

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**“CATÁLISIS BIFÁSICA EN MEDIO FLUORADO:
HIDROFORMILACIÓN DE OLEFINAS DE CADENA LARGA
CATALIZADA POR SISTEMAS DE RODIO”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A

JESÚS RODRÍGUEZ CASTAÑÓN

MEXICO, D.F.

2007



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE	PROF. RAFAEL MORENO ESPARZA
VOCAL	PROFRA. SILVIA ELENA CASTILLO BLUM
SECRETARIO	PROFRA. ERIKA MARTIN ARRIETA
1er SUPLENTE	PROF. JESÚS GRACIA MORA
2o SUPLENTE	PROFRA. CLAUDIA PAOLA GÓMEZ TAGLE CHÁVEZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

Lab 217, Depto Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado, edificio B. Facultad de Química. UNAM.

Se agradece al financiamiento otorgado por DGAPA mediante el proyecto PAPIIT IN210607 durante la realización de esta tesis.

Asesor del tema:

Dra. Erika Martin Arrieta

Sustentante:

Jesús Rodríguez Castañón

Agradecimientos.

Durante el desarrollo del presente trabajo he recibido el apoyo de muchas personas. Agradezco a todas ellas y espero que sigan prestandome su amistad y apoyo.

En particular quiero dedicar este trabajo a tres personas.

Al buen **brody**, no hay palabras para agradecerle el gran numero de consejos y apoyo que me ha brindado durante los ultimos seis anos.

Y por supuesto a mis padres, por la paciencia, apoyo, educacion y cariño que me han brindado a lo largo de mi vida.

Agradezco a Eri por todo el tiempo invertido en mi aprendizaje, por su gran amistad y por los valiosos consejos en los momentos criticos. Igualmente importante resultan la paciencia y camaradería que me han brindado los compañeditos del laboratorio 217, Sofi, alonsa, Rodrigo, Claudia, Jose Luis y Sandrita.

Quiero agradecer a Perla, Nestor y Alo por todo el apoyo brindado. Al compa por las platicas antiestrés compartidas. Al Fer y a Ale por brindarme su invaluable amistad.

A los buenos amigos de carrera por las penas y buenos momentos compartidos, los Richard's, fab, nancy e Itzel.

A 私の兎 por compartir los momentos buenos y malos de mi vida.

A las personas que de una u otra forma estuvieron compartiendo conmigo el estrés y las glorias de la vida diaria: a los roas (Toño y Juan), Oscar, la Yok, angeles, al buen Jose Luis Rodriguez, Jess, el Arcos, el Vazquez, a Eva Maria, a adrianice, Karen, Artemisa, Deya, Eli, Cristian, y si alguien se me escapa... de verdad intente mi memoria no dio para tanto.

También agradezco al personal de RMN de la USAI, por el apoyo brindado durante los experimentos.

Y finalmente agradezco enormemente a la UNAM por los conocimientos que adquirí dentro de sus aulas, así como el gran número valiosas personas que me ha permitido conocer.

...
31/Mayo/2007

Contenido.

Introducción	1
Referencias de introducción	3
1. Antecedentes	4
1.1 Química verde	4
1.2 Catálisis	7
1.3 Hidroformilación	9
1.3.1 Catalizador	12
1.3.2 Mecanismo de la reacción	13
1.3.3 Parámetros de la reacción	15
1.4 Sistemas bifásicos	16
1.4.1 Sistemas bifásicos acuosos	17
1.4.2 CO ₂ en condiciones supercríticas	19
1.4.3 Líquidos iónicos	20
1.4.4 Sistemas bifásicos fluorados	22
Referencias de antecedentes	26
2. Planteamiento y objetivos	29
Referencias de planteamiento y objetivos	31
3. Resultados y discusión	32
3.1 Síntesis del <i>tris</i> (2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina (6)	33
3.1.1 Síntesis de <i>tris</i> (2,2',2''-tiol)trifenilfosfina TPPSH (5)	34
3.1.2 Síntesis del <i>tris</i> (2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina (6)	36
3.2 Evaluaciones catalíticas	37
3.2.1 Ciclo catalítico de la hidroformilación	38
3.2.2 Preparación del sistema catalítico	42
3.2.3 Resultados de las reacciones de hidroformilación bifásica fluorada	43
3.2.3.1 Generalidades	44
3.2.3.2 Efecto de la presión sobre el sistema catalítico	45
3.2.3.3 Efecto de la relación [TPPSF-8] / [Rh(acac)(CO) ₂] sobre el sistema catalítico	46
3.2.3.4 Efecto del sustrato	48
3.2.4 Reciclaje de la fase fluorada	48
3.3 Síntesis y caracterización del complejo [Rh(acac)(TPPSF-8)] (7)	50
3.3.1 Espectrometría de masas	51

3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo	51
3.3.3 Espectroscopía de RMN ¹ H	52
3.3.4 Espectroscopía de RMN ³¹ P	53
3.4 Reacción entre [RhH(CO)(PPh ₃) ₃] y TPPSF-8. Reacción (I)	54
3.4.1 Caracterización de los productos de la reacción (I) por RMN de ¹ H y ³¹ P	54
3.5 Reacciones de formación de especies catalíticas <i>in situ</i> con altas presiones	58
3.5.1 Síntesis <i>in situ</i> de (7). Reacción (II)	59
3.5.2 Reacción entre (7), CO y H ₂ . Reacción (III)	60
3.6 Resumen y correlación estructura-actividad	61
Referencias de resultados	63
4. Conclusiones	65
5. Experimental	68
5.1 Reactivos, equipo, disolventes y manipulación	68
5.2 Síntesis	70
5.2.1 Síntesis de precursores organometálicos	70
5.2.1.1 Síntesis de [Rh(μ-Cl)(COD)] ₂ (1)	70
5.2.1.2 Síntesis de [Rh(μ-OMe)(COD)] ₂ (2)	71
5.2.1.3 Síntesis de [Rh(acac)(CO) ₂] (3)	71
5.2.1.4 Síntesis de [RhH(CO)(PPh ₃) ₃] (4)	72
5.2.2 Síntesis del <i>tris</i> (2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina (6)	73
5.2.2.1 Síntesis y caracterización del <i>tris</i> (2,2',2''-tio)trifenilfosfina TPPSH (5)	73
5.2.2.2 Síntesis y caracterización del <i>tris</i> (2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina TPPSF-8 (6)	74
5.2.3 Síntesis de [Rh(acac)(TPPSF-8)] (7)	75
5.3 Reacciones de síntesis de complejos <i>in situ</i>	76
5.3.1 Reacción entre [RhH(CO)(PPh ₃) ₃] y TPPSF-8 1:1. Reacción (I)	76
5.3.2 Síntesis <i>in situ</i> . Estudios de RMN-AP	76
5.3.2.1 Reacción entre [Rh(acac)(CO) ₂] y TPPSF-8. Reacción (II)	76
5.3.2.2 Reacción entre [Rh(acac)(TPPSF-8)] (7) y CO:H ₂ 1:1. Reacción (III)	76
5.4 Evaluaciones catalíticas	76
5.4.1 Procedimiento general de la reacción de hidroformilación	77
5.4.2 Procedimiento general de la reacción de hidroformilación con reciclaje	78
5.4.3 Determinación de conversión, quimioselectividad y regioselectividad	78

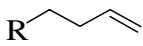
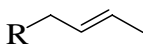
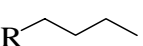
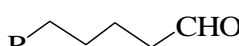
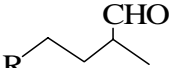
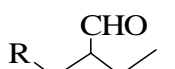
5.5 Determinación de pérdida de rodio en fase orgánica	79
Referencias de experimental	80

Abreviaturas y acrónimos empleados en el texto.

acac	Acetilacetato
AES-ICP	Espectrometría de emisión atómica usando plasma inductivamente acoplado
BINAPHOS	(2-(difenilfosfino)-1,1'-binaftalen-2,2'-il)fosfito
BISBI	2,2'- <i>bis</i> (difenilfosfinometil)-1,1'-bifenilo
CH _x	Ciclohexano
COD	1,5-ciclooctadieno
C _T %	Conversión
d	Doblete
ea	ecuatorial:axial
ee	ecuatorial:ecuatorial
Exp	Número de experimento
FAB	Bombardeo de átomos rápidos
IR	Infrarrojo
[L] / [Rh]	Relación de concentraciones entre ligante y rodio
m	Multiplete
n-BuLi	n-butillitio
n/i	Regioselectividad hacia aldehído lineal
<i>p</i>	Presión
P.F	Punto de fusión
PFMC	Perfluorometilciclohexano
PPh ₃	Trifenilfosfina
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN-AP	Resonancia magnética nuclear de alta presión
s	Singulete
S _{ald} %	Quimioselectividad hacia aldehídos
scCO ₂	Dióxido de carbono en condiciones supercríticas
T	Temperatura
td	Triplete dobleteado
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	Tetrametiletilendiamina

TOF	<i>Turnover frequency</i> (frecuencia de recambio)
TPPMSF-4	(2-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorohexil))trifenilfosfina
TPPMSF-8	(2-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina
TPPSF-8	<i>Tris</i> (2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina
TPPSH	<i>Tris</i> (2,2',2''-tiol)trifenilfosfina
TPPTS	<i>Tris</i> (3-sulfonato)trifenilfosfina
Xantphos	4,6- <i>bis</i> (difenilfosfino)-10,10-dimetilxanteno

Compuestos sintetizados en esta tesis.

Número	Compuesto	Acrónimo
1	$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$	-
2	$[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$	-
3	$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$	-
4	$[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$	-
5	<i>tris</i> (2,2',2''-tio)trifenilfosfina	TPPSH
6	<i>tris</i> (2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil)) trifenilfosfina	TPPSF-8
7	$[\text{Rh}(\text{acac})(\text{TPPSF-8})]$	-
8 (a,b)*		-
9 (a,b)*		-
10 (a,b)*		-
11 (a,b)*		-
12 (a,b)*		-
13 (a,b)*		-

* (a) R = (CH₂)₃CH₃; (b) R = (CH₂)₅CH₃

Introducción.

Una de las problemáticas de mayor importancia a la que nos enfrentamos actualmente es la contaminación. Durante el siglo antepasado, los procesos industriales llegaron a representar un gran inconveniente como fuentes de polución. Hoy en día, las legislaciones en materia de emisión de contaminantes han permitido reducir el impacto ambiental que tienen las industrias. El cumplimiento de las normas en generación de desechos industriales se ha conseguido de diversas formas, dentro de las cuales destaca la química verde¹. La catálisis constituye un pilar de la química verde, ya que por lo general los procesos catalíticos permiten disminuir tanto el número de reacciones para obtener un producto como la cantidad de subproductos de reacción en comparación con los procesos que no utilizan un catalizador.

Dentro de los procesos catalíticos aquellos que se llevan a cabo en fase homogénea han recibido gran atención debido al mayor número de ventajas que muestran en comparación con los catalizadores heterogéneos, aunque estos últimos han sido empleados en la mayoría de los procesos industriales debido a la facilidad de su proceso de separación y reciclaje. Entre los sistemas catalíticos homogéneos, los que emplean metales de transición han sido de particular interés ya que la regulación de su actividad y selectividad se ha conseguido mediante modificaciones estructurales sobre los ligantes coordinados al centro metálico².

Se han diseñado diversas estrategias para conjuntar los beneficios de la catálisis homogénea y heterogénea, dentro de éstas sobresale el uso de sistemas multifásicos^{3,4,5,6}. Los sistemas bifásicos fluorados son un elegante ejemplo de los sistemas multifásicos; en estos, se tiene una fase orgánica y una fluorada a temperatura ambiente mientras que al elevar la temperatura la miscibilidad de estas fases aumenta hasta formar un sistema homogéneo donde se puede llevar cabo la reacción de catálisis.

Una reacción catalítica industrial muy importante, ya que permite funcionalizar las olefinas provenientes del petróleo, en donde se ha logrado implementar un sistema con menor impacto en el medio ambiente es la hidroformilación.

En este trabajo se presenta el estudio sobre la hidroformilación de olefinas de cadena larga, 1-octeno y 1-deceno, en un medio bifásico fluorado empleando un sistema catalítico formado por rodio y un ligante tioéterfosfina con cadenas perfluoradas. Los estudios que se realizaron

incluyen la evaluación de la actividad y selectividad del catalizador, la determinación de la pérdida de rodio en la fase orgánica y la realización de estudios sobre las especies organometálicas formadas en las condiciones de reacción.

Esta tesis consta de 5 capítulos: antecedentes, planteamiento y objetivos, resultados y discusión, conclusiones y parte experimental.

En el primer capítulo se describen los temas que se consideran necesarios para comprender tanto la ubicación de nuestro estudio como de los resultados obtenidos. En el capítulo subsecuente se plantea la problemática en la que nuestro trabajo pretende aportar y la estrategia que se planteó para conseguir nuestros objetivos.

En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos junto con sus análisis respectivos (el orden en el que se presentan es: síntesis de ligante, evaluación catalítica, caracterización de los modos de coordinación del ligante y caracterización de las especies formadas en las condiciones de reacción). Al finalizar el capítulo se presenta la correlación entre todos los resultados obtenidos, el cual sirve de apoyo para la presentación de las conclusiones en el penúltimo capítulo.

En el último capítulo se presenta, tanto el equipo como las técnicas seguidas en las reacciones de síntesis de los precursores del catalizador, del ligante tioéterfosfina perfluorado y de los complejos organometálicos estudiados. Así mismo, se describen las técnicas y equipos empleados en la preparación de los sistemas catalíticos y en la caracterización de las especies organometálicas formadas en las condiciones de la reacción de hidroformilación.

Los compuestos presentados en este trabajo se van numerando conforme estos aparecen, comenzando con los que se sintetizaron durante este trabajo (parte experimental). Con la finalidad de simplificar el texto, los compuestos se nombran principalmente por el número que les fue asignado aunque también se llega a utilizar el acrónimo correspondiente.

La bibliografía empleada se encuentra al final de cada capítulo.

Referencias:

- ¹ P. T. Anastas, M. M Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686.
- ² P. W. N. M. Leeuwen, *Homogeneous Catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004, p.1-28.
- ³ (a) C. Li, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3095; (b) N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2725; (c) N. Pinault, D. W. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* 241 (2003) 1.
- ⁴ (a) W. Leitner, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 746; (b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* 99 (1999) 475; (c) D. Prajapati, M. Gohain, *Tetrahedron* 60 (2004) 815.
- ⁵ (a) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667; (b) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459.
- ⁶ (a) J. A. Gladysz, D. P. Curran, *Tetrahedron* 58 (2002) 3823; (b) I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 641; (c) J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth (Eds.), *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004; (d) I. T. Horváth, J. Rabai, *Science*, 266 (1994) 72.

1. Antecedentes

1.1 Química verde

La Química es una ciencia que a lo largo de la historia ha permitido la producción de sustancias capaces de resolver muchas de las necesidades primarias y secundarias del hombre. Cuando se diseña un nuevo producto se requiere el desarrollo de metodologías de análisis, síntesis y de sustancias auxiliares. La importancia de la química ha ido en aumento desde la revolución industrial, ya que es la base del diseño de los productos. De hecho, una vez que las legislaciones en materia de generación de desechos fueron planteadas, aproximadamente a finales del siglo pasado, se recurrió a la modificación de los procesos químicos para lograr su cumplimiento. Actualmente, la evolución de las estrategias seguidas para cumplir con las normas sobre generación de desechos ha desembocado en un cambio de mentalidad de no sólo limitarse a cumplir con los límites establecidos por las normas sino que se buscan procesos en los que se evite incluso generar cualquier tipo de desecho, ya que esta última alternativa permite no sólo cumplir con los requerimientos legales sino que también reduce los costos de producción.

Fue a principios de los años noventa que, debido a la gran preocupación que la contaminación generó, se crearon diversas organizaciones que buscaban promover el diseño de procesos que evitaran ó disminuyeran la cantidad de desechos generados. Fue entonces cuando se llevaron a cabo los primeros trabajos, libros y simposia sobre química verde¹. El objetivo de la química verde es el diseño de procesos y productos que disminuyan ó eliminen el uso ó generación de sustancias agresivas con el medio ambiente. La química verde se encuentra fundamentada en doce principios¹ los cuales desglosan los puntos que deben ser atendidos para conseguir procesos más “verdes”. La inclusión de todos los principios en un proceso no ha sido posible hasta ahora sin embargo, se ha logrado disminuir la cantidad de desechos y sustancias peligrosas generadas a en las reacciones. Los doce principios de la química verde son:

1. Es mejor prevenir la generación de desechos que tener que tratarlos.
2. Los procesos sintéticos deben buscar maximizar la incorporación de los materiales usados en el producto final.
3. Las metodologías sintéticas deben ser diseñadas para generar sustancias que tengan poca ó nula toxicidad para la salud humana y el ambiente.

4. Los productos químicos deben ser diseñados para preservar su funcionalidad mientras que su toxicidad es reducida.
5. El uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) debe ser evitado y en caso de ser necesarias deben de ser inocuas.
6. Los requerimientos energéticos deben ser reducidos.
7. El uso de materias primas renovables es mejor que el de materiales no renovables.
8. Las derivatizaciones innecesarias (grupos bloqueadores, protección-desprotección, modificaciones temporales de procesos físicos y químicos) deben ser evitadas.
9. Los reactivos catalíticos son preferibles a los reactivos estequiométricos, siendo mejores conforme la selectividad aumente en el proceso catalítico.
10. Los productos químicos deben ser diseñados para que una vez que han cumplido con su función sean degradados fácilmente.
11. Se necesita el desarrollo de metodologías analíticas que permitan observar en tiempo real el proceso haciendo posible controlar y evitar la formación de subproductos no deseados.
12. Las sustancias involucradas en los procesos químicos deben minimizar el potencial de accidentes químicos (incluyendo liberación de sustancias, explosiones y fuegos).

La química verde ha probado ser una herramienta útil en el diseño de procesos industriales desde aquéllos a gran escala hasta los de química fina (fármacos) pasando desde rubros como sistemas de disolventes hasta métodos de análisis²⁻⁹. Con base en los principios de la química verde es posible realizar diversas mejoras sobre los procesos industriales. A continuación se mencionan algunos ejemplos, así mismo se incluyen entre paréntesis los principios de la química verde involucrados en cada rubro:

Métodos analíticos (11 y 12): El diseño de metodologías de análisis del medio de reacción *in situ* permite observar el medio de reacción en tiempo real para poder corregir e incluso prevenir la generación de sustancias tóxicas ó subproductos no deseados. Adicionalmente, mediante el uso de estos sistemas se podrían llegar a eliminar los desechos generados por las metodologías de análisis clásicas que muchas veces involucran el uso de sustancias tóxicas^{2b}.

Uso de materias primas renovables (1, 4, 7 y 10): Es necesario el aprovechamiento de recursos renovables como fuente de materias primas, ya que hasta ahora el 98 % de los reactivos orgánicos

proviene del petróleo³. Por ejemplo, el uso de carbohidratos de soya y maíz como materia prima en la síntesis de polímeros, también se han obtenido polímeros a partir de glucosa empleando procesos biológicos¹.

Catálisis (1, 2, 6, 8, y 9): En sí el concepto de catálisis es uno de los principios de la química verde. La catálisis no sólo permite reducir los requerimientos energéticos de reacción sino que además permite procesos más limpios al ser más selectivos que los estequiométricos⁴. A las ventajas ya mencionadas debemos añadir que muchas veces una reacción catalítica permite disminuir los pasos de reacción en las rutas sintéticas.

Disolventes (5): Debido a los grandes volúmenes de disolvente que se utilizan en los procesos industriales aunado a la posibilidad para diseñar sistemas que permitan disminuir los procesos de purificación de los productos, han hecho de este rubro uno de los que tiene mayor investigación en la química verde, específicamente ha sido importante la realización de reacciones químicas en nuevos medios de reacción. Algunos ejemplos importantes que posteriormente serán extendidos son:

*Agua como medio de reacción*⁵: diversas reacciones se pueden llevar a cabo en agua realizando algunas adaptaciones sobre los reactivos. El uso de agua como disolvente bajaría los costos de proceso y a la vez permitiría la reducción en la emisión de contaminantes.

*CO₂ en condiciones supercríticas*⁶: el CO₂ supercrítico ha sido el más empleado frente a otros fluidos supercríticos (*sc*) debido a que tanto su presión como temperatura crítica son las más accesibles desde el punto de vista energético ($T_c = 31\text{ °C}$, $P_c = 73.8\text{ bar}$). Como principales ventajas del uso de CO₂ supercrítico tenemos que es inocuo, permite la solubilización selectiva de las sustancias químicas mediante modificaciones en las condiciones de temperatura y presión del sistema con lo que es posible separar selectivamente algunas de estas sustancias.

*Líquidos iónicos*⁷: consisten en sales con puntos de fusión en el intervalo de las temperaturas usadas para las reacciones orgánicas. Dentro de sus ventajas tenemos bajas presiones de vapor y un amplio campo de propiedades ácidas Lewis/Brønsted

del catión, lo cual ha permitido incluso eliminar el uso de algunos reactivos en reacciones que normalmente lo necesitarían⁸.

*Sistemas bifásicos fluorados*⁹: Son novedosos sistemas de reacción consistentes en una fase fluorada y una fase orgánica, cuya miscibilidad depende de la temperatura. Principalmente se han aprovechado en reacciones catalíticas, ya que mediante el diseño adecuado del catalizador es posible confinarlo en la fase fluorada mientras que el resto de las sustancias se encuentran en la fase orgánica, permitiendo así una fácil separación.

El campo de la química verde es extremadamente extenso, y en general se puede decir que todo tipo de metodologías químicas pueden ser diseñadas ó rediseñadas para ser más amigables con el medio ambiente.

1.2 Catálisis

Dentro de la química verde la catálisis es considerada un pilar debido a la serie de beneficios que permite conjuntar. Las reacciones catalíticas permiten reducir los requerimientos energéticos de reacción, aumentar la selectividad del proceso disminuyendo así los subproductos no deseados y además permiten emplear sustancias menos tóxicas. Los sistemas catalíticos tienen asociadas diversas características de importancia industrial. En la tabla 1.1, se comparan algunas de las características más importantes tanto de los catalizadores homogéneos como heterogéneos.

Tabla 1.1. Catalisis homogénea frente a heterogénea.

	Catálisis homogénea	Catálisis heterogénea
Actividad (relativa a contenido de metal)	alta	variable
Selectividad	alta	variable
Condiciones de reacción	suaves	extremas
Vida media del catalizador	variable	alta
Problemas de difusión	ninguno	pueden ser importantes
Reciclamiento de catalizador	difícil	sencillo
Variación de propiedades estéricas y electrónicas del catalizador	posible	no es posible
Elucidación de mecanismo	posible en condiciones aleatorias	mas ó menos posible

La importancia de la catálisis en la industria se debe a que un 80% de los procesos de manufactura involucran el uso de un paso en el que intervienen un proceso catalítico⁴. En específico dentro de los procesos catalíticos el 75% corresponde a procesos catalíticos heterogéneos, donde el catalizador se encuentra en fase sólida mientras que los reactivos se encuentran en fase líquida ó gaseosa. La gama de procesos en los que se utiliza la catálisis abarca desde sustancias producidas en cantidades enormes con estructuras relativamente simples (como el ácido sulfúrico y los combustibles líquidos) hasta procesos en los que se obtienen sustancias en cantidades relativamente pequeñas con estructuras muy específicas (como agroquímicos, polímeros y fármacos entre otros). Muchas de las ventajas que suponen los procesos catalíticos en la industria se deben a las mismas razones por las que los procesos catalíticos son considerados como pilar de la química verde, especialmente por la reducción del costo energético de los procesos, la selectividad y la economía atómica¹⁰.

Por otro lado, el hecho de que la catálisis heterogénea se encuentre extensamente difundida en los procesos industriales se debe a la facilidad con la cual se puede separar y reutilizar el catalizador. Sin embargo, la mayor actividad en condiciones de reacción más suaves¹¹ aunado a una mayor selectividad de la catálisis homogénea (donde el catalizador reside en la misma fase de los productos y reactivos) hace de ésta un tópico tanto de interés académico como industrial. Dentro de los sistemas homogéneos en especial los catalizadores organometálicos con ligantes fosforados han cobrado gran importancia debido a que permiten modular su actividad y selectividad mediante modificaciones estructurales de los ligantes¹².

La actividad se refiere a la velocidad con la cual el catalizador convierte al sustrato en producto(s). La selectividad se refiere a la capacidad que tiene un sistema catalítico para obtener preferentemente un tipo de producto con la mínima generación de productos secundarios. Ya que los productos secundarios pueden variar en características que van desde un grupo funcional hasta en estereoquímica, los tipos de selectividad que pueden ser observados son diversos. Los que resultan de importancia para la presente tesis son:

Quimioselectividad: Se refiere a que un grupo funcional reacciona preferentemente frente a otros presentes en la molécula ó bien la obtención preferentemente de productos con un determinado grupo funcional.

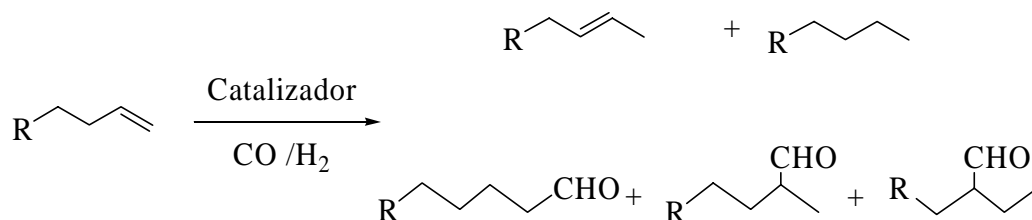
Regioselectividad: Se refiere a la obtención preferencial de un regioisómero frente a otro(s).

Una ventaja adicional de los catalizadores homogéneos es la posibilidad de utilizar técnicas espectroscópicas, como IR y RMN, para estudiarlos permitiendo elucidar los mecanismos de reacción con un buen grado de confianza, abriendo la posibilidad de mejorar el diseño del catalizador.

Todas estas ventajas son prácticamente anuladas cuando se llega al proceso de separación ya que en la mayoría de los procesos industriales se usa la destilación como método de separación, desafortunadamente en dichas condiciones la mayoría de los catalizadores homogéneos descompone. Los pocos procesos industriales en los que actualmente se utilizan catalizadores homogéneos son aquellos en los que los productos y reactivos son muy volátiles¹³. Debido al impacto que el uso de catalizadores homogéneos tendría en los costos de los procesos se han diseñado diversas estrategias para separar el catalizador de los productos y reactivos, permitiendo su posterior reciclaje. Las estrategias que destacan en este tema son el uso de sistemas bifásicos¹⁴ y el uso de soportes para heterogeneizar los catalizadores homogéneos¹⁵.

1.3 Hidroformilación

La reacción de hidroformilación consiste en la formación de aldehídos a partir de alquenos y gas de síntesis (mezcla CO:H₂) mediante la acción catalítica de un complejo metálico. Adicionalmente, en las condiciones de la reacción de hidroformilación se pueden obtener los productos de isomerización e hidrogenación, por lo que el esquema de reacción sería el mostrado en el esquema 1.1.



Esquema 1.1. Productos obtenidos en las condiciones de la reacción de hidroformilación.

Algunos parámetros que resultan útiles en la evaluación de sistemas catalíticos para la hidroformilación de olefinas son:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\sum \text{moles de productos (9-13)}}{\text{moles iniciales de sustrato}} \times 100$$

$$\text{Quimioselectividad hacia aldehídos (\% } S_{ald} \text{)} = \frac{\sum \text{moles de aldehídos (11-13)}}{\sum \text{moles de productos (9-13)}} \times 100$$

$$\text{Regioselectividad (n/i)} = \frac{\text{moles de aldehído lineal (11)}}{\text{moles de aldehído ramificado (12)}}$$

$$\text{TOF} = \frac{(\text{moles de aldehídos formados})}{(\text{moles de catalizador})(\text{tiempo (h)})}$$

La hidroformilación es una reacción catalítica que ha cobrado gran importancia industrial ya que permite la funcionalización de los hidrocarburos provenientes del petróleo. Su importancia industrial es tal que anualmente se producen alrededor 8 millones de toneladas de productos oxo por esta vía¹⁶. La mayoría de los productos obtenidos de esta reacción se emplean en la fabricación de plastificantes y detergentes.

La hidroformilación de alquenos fue descubierta accidentalmente por Otto Roelen en 1938 mientras realizaba estudios sobre la reacción de Fischer-Tropsch. A partir de entonces se desencadenaron una serie de estudios que abarcan desde la caracterización del catalizador hasta la modificación de éste para conseguir cada vez una mayor selectividad en condiciones de reacción lo más suave posibles.

Históricamente se habla de tres generaciones de catalizadores empleados en la hidroformilación de olefinas. La primer generación surge directamente de la especie identificada inicialmente como catalizador, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$. Sin embargo el catalizador de cobalto no modificado, como fue llamado, tenía muchas desventajas ya que para evitar su descomposición se requerían de presiones (en el intervalo 200-350 bar) y temperaturas altas (alrededor de 150 °C), además de que

en las condiciones de reacción se obtenían gran cantidad de productos de hidrogenación, tanto alcoholes como alcanos¹⁷.

La segunda generación de catalizadores permitió que el proceso de hidroformilación se extendiera considerablemente a nivel industrial. En estos catalizadores se realizaron dos grandes cambios, el primero de ellos fue el intercambio de los carbonilos¹⁸ por fosfinas mientras que el segundo tuvo que ver con la introducción de rodio como centro metálico¹⁹. De esta forma las presiones de trabajo requeridas fueron abatidas considerablemente, oscilando entre 20 y 100 bar. Adicionalmente, la selectividad hacia el aldehído lineal aumentó de forma considerable hasta un 90 %, el sistema de cobalto no modificado daba 70 % como máximo²⁰.

La tercera generación responde a la necesidad de desarrollar procesos de separación que permiten reducir el costo energético en los procesos de purificación de los productos así como el posterior reciclaje del catalizador. Actualmente el único proceso empleado a nivel industrial que ha conseguido superar los problemas de separación y reciclaje del catalizador es el proceso de la Ruhrchemie/Rhône-Poulenc²¹, que emplea sistemas bifásicos acuosos en los que el catalizador es confinado en la fase acuosa mediante el uso de una triarilfosfina sulfonada (TPPTS^{21b}, figura 1.2) mientras que los productos residen en una segunda fase orgánica, en este caso la reacción catalítica es de tipo micelar¹³.

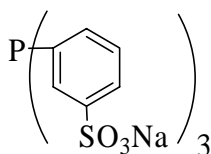


Figura 1.1. TPPTS.

El catalizador basado en rodio presenta ventajas importantes sobre el de cobalto, condiciones de reacción y selectividad principalmente, es por ello que en la hidroformilación de olefinas de cadena corta ($C < 6$) el catalizador de rodio ha desplazado por completo al de cobalto. Sin embargo, en la hidroformilación de olefinas de cadena larga ($C > 6$) se sigue empleando el catalizador basado en cobalto ya que éste resiste las condiciones empleadas durante la destilación de los productos.

1.3.1 Catalizador

El tipo de catalizadores que se han utilizado en las reacciones de hidroformilación principalmente están basados en rodio y cobalto. La estructura general de estos catalizadores es: $[H_X M L_Y (CO)_Z]$, donde L es un ligante fosforado. Los catalizadores que contienen uno ó varios ligantes diferentes de CO e hidrógeno se les llama *modificados*.

Principalmente los ligantes que han sido empleados en la modificación de los sistemas catalíticos son las fosfinas y los fosfitos, debido a la gran actividad mostrada en comparación con otros tipos de ligantes¹⁹. Es por ello que muchos estudios evalúan los efectos estéricos y electrónicos de los ligantes fosforados, así como de su coordinación a centros metálicos²³. Algunos ejemplos de estos ligantes se muestran en la figura 1.2.

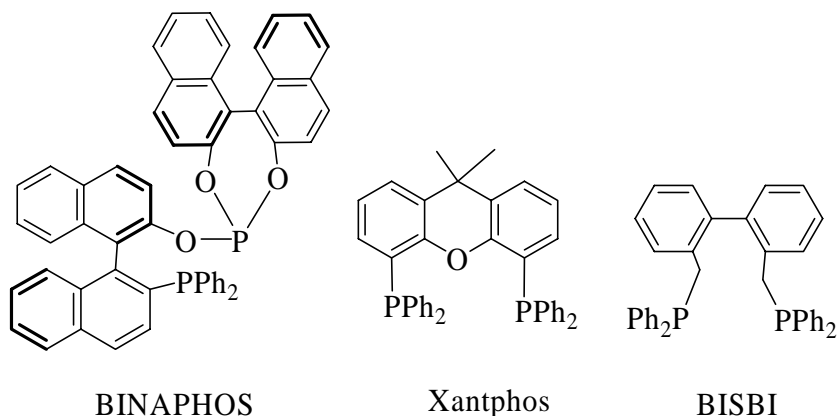


Figura 1.2. Ligantes fosforados empleados en hidroformilación.

Los fosfitos se han empleado en sistemas catalíticos de hidroformilación lográndose obtener velocidades de reacción más altas que cuando se emplean fosfinas sin embargo, estas velocidades tan altas provocan que la reacción de hidroformilación éste limitada por la difusión del CO en el medio de reacción provocando que se formen subproductos de reacción como lo es la isomerización del sustrato, reduciendo la selectividad hacia aldehídos de este tipo de sistemas²⁴.

La cantidad y tipo de sustratos que pueden ser empleados para llevar a cabo esta reacción es muy grande, pero ya que el principal interés en hidroformilación reside en la funcionalización de los derivados del petróleo prácticamente todos los estudios realizados emplean hidrocarburos como sustratos.

A continuación se presenta el orden de reactividad para los alquenos²⁰:

no ramificado/terminal > no ramificado/interno > ramificado/terminal > ramificado/interno

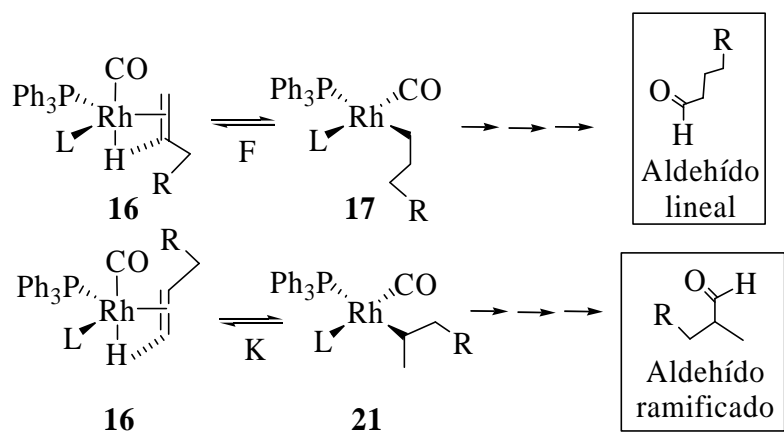
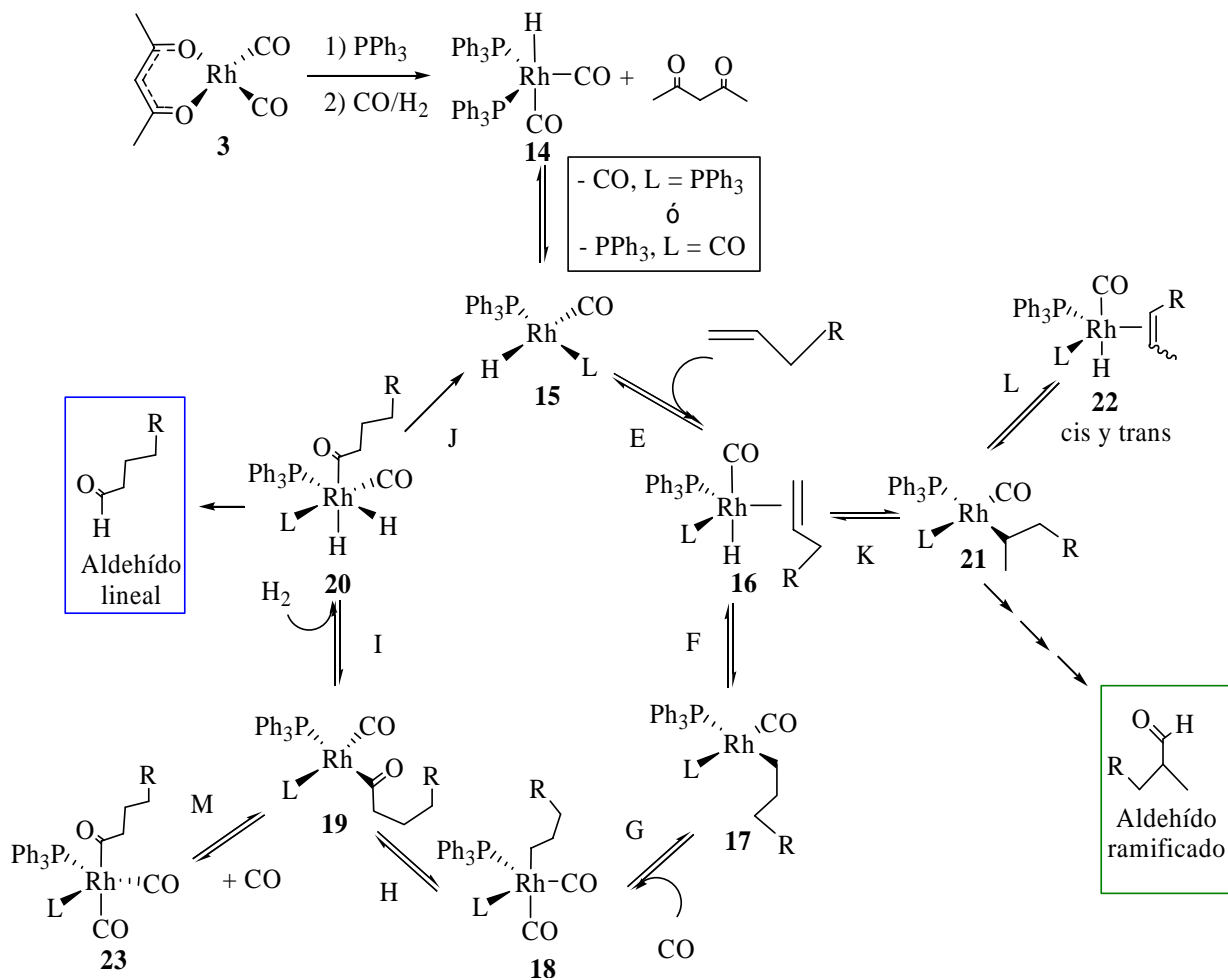
Debe quedar claro que dependiendo de las características del catalizador así como de las condiciones de reacción (centro metálico, ligantes, presión, temperatura, etc.) la actividad y selectividad hacia la formación de aldehídos pueden ser modificadas.

1.3.2 Mecanismo de la reacción

La elucidación del mecanismo de las reacciones catalíticas nos permite controlar los parámetros de actividad y selectividad mediante la modificación ya sea del tipo de ligantes empleados ó de las condiciones de reacción. El mecanismo con mayor validez hasta nuestros días para la hidroformilación de olefinas empleando sistemas catalíticos formados por rodio y fosfinas se muestra en el esquema 1.2¹⁹. En el esquema 1.2 se puede ver que antes de que se lleve a cabo el ciclo catalítico debe generarse un sitio de coordinación vacante para que el sustrato pueda coordinarse (formación de 15, esquema 1.2), una vez que se ha coordinado el alqueno se forma un alquilcomplejo por medio de una reacción de hidrometalación (reacción F y K, esquema 1.2) que es donde se determina la regioselectividad del sistema, formación de aldehído lineal ó ramificado. A continuación se lleva a cabo una reacción de inserción del grupo alquilo a un carbonilo coordinado al metal (reacciones G y H, esquema 1.2) dando lugar a un acilcomplejo. Finalmente se lleva a cabo una reacción de adición oxidante de H₂ con una posterior eliminación reductora del aldehído correspondiente y la regeneración de la especie catalítica (reacción I y J, esquema 1.2).

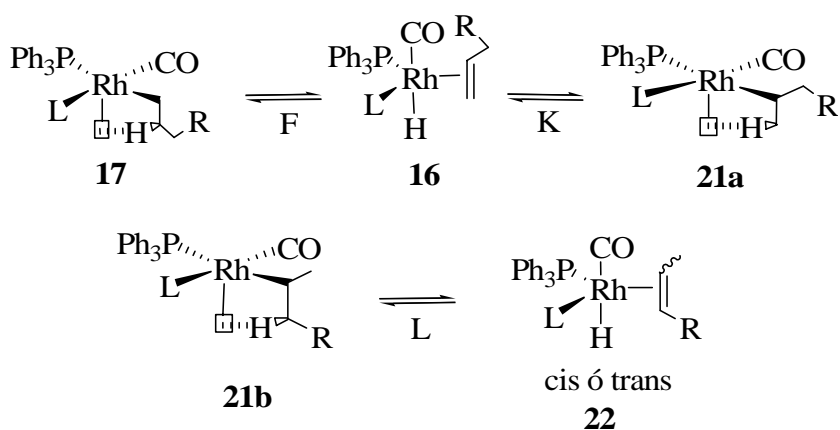
Debe enfatizarse que la regioselectividad del sistema está determinada por la forma en que se lleva a cabo la reacción de hidrometalación del alqueno (esquema 1.3), si se forma el alquilcomplejo ramificado (reacción K, esquema 1.3) este desembocará en la obtención del aldehído ramificado mientras que si el alquilcomplejo lineal es formado (reacción F, esquema 1.3) se obtendrá el aldehído lineal. Se ha observado que al disminuir la presión parcial de CO y aumentar la concentración de ligante fosforado, la selectividad hacia el aldehído lineal se incrementa debido a que en esas condiciones la probabilidad de que más de un ligante se coordine

al centro metálico aumenta provocando una mayor congestión estérica, lo que a su vez favorece la formación del alquilcomplejo lineal sobre la del alquilcomplejo ramificado.



Siguiendo este mismo razonamiento se puede esperar que el uso de un ligante que genere un gran impedimento estérico tendrá mayor regioselectividad hacia el aldehído lineal.

Ya que la reacción de hidrometalación es reversible, por medio de la reacción de β -eliminación (esquema 1.4) en sustratos con más de dos carbonos alifáticos adyacentes al grupo alqueno, es posible obtener el 2-alqueno por isomerización del 1-alqueno. En específico este isómero sólo puede provenir de la reacción de β -eliminación sobre el alquilcomplejo ramificado 21 (reacción L, esquema 1.4) y dependiendo del hidrógeno que sea eliminado se obtiene el 2-alqueno *cis* ó el *trans*.



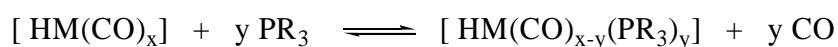
Esquema 1.4. Reacción de β -eliminación.

1.3.3 Parámetros de la reacción

Los principales parámetros de reacción que pueden afectar de forma importante al sistema catalítico son: temperatura, presión y concentración tanto de catalizador como de ligantes.

La temperatura debe ser controlada de forma adecuada ya que conforme ésta aumenta la regioselectividad disminuye (para el catalizador de rodio modificado la temperatura óptima es de 100 °C aproximadamente).

Para los catalizadores de rodio ó cobalto se acepta el siguiente equilibrio de coordinación de fosfina:



A bajas presiones parciales de CO el equilibrio es desplazado a la derecha con lo que la selectividad hacia los aldehídos lineales aumenta, mientras que conforme la presión parcial de CO aumenta el número de fosfinas coordinadas se reduce provocando que la selectividad hacia los aldehídos lineales disminuya. Por otra parte, cuando la presión parcial de H₂ es incrementada, la actividad hacia la hidrogenación y en algunos casos hacia la hidroformilación aumenta.

Un aspecto fundamental en el control de la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos han sido las modificaciones estructurales sobre los ligantes empleados. La regioselectividad del catalizador aumenta conforme se incrementa la concentración de fosfina, ya que las especies catalíticas formadas tienden a tener una mayor cantidad de fosfinas coordinadas al centro metálico provocando un aumento en el impedimento estérico del catalizador y con ello en la selectividad hacia el aldehído lineal. Este efecto puede ó no ser muy marcado dependiendo del tipo de fosfina empleada. Se han realizado diversos estudios con la finalidad de correlacionar las propiedades estructurales y electrónicas del ligante con la selectividad del sistema, abarcando estudios sobre ligantes bidentados²⁴, impedimento estérico²⁵ y basicidad de las fosfinas²⁶, pero hasta ahora los esfuerzos han tenido un éxito limitado.

1.4 Sistemas bifásicos

Retomando la idea de los procesos catalíticos homogéneos con una fácil metodología de separación del catalizador se debe mencionar que se han desarrollado dos grandes estrategias: heterogenizar al catalizador ó usar sistemas multifásicos¹⁴. Los sistemas bifásicos líquido-líquido han generado mayor expectativa y por tanto se han desarrollado un mayor número de investigaciones. La idea primordial en este tipo de sistemas consiste en disolver al catalizador en una fase mientras que los productos permanecen en otra. Para lograr la solubilización selectiva del catalizador en el medio deseado principalmente se han realizado modificaciones sobre los ligantes. Dentro de este tipo de sistemas se ha logrado confinar de manera eficiente al catalizador en medios como: agua⁵, CO₂ en condiciones supercríticas⁶, líquidos iónicos⁷ y disolventes fluorados⁹.

A continuación se describirán los sistemas bifásicos que han generado mayor expectativa. Además, en cada uno de ellos se proporcionan ejemplos específicos para la reacción de

hidroformilación de olefinas de cadena larga catalizada por complejos de rodio con ligantes fosforados, de tal forma que los diferentes sistemas bifásicos puedan ser comparados.

1.4.1 Sistemas bifásicos acuosos

Como su nombre lo dice este tipo de sistemas cuentan tanto con una fase acuosa, donde el catalizador es confinado, como con una fase orgánica donde los productos y reactivos, idealmente orgánicos y poco polares, están solubilizados. De esta forma, la separación y reciclaje del catalizador es un proceso relativamente sencillo que sólo requiere de un proceso de decantación. Adicionalmente, el uso del agua como medio de reacción ofrece beneficios como ser un disolvente económico y de nula toxicidad.

La solubilización del catalizador se logra mediante la introducción de grupos funcionales muy polares en el ligante, en especial hay un gran número de trabajos con fosfinas ya que son ligantes que tienen muchas aplicaciones en reacciones catalíticas. Dentro de los grupos funcionales introducidos en las fosfinas para aumentar la hidrofilia del catalizador se encuentran los siguientes ejemplos: sulfonato ($-\text{SO}_3^-$), amonio (NH_4^+), carboxilato ($-\text{COO}^-$), carbohidrato ($-\text{C}_5\text{H}_9\text{-nO(OH)}_n$), fosfonio y fosfonato ($-\text{PR}_3^+$, $-\text{P(O)(OR)}_2$), hidroxialquil y poliéteres ($-\text{OH}$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$), entre otros^{5c}.

Una de las grandes ventajas que tienen este tipo de sistemas catalíticos es que en general las pérdidas de rodio en la fase orgánica son muy pequeñas, por debajo de los límites de detección, lo cual asegura la conservación de las propiedades del catalizador a través de las reacciones de reciclaje. Una desventaja importante de este tipo de sistemas es que la actividad del catalizador depende de la polaridad del sustrato, conforme ésta disminuye la actividad del sistema catalítico también lo hace debido a que la difusión del sustrato comienza a limitar la velocidad de la reacción. De esta forma las reacciones que involucran sustratos de cadena larga (menor polaridad) generalmente son más lentas a menos que se usen surfactantes ó sustancias que permitan una mejor difusión del sustrato en la fase acuosa. En la tabla 1.2 se presentan algunos ejemplos para la hidroformilación de olefinas de cadena larga ($\text{C} \geq 8$) en condiciones de catálisis bifásica acuosa.

Tabla 1.2. Hidroformilación de 1-octeno empleando catalizadores de rodio en sistemas bifásicos acuosos^a.

Exp	L	[L]/[Rh]	<i>p</i> (bar) ^b	T (°C)	t (h)	C _T (%) ^c	S _{ald} (%) ^d	n/i ^e	TOF (h ⁻¹) ^f	Ref
1	33	10	70	120	2	100	78	3.6	65	5c
2 ^f	33	18	20	100	1	83	97	3.7	1073	27
3	34 (n=6)	10	20	120	6	100	88	9.5	73	5c
4	34 (n=10)	5	15	120	1	100	80	4.5	400	5c
5 ^g	35	5	14	70	24	-	-	49	400	28
6	36	3	14	120	15	100	22	3.2	7	5c

^a [Rh] = 0,2 mol (100 mol 1-octeno)-1; ^b $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2)$; ^c Conversión (C_T %) = ([sust. ini] - [sust. fin]) / [sust. ini]*100; ^d Quimioselectividad hacia aldehídos (S_{ald} %) = [mol aldehídos]/[mol productos totales]*100; ^e Regioselectividad hacia aldehído lineal (n/i) = [nonanal] / [2-metiloctanal]; ^f TOF = [aldehídos] [mol catal]⁻¹(h)⁻¹; ^g uso de surfactante C₂₂H₄₅N(CH₃)₂C₁₆H₃₃Br 5.0 mM, sustrato: 1-dodeceno; ^h [Rh] = 1.7 mM, 15 hrs de incubación.

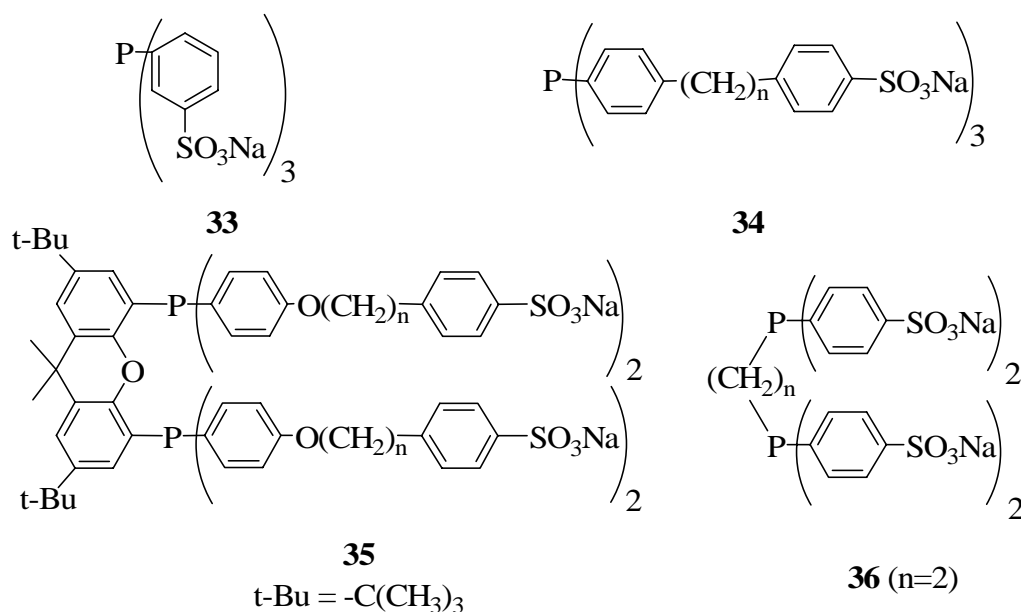


Figura 1.3. Ligantes empleados en catálisis bifásica acuosa.

Los valores de quimioselectividad hacia la hidroformilación de olefinas de cadena larga en sistemas catalíticos bifásicos acuosos son moderados (experimentos 1, 3 y 4, tabla 1.2) a menos de que se usen relaciones [fosfina] / [Rh] mayores (experimento 2, tabla 1.2). Por otra parte, los valores de n/i llegan a ser sólo moderados (experimentos 1, 2, 4 y 6, tabla 1.2). Cabe señalar que la selectividad de este tipo de sistemas catalíticos puede ser mejorada mediante el uso de surfactantes (experimento 2 vs 1, tabla 1.2), sin embargo el uso de sustancias adicionales (puntos

5 y 12 de los principios de la química verde) reduce la funcionalidad de estos sistemas desde el punto de vista de ahorro sobre los procesos de purificación.

1.4.2 CO₂ en condiciones supercríticas.

En general este punto se refiere a fluidos supercríticos (*sc*) que son aquellas sustancias que se encuentran por encima de sus condiciones críticas de presión y temperatura. Su uso como medio de reacción ha sido extendido debido a la capacidad que tienen para modular sus propiedades mediante cambios en la temperatura y presión de trabajo, logrando cambiar de esta forma las solubilidades de las sustancias. Otra ventaja importante de estos medios es la completa miscibilidad que tienen con reactivos en fase gaseosa, cuya difusión en medios líquidos muchas veces limita la actividad de los catalizadores. En particular el *sc*CO₂ ha sido empleado ampliamente debido a su baja inflamabilidad así como a las condiciones relativamente suaves de su punto supercrítico ($T_c = 31.1\text{ °C}$, $p_c = 73.86\text{ bar}$) en comparación con las de otras sustancias, por ejemplo agua ($T_c = 374\text{ °C}$, $p_c = 217.6\text{ bar}$), por lo que a partir de este punto nos limitaremos al CO₂⁶. Sin embargo, la solubilidad de sustancias en este medio está limitada a compuestos de baja polaridad, no iónicos y de masas moleculares bajas. Desafortunadamente la solubilidad de muchos catalizadores, entre ellos los que contienen muchos ligandos arílicos, está limitada en estos medios de reacción. Para lograr la solubilización de los complejos catalíticos en CO₂ supercrítico se han modificado los ligandos. Una de las estrategias consiste en cambiar las partes arílicas de los ligandos por grupos alquilo, en particular la solubilidad aumenta considerablemente si se intercambian por cadenas alquílicas perfluoradas^{29,30}. Algunas otras estrategias incluyen el uso de surfactantes ó codisolventes para aumentar la solubilidad del catalizador aunque no han sido tan explotadas debido a que la finalidad primordial de estos procesos, que es la reducción del proceso de purificación, no es alcanzada.

Técnicamente, lo que se hace es que una vez que se ha alcanzado la conversión deseada se cambian los parámetros de temperatura y presión para permitir la formación de dos fases, las sustancias que sean más volátiles se distribuirán entre las dos fases mientras que las sustancias poco volátiles, como el catalizador, permanecerán en la fase condensada. Algunos ejemplos de sistemas empleados en la hidroformilación de olefinas en *sc*CO₂ se muestran en la tabla 1.3, los ligandos que se usaron se muestran en la figura 1.4.

Tabla 1.3. Hidroformilación de 1-octeno en *sc* CO₂ catalizada por complejos de rodio.

Exp	L	[L]/[Rh]	<i>p</i> (bar) ^a	<i>p</i> _T (bar) ^b	T (°C)	t (h)	C _T (%) ^c	S _{ald} (%) ^d	n/i ^e	Ref
1	-	-	20	200	65	20	≥95	92	1.6	30
2	37a	50	48	257	70	3	99	90.5	3.3	31
3	37b	50	48	257	70	3	92	96.6	4.6	31
4	38	4	40	118	60	2	79	62.2	2.3	32
5	39	10	20	200	65	22	≥99	99	4.5	30

^a $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2)$; ^b $p_T = p(\text{CO}) + p(\text{H}_2) + p(\text{CO}_2)$; ^c Conversión (C_T %) = ([sust. inicial] - [sust. final]) / [sust. inicial]*100; ^d Quimioselectividad hacia aldehídos (S_{ald} %) = [aldehídos] / [total de productos]; ^e Regioselectividad hacia aldehído lineal (n/i) = [aldehído lineal] / [aldehído ramificado].

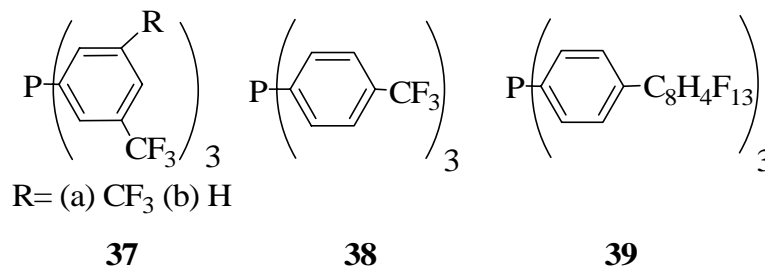


Figura 1.4. Ligantes empleados en hidroformilación en *sc*CO₂.

Se puede observar que para obtener buenas conversiones en tiempos moderados de reacción (experimentos 2 y 3, tabla 1.3) se requieren de relaciones [fosfina] / [Rh] altas. De igual forma para obtener buenos valores de quimioselectividad y regioselectividad se requieren de relaciones [fosfina] / [Rh] altas. Adicionalmente se puede ver que los valores de regioselectividad (n/i) sólo llegan a ser moderados.

1.4.3 Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos⁷ son sales que tienen puntos de fusión dentro de las temperaturas típicas de reacción. Generalmente los líquidos iónicos son sales que contienen un catión con nitrógeno en un heterociclo (como imidazolonio) y un anión inorgánico sin embargo, también se han usado cationes tales como sales cuaternarias de amonio ó fosfonio. Dentro de los beneficios que representa el uso de líquidos iónicos como medio de reacción tenemos: baja presión de vapor, un amplio intervalo de acidez de Lewis/Brönsted del catión, además de que una gran variedad de sustancias (orgánicas, inorgánicas y poliméricas) son solubles en este medio. El uso de líquidos

iónicos no sólo se limita a medios de reacción sino también se utilizan como organocatalizadores, cocatalizadores y en síntesis electroquímicas³³. Cuando los líquidos iónicos se han utilizado como medio de reacción para catálisis, la separación del producto al finalizar la reacción se ha logrado mediante extracciones con disolventes orgánicos ó bien con *scCO*₂³⁴.

El uso de líquidos iónicos como medios de reacción en catálisis permite el uso de ligantes orgánicos sin modificar; sin embargo, la pérdida de rodio en la fase extrayente puede ser reducida mediante la introducción de grupos iónicos sobre el ligante. En la tabla 1.4 se muestran algunos ejemplos de sistemas catalíticos empleados en la hidroformilación de olefinas con catalizadores de rodio en líquidos iónicos^{35,36}.

Tabla 1.4. Hidroformilación de 1-hexeno empleando catalizadores de rodio en líquidos iónicos^a.

Exp	Líquido iónico ^b	L	[L]/[Rh]	<i>p</i> (bar) ^c	T (°C)	t (h)	C _T (%) ^d	S _{ald} (%) ^e	n/i ^f	TOF (h ⁻¹) ^g	Ref
1	[bmim][BF ₄]	40	10	20	100	3.8	95	58	2.2	23 [*]	35
2	[bmim][PF ₆]	40	10	40	100	1.7	68	63	2.6	70 [*]	35
3	[bmim][BF ₄]	41a	10	20	80	3	77	74	3.7	3	36
4	[bmim][BF ₄]	41b	7	20	80	3.5	83	78	4.0	3	36
5	[bmim][BF ₄]	42	4	20	80	3	87	96	2.6	4	36
6	[bmim][PF ₆]	43	10	41	100	3	96	88	12.6	4	36

^a [1-hexeno/Rh] = 800; ^b [bmim] = butilmetilimidazol, [BF₄] = tetrafluoroborato; [PF₆] = hexafluorofosfato, ^c *p*(CO) = *p*(H₂); ^d Conversión (C_T %) = ([sust. inicial] - [sust. final]) / [sust. inicial]*100 ^e Quimioselectividad hacia aldehídos (S_{ald} %) = [aldehídos]/[productos totales]*100; ^f n/i = [aldehído lineal] / [aldehído ramificado]; ^g TOF = [aldehídos] [catalizador]⁻¹(h)⁻¹ a 25% de conversión ^{*} Determinación de TOF durante primeros 30 minutos.

De los ejemplos mostrados en la tabla 1.4 se puede notar que las condiciones de reacción empleadas para llevar a cabo la hidroformilación del 1-hexeno son moderadas, no llegan a ser altas pero tampoco resultan ser suaves. De los experimentos 1 y 2 se puede apreciar en cierta forma que el factor limitante en estos medios es la difusión del gas ya que a pesar de haber elevado la presión del sistema de 20 bar a 40 bar no se logra aumentar velocidad de la reacción. También se debe notar la importancia que tiene cada una de las partes del líquido iónico en específico en este caso se puede notar el efecto de cambiar el anión utilizado en los experimentos

3 y 4. Cuando se emplean fosfitos voluminosos como ligandos fosforados se logra aumentar la regioselectividad del sistema (experimento 6, tabla 1.4).

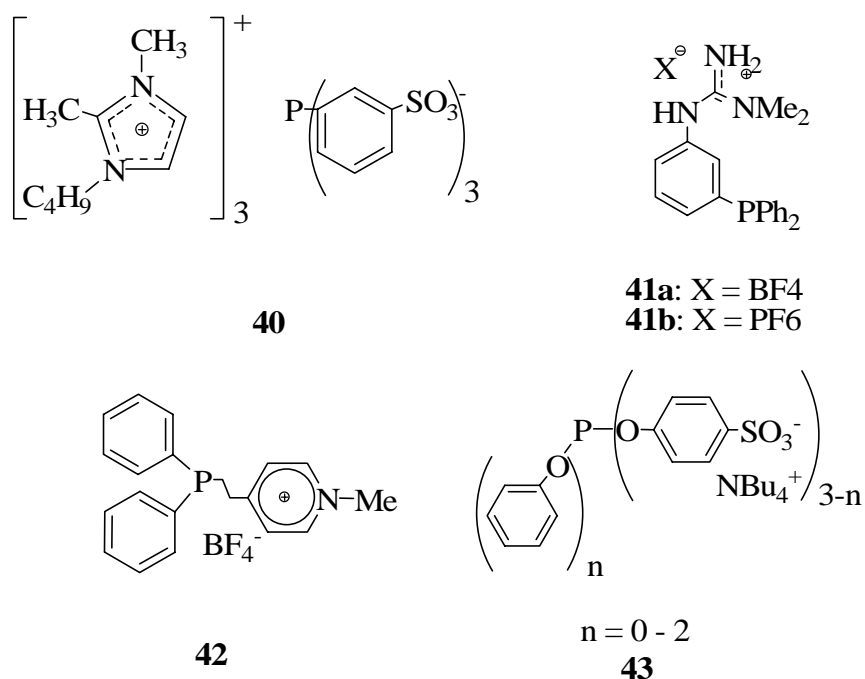


Figura 1.5. Ligandos utilizados en la hidroformilación de olefinas en líquidos iónicos.

1.4.4 Sistemas bifásicos fluorados.

Este tipo de sistemas surgen como una novedosa alternativa para separar el catalizador de los productos en las reacciones catalíticas. Básicamente son sistemas que cuentan con una fase fluorada y una fase orgánica cuya miscibilidad depende de la temperatura. Esta propiedad especial, es aprovechada en catálisis para llevar a cabo una verdadera reacción homogénea a altas temperaturas y posteriormente separar, y reciclar al catalizador mediante el enfriamiento del sistema. Ya que la mayoría de los productos formados son retenidos en la fase orgánica el catalizador es diseñado para que permanezca en la fase fluorada (figura 1.6).

Para lograr el confinamiento del catalizador en la fase fluorada se ha visto que una buena estrategia es la inclusión de cadenas perfluoradas en los ligandos auxiliares sin embargo, se requiere la inclusión de un grupo etileno como aislante de los efectos electroattractores que podría tener la cadena perfluorada⁹.

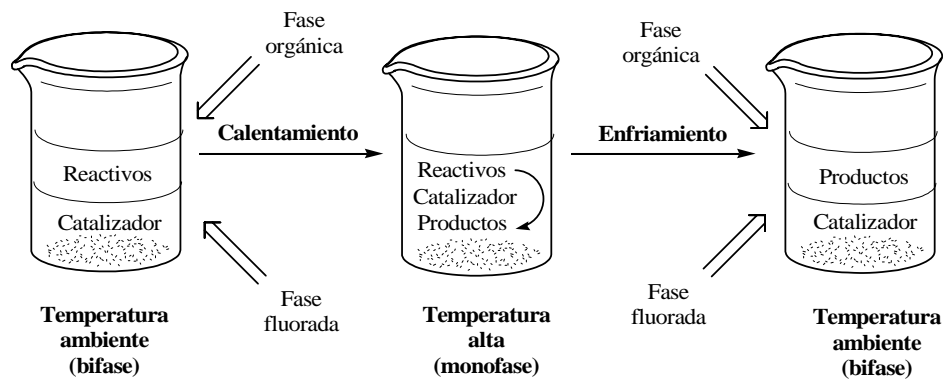


Figura 1.6. Fundamento de la catálisis bifásica fluorada.

El uso de disolventes fluorados en sistemas bifásicos presenta como gran ventaja sobre otros disolventes comúnmente empleados (agua, líquidos iónicos, etc.) estabilidad térmica y química con bajas toxicidades. En general se ha observado que la solubilización adecuada de los catalizadores en los medios fluorados es alcanzada cuando el porcentaje en masa de flúor en el catalizador es de 60 % aproximadamente^{9b}.

De esta forma, el concepto de sistemas bifásico fluorados abre la posibilidad de separar fácilmente, por decantación ó extracción continua, los productos de reacción del catalizador permitiendo el reciclaje de este último. En específico la separación de los catalizadores de rodio durante la hidroformilación de olefinas de cadena larga no había sido lograda sin desactivarlo, ya que las temperaturas empleadas durante la destilación de los aldehídos de cadena larga son altas. Ante esta problemática Horváth introduce el concepto de catálisis bifásica fluorada en la hidroformilación de olefinas, logrando separar al catalizador de los productos sin involucrar el agresivo proceso de la destilación^{9d}.

Para lograr la hidroformilación de 1-deceno Horváth empleó un sistema catalítico de rodio con la alquil fosfina $P\{(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3\}_3$ en un sistema bifásico tolueno/perfluorometilciclohexano. En este caso la selectividad del sistema es moderada a menos de que se utilizaran concentraciones grandes de fosfina perfluorada (relaciones $[L]/[Rh]$ desde 27 hasta 102 con regioselectividades, n/i , entre 3.25 hasta 7.84), pero por otra parte la pérdida de rodio durante 9 reciclajes fue de 1.18 ppm de Rh / mol de undecanal³⁸.

La importancia de este primer trabajo reside en haber mostrado la viabilidad de este tipo de sistemas catalíticos en la hidroformilación de olefinas de cadena larga. La introducción de las arilfosfinas en este tipo de sistemas se debió a que se había visto que éstas pueden producir mejores selectividades hacia aldehídos lineales que las alquylfosfinas^{20,22}. Se encontró que mediante el uso de arilfosfinas y arilfosfitos con cadenas perfluoradas las actividades y selectividades aumentan en comparación con las alquylfosfinas (tabla 1.5). Adicionalmente, uno de estos sistemas fue probado en ausencia de disolvente orgánico comprobando una mayor eficiencia (experimento 4, tabla 1.5).

Tabla 1.5 Hidroformilación de olefinas en sistemas bifásicos fluorados empleando catalizadores de rodio

Exp	sustrato ^a	L	disolvente ^b	[L]/[Rh]	<i>p</i> (bar) ^c	T (°C)	t (min)	C _T (%) ^d	S _{ald} (%) ^e	n/i ^f	TOF (h ⁻¹) ^g	Ref
1	1-dec	44	Tol/C ₆ F ₁₁ CF ₃	53	11	100	-	80	91.5	4.5	0.28	37
2	1-hex	45	Tol/F	3	20	70	60	98.4	89.2	3.8	3600	38
3	1-hex	46a	Tol/F	3	20	70	60	99.2	85.3	8.4	2650	38
4	1-hex	46a	F	3	20	70	30	97.3	85.4	9.3	2250	38
5	1-hex	46b	Tol/F	3	20	70	60	99.9	96.1	5.2	1300	38
6	1-hex	46c	Tol/F	3	20	70	60	99.9	99.2	0.9	4200	38
7	1-dec	47a	C ₈ F ₁₇ H	5	40	80	-	70	85	2.0	10000	39
8	1-dec	47b	Tol/C ₈ F ₁₇ H	5	40	80	-	70	98	3.0	3500	39
9	1-octe	48	Tol/C ₈ F ₁₈	5	40	80	60	96	98	2.7	-	40

^a 1-dec = 1-deceno; 1-hex = 1-hexeno; 1-octe = 1-octeno; ^b Tol = tolueno, F = perfluoro-1,3-dimetilciclohexano;

^c $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2)$; ^d Conversión (C_T %) = ([sust. inicial] - [sust. final]) / [sust. inicial]*100; ^e Quimioselectividad hacia aldehídos (S_{ald} %) = [aldehídos]/[productos totales]*100; ^f n/i = [aldehído lineal] / [aldehído ramificado]; ^g TOF = [aldehídos] [catalizador]⁻¹(h)⁻¹

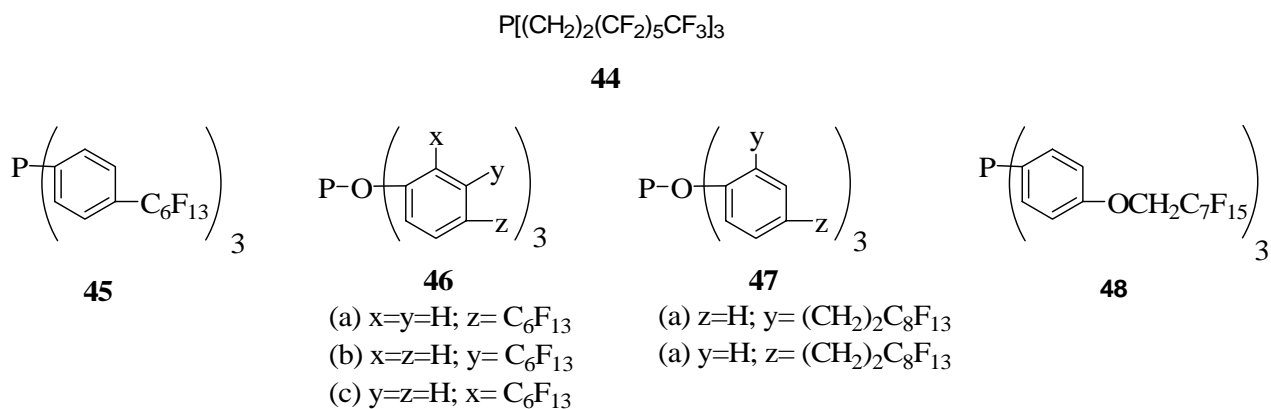


Figura 1.7. Ligantes empleados en la hidroformilación de olefinas en sistemas bifásicos fluorados.

Como se puede observar en la tabla 1.5, la hidroformilación de olefinas de cadena larga con arilfosfinas (experimentos 2 y 9, tabla 1.5) da valores de conversión y quimioselectividad altos, aunque la regioselectividad sólo llega a ser moderada. También debe destacarse que se requieren relaciones [ligante] / [Rh] relativamente bajas, ya sea fosfito ó fosfina, en comparación con el resto de los sistemas bifásicos (líquidos iónicos, CO₂ supercrítico y medios acuosos). Cuando se emplean fosfitos se observa que regulando adecuadamente el impedimento estérico generado por los sustituyentes en el anillo es posible aumentar la regioselectividad (experimentos 3 a 8, tabla 1.5). La posición de la cadena perfluorada en el anillo de los fosfitos afecta fuertemente los valores de regioselectividad, siendo la posición *para* donde se obtienen mejores valores de regioselectividad (experimentos 3, 5 y 6, tabla 1.5). Se puede observar que cuando se emplea el sistema catalítico del experimento 3 en ausencia de disolvente orgánico, la velocidad del sistema aumenta con un ligero aumento en la regioselectividad (experimentos 3 vs 4, tabla 1.5).

De esta forma podemos ver que el empleo de sistemas bifásicos fluorados en catálisis permite conjuntar los beneficios de actividad y selectividad de un verdadero catalizador homogéneo con un fácil proceso de separación que permite su posterior reciclaje.

Debe quedar claro que el diseño de los ligantes juega un papel muy importante, en especial para los sistemas bifásicos en donde permiten no sólo confinar al catalizador en la fase deseada sino que también pueden diseñarse para influir en la actividad y selectividad del sistema catalítico. De hecho muchos trabajos realizados en el campo de la catálisis homogénea se enfocan al diseño de los ligantes para lograr aumentar tanto la actividad como la selectividad de los sistemas catalíticos. Dentro de las estrategias que se han empleado en el diseño de los ligantes el uso de diferentes átomos donadores en un mismo ligante ha encontrado una gran respuesta en procesos catalíticos ya que hacen posible formar diferentes interacciones metal-átomo donador para un mismo ligante coordinado⁴¹. Un caso en específico de esta última estrategia son los ligantes hemilábiles en donde se tiene un átomo donador duro y otro suave, por lo que al coordinarse a un metal se forma un enlace átomo donador-metal lábil mientras que el otro átomo donador forma un enlace firme con el metal. Este concepto es especialmente útil en catálisis ya que el enlace lábil puede disociarse para dar lugar a un sitio vacante de coordinación en donde las moléculas de

sustrato pueden coordinarse, y cuando no hay sustrato el precursor catalítico es estabilizado mediante efecto quelato.

De esta forma, todos los conceptos presentados en este capítulo nos sirven para contextualizar el presente trabajo, con lo que pretendemos alcanzar un adecuado planteamiento del proyecto.

Referencias:

- ¹ P. T. Anastas, M.M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 686.
- ² (a) J.L. Tucker, *Org. Process Res. Dev.* 10 (2006) 315; (b) F. R. P. Rocha, J. A. Nóbrega, O. F. Filho, *Green. Chem.* 3 (2001) 216.
- ³ H. H. Szmant, *Organic Building Blocks of the Chemical Industry*, Wiley, New York, 1989, p. 4.
- ⁴ J. C. Bayón, en: L. A. Oro, E. Sola (Eds.), *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, CYTED, Zaragoza, 2000, p. 11-22.
- ⁵ (a) C. Li, *Chem. Rev.* 105 (2005) 3095; (b) N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2725; (c) N. Pinault, D. W. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* 241 (2003) 1.
- ⁶ (a) W. Leitner, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 746; (b) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* 99 (1999) 475; (c) D. Prajapati, M. Gohain, *Tetrahedron* 60 (2004) 815.
- ⁷ (a) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667; (b) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459.
- ⁸ D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Catal. Today* 74 (2002) 157.
- ⁹ (a) J. A. Gladysz, D. P. Curran, *Tetrahedron*, 58 (2002) 3823; (b) I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 641; (c) J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horváth (Eds.), *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004; (d) I. T. Horváth, J. Rabai, *Science* 266 (1994) 72.
- ¹⁰ M. Eissen, R. Mazur, H. Quebbemann, K. Pennemann, *Helv. Chim. Acta* 87 (2004) 524.
- ¹¹ S. A. Moya, en: L. A. Oro, E. Sola (Eds.), *Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea*, CYTED, Zaragoza, 2000, p. 1-10.
- ¹² (a) Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* (2003) 1890; (b) A. M. Trzeciak, J. F. Ziolkowski, *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999) 883; (c) M. P. Magee, W. Luo, W. H. Hersh, *Organometallics* 21 (2002) 362.
- ¹³ (a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *J. Catal.* 216 (2003) 23; (b) B. Cornils, W. A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 116 (1997) 27.

- ¹⁴ D. J. Cole-Hamilton, *Science* 299 (2003) 1702.
- ¹⁵ B. Cornils, W. A. Herrmann en: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996, vol. 2, p. 575-636.
- ¹⁶ P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2409.
- ¹⁷ R. Lazzaroni, G. Ucello-Barretta, M. Benetti, *Organometallics* 8 (1989) 2323.
- ¹⁸ F. Heck, S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4023.
- ¹⁹ D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1968) 3133.
- ²⁰ C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, H.-W. Bohnen en: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996, vol. 1, p. 29-65.
- ²¹ (a) Rhône-Poulenc Ind. (E. Kuntz *et al.*), FR 2.314.910 (1975) ; (b) E. G. Kuntz, *CHEMTECH*, 17 (1987) 570.
- ²² P. W. N. M. van Leeuwen, C. P. Casey, G. T. Whiteker en: C. Claver, P. W. N. M. van Leeuwen (Eds.), *Rhodium Catalysed Hydroformylation*, Kluwer, Dordrecht, 2000, p. 63-105.
- ²³ P. W. N. M. Leeuwen (Ed.), *Homogeneous Catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- ²⁴ A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* 15 (1996) 835.
- ²⁵ J. Jongma, G. Challa, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* 421 (1991) 121.
- ²⁶ C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 11817.
- ²⁷ H. Fu, M. Li, H. Chen, X. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 259 (2006) 156.
- ²⁸ M. S. Goedheijt, B. E. Hanson, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1650.
- ²⁹ S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 1628.
- ³⁰ D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13398.
- ³¹ A. C. J. Koeken, M. C. A. van Vliet, L. J. P. van den Broeke, B. Deelman, J. T. F. Keurentjes, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 1553.
- ³² S. Fujita, S. Fujisawa, B.M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Arai, *New. J. Chem.* 26 (2002) 1479.
- ³³ H. G. Niessen, A. Eichhorn, K. Woelk, J. Bargon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 182-183 (2002) 463.

- ³⁴ S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 148.
- ³⁵ C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, E. J. Mozeleski, *Polyhedron* 23 (2004) 2679.
- ³⁶ F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, D. Commereuc, L. Saussine, *Chem. Commun.* (2001) 1360.
- ³⁷ I. T. Horváth, G. Kiss, R. A. Cook, J. E. Bond, P. A. Stevens, J. Rábai, E. J. Mozeleski, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3133.
- ³⁸ D. F. Foster D. Gudmunsen, D. J. Adams, A. M. Stuart, E. G. Hope, D. J. Cole-Hamilton, G. P. Schwarz, P. Pogorzelec, *Tetrahedron* 58 (2002) 3901.
- ³⁹ T. Mathivet, E. Monflier, Y. Castanet, A. Mortreux, J. Couturier, *Tetrahedron* 58 (2002) 3877.
- ⁴⁰ A. Aghmiz, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, D. Maillard, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 208 (2004) 97.
- ⁴¹ P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 3953.

2. Planteamiento y objetivos.

Los ligantes que contienen fósforo como átomo donador han sido empleados en la mayoría de los procesos catalíticos industriales de hidroformilación ya que es posible modificar sus propiedades electrónicas y estéricas mediante un diseño adecuado¹. Es ante estas posibilidades que en nuestro grupo de trabajo, previamente se habían sintetizado una serie de ligantes fosforados con cadenas perfluoradas (figura 2.1) para su uso en la reacción de hidroformilación en medio bifásico fluorado.

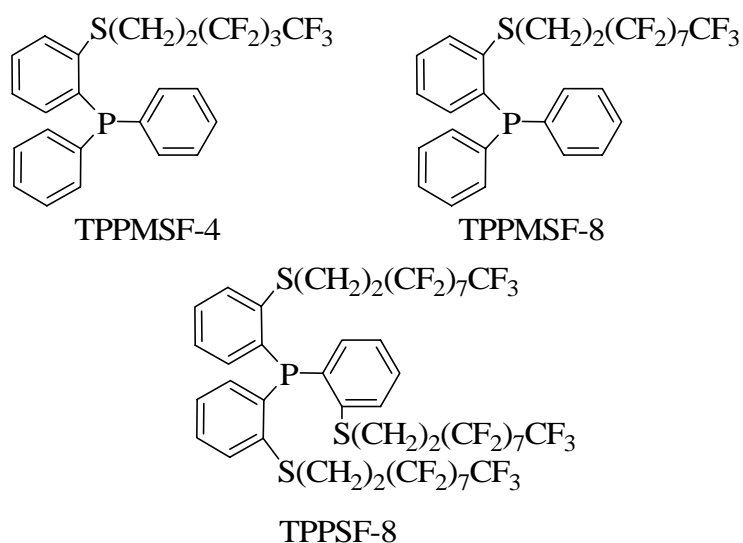


Figura 2.1. Ligantes sintetizados para su uso en hidroformilación bifásica fluorada.

Las cadenas perfluoradas de estos ligantes se incluyeron con el propósito de conseguir el confinamiento del catalizador en la fase fluorada sin embargo, éstas tienen efectos electroattractores importantes que pueden afectar a los átomos donadores (P y S) del ligante por lo que se emplearon grupos etileno como aislantes. El átomo de azufre en posición *orto* al fósforo abre la posibilidad de que las fosfinas de la figura 2.1 actúen como ligantes hemilábiles (en algunos sistemas catalíticos se ha incrementado la actividad por el uso de ligantes hemilábiles²). Además, es probable que la congestión estérica generada por los sustituyentes en posición *orto* al fósforo de las fosfinas mostradas en la figura 2.1 afecte la actividad de los sistemas catalíticos.

Durante estudios previos a este trabajo se determinó que el sistema bifásico formado por perfluorometilciclohexano (PFMC) y ciclohexano era el adecuado para llevar a cabo las reacciones de hidroformilación bifásica fluorada con los ligantes de la figura 2.1, ya que en

éste disolvente fluorado las tres fosfinas son solubles mientras que en ciclohexano su solubilidad es prácticamente nula. Así mismo, en un estudio previo se determinó que el único ligante de los tres de la figura 2.1 que retiene al rodio en la fase fluorada es el TPPSF-8³ (las pérdidas de rodio en la fase orgánica eran cercanas a 2.59 ppm). El principal problema acerca del uso del TPPSF-8 como ligante para la reacción de hidroformilación bifásica fluorada era que el rendimiento global de su síntesis no superaba el 6%. La presente investigación pretende realizar su aportación acerca de los sistemas catalíticos formados con rodio y TPPSF-8.

El objetivo general de este trabajo es el estudio del sistema catalítico $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2] / [\text{TPPSF-8}]$ en la hidroformilación de olefinas de cadena larga. Para ello se propuso la evaluación del desempeño catalítico modificando la presión del sistema y la relación de concentraciones $[\text{TPPSF-8}] / [\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$. De éstos experimentos se determinarán los valores de presión y relación $[\text{TPPSF-8}] / [\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ óptimos para llevar a cabo la hidroformilación de olefinas de cadena larga.

También se hicieron estudios sobre los modos de coordinación del ligante TPPSF-8 al rodio tanto en la reacción TPPSF-8 frente al $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ como frente al complejo cuadrado $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, de tal forma que se obtengan datos estructurales que ayuden a la identificación de las especies organometálicas formadas en las condiciones de reacción de hidroformilación. Con lo anterior, se pretende correlacionar la estructura de las especies catalíticas involucradas en la reacción con la actividad, quimioselectividad y regioselectividad del sistema catalítico.

De esta forma para alcanzar el objetivo general de este trabajo se planteó la siguiente estrategia de trabajo:

- Optimizar la síntesis del ligante TPPSF-8, mediante modificaciones de las condiciones y técnicas seguidas en la reacción de síntesis.
- Evaluar la actividad y selectividad de los sistemas catalíticos formados por $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y TPPSF-8, variando la presión del sistema y la relación $[\text{TPPSF-8}] / [\text{Rh}]$.
- Realizar estudios de reciclaje del catalizador en condiciones óptimas de reacción.

- Caracterizar los complejos formados mediante la reacción de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ con TPPSF-8 (en una relación 1 a 1) y de $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ con TPPSF-8 (en una relación 1 a 1).
- Estudiar mediante RMN de alta presión las especies formadas en las condiciones de la reacción de hidroformilación con $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y TPPSF-8 en una relación 1 a 1.

Referencias:

- ¹ B. Cornils, W.A. Herrmann en: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996, Vol. 1, p. 29-36.
- ² (a) P. Braunstein, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 3953; (b) I. D. Kostas, B. R. Steele, F. J. Andreadaki, V. A. Potapov, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2850.
- ³ P. B. González Aguirre, Tesis de Maestría, UNAM, México, 2003.

3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el estudio estructural y de evaluación catalítica para el sistema [Rh] / [TPPSF-8] en la hidroformilación de olefinas de cadena larga.

En la primer parte se presentan y analizan los resultados obtenidos en la caracterización del ligante TPPSF-8 **6** y su precursor sintético TPPSH **5** (Figura 3.1). La síntesis de estos compuestos, así como la de los precursores catalíticos **1-4** (sección experimental), se realizó de acuerdo a las técnicas informadas en la literatura¹⁻⁶.

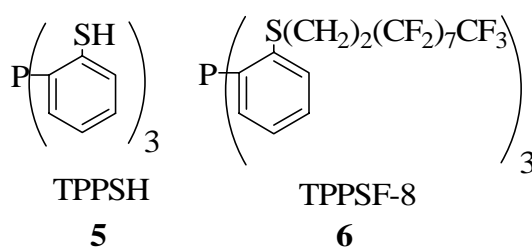
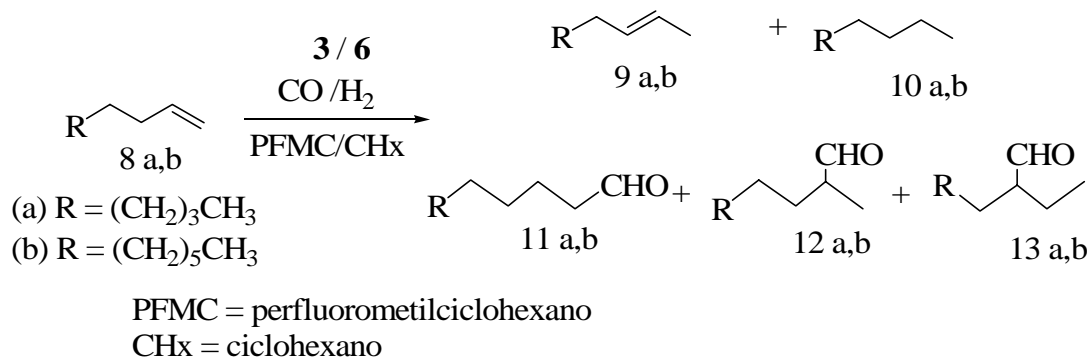


Figura 3.1. Precursor sintético TPPSH **5** y ligante TPPSF-8 **6**.

Posteriormente se presentan los resultados y análisis de las reacciones de hidroformilación bifásica fluorada de olefinas de cadena larga (esquema 3.1) empleando el sistema TPPSF-8 / [Rh(acac)(CO)₂]. Esta parte incluye la preparación del sistema catalítico, el análisis de la mezcla de reacción y la determinación de la pérdida de rodio en la fase orgánica en una serie de reacciones donde la fase fluorada es reciclada.



Esquema 3.1. Reacción de hidroformilación bifásica fluorada empleando al ligante TPPSF-8 **6**.

Con el fin de correlacionar las características estructurales del catalizador con las propiedades del sistema catalítico se presentan los resultados obtenidos en la síntesis *in situ* y caracterización por

resonancia magnética nuclear de alta presión (RMN-AP) de las especies formadas en las condiciones de la reacción de hidroformilación para el sistema $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ / TPPSF-8.

Finalmente, se realiza un análisis conjunto de los resultados estructurales y de actividad del sistema catalítico con el fin de correlacionarlos en la medida que sea posible. Los compuestos se nombran a lo largo del texto de acuerdo a la numeración que se les asigna.

3.1 Síntesis del *tris*(2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina (6)

En nuestro grupo de trabajo se realizó previamente la síntesis de cuatro ligantes para probar su uso en catálisis bifásica fluorada (figura 3.2).

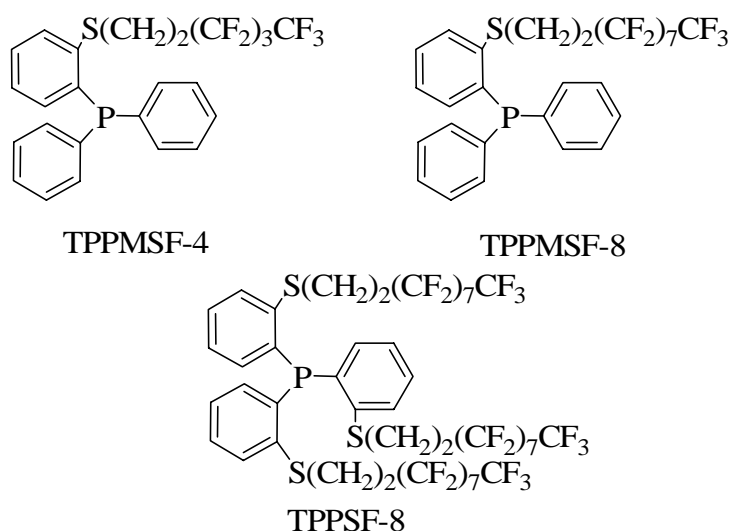
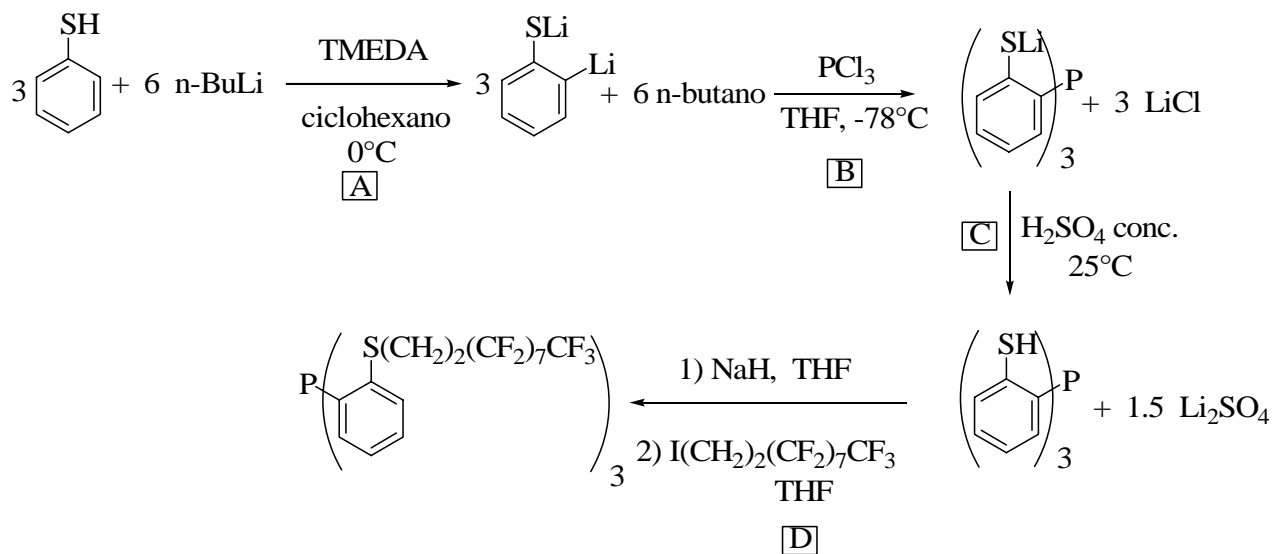


Figura 3.2. Ligantes propuestos para uso en catálisis bifásica fluorada.

De estos tres ligantes sólo el TPPSF-8 formaba un complejo con el rodio que era retenido en la fase fluorada ². Como ya se comentó en el capítulo de planteamiento y objetivos las características importantes de este ligante son:

- 1) Cadenas perfluoradas de ocho miembros en cada uno de los anillos aromáticos que permiten solubilizar y retener al catalizador en la fase fluorada.
- 2) Grupo etileno unido a la cadena perfluorada. Este grupo permite el aislamiento de los efectos electroattractores que pudiera tener la cadena perfluorada sobre los átomos donadores (P y S).
- 3) Inclusión de un átomo de azufre en posición *orto* del anillo aromático de la fosfina que abre la posibilidad de que el TPPSF-8 actúe como ligante hemilábil^{7,8,9}.

La síntesis del ligante TPPSF-8 **6** se realizó siguiendo la ruta sintética mostrada en el esquema 3.2.



Esquema 3.2. Síntesis del ligante TPPSF-8 **6**.

El análisis de la ruta sintética se realiza en dos partes. La primera es la síntesis del precursor sintético del ligante, TPPSH **5** (reacción A → C). La segunda parte es la adición de la cadena perfluorada sobre el tiolfosfina **5** (reacción D).

3.1.1 Síntesis de *tris*(2,2',2''-tio)trifenilfosfina TPPSH (**5**)

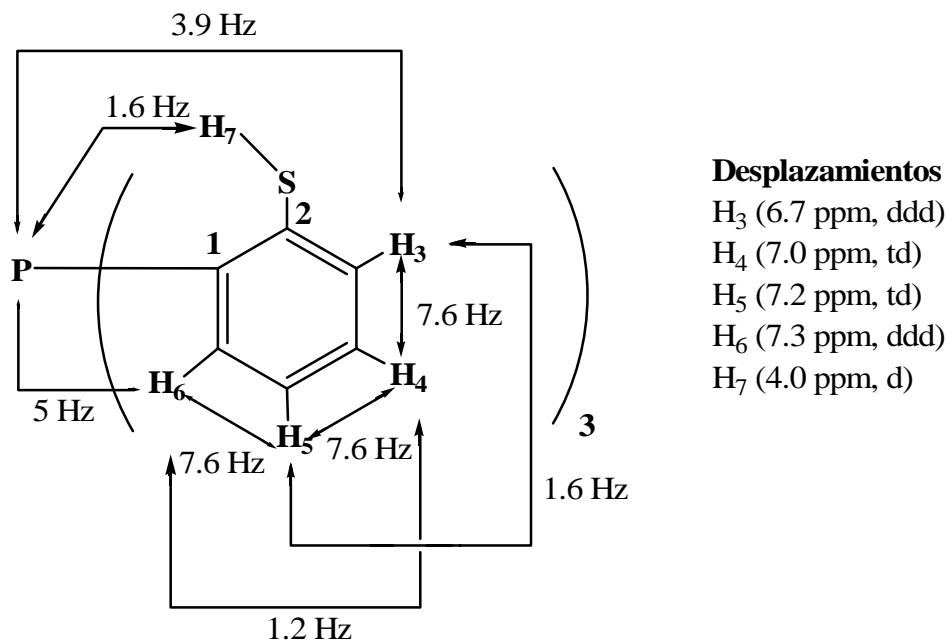
La síntesis del TPPSH **5** parte de tiofenol, el cual presenta una reacción de metalación cuando se añade al n-butil-litio con tetrametiletilendiamina (TMEDA). La TMEDA sirve para aumentar la nucleofilia del n-butilo mediante su coordinación al litio. Los productos de la reacción entre el n-butil-litio y el tiofenol son tiofenolato de litio y butano, éste último una vez que se forma debe tender a desprenderse del medio favoreciendo la continuación de la reacción. Como se agregan dos equivalentes de n-butil-litio se lleva a cabo una segunda reacción de metalación en el segundo protón más ácido del tiofenol, el que se encuentra en posición *orto* al grupo tiolato, obteniéndose el producto dilitiado (reacción A, esquema 3.2). La reacción B (esquema 3.2) corresponde a una sustitución nucleofílica de los tres cloruros del PCl₃ con el producto dilitiado para obtener la sal de litio del *tris*(2,2',2''-tiolato)trifenilfosfina y cloruro de litio. Ya que la electronegatividad del carbono es mayor que la del azufre es de esperarse que el ataque nucleofílico en el PCl₃ lo realice

el carbono, siendo que éste tiene mayor densidad electrónica. Finalmente se acidifica el medio para obtener la tiolfosfina **5**.

Para lograr aumentar el rendimiento de la síntesis de tiolfosfina **5** se realizaron modificaciones de la técnica que había empleado nuestro grupo de trabajo. Dentro de estas modificaciones podemos mencionar el cambio de disolvente de ciclohexano a hexanos durante la formación de la sal de litio del tiofenol. Probablemente, la mejora en el rendimiento de la reacción se deba a la disminución de la pérdida de sal litio del tiofenol durante los lavados, debido al cambio en la polaridad del disolvente. Por otra parte, también se evitó el proceso de filtrado que antes se llevaba a cabo para limpiar la sal de litio del tiofenol ya que este proceso traía muchos problemas en cuanto al manejo adecuado del producto (el filtro se tapaba constantemente obligándonos a abrir el sistema durante periodos cortos que iban disminuyendo el rendimiento del producto). En la presente ruta de síntesis simplemente lavábamos el sólido con hexano seco y posteriormente retirábamos la mayor cantidad de disolvente posible mediante una cánula. También se realizó un cambio en el proceso de purificación de **5**, se empleó diclorometano en lugar de éter para retener al producto mientras se realizaban extracciones con agua de las sustancias polares. La posible razón por la que este cambio ayudó a aumentar el rendimiento reside en que la fosfina **5** es más soluble en CH_2Cl_2 . Estos pequeños cambios lograron elevar el rendimiento de 11.96 % a 29.2 %.

La caracterización de este compuesto por RMN ^1H presenta la señal del tiol esperada de acuerdo a la referencia bibliográfica⁶, y ya que la asignación de la zona de aromáticos no había sido informada se realizó usando como criterio las constantes de acoplamiento y la multiplicidad de las señales. En el esquema 3.3 se muestran las constantes de acoplamiento así como los desplazamientos asignados a los protones del TPPSH **5**.

El acoplamiento con el fósforo en RMN ^1H confirma la formación del enlace entre el fósforo y el anillo aromático del tiofenol. En la RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ sólo se observa un singulete en $\delta -25.63$ que confirma la presencia de **5**⁶.

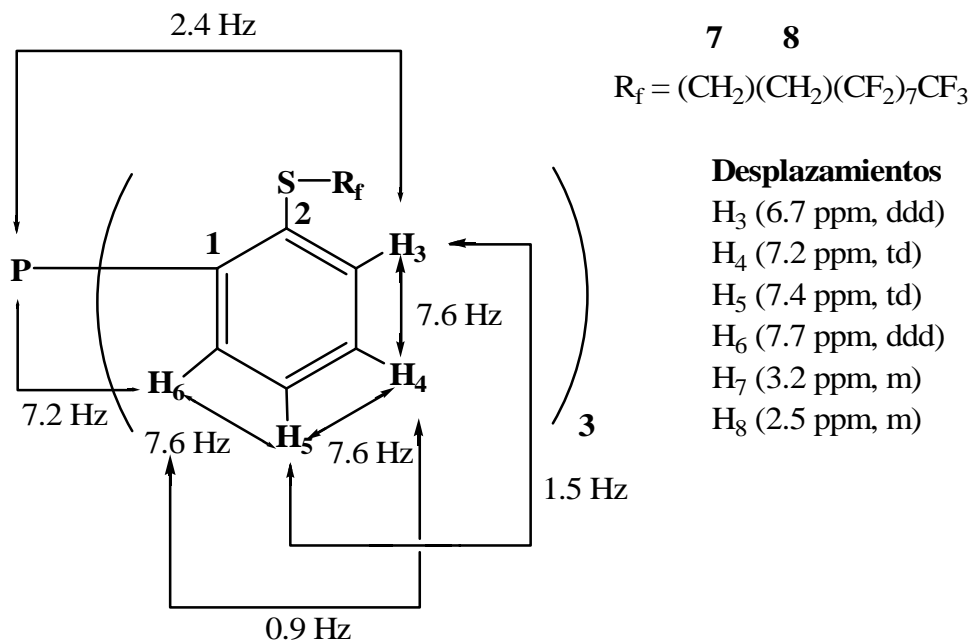


Esquema 3.3. Asignación de señales en RMN ¹H para TPPSH 5.

3.1.2 Síntesis del *tris*(2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina (6)

La introducción de la cadena perfluorada sobre el ligante **5** se realiza mediante dos reacciones sucesivas. La primera es una reacción ácido-base entre el hidruro de sodio con el protón tiólico de **5** para formar H₂ y el tiolato de sodio correspondiente. Esta reacción es favorecida debido a que una vez que el H₂ se forma, éste se desprende del medio de reacción. Posteriormente, la cadena perfluorada se enlaza al azufre del tiolfosfina **5** mediante una reacción de sustitución nucleofílica del yoduro de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo formándose también NaI, que es la fuerza motriz. Visualmente se observa primero la formación de un precipitado blanco, que corresponde al tiolato de sodio de la fosfina **5**, y conforme el producto final se va formando el sólido se disuelve.

La RMN ¹H del compuesto aislado, TPPSF-8, muestra seis señales que confirman la formación del producto deseado, la caracterización de este ligante había sido realizada previamente en forma incorrecta. Una forma rápida de confirmar que la reacción se llevó a cabo es la observación de la señal del protón tiólico que desaparece, con la consecuente aparición de dos señales de segundo orden correspondientes a los protones de los grupos metilénicos unidos a la cadena perfluorada (señales de H₇ y H₈, esquema 3.4). En el esquema 3.4 se muestra la asignación realizada de las señales usando como criterio tanto las constantes de acoplamiento como la multiplicidad de las señales.

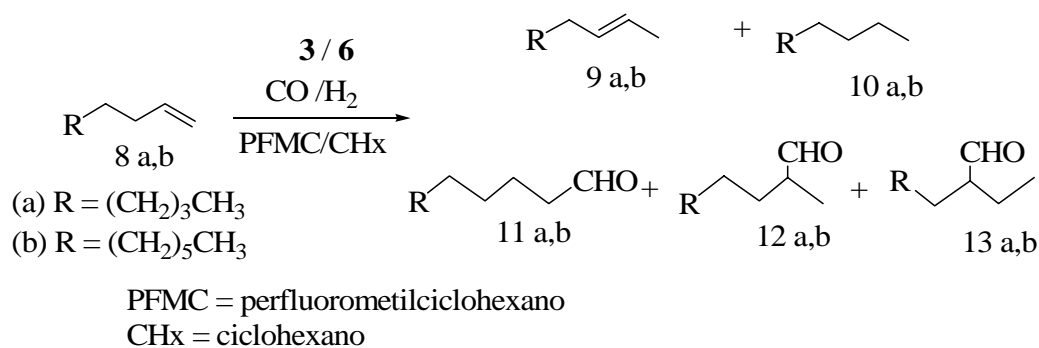


Esquema 3.4. Asignación de señales en RMN ^1H para el TPPSF-8 **6**.

En el espectro de RMN $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ se observa únicamente un singlete en -21.2 ppm, lo que confirma tanto la pureza como la naturaleza del producto obtenido. El rendimiento global de la reacción ascendió hasta 21.9%, superando el que se había obtenido en nuestro grupo, lo que indica que las modificaciones realizadas a las técnicas de trabajo fueron acertadas.

3.2 Evaluaciones catalíticas

Una vez que el ligante fue sintetizado exitosamente, se procedió a evaluar al sistema catalítico formado por el $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ **3** y el TPPSF-8 **6**. Antes de presentar los resultados que se obtuvieron se hará énfasis en algunos detalles de la reacción de hidroformilación (esquema 3.1) que deben tomarse en cuenta durante la discusión de los resultados.



Esquema 3.1. Reacción de hidroformilación.

Algunos parámetros útiles empleados para evaluar los resultados obtenidos en las reacciones de hidroformilación son: conversión (C_T %), quimioselectividad hacia aldehídos (S_{ald} %) y regioselectividad hacia el aldehído lineal (n/i). Las expresiones matemáticas que definen a cada uno de estos parámetros pueden ser consultadas en el capítulo de antecedentes (p. 10).

A partir de este punto cuando se mencione quimioselectividad debe entenderse como la quimioselectividad hacia los aldehídos y cuando se mencione regioselectividad debe entenderse como la regioselectividad hacia el aldehído lineal, a menos de que lo contrario sea indicado.

3.2.1 Ciclo catalítico de la hidroformilación

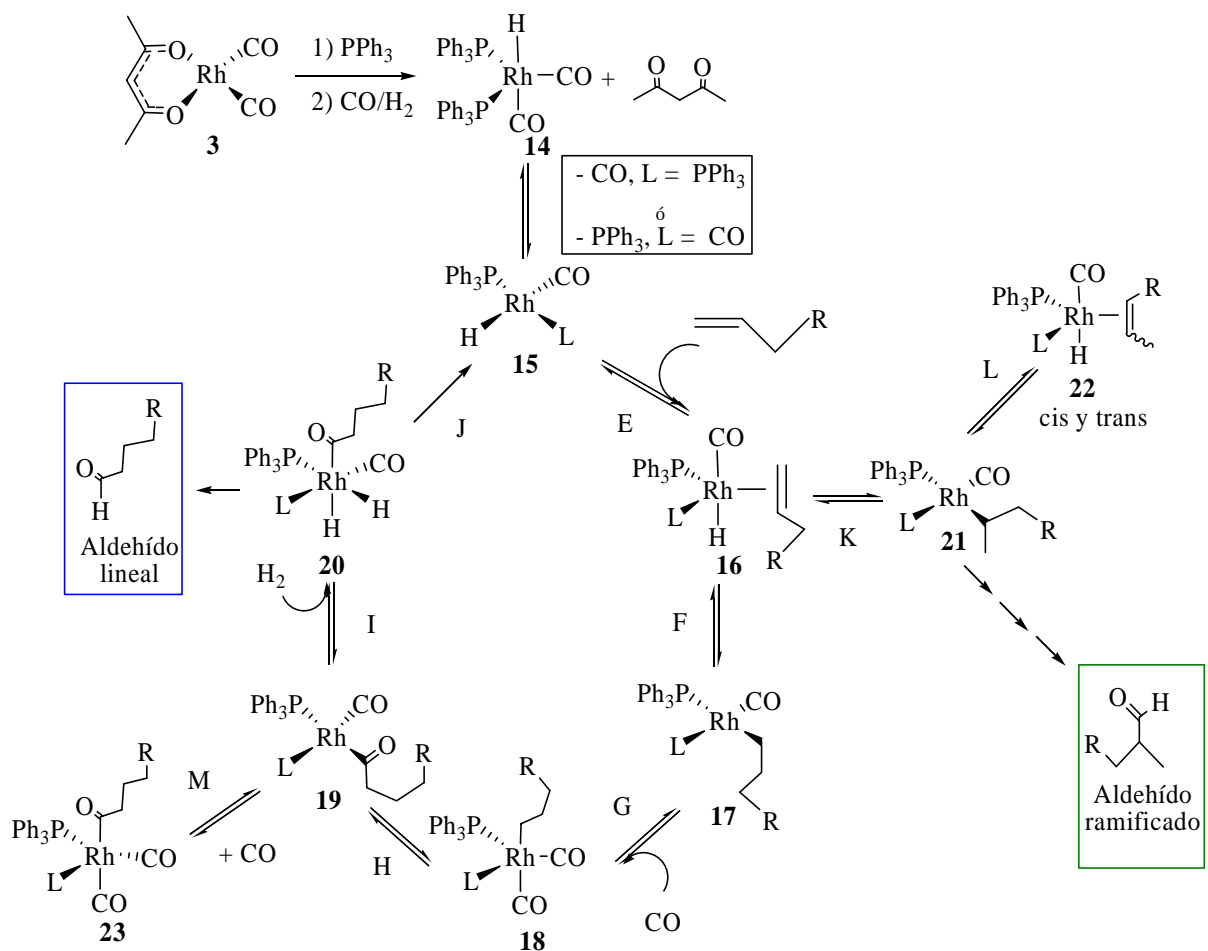
Ya que los resultados obtenidos en las reacciones de hidroformilación se fundamentan en el ciclo catalítico de la reacción éste será retomado para resaltar algunas partes que deben tenerse en cuenta durante la discusión. El ciclo catalítico de la hidroformilación en fase homogénea se muestra en el esquema 3.5¹⁰, para fines prácticos del análisis de resultados se supondrá que éste se conserva en el sistema bifásico fluorado usando el ligante **6**.

Dependiendo de las condiciones de reacción empleadas, el paso determinante de la reacción de hidroformilación cambia. Hasta ahora se han identificado tres reacciones que pueden funcionar como paso determinante de la reacción de hidroformilación^{11, 12, 13}.

Una de las reacciones que ha sido identificada como paso determinante de la reacción es la de formación de **15** a partir de **14** (esquema 3.5). Esta reacción permite generar un sitio vacante de coordinación en el centro metálico para que la olefina pueda coordinarse¹¹⁻¹⁴.

Otra reacción identificada como paso determinante de la hidroformilación es la reacción G del esquema 3.5. Esta ha funcionado como paso determinante cuando la presión de CO es baja ó bien la difusión de este gas en el medio de reacción es deficiente¹³.

Finalmente, también se ha identificado la adición oxidante del hidrógeno al acil complejo **19**^{11,13} (reacción I, esquema 3.5) como paso determinante de la hidroformilación.



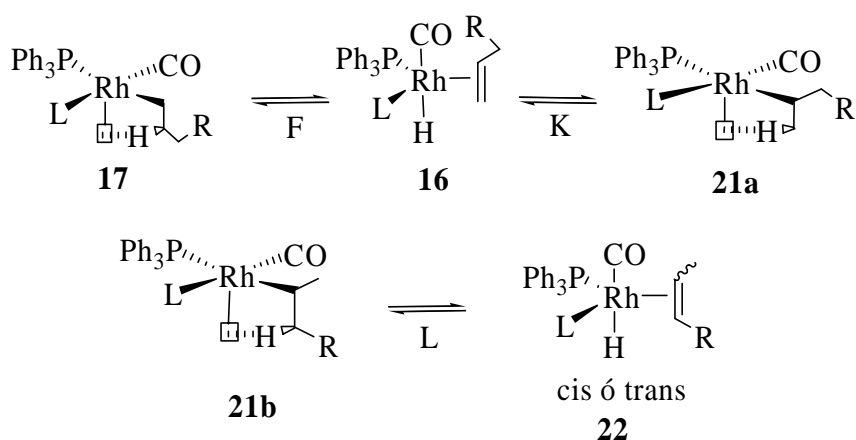
Esquema 3.5. Ciclo catalítico de la reacción de hidroformilación.

De esta forma, dependiendo de las condiciones empleadas es posible favorecer la reacción de hidroformilación respecto a la de isomerización e hidrogenación. Generalmente, las propiedades del sistema que suelen tener mayor efecto sobre la actividad de un catalizador son la presión y la temperatura. En este trabajo se estudiaron los efectos que tenían los cambios en la relación [ligante] / [Rh] y en la presión de una mezcla de CO / H₂ 1 a 1. Se debe notar que la variación en la presión del sistema involucra el cambio de dos variables, la presión parcial de CO y la presión parcial de H₂.

Tomando en cuenta lo que se dijo en el párrafo anterior, se realizará un análisis de los efectos que tienen los cambios en la presión del sistema en cada una de las reacciones identificadas como posibles pasos limitantes de la reacción de hidroformilación. Cuando el paso limitante de la reacción de hidroformilación es la generación de un sitio vacante de coordinación en el centro

metálico, el efecto que tendría un aumento en la presión sería el de retardar la reacción de hidroformilación ya que la concentración de CO en el medio de reacción asciende y por tanto la disociación de un carbonilo del catalizador estaría desfavorecida. Por otra parte, si el paso limitante de la hidroformilación fuese la difusión de CO en el medio, el aumento de la presión del sistema elevaría la actividad ya que la cantidad de CO disuelta en el medio de reacción sería mayor. Finalmente, si la hidroformilación tuviese como paso limitante la adición oxidante del H₂ al acil complejo **19** (esquema 3.5), se esperaría un aumento en la actividad por un incremento en la presión debido a la mayor concentración de H₂ en el medio. Del análisis de los diferentes efectos que tendría un cambio en la presión del sistema sobre la actividad hacia la reacción de hidroformilación, dependiendo del paso limitante de reacción que se tenga, se puede advertir la importancia de controlar estrictamente tanto las condiciones de reacción empleadas como los cambios que se realicen sobre ellas, más aún para los sistemas que se estudiaron en este trabajo ya que las variaciones en la presión del sistema involucraban cambios tanto en la concentración de CO como de H₂.

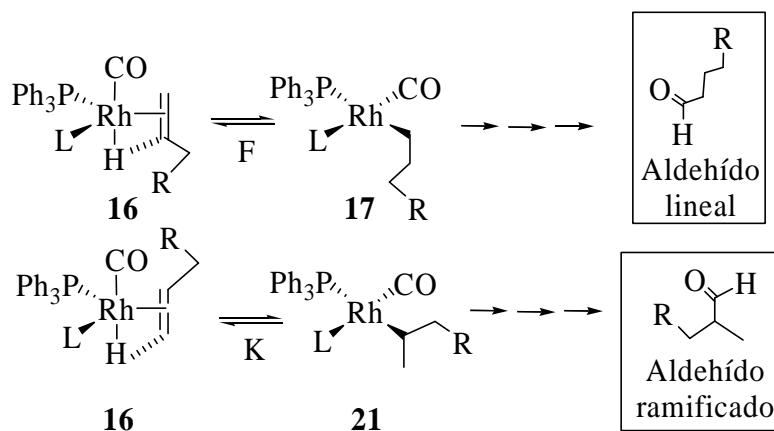
Se debe tener en cuenta que en las condiciones de la reacción de hidroformilación es posible que se lleve a cabo la reacción de β-eliminación (esquema 3.6), por lo que la quimioselectividad del sistema catalítico hacia los aldehídos compite con la reacción de isomerización. Como se puede ver del esquema 3.6, el producto de la isomerización del 1-alqueno sólo puede obtenerse de la β-eliminación sobre los alquilcomplejos ramificados (reacción L, esquema 3.6).



Esquema 3.6. Reacción de β-eliminación.

A temperaturas alrededor de 100 °C, que son las que se emplean comúnmente en la reacción de hidroformilación, la reacción de β -eliminación se favorece respecto a la reacción de hidroformilación para los alquilcomplejos ramificados mientras que para los alquilcomplejos lineales la tendencia es inversa^{12,13,15}. Se ha propuesto que la formación preferente de productos de isomerización por el alquilcomplejo ramificado se debe al mayor impedimento estérico del alquilcomplejo ramificado con respecto al lineal. De esta forma, cuando la reacción de isomerización transcurre en mayor proporción que la de hidroformilación para un sistema catalítico, la relación [aldehído lineal] / [aldehído ramificado] es superior a la que se obtendría si la reacción de hidroformilación ocurriera en mayor proporción, siempre y cuando los tiempos de reacción sean moderados ya que conforme el tiempo de reacción se incrementa la probabilidad de que los productos de isomerización sean hidroformilados aumenta. El incremento en la cantidad de productos de hidroformilación conforme transcurre mayor tiempo de reacción parece deberse a que la cinética de la hidroformilación es lenta.

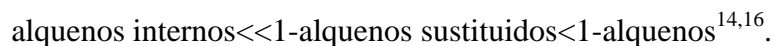
La regioselectividad en la reacción de hidroformilación está determinada por la reacción de hidrometalación de la olefina (esquema 3.7), y debe ser controlada de manera muy eficiente para lograr obtener un sistema muy selectivo, que sea aplicable en procesos industriales¹⁶.



Esquema 3.7. Regioselectividad en la reacción de hidroformilación.

La selectividad hacia la formación de aldehído lineal está íntimamente ligada al impedimento estérico generado en el centro metálico, ya sea por número de ligandos coordinados¹⁵ ó por que el ligante utilizado es voluminoso¹⁴. También es muy importante el impedimento estérico del

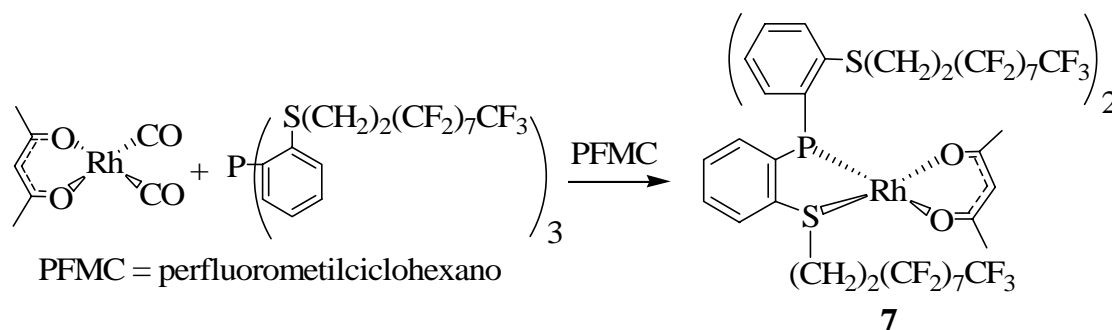
sustrato, de hecho el orden de reactividad de los sustratos hacia la reacción de hidroformilación se incrementa en este orden:



3.2.2 Preparación del sistema catalítico

La correcta preparación del sistema catalítico es fundamental para la obtención de resultados confiables y reproducibles. Por ello es indispensable el planteamiento de una metodología de preparación del catalizador que permita eliminar la mayor cantidad de fuentes de error por pérdida de rodio ó de ligante. La concentración final de rodio en el sistema catalítico es de 1.66 mmol L⁻¹, el cual es un valor que se encuentra en el intervalo de concentraciones típicas de rodio utilizadas en otros experimentos de catálisis¹⁷.

Para evitar las pérdidas tanto de rodio como de ligante se colocan los reactivos directamente en el reactor de acuerdo a la secuencia señalada en la sección 5.4.1. La primer fase del proceso de preparación del catalizador se realiza con la finalidad de permitir la coordinación del ligante TPPSF-8 al rodio, esquema 3.8, formación del complejo **7** (la formación de este complejo se fundamentará en la sección 3.3). En la segunda fase del procedimiento de preparación de la reacción catalítica de hidroformilación se forma la que es realmente la especie catalítica para hidroformilar al sustrato seleccionado, 1-deceno ó 1-octeno.



Esquema 3.8. Síntesis *in situ* de precursor catalítico.

Finalmente se obtienen las alícuotas de fase orgánica, que es donde se encuentran los productos y reactivos, para su análisis por cromatografía de gases de acuerdo al procedimiento señalado en la fase 3 de la sección 5.4.1. Visualmente el confinamiento del catalizador en la fase fluorada parece ser muy eficiente (figura 3.3) ya que la fase orgánica queda translúcida (fase superior, figura 3.3) mientras que la fase fluorada (fase inferior, figura 3.3) tiene una coloración naranja oscuro característica de los sistemas catalíticos de rodio.



Figura 3.3. Separación del PFMC y del CHx a T_{amb} .

3.2.3 Resultados de las reacciones de hidroformilación bifásica fluorada

En la tabla 3.1 se muestran tanto las condiciones como los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos de hidroformilación bifásica realizados.

Tabla 3.1 Hidroformilación bifásica fluorada catalizada por $[Rh(acac)(CO)_2]/L^a$.

Exp	Sustrato	L	p (bar)	$[L]/[Rh]$	t (h)	$C_T(\%)^b$	$S_{ald}(\%)^c$	n/i^d
1	1-octeno	PPh_3	30	4.00	1	77.3	89.3	2.0
2	1-octeno	TPPSF-8	15	1.25	26	11.4	24.0	2.7
3	1-octeno	TPPSF-8	30	2.00	16	66.2	79.1	0.7
4	1-octeno	TPPSF-8	30	4.00	16	82.1	28.5	2.2
5	1-octeno	TPPSF-8	50	2.00	4	83.5	59.2	1.8
6	1-octeno	TPPSF-8	50	4.00	4	81.6	44.5	2.0
7	1-octeno	TPPSF-8	50	4,00	8	82.6	86.9	1.2
8	1-deceno	TPPSF-8	50	2.00	4	65.0	72.9	1.2
9	1-deceno	TPPSF-8	50	4.00	4	54.2	83.0	1.3

^a $p(CO) = p(H_2)$, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $[Rh(acac)(CO)_2] = 0.025\text{ mmol}$, $[sustrato/catalizador] = 400$, 10 mL de PFMC y 5 mL de ciclohexano, ^b Conversión ($C_T\%$) = $([sust. inicial] - [sust. final]) / [sust. inicial] * 100$, ^c Quimioselectividad ($S_{ald}\%$) = $[aldehídos] / [total\ de\ productos] * 100$, no se observan productos de hidrogenación ^d Regioselectividad (n/i) = $[aldehído\ lineal] / [aldehído\ ramificado]$.

Como había sido mencionado en la sección de planteamiento y objetivos se estudiaron los efectos que tienen los cambios en la presión y en la relación de concentraciones [TPPSF-8] / [Rh(acac)(CO)₂], la cual se simplificará como [TPPSF-8] / [Rh] ó [L] / [Rh]. Se debe hacer notar que en el caso de éste sistema catalítico es posible conocer directamente el porcentaje de 1-olefina isomerizada como: $S_{\text{iso}}(\%) = 100 - S_{\text{ald}}(\%)$, ya que no hay productos de hidrogenación. A lo largo del texto se usará el término de actividad, el cual se refiere a la conversión de sustrato en producto(s) por unidad de tiempo (una forma de cuantificar la actividad es mediante el TOF).

3.2.3.1 Generalidades

El experimento 1 se realizó empleando trifenilfosfina (PPh₃) como ligante para tener un estándar de comparación, en las reacciones de hidroformilación en fase homogénea este sistema catalítico es empleado con esta misma finalidad. Su uso como estándar se fundamenta en el gran número de publicaciones de este sistema catalítico (se han informado estudios acerca de: cinética, estructura de las especies catalíticas involucradas y de actividad catalítica^{11,14,18}, entre otros). La principal desventaja de este sistema es que la trifenilfosfina no permite separar al catalizador de los productos mediante un proceso que no descomponga al catalizador y sea económico. Debe señalarse que cuando se realiza el experimento catalítico con PPh₃, el catalizador queda en la fase orgánica, cuando el sistema de reacción está a temperatura ambiente, junto con productos y reactivos.

Mediante la comparación de los experimentos 5 y 6 vs 4, de la tabla 3.1, se puede observar que al aumentar la actividad, la quimioselectividad también se incrementa. Lo anterior sugiere que para lograr un incremento de actividad del sistema catalítico debe favorecerse la reacción de hidroformilación. Por el contrario, la comparación de los experimentos 5 y 6 vs 3 indica que la quimioselectividad disminuye cuando la actividad se incrementa; sin embargo, un análisis más detallado (sección 3.2.3.2) confirma que la verdadera tendencia es que al incrementar la actividad la quimioselectividad también asciende.

En la tabla 3.1 también podemos observar que cuando la quimioselectividad aumenta la regioselectividad disminuye (valores de S_{ald} vs n/i). La explicación sugerida a este comportamiento es que en todos estos sistemas la reacción de hidroformilación del 1-alkeno

ocurre al mismo tiempo que la reacción de isomerización hasta que la concentración de olefina interna supera a la de 1-olefina, es entonces cuando la hidroformilación de las olefinas internas comienza a proceder en mayor proporción. A partir de este punto, si se permite que el tiempo de reacción transcurra la cantidad de aldehídos ramificados aumentará provocando un aumento en la quimioselectividad con una concomitante reducción de la regioselectividad. Este efecto se observa claramente por la comparación de los experimentos 6 y 7 en los cuales las condiciones de reacción son las mismas pero el análisis de los medios de reacción se realiza después de 4 y 8 horas, respectivamente. Se observa que la conversión prácticamente se conserva, mientras la quimioselectividad se duplica y la regioselectividad decrece aproximadamente a la mitad.

3.2.3.2 Efecto de la presión en el sistema

Independientemente de la relación $[L] / [Rh]$ cuando se aumenta la presión del sistema la actividad también se incrementa (experimentos 3 y 4 vs 5 y 6, respectivamente). Cuando la relación $[L] / [Rh]$ es de 2 el aumento en la actividad al subir la presión a 50 bar (experimentos 3 y 5) muestra una disminución en la quimioselectividad, lo que indicaría que la reacción de isomerización aumentó. Estos resultados requieren un análisis más detallado ya que se debe tener en cuenta que para un sistema donde la actividad es moderada, la quimioselectividad depende del tiempo de reacción. En el caso del experimento 3 ($p = 30$ bar) al dejar transcurrir la reacción durante 16 horas se da suficiente tiempo para que una vez que se han formado las olefinas internas estas sean hidroformiladas. Lo anterior está apoyado por la baja regioselectividad obtenida. Por otra parte el sistema del experimento 5 ($p = 50$ bar), donde sólo se dejan transcurrir cuatro horas de reacción, presenta un valor de conversión mayor con un valor de quimioselectividad moderado manteniendo una regioselectividad aceptable.

De estos argumentos debe poderse notar que el sistema del experimento 5 presenta una mayor actividad en la hidroformilación del 1-octeno mientras que el sistema del experimento 3 presenta mayor actividad respecto a la reacción de isomerización. La comparación de los experimentos 3 y 5 deja en claro que el efecto de aumentar la presión en el sistema $[Rh(acac)(CO)_2] / TPPSF-8$ resulta en un aumento en la actividad respecto a la formación de aldehídos.

Este último efecto en la actividad se produce cuando se aumenta la presión manteniendo la relación $[L] / [Rh]$ en 4 (experimentos 4 y 6). Adicionalmente en este último ejemplo es posible observar una ligera disminución en la regioselectividad cuando la quimioselectividad aumenta, este efecto fue explicado en la sección 3.2.3.1.

De esta forma, en ambos casos encontramos que la reacción de hidroformilación se favorece respecto a la de isomerización cuando la presión de gas de síntesis aumenta, manteniendo el resto de las variables constantes. El aumento en la actividad respecto a la formación de aldehídos cuando la presión se incrementa, está relacionado con el paso determinante de la reacción la evidencia experimental concuerda con que éste sea la adición oxidante del H_2 al centro metálico. Las otras dos reacciones que se han identificado como pasos determinantes de la reacción pueden ser descartadas mediante el análisis de los resultados. La coordinación del CO al centro metálico no puede limitar la reacción ya que las presiones utilizadas fueron altas, por otra parte si el paso limitante fuese la generación de un sitio vacante de coordinación entonces el incremento de la presión sería desfavorable para la actividad hacia la formación de aldehídos, ya que de esa forma se aumenta también la cantidad de CO en el medio y por tanto el desplazamiento de éste para dejar un sitio de coordinación libre en el centro metálico resultaría más difícil.

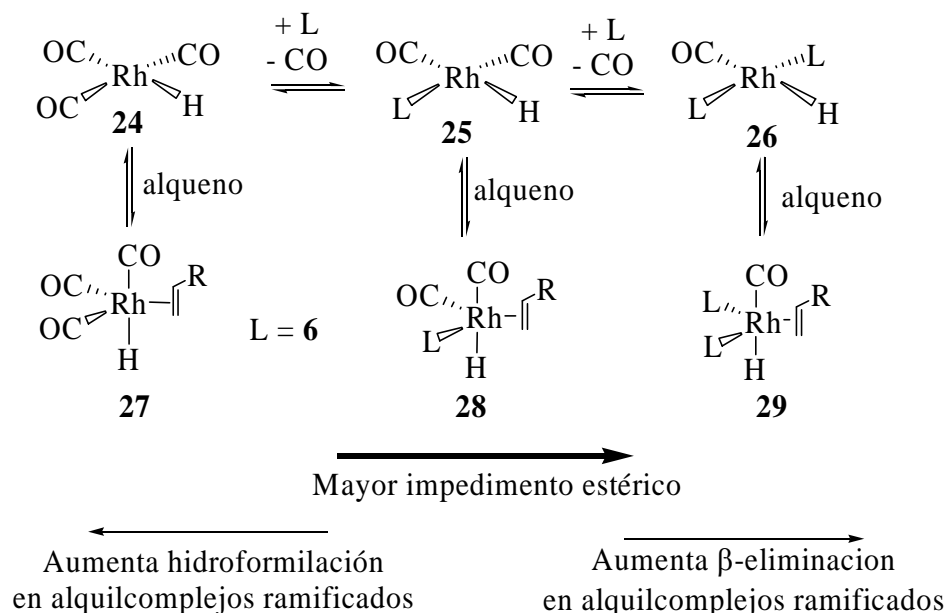
Para poder asignar contundente cual es el paso determinante de la reacción se requeriría de un estudio cinético detallado.

3.2.3.3 Efecto de la relación $[TPPSF-8] / [Rh(acac)(CO)_2]$ sobre el sistema catalítico

Cuando la relación $[6] / [3]$ aumenta de 2 a 4 conservando la presión del sistema, se observa que la quimioselectividad disminuye (experimentos 3 y 5 vs 4 y 6, respectivamente), la regioselectividad se incrementa y la conversión no muestra una tendencia clara ya que a 30 bar aumenta (experimentos 3 vs 4) mientras que a 50 bar prácticamente se conserva igual (experimentos 5 vs 6). El hecho de que la quimioselectividad disminuya cuando la relación $[L] / [Rh]$ aumenta significa que la reacción de β -eliminación está favorecida con respecto a la reacción de hidroformilación, en particular para los alquilcomplejos ramificados ya que sólo de estos se obtienen los productos de isomerización, causantes del decremento de la quimioselectividad. Un comportamiento similar ha sido observado en otros sistemas^{12,13,15}. El

incremento en la regioselectividad cuando la quimioselectividad disminuye sugiere que los productos de hidroformilación provienen en su mayoría de la reacción de hidroformilación del alquilcomplejo lineal mientras que cuando el alquilcomplejo ramificado es formado éste reacciona preferentemente por la reacción de β -eliminación (lo que explica la formación de los productos isomerización).

La razón por la que la reacción de hidroformilación está desfavorecida para los alquilcomplejos ramificados, tiene su origen en la estructura del catalizador formado. Cuando la relación $[L]/[Rh]$ aumenta la clase de especies catalíticas formadas tiende a ser del tipo que se muestra en la parte derecha del esquema 3.9.



Esquema 3.9. Formación de especies catalíticas.

El desplazamiento del equilibrio a la formación de especies catalíticas con fosfinas coordinadas y por tanto con mayor impedimento estérico que la especie **24**, percarbonilada, aumenta la propensión de los alquilcomplejos ramificados a presentar la reacción de isomerización frente a la de hidroformilación, sección 3.2.1. Es de esperarse que el 2-alqueno que se forma principalmente es el de configuración *trans* ya que el impedimento estérico que se maneja durante su formación es menor que si se formara el producto *cis*.

3.2.3.4 Efecto del sustrato

Cuando el sustrato se cambia de 1-octeno a 1-deceno se observa un cambio considerable en el comportamiento del sistema. En general, cuando cambia el sustrato a 1-deceno se observa que la conversión del sustrato disminuye, la quimioselectividad aumenta y hay una disminución importante en la regioselectividad. El hecho de que la regioselectividad sea prácticamente 1, mientras que la conversión es más baja y la quimioselectividad es relativamente alta parece indicar que la especie que está llevando a cabo la reacción de hidroformilación no tiene ligante coordinado al centro metálico (especie **24**, esquema 3.9), esta propuesta está apoyada por el comportamiento observado en algunos otros trabajos^{19,20}.

La razón por la cual probablemente suceda es que la coordinación del 1-deceno al catalizador con fosfinas esté muy desfavorecida por el impedimento estérico mientras que en el caso de la coordinación a la especie del tipo **24**, esquema 3.9, la congestión estérica no resulta ser un problema. Sin embargo, no se esperaba que el incremento de la cadena del sustrato en dos carbonos, aumentara el impedimento estérico de forma tan importante.

3.2.4 Reciclaje de la fase fluorada

Una de las ventajas que ofrece el uso de sistemas bifásicos fluorados en la hidroformilación de olefinas consiste en la posibilidad de reciclar al catalizador. Es por ello que se realizó una serie de reacciones de hidroformilación bifásica fluorada en las que se recicló la fase donde reside el catalizador (experimentos 9 a 11). Los resultados se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Hidroformilación bifásica fluorada con reciclaje de fase fluorada^a

Exp	Número de reciclaje	C _T (%) ^b	S _{ald} (%) ^c	n/i ^d
9	-	82.6	86.9	1.2
10	1	78.9	82.0	1.2
11	2	85.1	47.3	1.8

^a $p = 50$ bar, $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2)$, $T = 80$ °C, $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2] = 0.025$ mmol, $[\text{sustrato}] / [\text{catalizador}] = 400$, $[\text{TPPSPF-8}] / [\text{Rh}] = 4$, 10 mL de PFMC y 5 mL de CHx, tiempo de reacción = 8 horas; ^b Conversión (C_T%) = $([\text{sust. inicial}] - [\text{sust. final}]) / [\text{sust. inicial}] * 100$; ^c Quimioselectividad (S_{ald}%) = $[\text{aldehídos}] / [\text{total de productos}] * 100$; no se observan productos de hidrogenación; ^d Regioselectividad (n/i) = $[\text{aldehído lineal}] / [\text{aldehído ramificado}]$.

En la primer reacción de reciclaje de la fase fluorada (experimento 10) se observa que prácticamente la conversión, quimioselectividad y regioselectividad se conservaron. Para la segunda reacción de reciclaje (experimento 11) la actividad presenta sólo ligeros cambios mientras que la quimioselectividad disminuye dramáticamente y la regioselectividad (n/i) aumenta, lo que sugiere que la especie catalítica cambia. Este comportamiento es similar al que se observó comparando los experimentos 3 y 5 vs los experimentos 4 y 6. Tomando en cuenta que este efecto es observado cuando la relación $[L] / [Rh]$ aumenta, podemos pensar que entre las reacciones 10 y 11 hubo pérdida de rodio importante de la fase fluorada, provocando un aumento en la relación $[L] / [Rh]$.

Para apoyar nuestra propuesta se requería determinar el rodio en las fases orgánicas de nuestros sistemas de reciclaje. Estos experimentos se llevaron a cabo empleando espectrometría de emisión atómica usando plasma inductivamente acoplado (AES-ICP). Los resultados obtenidos en estas determinaciones de rodio se muestran en la tabla 3.3.

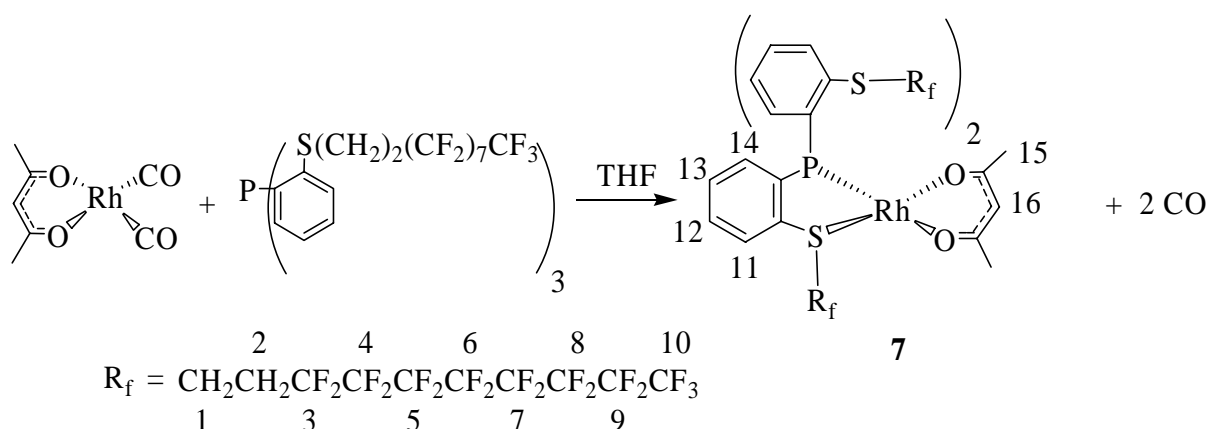
Tabla 3.3. Pérdida de rodio en la fase orgánica de los sistemas bifásicos.

Exp	ppm de Rh	% de pérdida de Rh
9	3.1	1.8
10	3.1	1.8
11	2.8	1.6

Los resultados señalan que la pérdida de rodio en la última reacción es menor que en los casos anteriores. La pérdida total de rodio en fase orgánica para el inicio de la segunda reacción de reciclaje (pérdidas de rodio en la fase orgánica durante los experimentos 9 y 10) era de 6.2 ppm (3.6 % del rodio inicial). Probablemente es la pérdida total la que explicaría el cambio de comportamiento catalítico ya que la relación $[TPPSF-8] / [Rh]$ cambia ligeramente, aunque este valor de pérdida de rodio es normal para este tipo de sistemas²¹. Las pérdidas de rodio por si solas no permiten explicar de forma satisfactoria el comportamiento catalítico observado por lo que probablemente hay otros factores que influyen en la pérdida de la quimioselectividad del catalizador entre los que puede destacarse la pérdida de ligante en la fase orgánica.

3.3 Síntesis y caracterización del complejo [Rh(acac)(TPPSF-8)] (7)

Con la finalidad de conocer más a fondo el sistema catalítico estudiado, se realizaron una serie de estudios sobre los modos de coordinación del ligante **6** al rodio. Estos estudios incluyen tanto la coordinación al precursor sintético del catalizador (complejo cuadrado de rodio) así como el de la coordinación al complejo pentacoordinado [RhH(CO)(PPh₃)₃]. Una vez que se poseían datos estructurales sobre la coordinación del ligante tanto a un complejo pentacoordinados como a un complejo cuadrado se procedió a realizar el estudio *in situ* de las especies organometálicas generadas en las condiciones de la reacción de hidroformilación empleando el sistema **6** / **3**. En el esquema 3.10 se muestra la reacción que se realizó para determinar el modo de coordinación del ligante TPPSF-8 al precursor sintético del catalizador [Rh(acac)(CO)₂].



Esquema 3.10. Reactividad de [Rh(acac)(CO)₂] con TPPSF-8.

La reacción ocurre a través del desplazamiento de los carbonilos de la esfera de coordinación del rodio por la fosfina **6**. De hecho, durante la reacción se observa un ligero desprendimiento de gas del medio de reacción, lo que confirma el desplazamiento efectivo del CO por el ligante.

El análisis elemental del compuesto **7** dió los siguientes resultados: C, 32.90 %; H, 1.9 %; S, 5.07 %. Los porcentajes teóricos calculados son: C₅₃H₃₁S₃O₂RhPF₅₁ (1898.08): C, 33.54 %; H, 1.63 %; S, 5.07 % (porcentajes de error: C, 1.9 %; H, 14.2 %; S, 0 %). Los valores del análisis elemental obtenido concuerdan razonablemente con la formación del compuesto propuesto.

3.3.1 Espectrometría de masas

En la tabla 3.4 se muestran las principales señales de los fragmentos identificados en el espectro de masas FAB⁺ del compuesto **7**.

Tabla 3.4. Datos de espectroscopía de masas (FAB⁺) del compuesto **7**.

Señal	Fragmento	Relación m/z	Masa molecular
1	C ₅₃ H ₃₁ F ₅₁ O ₂ PRhS ₃	1899	1898, [M]+1
2	C ₅₁ H ₃₁ F ₄₇ O ₂ PRhS ₃	1799	1799, [M] - [CF ₂ =CF ₂]
3	C ₄₃ H ₂₇ F ₃₄ O ₂ PRhS ₃	1451	1452, [M] - [(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃]
4	C ₄₁ H ₂₇ F ₃₀ O ₂ PRhS ₃	1351	1351, (señal 3)-[CF ₂ =CF ₂]
5	C ₃₃ H ₂₃ F ₁₇ O ₂ PRhS ₃	1004	1004, (señal 3)-[(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃]

Del patrón de señales, se observa que la olefina CF₂=CF₂ procede de la fragmentación del ligante. Así mismo, se observa que el fragmento correspondiente a la cadena perfluorada con los grupos metileno ((CH₂)₂(CF₂)₇CF₃) se pierde. Cabe destacar que en el espectro de masas del compuesto **7** se observa una señal con una relación m/z de 1713 correspondiente al ion molecular + 1 del ligante **6** más oxígeno, lo cual confirma que el ligante TPPSF-8 se oxida.

3.3.2 Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo se realizó con la finalidad de determinar la presencia de carbonilos coordinados al centro metálico, ya sea como ligantes terminales ó como carbonilos puente. En la tabla 3.5 se incluyen los datos de las señales representativas encontradas en el espectro de infrarrojo del compuesto **7**.

Tabla 3.5. Bandas en el espectro de IR del compuesto **7**.

Compuesto	Bandas(cm ⁻¹)
	3058, 2656, 1579, 1517, 1428, 1205
7	1148

La banda en 3058 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento C-H_{arom}, la banda en 2656 cm⁻¹ corresponde a la banda de estiramiento C-H_{saturado}, las bandas en 1579 y 1517 cm⁻¹ corresponden a bandas de estiramiento del enlace C-O del acetilacetato coordinado al Rh,

considerando el equilibrio ceto-enólico. La señal en 1428 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C-C_{arom}. Las señales en 1205 y 1148 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento C-F para el grupo CF₃ y CF₂ respectivamente. Es importante hacer notar que no se observan vibraciones de carbonilos, lo cual indica que el ligante **6** desplaza a ambos carbonilos del [Rh(acac)(CO)₂] puesto que se usó una estequiometría 1:1 de rodio a fosfina **6**. La explicación más plausible respecto al desplazamiento del segundo carbonilo es la coordinación del azufre del tioéter formando un anillo quelato de cinco miembros, como se indica en el esquema 3.10.

3.3.3 Espectroscopía de RMN ¹H

En la tabla 3.6 se muestran los desplazamientos de las principales señales observadas en el espectro de RMN ¹H, se utilizó CDCl₃ como disolvente para la obtención del espectro.

Tabla 3.6 Espectroscopía de RMN ¹H del compuesto **7**

Señal	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
a	7.5	s	14.6	H _{arom}
b	3.6	s	0.6	H _{acac}
c	3.0	m	6.0	S-CH ₂
d	2.1	m	7.1	CH ₂ -CF ₂
e	1.7	s	6.3	CH _{3(acac)}

Se debe señalar que la forma de las señales en 3.0 y 2.1 ppm es muy parecida a la de las señales que aparecen en esta zona del espectro del ligante libre, la diferencia es que en este caso las señales se encuentran desplazadas con respecto a las del ligante libre ($\delta_6 = 3.2$ ppm y 2.5 ppm). En cuanto a los valores de las integrales, coinciden razonablemente para una relación [Rh(acac)(CO)₂] / **6** (1:1). En el caso de la señal *a*, ésta tiene una deformación lateral que probablemente afecte el valor de la integral, además de que la señal del disolvente aparece muy cerca de esta zona (7.24 ppm). El espectro de RMN ¹H sugiere que sólo se forma una especie por la coordinación del ligante al rodio, pero para tener certeza de la pureza del complejo formado se realizó la RMN ³¹P en donde las especies que formen un enlace P-Rh deberán verse como dobletes.

3.3.4 Espectroscopía de RMN ^{31}P

El espectro de RMN ^{31}P (obtenido en CDCl_3) presenta únicamente dos señales. Un singulete en 28.9 ppm correspondiente al óxido del TPPSF-8 y un doblete en 77.3 ppm con una $^1J_{\text{Rh-P}}$ de 143.3 Hz. Ya que sólo se observa un doblete en este espectro es claro no sólo la coordinación del ligante al rodio sino también que sólo se forma una especie. Se presentan algunos datos obtenidos de la literatura²²⁻²⁴ para la coordinación de fosfinas a Rh en complejos cuadrados, figura 3.4. Tales datos, confirman que el compuesto **7** es una especie cuadrada en la cual el ligante forma un anillo quelato de cinco miembros.

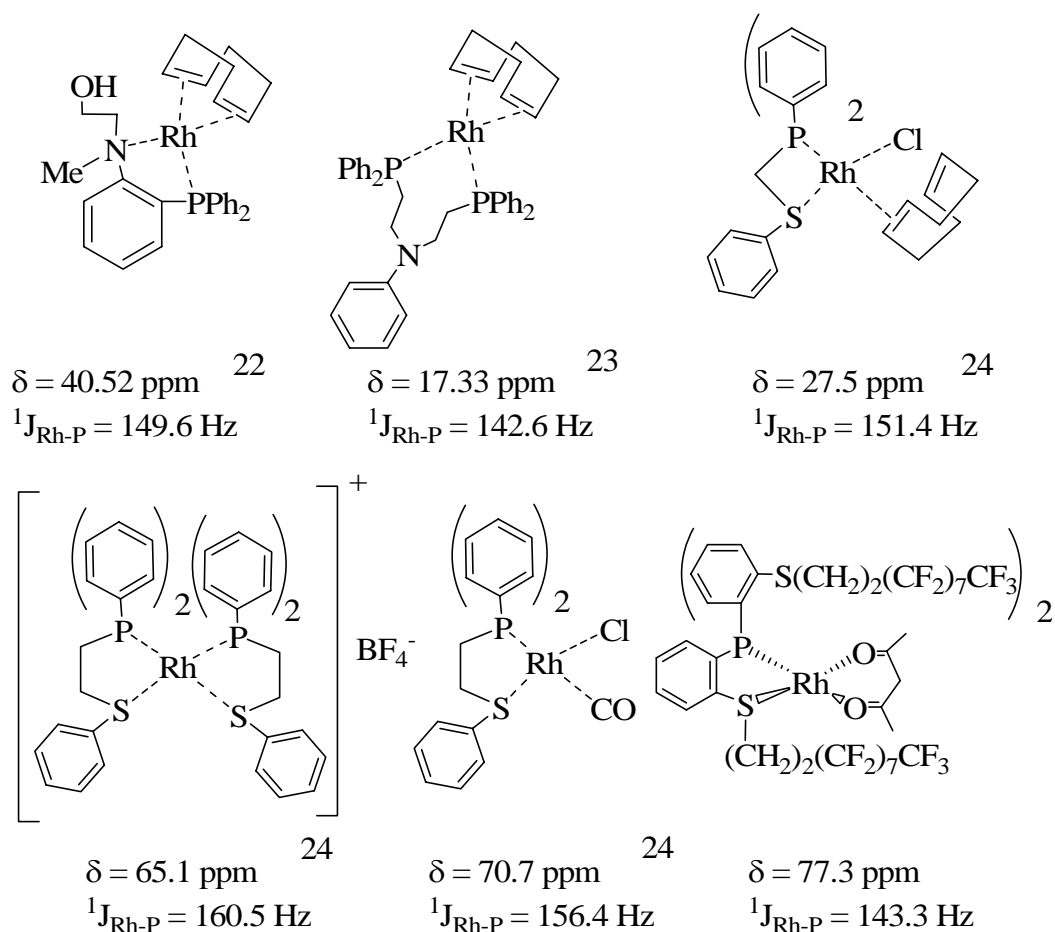


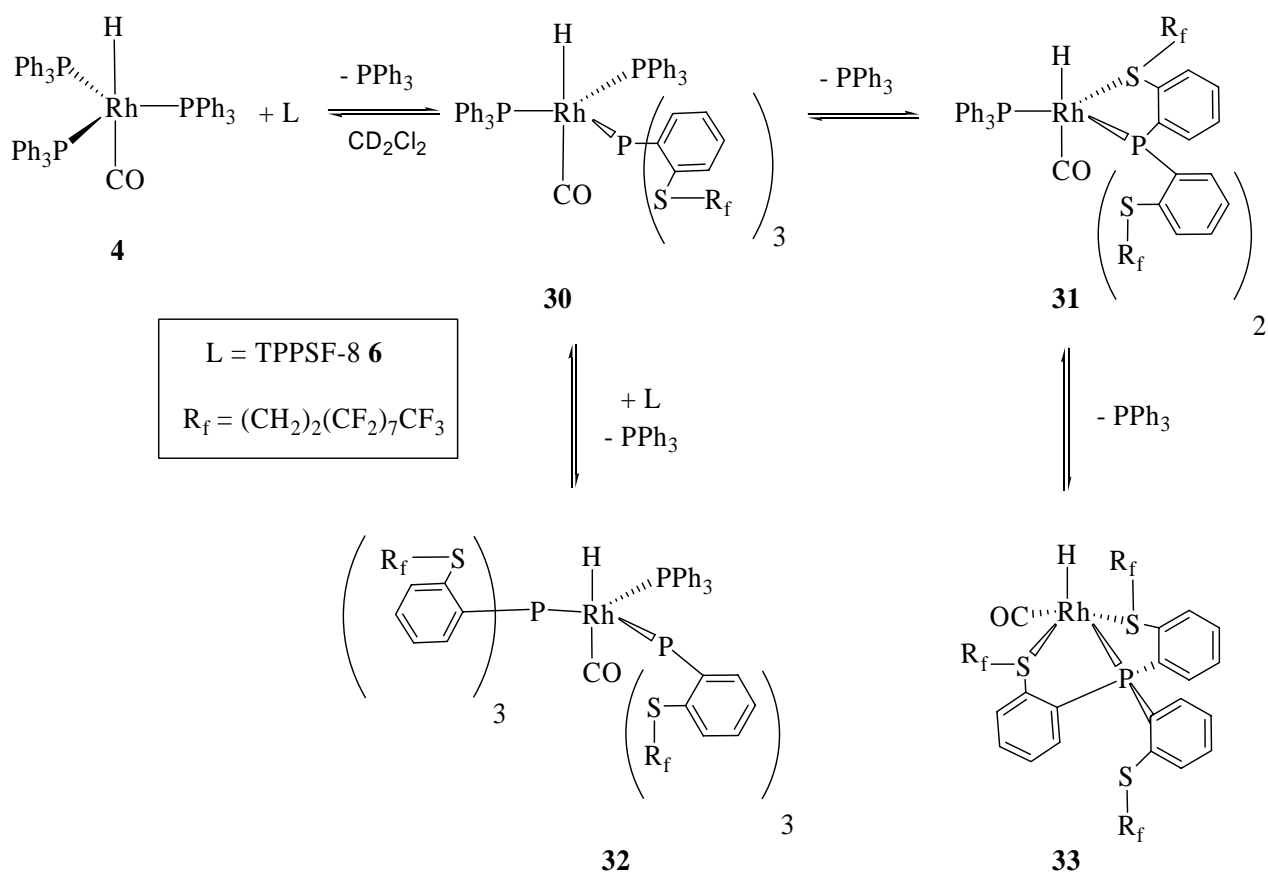
Figura 3.4. Complejos cuadrados de Rh.

Ya que todos los datos espectroscópicos obtenidos para la caracterización del complejo **7** apuntan a que el TPPSF-8 se coordina al $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y que ambos carbonilos son desplazados al usar una relación estequiométrica 1 a 1 de TPPSF-8 / $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, es razonable proponer que el ligante forma un anillo quelato P-S de cinco miembros. La formación del anillo quelato P-S en un

complejo cuadrado abre la posibilidad de que esta propiedad se conserve para los sistemas catalíticos, que son compuestos organometálicos pentacoordinados con geometría de bipirámide de base trigonal¹⁰.

3.4 Reacción entre $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ y TPPSF-8. Reacción (I)

La reacción entre estas dos especies se realizó para obtener datos respecto a la coordinación del ligante **6** a una especie organometálica de rodio pentacoordinada, que son el tipo de especies que han sido identificadas en las condiciones de la reacción de hidroformilación¹⁰. La reacción I se muestra en el esquema 3.11.



Esquema 3.11. Equilibrio en el desplazamiento de trifenilfosfina por TPPSF-8. Reacción I.

3.4.1 Caracterización de los productos de la reacción (I) por RMN de ^1H y ^{31}P

Este experimento se realizó en un tubo de resonancia magnética nuclear diseñado para trabajo en atmósfera de N_2 . Se mezclaron cantidades equimolares de $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ y **6** en el tubo, posteriormente se agregaron 0.75 mL de CD_2Cl_2 y se procedió a calentar y agitar el tubo durante

dos horas para permitir la formación del complejo correspondiente con **6**. El espectro de ^{31}P obtenido se muestra en la figura 3.5.

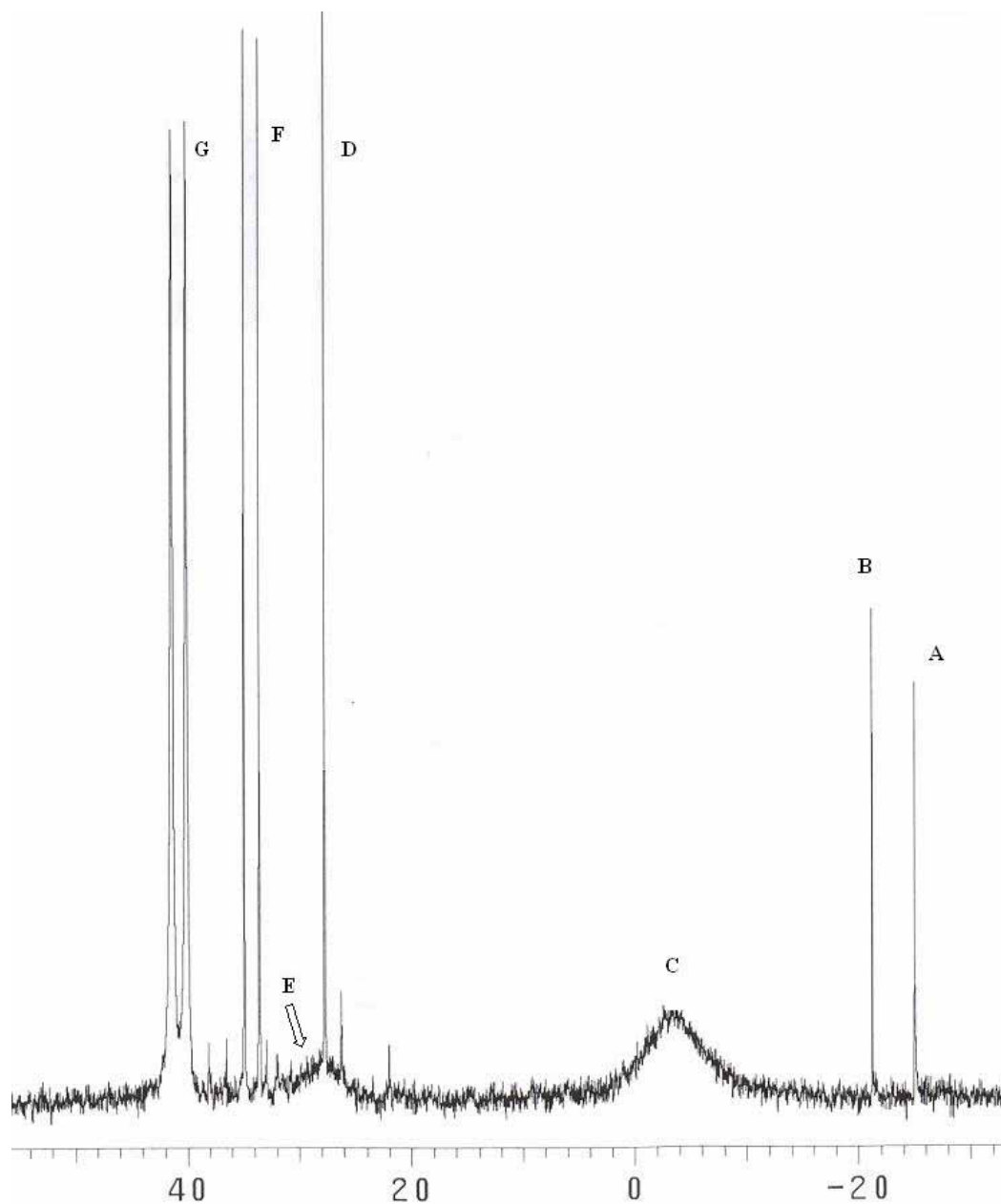


Figura 3.5. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]/\text{TPPSF-8}$ ($\text{P/Rh} = 1$) en CD_2Cl_2 .

En la figura 3.5 se observan cinco señales: -25.0 ppm (s, TPPSF-8 libre, señal A), -21.2 ppm (s, señal B), 27.7 ppm (s, óxido del TPPSF-8, señal D), 34.2 ppm (d, $J_{\text{Rh-P}} = 156.5\text{Hz}$, señal F) y 40.7 ppm (d, $J_{\text{Rh-P}} = 153.7$ ppm, $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ libre, señal G).

La señal del óxido de TPPSF-8 había sido identificada previamente en los espectros de RMN de ^{31}P del TPPSF-8 (figura 3.6). También se identificó en la espectrometría de masas del complejo **7**.

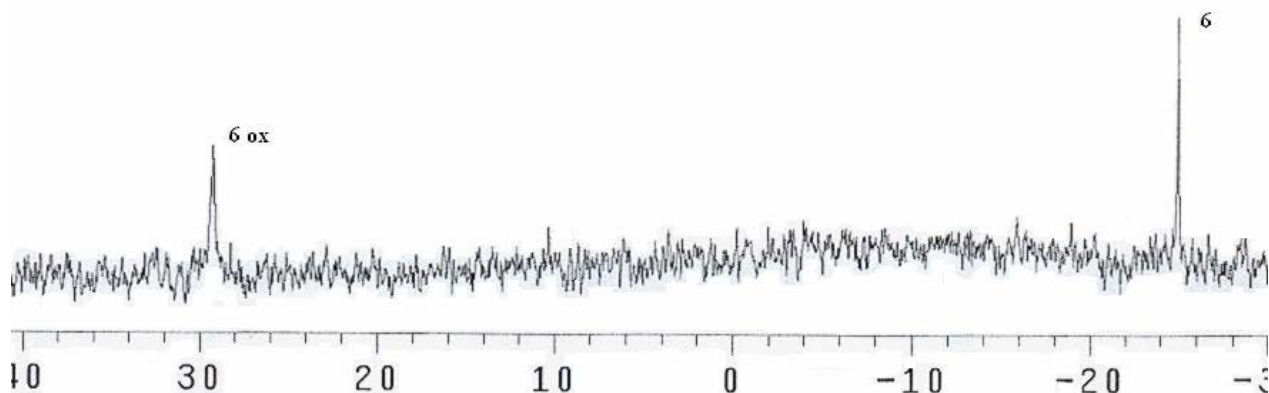


Figura 3.6. Espectro de RMN ^{31}P de TPPSF-8 en tolueno-d.

También se observan bandas anchas que por general están asociadas a especies en equilibrio, en específico para este experimento deben estar asociadas a equilibrios de coordinación. La banda ancha en -3.8 ppm (señal C) corresponde a trifenilfosfina libre en equilibrio mientras que en el intervalo de 24-32 ppm (señal E) hay otra banda ancha que probablemente este asociada a las especies intermedias en el desplazamiento de las trifenilfosfinas del complejo organometálico **4**, parte central y superior derecha de esquema 3.11. La resolución de las señales anchas de equilibrio de coordinación se ha conseguido en algunos trabajos^{25, 26} disminuyendo la temperatura durante la adquisición del espectro de RMN, servicio al cual no hemos tenido acceso. La señal en -21.2 ppm (señal B) no ha podido ser identificada, pero por la zona del espectro donde se encuentra probablemente se deba a un producto de descomposición del ligante **6**.

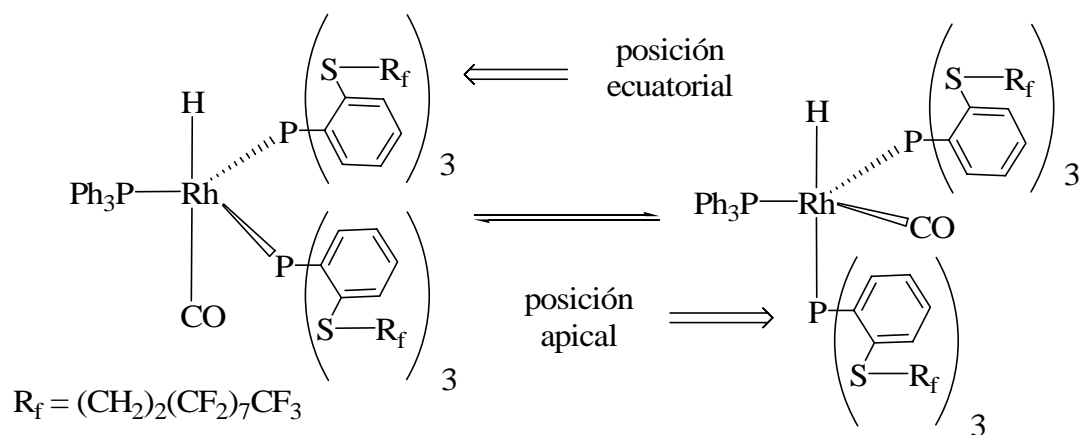
La única señal en el espectro de RMN de ^{31}P que no pertenece a las materias primas y que corresponde a un complejo con rodio, se observa $J_{\text{Rh-P}} = 156.5\text{Hz}$, es un doblete en 34.2 ppm (señal F). La señal en 34.2 ppm (señal F) indica que esta especie sólo tiene un tipo de ligante con fósforo coordinado al rodio, ó tal vez dos pero magnéticamente equivalentes. Tanto la zona del espectro donde se encuentra la señal F como su constante de acoplamiento son características de complejos pentacoordinados, p. ej. $[\text{RhH}(\text{CO})[\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{C}_7\text{F}_{15})_3]_3]$: δ 37.1 ppm y $J_{\text{Rh-P}} = 154.4\text{ Hz}^{20}$, además la señal del complejo $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ se encuentra muy cerca (40.7 ppm) a la señal F.

La explicación más razonable para la evidencia experimental encontrada es que cuando el ligante TPPSF-8 sustituye a una trifenilfosfina, las otras dos son desplazadas rápidamente por lo que sólo se ven bien definidas las bandas de las materias primas y la de la especie final mientras que las bandas de las especies intermedias en el desplazamiento de las trifenilfosfinas se observan como una sola señal ancha en el intervalo de 24 a 32 ppm. Al parecer el desplazamiento de la primer trifenilfosfina por un TPPSF-8 es lenta, lo cual está apoyado por la proporción considerable en que se ven las señales de las materias primas.

El tipo de complejos que probablemente se forman durante el desplazamiento de las trifenilfosfinas se muestran en el esquema 3.11. Además de las especies que se muestran en el esquema 3.11, deben considerarse los isómeros para la especie **30** en los que las fosfinas se encuentran en posición apical (ejemplo en esquema 3.12). El desplazamiento de las dos trifenilfosfinas una vez que se ha sustituido a la primera puede ser realizado ya sea por el azufre del tioéter o por la coordinación de una segunda fosfina TPPSF-8, aunque esta última opción debe de ser muy poco probable debido al gran impedimento estérico que tiene el ligante TPPSF-8 y que se vio reflejado en la cinética lenta del desplazamiento de la primer trifenilfosfina; además, si se coordinasen dos fosfinas es muy probable que se viera una especie intermedia que sólo tuviese una fosfina coordinada. De igual forma, las especies **31** y **32** tienen isómeros en los que las fosfinas o el átomo de azufre se encuentran en posición apical, lo cual explica que la señal de las especies intermedias en el desplazamiento de las tres trifenilfosfinas sea ancha. Por último, al parecer la explicación más plausible para la sustitución de la tercer trifenilfosfina, debe considerarse la formación de una especie en la cual se sustituye la tercer trifenilfosfina por el grupo tioéter de uno de los anillos aromáticos restantes del ligante TPPSF-8 que se encontraba coordinado formando un anillo quelato de cinco miembros. Si esta especie se formase tendría una geometría de pirámide de base cuadrada debido al ángulo de mordida P-S, complejo **33** de esquema 3.11.

Dentro de las señales observadas en el espectro de RMN ^1H hay dos para hidruros. La primera en -9.8 ppm, que corresponde al complejo $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, y la segunda es una señal muy pequeña en -11.7 ppm, la cual se debe a las especies formadas con el ligante TPPSF-8; sin

embargo la obtención de mayor información no es posible de esta última debido a la baja resolución y a la imposibilidad de hacer estudios de RMN a bajas temperaturas.



Esquema 3.12. Equilibrio de especies catalíticas con dos ligantes coordinados.

Este experimento sugirió que la coordinación de un TPPSF-8 al complejo $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ es lenta por lo que es probable que este comportamiento se pueda extrapolar a otros sistemas similares como los que se tienen en las condiciones de la reacción de hidroformilación. El desplazamiento de las trifenilfosfinas del complejo $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ por el TPPSF-8 sugiere que aún en complejos pentacoordinados en condiciones de presión y temperatura ambiente la formación de anillos quelato es posible, desafortunadamente la evidencia experimental obtenida no permite realizar una afirmación concreta sobre el comportamiento de este ligante en complejos pentacoordinados.

3.5 Reacciones de formación de especies catalíticas *in situ* con altas presiones

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en los experimentos de formación *in situ* de las especies catalíticas formadas con el sistema $[Rh(acac)(CO)_2]$ / **6** en las condiciones de la reacción de hidroformilación. Para la realización de estos experimentos se utilizó un tubo de resonancia magnética nuclear especial para trabajo bajo presiones altas, el cual cuenta con un sistema de agitación de muñeca así como con un sistema de calentamiento especial. En la sección experimental se pueden encontrar mayores detalles sobre estos experimentos

3.5.1 Formación *in situ* de (7). Reacción (II)

De manera análoga al experimento realizado para la síntesis y aislamiento de **7**, se llevó a cabo la reacción entre $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y **6** utilizando técnicas de trabajo en atmósfera inerte, en un tubo de RMN de alta presión. Todo el manejo de esta muestra se llevó a cabo en condiciones de temperatura y presión ambiente. En la figura 3.7 se muestra el espectro de ^{31}P que se obtuvo usando como disolvente tolueno-d.

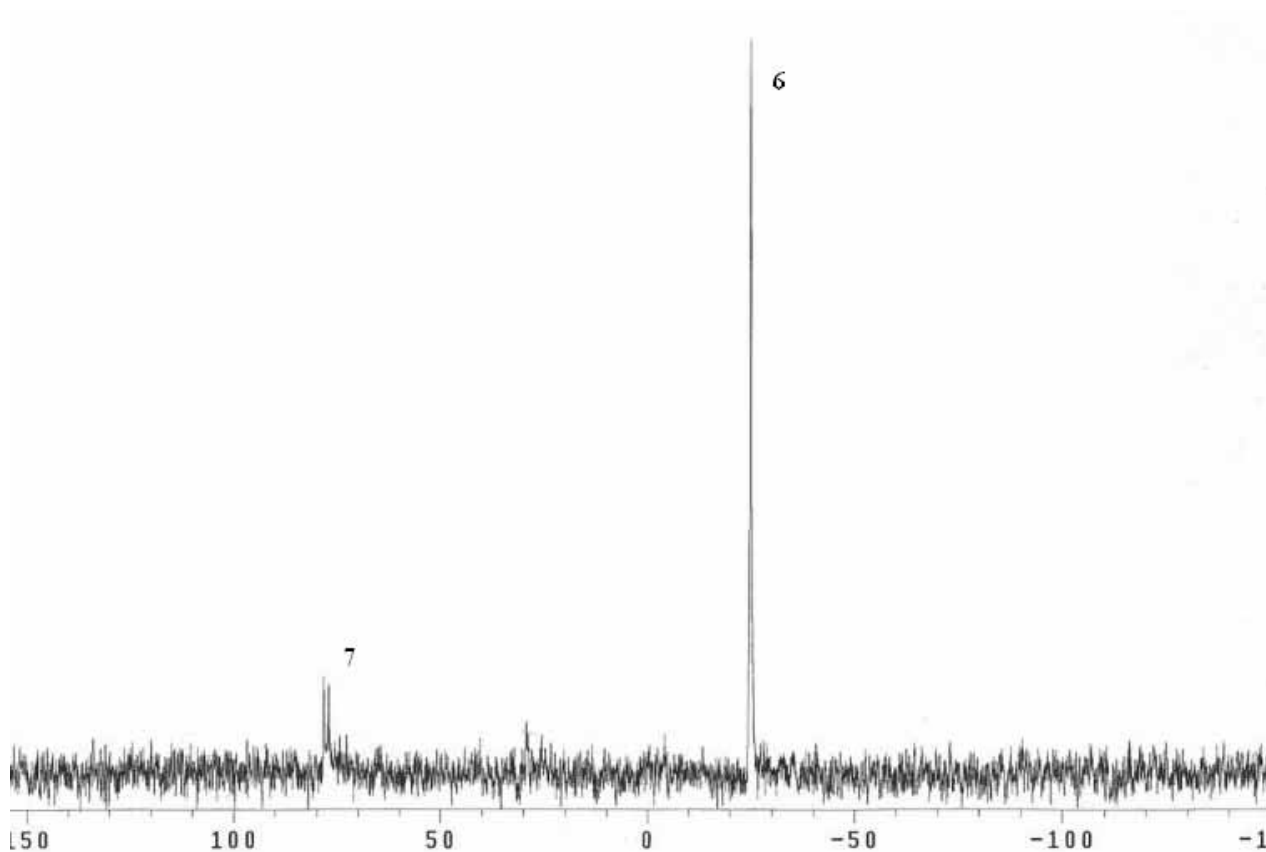


Figura 3.7. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para la reacción *in situ* entre $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ / TPPSF-8.

En el espectro se observan dos señales: -24.97 ppm (s, TPPSF-7 libre) y 77.62 ppm (d, $J_{\text{Rh-P}} = 136.85$ Hz). Como ya se había mencionado esta reacción es análoga a la realizada para la preparación y aislamiento del compuesto **7** (sección 3.4). Tanto el desplazamiento como la constante de acoplamiento, $J_{\text{Rh-P}}$, son similares a los datos que se obtuvieron en el experimento de formación y aislamiento del complejo **7**, debe de tomarse en cuenta que los experimentos fueron realizados en diferentes disolventes por lo que hay una ligera diferencia de desplazamientos. Ya que la proporción de la señal de **7** con respecto a la de **6** es pequeña, lo más probable es que la

cinética de coordinación del TPPSF-8 al rodio sea lenta. Este experimento sirvió para confirmar tanto el correcto funcionamiento del equipo de RMN con este tubo, así como de la técnica seguida en la preparación de la muestra.

3.5.2 Reacción entre (7), CO y H₂. Reacción (III)

Una vez que se formó *in situ* el producto 7 se cargó el tubo de RMN de alta presión con una mezcla de gases CO:H₂ (1:1) a 50 bar. Se agita la mezcla de reacción durante 2 horas a 60 °C. El espectro de RMN obtenido para ³¹P se muestra en la figura 3.8.

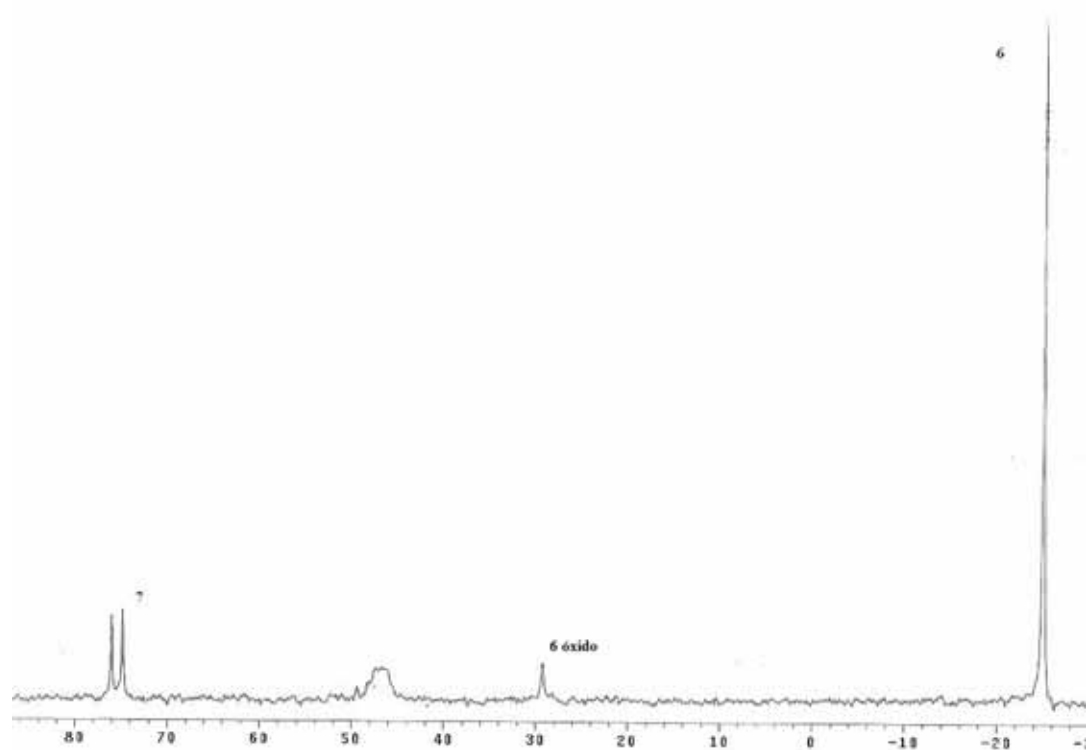
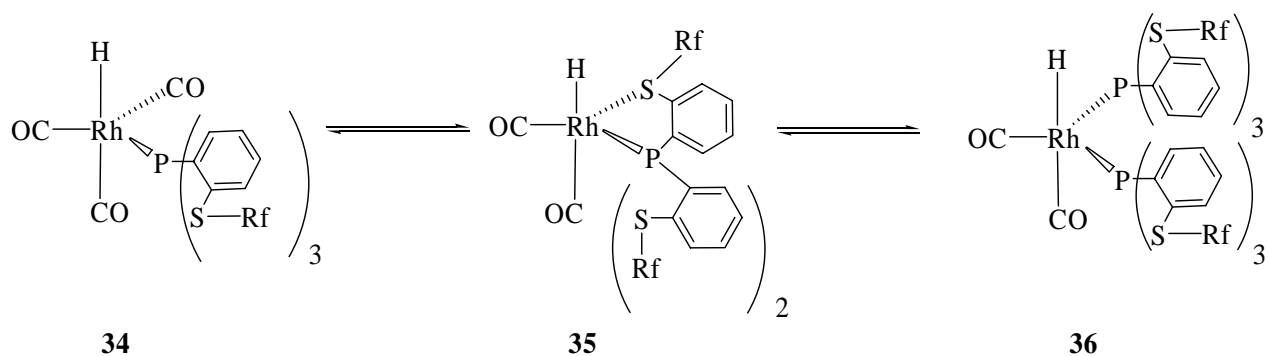


Figura 3.8. Espectro ³¹P{¹H} de reacción III a 50 bar (mezcla CO:H₂ 1 a 1).

Como se puede observar, las señales que aparecieron son las que se tenían en el espectro de la reacción II (figura 3.7) más la señal de óxido de la fosfina TPPSF-8 (6 ox) y una nueva señal ancha en 46.8 ppm. El hecho de que sea una señal ancha indica equilibrios de formación de especies organometálicas que probablemente sean las responsables del comportamiento del sistema catalítico. Para la obtención de señales bien definidas se requeriría la disminución de la temperatura durante la obtención del espectro ya que los equilibrios comienzan a ser más lentos permitiendo que las especies puedan ser identificadas. La disminución en el desplazamiento de la

señal indica la formación de una especie pentacoordinada como se ha observado en experimentos análogos²⁷. El tipo de especies que probablemente se forman se muestran en el esquema 3.13.



Esquema 3.13. Equilibrio de especies pentacoordinadas.

Cada una de las especies **34**, **35** y **36** tiene sus respectivos isómeros en los que las fosfinas pueden estar en posición apical aunque generalmente son los ligantes más electronegativos, como H y CO, los que se encuentran en dichas posiciones. Probablemente la formación de especies con dos fosfinas coordinadas sea muy lenta debido a razones análogas a las expuestas en la sección 3.4. En el caso de las especies **35** y **36** también puede haber equilibrios ecuatorial:apical y ecuatorial:ecuatorial donde los fósforos ó el azufre pudieran ocupar la posición ecuatorial ó axial. Los desplazamientos de las señales de fósforo entre estas especies son muy cercanos lo que produce que se observe una señal ancha en el espectro.

3.6 Resumen y correlación estructura-actividad

En esta sección se hará el resumen de las evidencias experimentales obtenidas tanto en la caracterización de los complejos de rodio con el ligante TPPSF-8 como en el comportamiento catalítico del sistema $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2] / \text{TPPSF-8}$.

El comportamiento de los sistemas catalíticos tiene su origen en la estructura del catalizador, por lo que si realmente se busca un entendimiento completo del desempeño del catalizador es necesaria tanto la determinación estructural de las especies formadas en las condiciones catalíticas como la realización del estudio cinético de la reacción. Con esto sería posible conocer

el paso determinante lo que a su vez permitiría tener un control eficiente de la actividad y quimioselectividad del sistema mediante modificaciones sobre las condiciones de reacción.

Ya que el experimento de la sección 3.5.2 sugirió la formación de especies organometálicas pentacoordinadas con el TPPSF-8 es muy probable que la coordinación del éste ligante al rodio sea el responsable de las características del catalizador (actividad, quimioselectividad y regioselectividad) ya que se ha encontrado que las especies pentacoordinadas son formadas durante la reacción de hidroformilación^{18,28}.

En el sistema catalítico formado por $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2] / \text{TPPSF-8}$, aparentemente el paso determinante de la reacción es la adición oxidante del hidrógeno al acil complejo, sección 3.2.3.2, ya que cuando la presión del sistema se aumenta de 30 a 50 bar, la actividad hacia la formación de aldehídos aumenta. La adición oxidante del hidrógeno está limitada por la densidad electrónica del centro metálico lo que sugiere que la poca densidad electrónica se deba a la coordinación del TPPSF-8, ya que la única parte que cambia en este sistema catalítico con respecto a sus análogos con otras fosfinas²⁰ es fundamentalmente la cadena tio-fluorada en el ligante.

Otro efecto interesante que se pudo notar en los estudios llevados a cabo es el aumento en la regioselectividad cuando la relación $[\text{L}] / [\text{Rh}]$ aumenta, lo que sugiere que la quimioselectividad hacia aldehídos parece estar fuertemente influenciada por la hidroformilación del alquilcomplejo lineal a una $[\text{L}] / [\text{Rh}] = 4$ mientras que la hidroformilación del alquilcomplejo ramificado está muy desfavorecida frente a la reacción de isomerización a la misma $[\text{L}] / [\text{Rh}]$. Como se sugirió, el aumento en la relación $[\text{L}] / [\text{Rh}]$ trae como consecuencia el desplazamiento del equilibrio hacia la formación de especies con fosfina(s) coordinada(s), parte derecha de esquema 3.9. Al parecer el impedimento estérico del TPPSF-8 resulta ser un factor limitante en la coordinación de esta fosfina a centros metálicos, lo cual está apoyado por la reacción I donde se coordinó TPPSF-8 al $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ (sección 3.4.1), ya que se observó que la formación del producto correspondiente a la señal F (figura 3.5) sólo es parcial (en el espectro de RMN ³¹P se observan señales tanto para el complejo $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ como para el TPPSF-8 libre en proporciones considerables a pesar de que ambos compuestos fueron mezclados con una estequiometría 1 a 1.

Ya que aparentemente la coordinación de la fosfina TPPSF-8 a complejos pentacoordinados está limitada, no es de extrañar que cuando más ligante se agrega al medio de reacción la concentración de las especies con fosfina coordinada aumenta. Además, los efectos que se observaron en la quimioselectividad y regioselectividad en este tipo de sistemas sugieren que cuando la fosfina se coordina al centro metálico el impedimento estérico generado es importante, traduciéndose en mayor isomerización para los alquilcomplejos ramificados. Por el contrario, en los alquilcomplejos lineales se favorece la reacción de hidroformilación respecto a la de isomerización.

Referencias:

- ¹ N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, H.F. Uttley, *Inorg. Synth.* 28 (1990) 81.
- ² P. B. González Aguirre, Tesis de Maestría, UNAM, México, 2003
- ³ J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* 1957, 4735.
- ⁴ L. Usón, L.A. Oro, J. Cabeza, *Inorg. Chem.* 23 (1985) 126.
- ⁵ J. Gimeno, Trabajo de investigación, Universidad Autónoma de Barcelona, España, 2000.
- ⁶ E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 2327.
- ⁷ I. D. Kostas, B. R. Steele, F. J. Andreadaki, V. A. Potapov, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2850.
- ⁸ A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.* 108 (1991) 27.
- ⁹ I. Gall, P. Laurent, E. Soulier, J. Salaün, H. Abbayes, *J. Organomet. Chem.* 567 (1998) 13.
- ¹⁰ D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* (1968) 3133.
- ¹¹ B. M. Bhanage, S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 115 (1997) 247.
- ¹² A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman, A. L. Spek, *Organometallics* 15 (1996) 835.
- ¹³ A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* 14 (1995) 1.
- ¹⁴ A. van Rooy, J. N. H. de Bruijn, K. F. Roobeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* 507 (1996) 69.
- ¹⁵ R. Lazzaroni, A. Rafaelli, R. Settambolo, S. Bertozzi, G. Vituli, *J. Mol. Catal.* 50 (1989) 1.

- ¹⁶ C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, H.-W. Bohnen en: B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, 1996, vol. 1, p. 29-65.
- ¹⁷ P. W. N. M. Leeuwen (Ed.), *Homogeneous Catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- ¹⁸ C. Bianchini, H. M. Lee, A. Meli, F. Vizza, *Organometallics* 19 (2000) 849.
- ¹⁹ R. Lazzaroni, G. Ucello-Barretta, M. Benetti, *Organometallics* 8 (1989) 2323.
- ²⁰ A. Aghmiz, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, D. Maillard, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 208 (2004) 97.
- ²¹ D. F. Foster, D. Gudmunsen, D. J. Adams, A. M. Stuart, E. G. Hope, D. J. Cole-Hamilton, G. P. Schwarz, P. Pogorzelec, *Tetrahedron* 58 (2002) 3901.
- ²² I. D. Kostas, C. G. Screttas, *J. Organomet. Chem.* 585 (1999) 1.
- ²³ I. D. Kostas, *J. Organomet. Chem.* 626 (2001) 221.
- ²⁴ A. R. Sanger, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2214.
- ²⁵ E. Lindner, B. Keppeler, H. A. Mayer, K. Gierling, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* 526 (1996) 175.
- ²⁶ E. Lindner, Q. Wang, H. A. Mayer, A. Bader, H. Kühbauch, P. Wegner, *Organometallics* 12 (1993) 3291.
- ²⁷ A. Aghmiz, A. Orejón, M. Diéguez, M. D. Serrano, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, D. Sinou, G. Laurenczy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 195 (2003) 113.
- ²⁸ P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2409.

4. Conclusiones.

Dentro del trabajo presentado en el capítulo 3, se puede notar que se obtuvieron diversos resultados que producen un mejor entendimiento del sistema catalítico formado por TPPSF-8 y el $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$. Estos resultados apuntan a la existencia de correlación entre la presión y la actividad. También se observó correlación entre la regioselectividad y relación $[\text{TPPSF-8}] / [\text{Rh}]$. También se obtuvieron algunos datos estructurales de la forma de coordinación del ligante TPPSF-8 en un complejo cuadrado y en un complejo pentacoordinado. De todos estos resultados y sus respectivos análisis es posible plantear las siguientes conclusiones:

- El rendimiento global en la síntesis del TPPSF-8 se logró mejorar de 11.96 % a 29.20 % mediante modificaciones hechas a la técnica de síntesis de la especie **5** ya que se evitaron muchos problemas de manejo de la reacción mediante cambios en la técnica de lavado del tiofenolato de litio.
- De la evaluación catalítica del sistema $[\text{TPPSF-8}] / [\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ en la hidroformilación de 1-octeno y 1-deceno se obtuvieron las siguientes conclusiones:
 - El aumento en la actividad del sistema catalítico hacia la hidroformilación cuando se aumenta la presión de CO / H_2 , sugiere que el paso determinante de la reacción es la adición oxidante del H_2 al acilcomplejo **19**.
 - El aumento en la presión de CO / H_2 provoca un aumento en la quimioselectividad, lo que junto con el aumento en la actividad conducen a la propuesta ya mencionada de que el paso determinante de la reacción es la adición oxidante del H_2 al centro metálico.
 - El aumento en la presión de CO / H_2 provoca una ligera disminución en la regioselectividad ya que aumenta la actividad del sistema catalítico hacia la hidroformilación indiscriminada de las olefinas presentes en el medio de reacción.

- Un aumento en la quimioselectividad provoca una disminución en la regioselectividad lo que probablemente se deba a que después de un determinado tiempo de reacción, la hidroformilación de olefinas internas comienza cobrar mayor importancia.
- Los cambios en la relación [TPPSF-8] / [Rh] no parecen tener una relación clara sobre la actividad del sistema, lo que probablemente se deba a la escasez de datos obtenidos en este aspecto, así como a que los cambios realizados en la relación [TPPSF-8] / [Rh] no fueron lo suficientemente pronunciados para que se observe una clara correlación.
- El aumento en la relación [TPPSF-8] / [Rh] provoca una disminución sobre la quimioselectividad, lo que probablemente esté relacionado con la formación de un especie catalítica con mayor impedimento estérico.
- Un incremento en la relación [TPPSF-8] / [Rh] provoca un aumento en la regioselectividad lo que probablemente este relacionado con el incremento en la congestión estérica del catalizador.
- Aunque las pérdidas de rodio en la fase orgánica tienen valores cercanos a 3.1 ppm de rodio, el sistema catalítico formado por TPPSF-8 y $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ no permite el reciclaje eficiente del catalizador en más de una ocasión, lo que puede deberse a la pérdida parcial de ligante en la fase orgánica.
- El ligante TPPSF-8 forma un anillo quelato de cinco miembros en un complejo cuadrado lo que confirma que el azufre es capaz de coordinarse al mismo tiempo que el fósforo, por lo que existe la posibilidad de que funcione como un ligante hemilábil.
- Los estudios de la coordinación del TPPSF-8 al complejo pentacoordinado $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ sugirieron que el ligante TPPSF-8 es capaz de desplazar a las tres trifenilfosfinas del centro metálico, aunque no es posible explicar esto de la evidencia experimental que se tiene.

- Los estudios de formación de la especie catalítica del sistema TPPSF-8 / $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ sugirieron que se forman especies pentacoordinadas a las cuales puede atribuírseles la actividad y selectividad del sistema catalítico, aunque las limitaciones técnicas del equipo de caracterización empleado no permitieron obtener información más detallada.
- La actividad, quimioselectividad y regioselectividad del sistema catalítico formado por TPPSF-8 y $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ parecen estar muy influenciadas por el impedimento estérico del ligante fosforado TPPSF-8.

5. Experimental

En este capítulo se describen detalladamente los procedimientos seguidos en la síntesis de compuestos organometálicos de Rh (I) (**1-4**, **7**) y del ligante TPPSF-8 **6**. También se describe el procedimiento seguido en la preparación de las reacciones catalíticas y de las reacciones de formación de complejos de rodio *in situ*. Así mismo, se incluyen los detalles técnicos de los equipos utilizados en la caracterización de los compuestos aislados, de los complejos formados *in situ* y de las especies catalíticas generadas bajo condiciones de hidroformilación.

5.1 Reactivos, equipo, disolventes y manipulación

Los reactivos $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Rh 38-40 %), 2,4-pentanodiona, 1,5-ciclooctadieno, n-butillitio, PCl_3 , tiofenol, yoduro de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo y trifenilfosfina se encuentran disponibles de manera comercial y fueron utilizados sin previa purificación a excepción del PCl_3 ⁱ, del tiofenolⁱⁱ y del 1,5-ciclooctadienoⁱⁱ.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR 1605, con resolución de 4 cm^{-1} . La obtención de los espectros de infrarrojo se realizó en fase sólida mediante preparación de pastillas de KBr.

Los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P fueron adquiridos en un equipo Varian Unity INOVA 300 MHz operando a 299.7 MHz y 121 MHz, respectivamente, ó en un equipo Varian Mercury-vx 400 MHz, operando a 400.13 MHz (RMN ^1H) y 161.97 MHz (RMN ^{31}P). Los espectros de ^{31}P fueron desacoplados de ^1H . Los desplazamientos químicos de ^1H fueron referidos a: CDCl_3 $\delta^1\text{H} = 7.24 \text{ ppm}$; THF- d_8 : $\delta^1\text{H} = 3.58 \text{ ppm}$ y tolueno- d_6 : $\delta^1\text{H} = 2.09 \text{ ppm}$, dependiendo del disolvente utilizado. Para la RMN de ^{31}P se utilizó como referencia H_3PO_4 $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} = 0 \text{ ppm}$.

Para la realización de los experimentos de resonancia magnética de alta presión (RMN-AP) se utilizó un tubo especial de RMN de 10 mm, cuerpo de monocristal de zafiro con una válvula de aleación de titanio para la introducción de gases, el cual soporta presiones de hasta 100 bar. La

ⁱ Se destila en atmósfera de nitrógeno.

ⁱⁱ Se hacen pasar por columna de sílica gel.

temperatura se mantiene constante por el uso de una manta calefactora con regulador de temperatura especial para el tubo de zafiro. La difusión de los gases se logra mediante el uso de un agitador de muñeca.

Los espectros de masas por FAB⁺ se obtuvieron con un equipo Jeol (JMS-5X102A) con introducción directa de la muestra. La matriz utilizada en la obtención de los espectros de masas por FAB⁺ fue alcohol nitrobenzílico y se usó xenón como gas de bombardeo.

El análisis elemental del complejo **7** se determinó en un equipo Fisons EA1108 (CHNS-0). Todos los equipos para análisis de muestras mencionados hasta este punto, pertenecen a la USAI de la facultad de química, UNAM.

Los análisis por cromatografía de gases se realizaron en un cromatógrafo de gases Varian GC 3800 con inyector split/splitless, y detector FID. Se empleó una columna capilar DBTM-WAX (30 m, 0.32 mm DI, 0.5 μm de grosor), helio como gas acarreador (0.68 bar), nitrógeno como gas *makeup* (25 mL/min) y una mezcla de aire/H₂ 300:30 (cm³ min⁻¹) para la alimentación del detector. Se tuvo acceso al equipo de cromatografía en el laboratorio 217 de la unidad de posgrado en la facultad de química.

La pérdida de rodio en la fase orgánica en los sistemas bifásicos fluorados se obtuvo por espectrometría de emisión atómica usando plasma inductivamente acoplado (AES-ICP, por sus siglas en inglés) en un equipo Termo Jarrel Ash modelo IRIS advantage, empleando una matriz de ácido nítrico. Este equipo pertenece al laboratorio central de Hacienda.

Los disolventes utilizados se purificaron y secaron de acuerdo a las técnicas descritas en la literatura¹ y fueron destilados bajo N₂ previo a su uso. El perfluorometilciclohexano se secó con CaH₂ y se mantuvo bajo atmósfera de N₂.

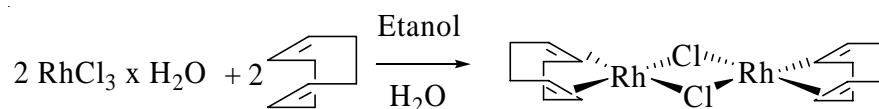
El trabajo de síntesis y de reacciones catalíticas se llevó a cabo utilizando técnicas Schlenk bajo atmósfera inerte, a menos de que se indique lo contrario.

Los estudios catalíticos se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable modelo Trallero & Schlee con capacidad de 120 mL, con soporte de una presión máxima de 60 atm y control de temperatura de ± 0.1 °C.

5.2 Síntesis

5.2.1 Síntesis de precursores organometálicos

5.2.1.1 Síntesis de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (1)



La síntesis de este complejo se llevo a cabo siguiendo la técnica informada en la literatura² con algunas ligeras modificaciones propuestas en nuestro grupo de trabajo:

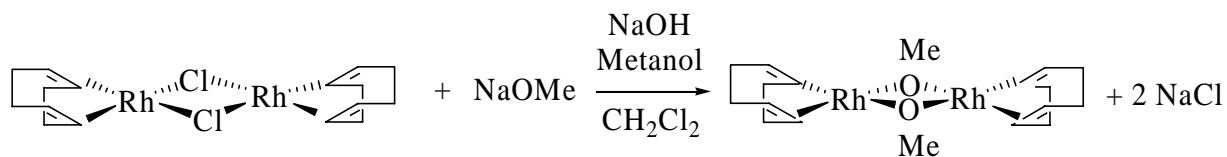
En un Schlenk de 200 mL, bajo atmósfera de N_2 , se colocan 2 g de $\text{RhCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (7.8 mmol) y 2.8 mL de 1,5-ciclooctadieno (36.9 mmol), se disuelven en 80 mL de una mezcla 5:1 etanol:agua. La mezcla de reacción se pone a reflujo durante 8 horas bajo atmósfera de N_2 . Al término del tiempo de reacción la disolución se deja enfriar a temperatura ambiente, se concentra a la mitad del volumen, se agregan 15 mL de H_2O y se enfría a 0 °C por 15 minutos. Se filtra y el sólido restante se lava tres veces con 7 mL de una mezcla 1:5 metanol / H_2O y tres veces con 7 mL de hexano frío. Se obtiene un polvo cristalino amarillo claro. Se obtuvieron: 3.460 g (Rendimiento: 90 %).

IR: 1468 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, COD), ($\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$, COD): 994 cm^{-1} , 960 cm^{-1} y 816 cm^{-1} .

RMN ^1H (300.2 MHz, CDCl_3): δ 1.75 (m, C-H_{sat}), δ 2.05 (m, C-H_{sat}), δ 4.23 (m, H_{insat}).

RMN ^{13}C (75.5 MHz, CDCl_3): δ 30.85 (s, C_{sat}), δ 78.66 (d, $J_{\text{Rh}-\text{C}} = 14.7 \text{ Hz}$, C_{insat}).

5.2.1.2 Síntesis de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ (2)

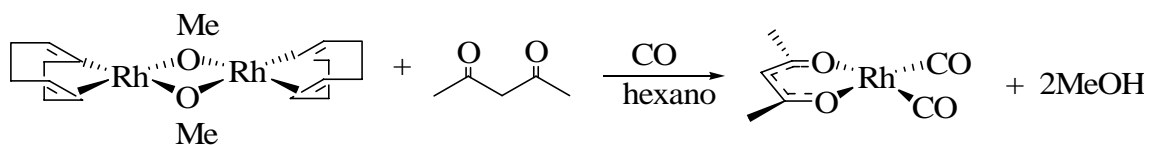


El procedimiento utilizado en la síntesis de este compuesto toma como base la literatura³ e incluye unas modificaciones realizadas en nuestro grupo de trabajo.

En un Schlenk de 100 mL se colocan 1.1435 g (2.3 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})\text{COD}]_2$ en 25 mL de CH_2Cl_2 recién destilado, se agrega una disolución de 0.2071 g (5.2 mmol) de NaOH en 26 mL de metanol y se agita la mezcla de reacción durante 30 minutos. Se evapora la mitad del disolvente y se agregan 7 mL de metanol frío. Se filtra el sólido y se recristaliza de una mezcla CH_2Cl_2 / MeOH. Se obtiene un polvo cristalino amarillo-naranja. Se obtuvieron 1.0018 g (Rendimiento: 90 %).

IR: 1472 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$, COD), 1074 cm^{-1} ($\nu_{\text{O}-\text{C}}$), ($\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}}$, COD): 994 cm^{-1} , 948 cm^{-1} y 812 cm^{-1} .

5.2.1.3 Síntesis de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (3)



Se usó el procedimiento desarrollado en nuestro grupo de trabajo el cual es una modificación del procedimiento informado en la literatura⁴. A continuación se describe la técnica utilizada:

En un Schlenk de 100 mL, previamente purgado, se colocan 0.7860 g (1.6 mmol) de $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{COD})]_2$ y 40 mL de hexano seco. Posteriormente, se agregan 0.7 mL (6.3 mmol) de 2,4-pentanodiona. La mezcla de reacción se mantiene en agitación y a reflujo en atmósfera de N_2 durante 16 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se burbujea CO durante 30 minutos, con lo que precipita un sólido de color verde metálico. Se evapora el disolvente y se lava el sólido con hexano frío bajo atmósfera de N_2 . Se

realiza una recristalización fraccionada del sólido utilizando una mezcla de disolventes CH₂Cl₂/hexano frío. Se obtienen 0.2766 g de agujas verdes metálicas (rendimiento: 67 %).

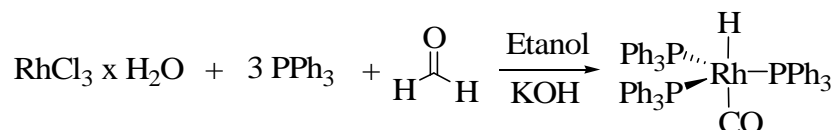
IR: 2064.1 cm⁻¹ (ν_{CO}), 1560.8 cm⁻¹ y 1525.5 cm⁻¹ (ν_{acac}).

RMN ¹H (299.7 MHz, CDCl₃): δ 2.05 (s, 6, -CH₃), δ 5.59 (s, 1, C-H).

RMN ¹³C (75.5 MHz, CDCl₃): δ 27.17 (s, -CH₃), δ 101.85 (s, C-H), δ 183.89 (d, C=O, ¹J_{Rh-C} = 73.24Hz), δ 187.45 (s, C=O(acac)).

5.2.1.4 Síntesis de [RhH(CO)(PPh₃)₃] (4)

La síntesis de este complejo se realizó sin ninguna modificación al procedimiento reportado en la literatura⁵.



A una solución de 2.64 g (10 mmol) de trifenilfosfina en 100 mL de etanol hirviendo y en agitación vigorosa se le agrega una solución de 0.26 g (1 mmol) de RhCl₃ x H₂O en 20 mL de etanol. Posteriormente, a la disolución en agitación vigorosa e hirviendo se le agregan de forma rápida y continua 10 mL de formaldehído acuoso (40% p/v, aproximadamente 133 mmol) y una solución de 0.8 g de KOH (14.3 mmol) en 20 mL de etanol caliente. Se pone a reflujo la mezcla de reacción durante 10 minutos y luego se deja enfriar a temperatura ambiente, el sólido cristalino amarillo claro se lava con etanol (2 * 10 mL), agua (2 * 10 mL), etanol (2 * 10 mL) y hexano (10 mL). Se obtiene un polvo cristalino color amarillo claro. Rendimiento: 82.4 %. La pureza del producto fue comprobada por medio de los siguientes datos espectroscópicos.

IR: 2036.1 cm⁻¹ (ν_{Rh-H}), 1921.1 cm⁻¹ (ν_{CO}).

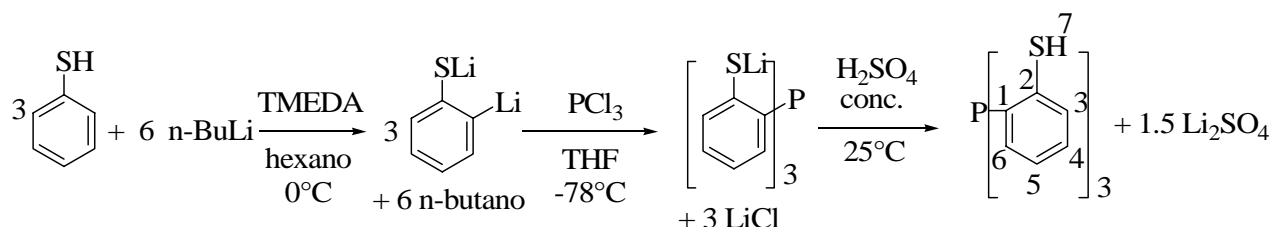
RMN ¹H (299.7 MHz, CD₂Cl₂): δ -9.79 (s, Rh-H), δ 7.29 (m, 15, H_{arom}).

RMN ³¹P (121 MHz, CD₂Cl₂): δ 42.77 (d, J_{Rh-P} = 152.94 Hz).

5.2.2 Síntesis del *tris*(2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil))trifenilfosfina (6)

5.2.2.1 Síntesis y caracterización del *tris*(2,2',2''-tio)trifenilfosfina TPPSH (5)

Para la síntesis de este compuesto se realizaron algunas modificaciones a la técnica informada en la literatura⁶. A continuación se describe el procedimiento que se siguió para su síntesis:



En un matraz bola de tres bocas con llave de nitrógeno se colocan 78 mL de n-BuLi (195 mmol), 29 mL de TMEDA (194 mmol) y 192 mL de hexano seco. Se coloca al matraz en un baño de hielo y se agregan 9 mL de tiofenol (88 mmol) en 11 mL de hexano, se agita la mezcla de reacción durante 24 horas, tiempo durante el que precipita un sólido blanco. Transcurrido el tiempo de reacción se deja sedimentar el sólido y se retira la mayor cantidad de disolvente por medio de una cánula. Posteriormente, se lava el sólido dos veces con 100 mL de hexano en cada ocasión, retirando al finalizar el lavado la mayor cantidad de disolvente posible con la cánula. El sólido que queda en el matraz se disuelve en 160 mL de THF seco a -78 °C, temperatura a la cual se mantiene el matraz de reacción mientras se agregan lentamente 1.8 mL (20.45 mmol) de PCl₃ (equivalente a un 70 % de conversión de tiofenol) y 6 mL de THF. La mezcla de reacción se agita durante 16 horas. Una vez que ha transcurrido el tiempo de reacción, se acidifica el medio con H₂SO₄ concentrado hasta un pH entre 2 y 3 a 0 °C. La disolución se concentra a vacío hasta un volumen de 15 mL. El residuo se diluye con 40 mL de CH₂Cl₂ y se realizan extracciones con 30 mL de agua hasta alcanzar un pH de 7. Se seca la fase orgánica con MgSO₄, se filtra y se lleva a sequedad obteniéndose un polvo blanco, el cual es lavado con 20 mL etanol hasta que los lavados dejan de salir amarillos. Se realizan recrystalizaciones sucesivas del producto de los lavados obteniéndose un total de 2.1419 g (rendimiento: 29.2 %) de un sólido granuloso blanco.

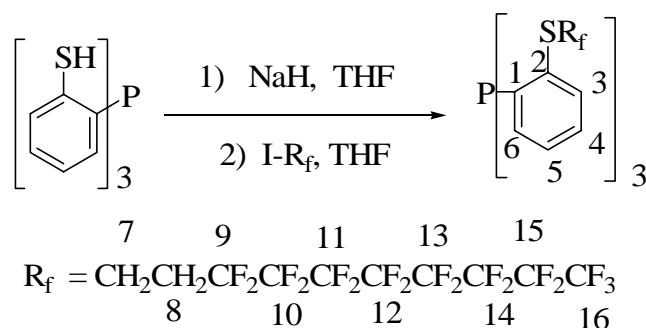
P.F: 98-100 °C.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 4.03 (d, 3, H7, J_{H7-P} = 1.6 Hz), δ 6.73 (ddd, 3, H3, J_{H4-H3} = 7.6 Hz, J_{H3-P} = 3.9 Hz, J_{H5-H3} = 1.6 Hz), δ 7.03 (td, 3, H4, J_{H5-H4} = 7.6 Hz, J_{H6-H4} = 1.2 Hz), δ 7.2 (td, 3, H5, J_{H6-H5} = 7.6 Hz), δ 7.33 (ddd, 3, H6, J_{P-H6} = 5 Hz).

RMN ³¹P (121 MHz, CDCl₃): δ -27.91 (s, TPPSH).

5.2.2.2 Síntesis y caracterización del *tris*(2,2',2''-tio-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecil)) trifenilfosfina TPPSF-8 (6)

Para la síntesis de este ligante se usó el procedimiento mostrado en el siguiente esquema de reacción:



En un matraz bola de 200 mL con llave de nitrógeno se colocan 0.2269 g (5.7 mmol) de NaH (60 % en aceite). El sólido se lava con 3 x 20 mL de hexano seco y se disuelve con 30 mL de THF seco. Posteriormente y manteniendo el matraz bola en un baño de hielo se agrega una disolución de 0.8472 g (2.4 mmol) de **5** en 30 mL de THF. Se agita la mezcla durante 2 horas a temperatura ambiente. Una vez que transcurrió el tiempo de reacción se añade una disolución de 4.614 g (8.0 mmol) de yoduro de 1H,1H,2H,2H-perfluorodecilo en 20 mL de THF seco, se deja en agitación la disolución durante 48 horas a temperatura ambiente. Se evapora la disolución, el sólido obtenido se lava con etanol y se seca. Se obtienen 3.0540 g de un polvo blanco (rendimiento: 75 %).

P.F: 127-129 °C.

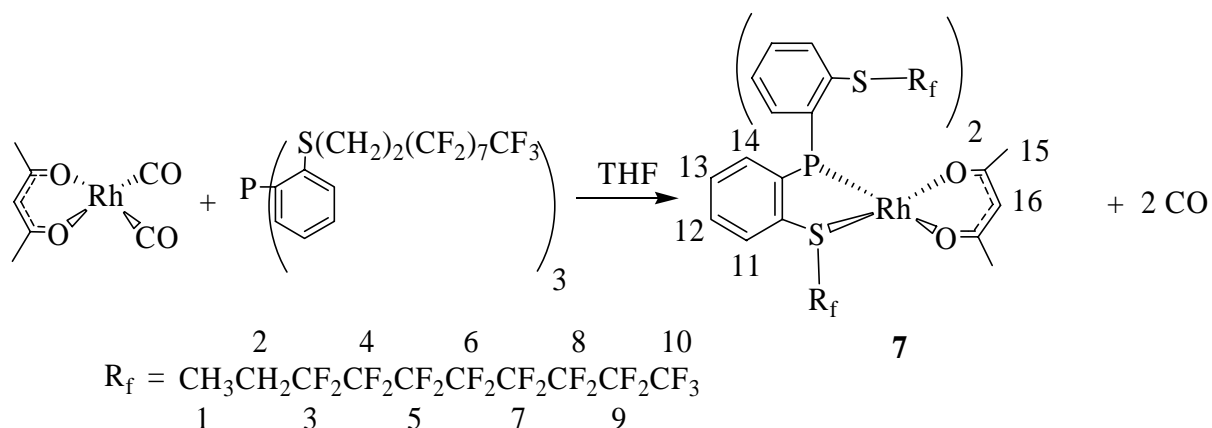
IR: 3039.33 cm⁻¹ (ν_{C-H} aromático), 1355 cm⁻¹ (ν_{C-F} de CF₃), 1202 cm⁻¹ (ν_{C-F}), 1146 cm⁻¹ (δ_{C-F} de CF₂), 748 cm⁻¹ (δ_{C-H} aromático *orto*).

Masas FAB⁺: 1697 m/z (M+1), 1249 m/z (M-(CH₂)₂(CF₂)₇CF₃).

RMN ¹H (300.2 MHz, THF-d₈): δ 2.51 (AA'BB'XX'YY', 6, H8, J_{B-B'} = -14.83 Hz, J_{B-X} = 13.75 Hz, J_{B-X'} = 14.60 Hz, J_{B-A'} = 12.95 Hz, J_{B-A} = 5.81 Hz, J_{B-Y} = 0.02 Hz, J_{B-Y'} = 2.06 Hz, J_{B'-X} =

20.79 Hz, $J_{B'-X'} = 20.39$ Hz, $J_{B'-A'} = 1.68$ Hz, $J_{B'-A} = 10.67$ Hz, $J_{B'-Y} = 3.66$ Hz, $J_{B'-Y'} = -4.87$ Hz), δ 3.22 (AA'BB'XX'YY', 6, H7, $J_{A-A'} = 19.87$ Hz, $J_{A-X} = -0.18$ Hz, $J_{A-X'} = -0.57$ Hz, $J_{A-Y} = -0.83$ Hz, $J_{A-Y'} = -4.98$ Hz, $J_{A'-X} = 1.73$ Hz, $J_{A'-X'} = -1.94$ Hz, $J_{A'-Y} = -0.22$ Hz, $J_{A'-Y'} = 7.55$ Hz), δ 6.69 (ddd, 3, H3, $J_{H3-H4} = 7.51$ Hz, $J_{H3-P} = 2.40$ Hz, $J_{H3-H5} = 1.50$ Hz), δ 7.22 (td, 3, H4, $J_{H5-H4} = 7.51$ Hz, $J_{H4-H6} = 0.90$ Hz) δ 7.39 (td, 3, H5, $J_{H6-H5} = 7.51$ Hz) δ 7.66 (ddd, 3, H6, $J_{H6-P} = 7.20$ Hz).
RMN ^{31}P (121.5 MHz, THF-d8): δ -21.16 (s,TPPSF-8), δ -27.25 (s,TPPSF-8, en $CDCl_3$).

5.2.3 Síntesis de [Rh(acac)(TPPSF-8)] (7)



En un Schlenk de 25 mL, bajo atmósfera de N_2 , se colocan 0.0300 g (0.116 mmol) de $[Rh(acac)(CO)_2]$ y 0.1972 mg (0.116 mmol) de TPPSF-8. Posteriormente, se añaden 7 mL de THF seco y se agita la disolución durante 2 horas. Se evapora el disolvente y se lava el sólido tres veces con 2 mL de hexano seco. Se obtiene un sólido color amarillo oscuro. Para los estudios de RMN de este complejo se utilizó $CDCl_3$ como disolvente. Se obtuvieron 4.1683 g (rendimiento: 23.7 %).

P.F: descompone en el intervalo 145-147 °C.

Análisis elemental: análisis calculado para $C_{53}H_{31}S_3O_2RhPF_{51}$: C, 33.54 %; H, 1.63 %; S, 5.07 %; se encontró: C, 32.90 %; H, 1.9 %; S, 5.07 % .

IR: 3057.95 cm^{-1} (ν_{C-H} aromático), 1579.35 cm^{-1} , 1517 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ de carbonilo), 1367.25 cm^{-1} (ν_{C-F} de CF_3), 1205.20 cm^{-1} (ν_{C-F}), 1148.25 cm^{-1} (ν_{C-F} de CF_2).

Masas FAB $^+$: 1899 m/z $[M+1]$, 1799 m/z $[(M+1) - CF_2=CF_2]$, 1452 $[M - (CH_2)_2(CF_2)_7CF_3]$, 1351 m/z $[M - ((CH_2)_2(CF_2)_7CF_3 + CF_2=CF_2)]$ y 1004 m/z $[M - 2 * CH_3CH_2(CF_2)_7CF_3]$.

RMN ^1H (299.7 MHz, CDCl_3): δ 1.75 (s, 6, H15), δ 2.08 (m, 6, H1), δ 2.99 (m, 6, H2), δ 3.64 (s, 1, H16), 7.52 (s, 12, H11-14).

RMN ^{31}P (121 MHz, CDCl_3): δ 77.32 (d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 143.6$ Hz).

5.3 Reacciones de síntesis de complejos *in situ*

5.3.1 Reacción entre $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ y TPPSF-8 1:1. Reacción (I)

En un tubo de RMN con válvula para trabajo en atmósfera inerte se colocan 0.0250 g (0.027 mmol) de $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ y 0.0462 g (0.027 mmol) de TPPSF-8 bajo nitrógeno. Posteriormente, se purga el tubo y se añaden 0.75 mL de CD_2Cl_2 . Antes de obtener el espectro de RMN se agita la disolución en un baño con ultrasonido a una temperatura de 60 °C durante 3 horas. Se adquieren los espectros de RMN ^1H y ^{31}P . El tiempo de relajación utilizado para la obtención de este espectro fue de 1 segundo.

5.3.2 Síntesis *in situ*. Estudios de RMN-AP

5.3.2.1 Reacción *in situ* entre $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y TPPSF-8. Reacción (II)

Se colocan en el tubo de RMN-AP 0.0194 g (0.075 mmol) de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ y 0.1273 g (0.075 mmol) de TPPSF-8, se purga el sistema con vacío/ N_2 y se agregan 2 mL de tolueno-d. Se agita la disolución durante 1 hora. Al término del tiempo de agitación se adquieren los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P . El tiempo de relajación utilizado para la obtención de este espectro fue de 1 segundo.

5.3.2.2 Reacción *in situ* entre $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{TPPSF-8})]$ (7) y CO:H_2 1:1. Reacción (III)

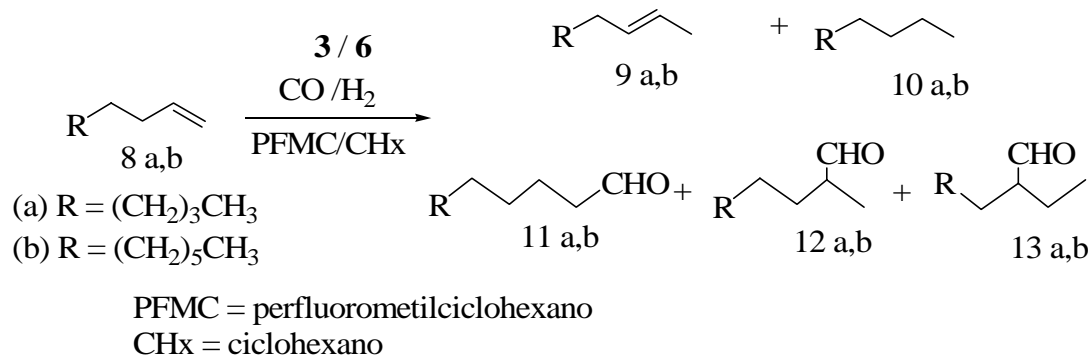
Al tubo de RMN-AP del anterior experimento, se carga con una mezcla de CO:H_2 1:1 a una presión de 50 bar. El tubo de RMN-AP se agita y calienta a 60 °C durante 2 horas. Se adquieren los espectros de RMN de ^1H y ^{31}P . El tiempo de relajación utilizado para la obtención de este espectro fue de 1 segundo.

5.4 Evaluaciones catalíticas

Para la realización de los experimentos de hidroformilación de 1-octeno y 1-deceno se utilizaron 0.0065 g (0.025 mmol) de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$, 1.5 mL de 1-octeno (10 mmol) ó 1.9 mL de 1-deceno (10 mmol) ($[\text{sustrato}]/[\text{Rh}] = 400$), temperatura de 80 °C y volumen total de disolvente de 15 mL (10 mL de perfluorometilciclohexano y 5 mL de ciclohexano). Se estudiaron los efectos que

tienen la variación en la relación [ligante] / [Rh] y la presión de gas (mezcla de CO:H₂ 1:1) sobre el sistema catalítico. La evaluación de las mezclas de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases.

5.4.1 Procedimiento general de la reacción de hidroformilación



En el vaso pyrex del reactor se colocan 6.5 mg (0.025 mmol) de [Rh(acac)(CO)₂] y 84.9 mg (0.05 mmol, [TPPSF-8]/[Rh] = 2) ó 169.8 mg (0.1 mmol, [TPPSF-8]/[Rh] = 4) de TPPSF-8, dependiendo de la relación [ligante]/[Rh] deseada. Se realizan tres ciclos de purga vacío/nitrógeno del reactor, se agregan 10 mL de perfluorometilciclohexano y se agita la disolución a una temperatura de 50 °C durante 1 hora (fase 1). Al término del tiempo de agitación, se agregan 1.5 mL de 1-octeno (10 mmol) ó 1.9 mL de 1-deceno (10 mmol) dependiendo del sustrato que se desee evaluar y se agregan 5 mL de ciclohexano. Se carga la presión a un valor que se encuentre aproximadamente 3 bar por debajo de la presión deseada, primero se cargó el H₂ y luego se cargó el CO en una relación 1 a 1, y luego se procede a calentar el reactor a 80 °C. Una vez que la temperatura se ha estabilizado se carga el resto de presión que sea necesario y se comienza la agitación (fase 2). Las alícuotas para el análisis del medio de reacción se obtuvieron parando la agitación y disminuyendo tanto la presión como la temperatura a 3 bar y 40 °C aproximadamente (fase 3). Las condiciones de presión y relación [ligante]/[Rh] estudiadas, así como el sustrato y el ligante utilizados en las reacciones catalíticas se muestran en la tabla 5.1

Exp	Sustrato	Ligante	P (bar)	[TPPSF-8] / [Rh]
1	1-octeno	PPh ₃	30	4.00
2	1-octeno	TPPSF-8	15	1.25
3	1-octeno	TPPSF-8	30	2.00
4	1-octeno	TPPSF-8	30	4.00
5	1-octeno	TPPSF-8	50	2.00
6	1-octeno	TPPSF-8	50	4.00
7	1-deceno	TPPSF-8	50	2.00
8	1-deceno	TPPSF-8	50	4.00

5.4.2 Procedimiento general de la reacción de hidroformilación con reciclaje

Se colocan 0.0098 g de [Rh(acac)(CO)₂] (0.0375 mmol) y 0.2547 g de TPPSF-8 (0.15 mmol, relación [TPPSF-8] / [Rh] = 4) en el vaso pyrex del reactor. Se purga el reactor con N₂, se agregan 15 mL de perfluorometilciclohexano y se agita la disolución durante 1 hora a 50 °C. Al término del tiempo de agitación se agregan 2.3 mL de 1-octeno (15 mmol, relación [sustrato] / [Rh] = 400) y 7.5 mL de ciclohexano. Se carga el reactor a una presión que este 3 bar por debajo de la presión deseada, primero se cargó el H₂ y luego el CO en relación 1 a 1, y luego se calienta el reactor a 80 °C. Una vez que la temperatura se ha estabilizado se completa la presión para llegar al valor deseado y se comienza la agitación. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se libera la presión y se extrae la mezcla de reacción para colocarla en un Schlenk bajo N₂ de donde se separa la fase fluorada para volverla a introducir al reactor, purgado previamente. La fase orgánica se conserva para realizar el análisis del medio de reacción. Posteriormente se agregan nuevamente las cantidades correspondientes de 1-octeno y el ciclohexano. Una vez que se agregó tanto el sustrato como la fase orgánica, se carga la presión a un valor que se encuentra 3 bar por debajo del valor deseado, primero se cargó el H₂ y luego el CO, y se calienta el reactor a 80 °C. Una vez que la temperatura esta estable se completa la presión hasta el valor deseado. Se repite una vez más el procedimiento de reciclaje de la fase fluorada.

5.4.3 Determinación de conversión, quimioselectividad y regioselectividad

Para la determinación de la conversión del sustrato, quimioselectividad y regioselectividad del catalizador se toma una muestra de la fase orgánica del sistema bifásico de reacción y se inyecta en el cromatógrafo de gases. Para la detección de las diferentes especies químicas resultantes de la reacción de hidroformilación se desarrollaron y estandarizaron los programas de temperatura mostrados en la tabla 5.2. Ambos programas de temperatura comparten las siguientes

condiciones: $T_{\text{inyector}} = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T_{\text{detector}} = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tanto los programas de temperatura como los tiempos de retención de las especies químicas obtenidas de la reacción de hidroformilación se muestran en la tabla 5.2.

Sustrato	Programa de temperatura				Tiempos de retención (min)
	T(°C)	Velocidad (°C/min)	Mantener (min)	Total (min)	
1-octeno	70		5.00	5.00	8a: 1.84, 9a: 1.88
	110	30	8.00	14.33	10a: 2.10, 11a: 6.38
	180	30	8.33	25.00	12a: 6.74, 13a: 8.16
1-deceno	90		10.00	10.00	8b: 2.27, 9b: 2.32
	150	23	3.00	15.61	10b: 1.83, 11b: 10.88
	180	10	6.40	25.00	12b: 11.44, 13b: 12.80

Para la evaluación de los parámetros de conversión, quimioselectividad y regioselectividad se utilizan las siguientes fórmulas:

$$\text{Conversión } (C_T\%) = \frac{\sum \text{moles de productos (9-13)}}{\text{moles iniciales de sustrato}} \times 100$$

$$\text{Quimioselectividad hacia aldeídos } (S_{ald}\%) = \frac{\sum \text{moles de aldeídos (11-13)}}{\sum \text{moles de productos (9-13)}} \times 100$$

$$\text{Regioselectividad hacia aldehído lineal } (n/i) = \frac{\text{moles de aldehído lineal (11)}}{\text{moles de aldehído ramificado (12)}}$$

5.5 Determinación de pérdida de rodio en fase orgánica

La determinación de la pérdida de rodio en la fase orgánica se llevó a cabo por espectrometría de emisión atómica usando plasma inductivamente acoplado (AES-ICP) como fuente de excitación. Esta técnica permite el uso de altas temperaturas que disminuyen interferencias químicas y además permiten un amplio rango de respuesta lineal⁸. La muestra es vaporizada a nivel molecular, luego es disociada en átomos y algunos de estos son ionizados. Una vez en el plasma,

tanto los iones como los átomos son excitados a niveles electrónicos superiores y al retornar al estado basal emiten radiación, que es medida por un espectrómetro permitiendo el análisis cualitativo y cuantitativo de la muestra.

Para la determinación de la pérdida de rodio en la fase orgánica de las reacciones de hidroformilación bifásica fluorada, se utilizaron 2 mL de muestra. Las disoluciones fueron digeridas usando 15 mL de ácido nítrico concentrado y 10 mL de ácido clorhídrico concentrado. Posteriormente, se calentaron por 30 minutos y al finalizar el tiempo de calentamiento se aforaron a 25 mL usando ácido clorhídrico concentrado.

Las muestras se introdujeron en el espectrómetro de emisión atómica usando plasma de Ar, el cual es capaz de absorber energía hasta alcanzar una temperatura de 10, 000 K.

Referencias bibliográficas:

- ¹ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, tercera ed., Pergamon Press, Exeter, 1988.
- ² J. Chatt, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. (1957) 4735.
- ³ L. Usón, L.A. Oro, J. Cabeza, Inorg. Chem. 23 (1985) 126.
- ⁴ J. Gimeno, Trabajo de investigación, Universidad Autónoma de Barcelona, España, 2000.
- ⁵ N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, M.F. Yttley, Inorg. Synth. 15 (1974) 45.
- ⁶ E. Block, G. Ofori-Okai, J. Zubieta, J. Am. Chem. Soc. 111 (1989) 2327.
- ⁷ C. Bosch, F. Sánchez, Talanta 71 (2007) 1.