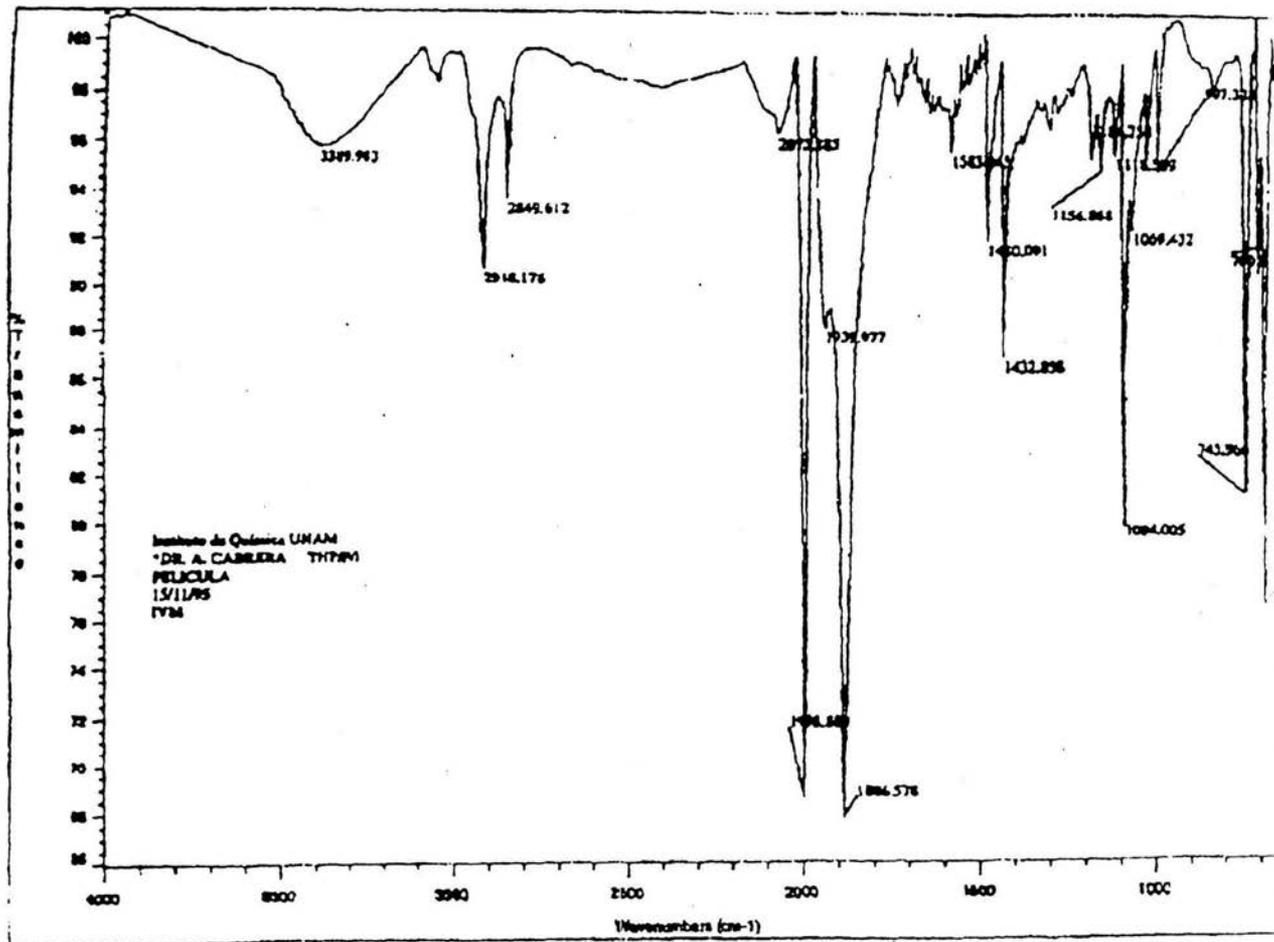
854249



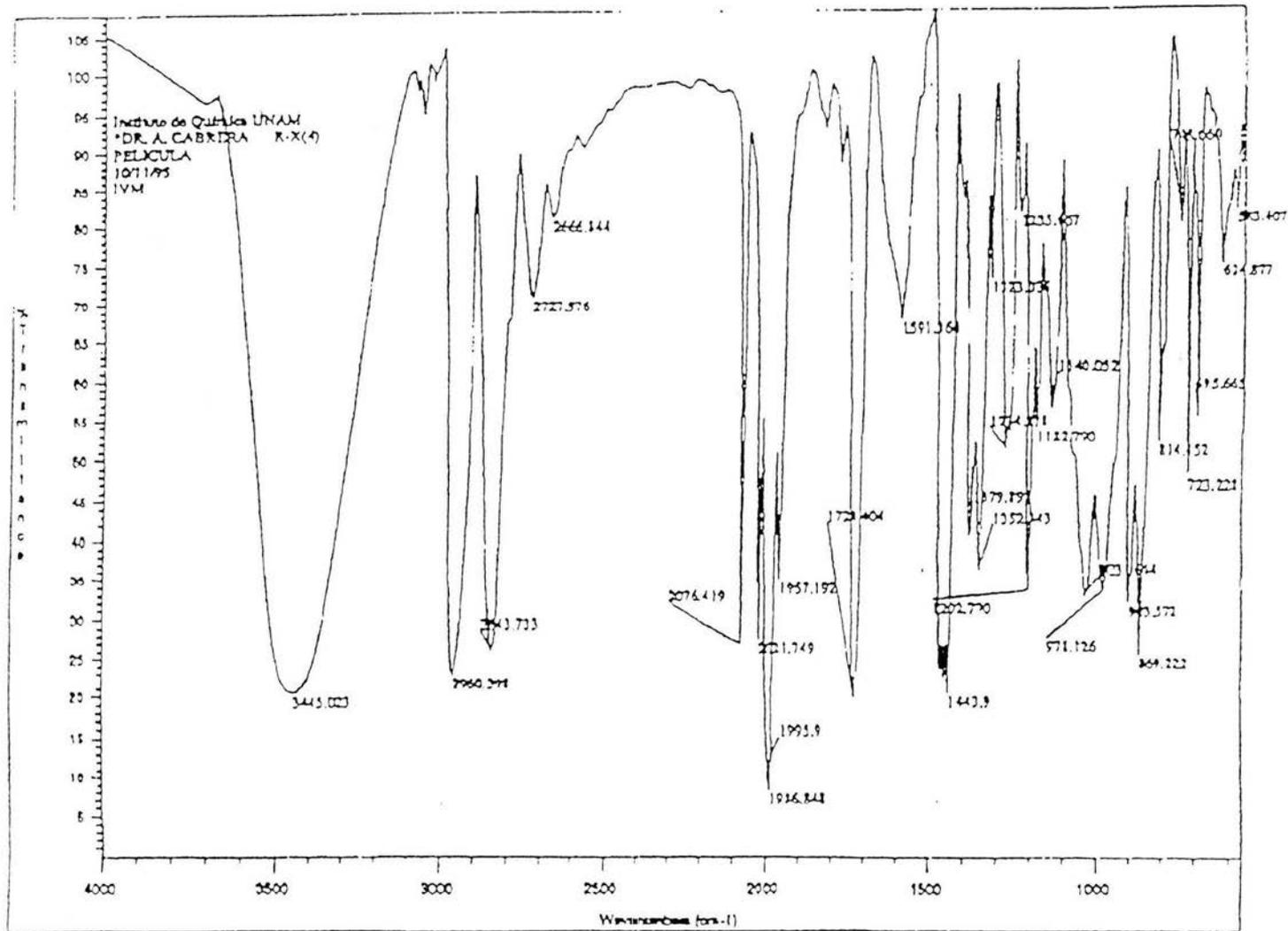
Espectro 6. EM del tetrahidropirano



Espectro 7. IR de la hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano con el sistema  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . (8 Hrs)

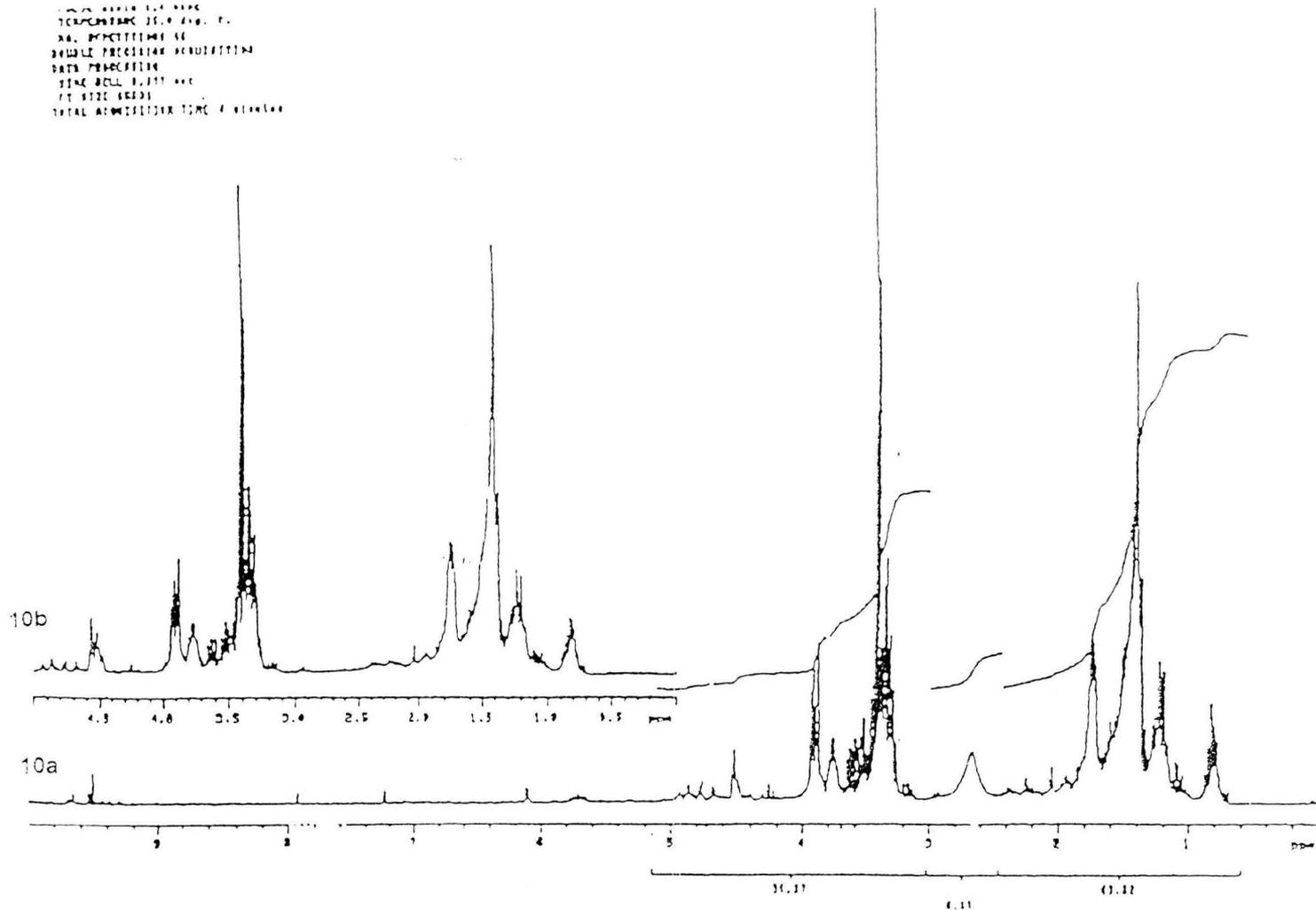


Espectro 8. IR de una muestra recién preparada antes de iniciar el proceso de hidroformilación de 3,4-dihidro-2H-pirano



Espectro 9 IR de la hidroformilación de 3,4-dihidropirano- 2H-pirano con el sistema  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{PPh}_3$ . (8 Hrs).

100% WATER 100.0000  
T0RACHIRAC 15.0 100.0 P.  
NO. 0000000000 00  
SQUID PROVISION ACQUISITION  
DATA PROVISION  
SINE WAVE 0.100 000  
77 0000 0000  
TOTAL ACQUISITION TIME 4.000000



Espectro 10a. RMN  $^1\text{H}$  del destilado obtenido entre 185-190°C a partir de una mezcla de reacción de la Carbonilación de 3,4-dihidro-2H-pirano. 10b RMN  $^1\text{H}$  que indica el intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$ .

## ***BIBLIOGRAFIA***

- 1.- Pharsall, G.W. and Heel S.D., Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by soluble Transition Metal Compelxes, John Wiley, New York 1992.
- 2.- Davis G. S., Organotransition Metal Chemistry, Applicaxtions to organic Synthesi, Pergamon Press N. Y., 1982.
- 3.- Falbe J., New Synthesis with Carbon Monoxide, Springer-Verlag, Berlin Heildelberg, N.Y., V. 11, 1980.
- 4.- Bahrmann H. and Bochin H., Ullmann' Encyclopedia Ind. Chem. 5<sup>th</sup> Ed. 1991, vol A-18, 321, VCH, Weinheim.
- 5.- Tolman C. A., Chem. Rev., (1977) **77**, 313.
- 6.- Yagupski G., Brown C.K. and Wilkinson G.J., J. Chem. Soc. A., (1970) 1392.
- 7.- Brown C. K. and Wilkinson G. J., J. Chem. Soc. A., (1970) 2753.
- 8.- Van-Rooy A., Kamer P., Van-LeeuwenP., Goubitz K., Franje J., Veldman N. and Spek A. L., Organometallics, (1996) **15**, 835.
- 9.- Lazzaroni R., Settambolo L.R. and Ucello-Barreta G., Organometallics, (1995) **14**, 4644.
- 10.- Botteghi C., Brancas M., Marcheti M. and Saba A., J. Organomet. Chem., (1978) 197.
- 11.- Davis G.S., Organotransition Metal Chemistry, Applications to Organic Synthesis, Pergamon Press N.Y., 1982.
- 12.- Stefani A., Consiglio G., Botteghi C. and Pino P., J. Am. Chem. Soc., (1973) **95**, 6504.
- 13.- Quillin F.J., Tetrahedron. (1974) **30**, 1661.
- 14.- Horiuchi T., Ohta T., Shirakawa E., Nozaki K. and Takaya H., J. Org. Chem., (1997) **62**, 4285.
- 15.- Kalck P., Peres Y. and Jenck J., Adv. Organomet. Chem., (1991) **32**, 121.
- 16 - Pruchnik F. P., Organometallic Chemistry of Transition elements, Plenum Press, N.Y. 1990. 69.

- 17.- Tolman C. A., Chem. Rev., (1977) **77**, 313.
- 18.- Yagupski G., Brown C.K. and Wilkinson G.J., J. Chem. Soc. A., (1970) 1392.
- 19.- Brown C. K. and Wilkinson G. J., J. Chem. Soc. A., (1970) 2753.
- 20.- Van-Roooy A., Kamer P., Van-LeeuwenP., Goubitz K., Franje J., Veldman N. and Spek A. L., Organometallics, (1996) **15**, 835.
- 21.- Lazzaroni R., Settambolo L.R. and Ucello-Barreira G., Organometallics, (1995) **14**, 4644.
- 22.- Botteghi C., Brancas M., Marchetti M. and Saba A., J. Organomet. Chem., (1978) 197.
- 23.- Davis G.S., Organotransition Metal Chemistry, Applications to Organic Synthesis, Pergamon Press N.Y., 1982.
- 24.- Stefani A., Consiglio G., Botteghi C. and Pino P., J. Am. Chem. Soc., (1973) **95**, 6504.
- 25.- Quillin F.J., Tetrahedron, (1974) **30**, 1661.
- 26.- Horiuchi T., Ohta T., Shirakawa E., Nozaki K. and Takaya H., J. Org. Chem., (1997) **62**, 4285.
- 27.- Kalck P., Peres Y. and Jenck J., Adv. Organomet. Chem., (1991) **32**, 121.
- 28.- Pruchnik F. P., Organometallic Chemistry of Transition elements, Plenum Press, N.Y. 1990, 69.
- 29.- Keulemans A. I., Kwarites A. and Van-Bavel T., Rec. Trav. Chim., (1948) **67**,298.
- 30.- Wenders I., Metlin S., Ergun S., Sternberg H. W. and Greenfield H., J. Am. Chem. Soc., (1956) **78**, 5401.
- 31.- Fell B., Rupilius W. and Asinger F., Tetrahedron Lett., (1968) 3261.
- 32.- Brown C. K. and Wilkinson G., J. Chem. Soc. A., (1970) 2753.
- 33.- Van-Leeuwen P. W. and Roobeek C. F., J. Organomet. Chem., (1983) **258**, 343.
- 34.- Cuny C. D. and Buchwald S.L., J. Am. Che. Soc., (1993) **115**, 2066.
- 35.- Cuny C. D. and Buchwald S.L., Synlett (1995) 519.

- 36.- Dewar T. J., Philips G. W., Puchette T. A., Stavinola J. L. and Vanderbilt J.J., Eastman Kodak Company U. S. (1987) **109**, 4694.
- 37.- Kranenburg M., Kamer P.C. and Van-Leeuwen P. W., Eur. J. Inor. Chem., (1998) 155.
- 38.- Pino P., Pucci S., Piacenti F. and Dell'Amico G., J. Chem. Soc. C., (1971) 1640.
- 39.- Morikowa M., Bull. Chem. Soc. Japan, (1964) **37**, 379.
- 40.- Pino P. and Ercoli R., Ricerca Scientifica (1953) **23**, 1231.
- 41.- Ojima I., Chem. Rev., (1988) **88**,1011.
- 42.- Lai R. and Ucciani E., J. Mol. Catal., (1978) **4**, 401.
- 43.- Lazzaroni R., Settambolo L.R. and Ucello-Barreta G., Organometallics, (1995) **14**, 4644.
- 44.- Abatjoglu A.B., Bryant D.L.R. and D'Esposito L.C., J. Mol. Catal., (1983) **18**, 381.
- 45.- Fuchicami T. and Ojima I., J. Am. Chem. Soc., (1982) **104**, 3527.
- 46.- Delogu G., Faedda G. and Gladiali S., J. Organomet. Chem., (1984) **268**, 167.
- 47.- Polo A., Claver C., Castillón S. and Ruiz A., Organometallics, (1992) **11**, 3525.
- 48.- Polievka M. and Mistrik E.J., Ropa Uhlie (1969) **11**, 665.
- 49.- Fernández E. and Castillón S., Tetrahedron Lett., (1994) **35**, 2361.
- 50.- Ojima I., Kato K., Okabe M. and Fuchikami T., J. Am. Chem. Soc., (1987) **109**, 7714.
- 51.- Slauch L.H. and Mullineavy R.D., J. Organomet. Chem., (1968) **13**, 469.
- 52.- Pregaglia G.F., Andreatta A., Ferrari G.F., Montrasi G. And Ugo R., J. Organomet. Chem., (1971) **33**, 77.
- 53.- Fell B., Krings P. and Asinger F., Chem. Ber., (1966) **99**, 3688.
- 54.- Cramer R. and Lindsay R.V., J. Am. Chem. Soc., (1966) **88**, 3534.
- 55.- Rudkovskii D.M., Trifel A.G., Alekseeva K.A. and Libina D.L., Khim. Prom., (1966) **42**, 95.
- 56.- Guyer P. and Bosshard E., Chimia. (1964) **18**, 131

- 57.- Marko L., Magy Asvanyolaj Foldgaz Kiserl. Int. Kozlemen., (1961) 228. Chem. Abstr., (1962) 56, 4603.
- 58.- Hughes V.L., and Kirshenbaum I., (1957) 49, 1999.
- 59.- Brown C.K. and Wilkinson G., J. Am. Chem. Soc. A., (1979) 2753.
- 60.- Pino P., Piacenti F., Bianchi M. and Lazzaroni R., Chim. Ind., (Milan) (1968) 50, 106.
- 61.- Takegami Y., Watanabe Y., Masada H. and Mitsudi T., Bull. Chem. Soc. Japan, (1969) 42, 206.
- 62.- Homogeneous Catalysis with Phosphine Complexes, Plenum Press London, 1983.
- 63.- Carlock J. T., Tetrahedron, (1984) 40, 185.
- 64.- Moser R. and Slocum W.D., Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, Washington D.C., 1992, Vol. 230 p 349.
- 65.- Garrou P.F., Chemical Rev., (1985) 85, 171.
- 66.- Beller M., Zimmermann B. and Geissler H., Chem. Eur. J., (1999) 5, 1301.
- 67.- Kuntz E.D., Chemtech., (1987) 17, 570.
- 68.- Frohning C.D. and Kohlpainter C.W., In Aqueous-Phase Organometallics Catalysis, VCH Weinheim, 1998.
- 69.- F. Albert. Cotton. Química Inorgánica Avanzada. Limusa, México, Séptima Edición, 1998
- 70.- B. rees y Mitschler, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 7918
- 71.- B. Beagley y D. Schmidling, J. Mol. Struct. 1974, 22,466
- 72 L. Hedberg J. Am. Chem. Phys., 1979, 70, 3224
- 73.- S.C. Tripathi y Col., Inor. Chim. Acta, 1976, 257(Estudio retrospectivo de los carbonilos de Rh, Ir, Pd y Pt).
- 74.- J. R Moss y W. A. G. Graham, J. C. S Dalton, 1977,95.
- 75.- J. R. Moss, J.C.S. Dalton, 1975, 95
- 76.- F. A Cotton. J. MTroup, J. C. S Dalton, 1974, 800
- 77.- E. W. Abel y F. G. A Stone. Q. Rev. 1970. 1970.24, 498

- 78.- J. E. Ellis, *J. Organomet.*, 1975, 86 1:R. Bau ,Ed., *Transition Metal Hydrides*, ACS Advances in Chemistry Series No. 167, 1978
- 79.- *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Kissinger T. Peter and Heineman R. William. 2a edition Marcel-Dekker New York USA 1996, chapter 18 pages 543-569.
- 80.- Beller M., Cornils B., Frohning C. D. and Kohlpainter, *J. Mol. Catal.* (1995) 104.
- 81.- Cornu A. And Massot R., "Compilation of Mass Spectral Data". Heyden & Son.LTD, N. Y., 2a ed. 1975
- 82.- Goetz R.W. and Orchin M., *J. Org. Chem.*, (1962) 27, 3698
- 83.- Falbe J, "New synthesis with Carbon Monoxide". Springer-Verlag, Berlin Heilderberg, N.Y., V11,(1)980).
- 84.- Piacenti F., Bianchi M., Frediani P., Menchi G. And Matteoli U., *J. Organomet. Chem.*, (1991) 417, 77.
- 85.- Kovacs I., Ungvary F. and Marko L., *Organometallics* (1986) 5, 209
- 86.- Fontaine M., Noels F., A, Demonceau and Hubert A.J., *Tet. Letters* (1990) 31, 3117
- 87.- Hegedus L.S., Williams R.F., Mcguire M.A. and Hayashi T., *J. Am. Chem. Soc.*, (1980) 102, 4933.
- 88.- Salvini A., Frediani P., Maggini S. And Piacenti F., *J. Mol. Catal (A)*, (2001) 127, 172.
- 89.- Manning A.P., *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1136.
- 90.- Hesse Manfred "Metodos Espectroscopicos en Quimica Organica". Editorial Sintesis, Quinta edición, Madrid España 1995.
- 91.- The Sadtler Estándar Spetra : NMR Spectra