

**HIDROFORMILACIÓN DE ESTIRENO USANDO EL COMPLEJO
[Rh(COD)(+)(DIOP)]⁺ COMO CATALIZADOR EN FASE HOMOGÉNEA**

**OSCAR IVÁN QUINTERO CAICEDO
200126276**



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI, MARZO DE 2011**

**HIDROFORMILACIÓN DE ESTIRENO USANDO EL COMPLEJO
[Rh(COD)(+)(DIOP)]⁺ COMO CATALIZADOR EN FASE HOMOGÉNEA**

OSCAR IVÁN QUINTERO CAICEDO

**DIRECTOR: ALBERTO BOLAÑOS R., Ph. D.
Profesor Departamento de Química
Universidad del Valle**

**Proyecto de trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Químico**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI, MARZO DE 2011**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA
SANTIAGO DE CALI, MARZO DE 2011**

OSCAR IVÁN QUINTERO CAICEDO, 1984

**HIDROFORMILACIÓN DE ESTIRENO USANDO EL COMPLEJO
[Rh(COD)(+)(DIOP)]⁺ COMO CATALIZADOR EN FASE HOMOGÉNEA**

PALABRAS CLAVES: Hidroformilación, estireno, difosfinas terciarias, complejos de rodio, diclorometano, compuestos quirales.

NOTA DE APROBACIÓN

El trabajo de grado titulado “Hidroformilación de estireno usando el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ como catalizador en fase homogénea” presentado por el estudiante Oscar Iván Quintero Caicedo, para optar al título de químico, fue revisado y calificado como:

APROBADO

Alberto Bolaños Rivera Ph. D.
Director del Trabajo de Grado

William Lizcano Balbuena Dr.Sc.
Jurado

DEDICATORIA

Doy gracias a Dios darme la vida y la oportunidad de llegar a esta instancia. A toda mi familia quienes con sus oraciones y voto de confianza han estado presentes en cada etapa de mi vida y en especial en la culminación de este trabajo.

Mi mamá, **María Inés Caicedo** quien hace las veces de papá para mí, por darme la vida, su eterno amor, por todas sus oraciones y su apoyo y paciencia para terminar este trabajo.

Mis hermanos **Liliana y Fernando** por enseñarme la importancia de alcanzar mis metas. Igualmente a mis cuñados **Paula Andrea Donney's y Alexander Rodríguez** por sus consejos y voces de aliento. A mis sobrinos **Laura, David y Julián** porque son la razón fundamental para seguir adelante.

A mi novia, compañera y amiga, **Diana Ximena Mafla** por su amor, cariño, paciencia, apoyo y voz de aliento para continuar con este proyecto.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor **Alberto Bolaños Rivera** por su confianza, apoyo, respeto y oportunidad que me brindó al poder trabajar en su laboratorio.

Al profesor **William Lizcano Valbuena** por su colaboración y tiempo dedicado para la revisión de mi trabajo de grado.

A mis compañeros de laboratorio **Luis Antonio Ladino, Fernando Cuenú, Manuel Fernando Gonzalez, Cristina Cuartas y Mónica Soto** por sus recomendaciones y experiencias para este trabajo.

A todo el cuerpo de profesores del Departamento de Química de la Universidad por su calidad profesional y humana.

A mi compañera, amiga y confidente Ana Isabel Sánchez P. y a toda su familia quienes con su apoyo y voz de aliento, compartieron conmigo durante muchos años esta etapa tan importante de mi vida.

A mis compañeros y amigos de carrera (Magdaly Tascón, Judhit Santacruz, Katherine Paredes, Gala De la Vega, Martha Alicia Arango, Carolina Lizarazo, Eliana F. Cruz, Angela Arenas, Zulay Pardo, Patricia Jiménez, Cesar Mujica, Danny Arteaga, John Ortiz, Jefferson Aragón, Mario Perea, Carlos Quintero, Dumar Poppo, Julián Patiño, Jonathan Flórez, José Andres Velasco, Richard Hoyos, Alexánder Mondragón, entre otros), por su amistad incondicional y por ser parte importante de mi vida.

A ASOCESQUI porque fueron 4 años inolvidables en donde el compañerismo y el trabajo en equipo fueron grandes enseñanzas que han dejado huella en mi vida.

A Colgate–Palmolive Cia. por permitirme llevar a cabo los ensayos por GC–MS para las reacciones trabajadas y poder realizar las prácticas laborales en su Laboratorio de Pruebas Fisicoquímicas.

Al químico Fernando Alvarez y al Ingeniero Victor Hugo Vergara por sus consejos y colaboración para culminar este trabajo de grado.

A mi Universidad del Valle por darme la oportunidad de estudiar esta maravillosa carrera.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS	3
3.2 Objetivo general	
3.3 Objetivos específicos	
3. ANTECEDENTES	4
3.1 Arenos	
3.1.1 Clasificación	5
3.1.2 Estireno	6
3.1.2.1 Fuente de obtención y reacciones	
3.2 Complejo [Rh(COD)(+)(DIOP)]⁺	9
3.2.1 Fosfinas	
3.2.2 El rodio y los complejos de Rodio (I)	12
3.3 Hidroformilación de alquenos	15
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	23

5. JUSTIFICACIÓN	25
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	26
6.1 Hidroformilación de estireno	
6.2 Relación de presión H ₂ /CO 1:1	28
6.3 Relación de presión H ₂ /CO 1:2	30
6.3.1 Análisis por cromatografía de gases	33
6.4 Relación de presión H ₂ /CO 2:1	36
6.4.1 Análisis por cromatografía de gases	46
6.5 Posible mecanismo de reacción	48
7. CONCLUSIONES	50
8. REFERENCIAS	52

LISTADO DE TABLAS

	Página
Tabla 1. Estado de oxidación, coordinación y geometría para el Rh (I).	13
Tabla 2. Pruebas de solubilidad para el complejo (8) (en rojo) y sustrato (5) (en azul).	26
Tabla 3. Bandas características del espectro de IR de la hidroformilación del estireno a relaciones de presión parcial H ₂ /CO 1:1 y 1:2.	28
Tabla 4. Señales características del espectro de RMN ¹ H y ¹³ C de la hidroformilación del estireno a diferentes relaciones de presión parcial H ₂ /CO.	33
Tabla 5. Hidroformilación de estireno a diferentes relaciones de presión parcial.	35
Tabla 6. Bandas características del espectro de IR de la hidroformilación del estireno a relación de presión parcial H ₂ /CO 2:1.	37
Tabla 7. Resultados catalíticos para la hidroformilación de estireno a relación 2:1 para los extractos A y B.	47

LISTADO DE ESQUEMAS

	Página
Esquema 1. Principales reacciones del etilbenceno a diferentes condiciones.	4
Esquema 2. Estructura de los arenos más comunes.	5
Esquema 3. Obtención de estireno a escala industrial.	6
Esquema 4. Hidrogenación catalítica de estireno.	7
Esquema 5. Oxidación del doble enlace para el estireno.	7
Esquema 6. Halogenación de estireno a partir del etilbenceno (1).	8
Esquema 7. Estructura del poliestireno, unidad repitente.	8
Esquema 8. Estructura general de las fosfinas derivadas.	9
Esquema 9. Algunos ligandos quirales más comunes.	10
Esquema 10. Ligando (+)DIOP. Difosfina terciaria.	10

Esquema 11. Síntesis de la difosfina terciaria (+)DIOP.	11
Esquema 12. Adición oxidativa para el complejo de Rh (I).	13
Esquema 13. Orden de actividad aceptora para los metales de transición y habilidad modificadora de los ligandos monodentados en reacciones de hidroformilación.	14
Esquema 14. Estructura para el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ a partir de sus ligandos precursores.	15
Esquema 15. Reacción general para la hidroformilación de alquenos.	16
Esquema 16. Ruta mecanística para la hidroformilación de alquenos.	16
Esquema 17. Etapa catalítica para el proceso Wacker.	17
Esquema 18. Ciclo catalítico para la carbonilación de metanol en la producción de ácido acético.	18
Esquema 19. Hidrogenación asimétrica del N-acetil-1-fenil-1-aminopropeno.	18
Esquema 20. Estructura general para los ligandos derivados de la (+)-glucosa.	19

Esquema 21. Ligandos P, N–quirales basados en el esqueleto del DIOP 7.	19
Esquema 22. Adición oxidativa (A.O.) e inserción migratoria (I.M.) para la carbonilación de metanol en presencia del complejo catalítico de Rh.	20
Esquema 23. Hidroformilación de 1–alquenos usando nanoparticulas de Rh(0).	21
Esquema 24. Hidroformilación del β -pineno y camfeno usando complejos catiónicos de rodio.	21
Esquema 25. Hidroformilación de alilbencenos y propenilbenceno.	22
Esquema 26. Hidroformilación de Linalol usando el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})]_2$ en presencia de fosfinas.	22
Esquema 27. Hidroformilación catalítica del estireno.	23
Esquema 28. Enantiómeros para el compuesto 10.	24
Esquema 29. Fragmentación planteada para el extracto B, compuesto ramificado 10.	42

Esquema 30. Fragmentación planteada para el extracto A, compuesto lineal **11**. **44**

Esquema 31. Especies intermedias alquilas (alquil – complejos) para la formación de la especie lineal y ramificada. **49**

LISTADO DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Espectro IR para los compuestos obtenidos en la hidroformilación de estireno a relación de presión 1:1.	29
Figura 2. Formación del compuesto de m/z 134 para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:1	30
Figura 3. Espectro de RMN ^1H para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:2.	31
Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:2.	32
Figura 5. Análisis por cromatografía de gases para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:1.	34
Figura 6. Cromatograma para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:2.	35
Figura 7. Espectro IR para los compuestos obtenidos en la hidroformilación de estireno a relación de presión 2:1. Extracto A.	38
Figura 8. Espectro IR para los compuestos obtenidos en la hidroformilación de estireno a relación de presión 2:1. Extracto B.	38

Figura 9. Espectro de RMN ^1H para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 2:1.	40
Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C y ^{13}C -DEPT para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 2:1.	41
Figura 11. Espectro de masas tomado para el extracto B, compuesto 10 en la hidroformilación de estireno (arriba). Espectro de masas teórico para el compuesto 10 (abajo).	43
Figura 12. Espectro de masas tomado para el extracto A, compuesto 11 en la hidroformilación de estireno (arriba). Espectro de masas teórico para el compuesto 11 (abajo).	45
Figura 13. Análisis por cromatografía de gases para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 2:1, Extracto A.	46
Figura 14. Análisis por cromatografía de gases para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 2:1, Extracto B.	47

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AlCl₃	Cloruro de aluminio
Bar	Unidad de presión
°C	Grado celcius
CG	Cromatografía de gases
-CHO	Grupo aldehído
cm⁻¹	Centímetro recíproco
-COOH	Grupo carboxilo
COD	1,5 -Ciclooctadieno
d⁸	Configuración electrónica para los metales <i>d</i> .
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
(+)-DIOP	Difosfina terciaria <i>4,5-Bis-[(difenilfosfanil)-metil]-2,2-dimetil-[1,3]dioxolano</i>
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO-d₆	Dimetilsulfóxido deuterado
eV	Electrón-voltio
GHz	Gigahertz
HCl	Acido clorhídrico
HNO₃	Acido nítrico
IR	Infrarrojo

2J	Constante de acoplamiento a dos enlaces
3J	Constante de acoplamiento a tres enlaces
KBr	Bromuro de potasio
KMNO₄	Permanganato de potasio
L	Grupo ligando
M	Metal de transición
min	Minutos
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
MS	Mass Spectrometry
m/z	Relación masa carga en un espectro de masas
nm	Nanómetros
-NO₂	Grupo nitro
<i>o</i>	Posición orto (1,2) en un anillo bencénico
<i>p</i>	Posición para (1,4) en un anillo bencénico
Pd	Paladio
P.f.	Punto de fusión
ppm	Partes por millón
PR₃	Ligando Fosfina
PSI	Libras por pulgada cuadrada (Pounds Square Inch)
R	Grupo alquilo, arilo y/o hidrógeno
Rh	Rodio

[Rh(COD)(+)(DIOP)]⁺ 1,5-ciclooctadieno-4,5-Bis-[(difenilfosfanil)-metil]-
2,2-dimetil-[1,3]dioxolanorodio (I)

1,5-ciclooctadieno-2,3-O-isopropilideno-2,3-dihidroxi-
1,4-bis-(difenilfosfino)butanorodio (I)

RMN ¹H Resonancia Magnética Nuclear protónica

RMN ¹³C Resonancia Magnética Nuclear de carbono trece

TMS Tetrametilsilano

W Unidad de potencia (vatio)

RESUMEN

En este proyecto se realizó la hidroformilación del estireno usando el complejo iónico metálico *ión 1,5-ciclooctadieno-4,5-Bis-[(difenilfosfanil)-metil]-2,2-dimetil-[1,3]dioxolanorodio(I), $[Rh(COD)(+)(DIOP)]^+$* , el cual fue usado como catalizador en fase homogénea. Se encontró el solvente más apropiado teniendo en cuenta su solubilidad tanto para el catalizador como para el sustrato. La reacción se llevó a cabo a temperatura, presión total, tiempo de reacción y relación catalizador/sustrato constante, y se estudió el efecto de la presión parcial de los gases sobre la eficiencia del catalizador en la formación de los productos de reacción.

Los productos obtenidos a partir del estireno fueron caracterizados usando técnicas espectroscópicas (IR, RMN 1H , ^{13}C), cromatografía de gases y Espectrometría de Masas, con el fin de comprobar la efectividad y selectividad del catalizador en reacciones de hidroformilación.

Este trabajo busca incursionar en una línea de investigación que busca el estudio de nuevos catalizadores para hidroformilación y la obtención de productos con alto valor agregado a partir de productos naturales abundantes y de bajo costo.

1. INTRODUCCION

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad con la que una reacción alcanza el equilibrio, puesto que genera una posible ruta mecanística con menor energía de activación y con la ventaja de regenerarse en los pasos finales del proceso ^[1,2].

El rodio como la mayoría de los metales de transición puede formar compuestos de coordinación con diversas moléculas entre los que se destacan átomos dadores de electrones o ligandos. Estos compuestos presentan diversos tipos de reacciones en los que se involucran cambios en el estado de oxidación del centro metálico y de la geometría de la molécula por rearrreglo o intercambio de ligandos, además de transformaciones de los mismos.

Los procesos catalíticos con complejos de metales de transición y en especial la catálisis homogénea, han despertado un gran interés ya que permite trabajar a bajas presiones y temperaturas, con una alta eficiencia y en algunos casos con una alta selectividad ^[3]. Entre los procesos más destacados desde el punto de vista investigativo se encuentra la hidroformilación de alquenos, la cual se ha convertido en una importante herramienta industrial para la producción de aldehídos y productos derivados, los cuales usualmente no son los productos finales. Debido a la versatilidad química del grupo aldehído ($-CHO$), hay más conversiones vía reducción, oxidación y otras reacciones, para dar alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos derivados, productos de condensación aldólica y otras ^[4]. Según los más recientes estudios reportados, la hidroformilación de alquenos ha sido tema de estudio debido a la diversidad de reacciones derivadas a partir de este proceso ^[3, 4, 5, 6, 7].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Llevar a cabo la reacción de Hidroformilación entre el estireno y el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ en fase homogénea. Los productos obtenidos, se caracterizarán por técnicas espectroscópicas y de separación.

2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

2.2.1 Buscar los solventes más apropiados tanto para el Complejo de $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ como para el estireno, para obtener el medio catalítico.

2.2.2 Determinar las condiciones más apropiadas de reacción con base en el rendimiento de los productos y la efectividad del catalizador, en función de la presión parcial de hidrógeno y/o monóxido de carbono a tiempos de reacción, temperatura, presión y relación catalizador/sustrato constante.

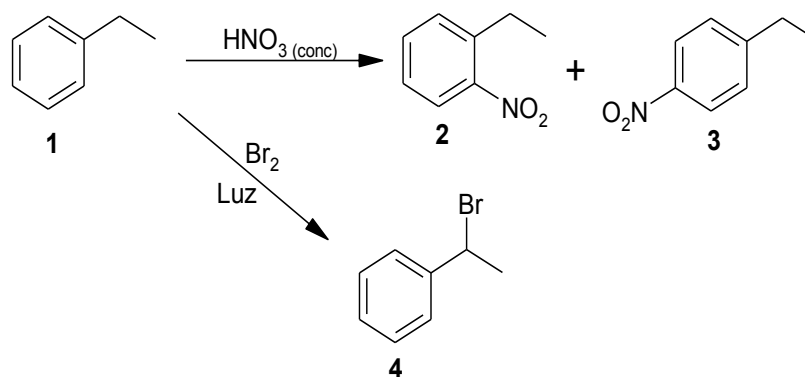
2.2.4 Determinar la estructura de los compuestos por métodos espectroscópicos (IR, RMN ^1H , ^{13}C), espectrometría de masas y cromatografía de gases.

3. ANTECEDENTES

3.1 Arenos

Son una gran variedad de hidrocarburos que contienen unidades tanto aromáticas como alifáticas. El anillo del etilbenceno puede sufrir la sustitución aromática electrofílica característica del benceno y, la cadena lateral, la sustitución de radicales libres característica del etano. Además, las propiedades de cada parte de la molécula sufren modificaciones por presencia de la otra: el grupo etilo debería modificar las propiedades del anillo y éste, a su vez, las propiedades alifáticas de la cadena lateral.

Así, el tratamiento del etilbenceno (**1**) con ácido nítrico introduce un grupo nitro ($-\text{NO}_2$) en el anillo. El tratamiento con bromo en presencia de luz, introduce un átomo de bromo en la cadena lateral. Debido al grupo etilo, la nitración procede con más facilidad que con el benceno y se efectúa principalmente en las posiciones *orto* y *para* con respecto al etilo (**2**) y (**3**). Debido al anillo, la bromación resulta más fácil que con el etano, y se realiza exclusivamente en el carbono adyacente al anillo (**4**). De este modo, *cada parte de la molécula afecta la reactividad de la otra y determina la orientación del ataque* ^[8] (esquema 1).

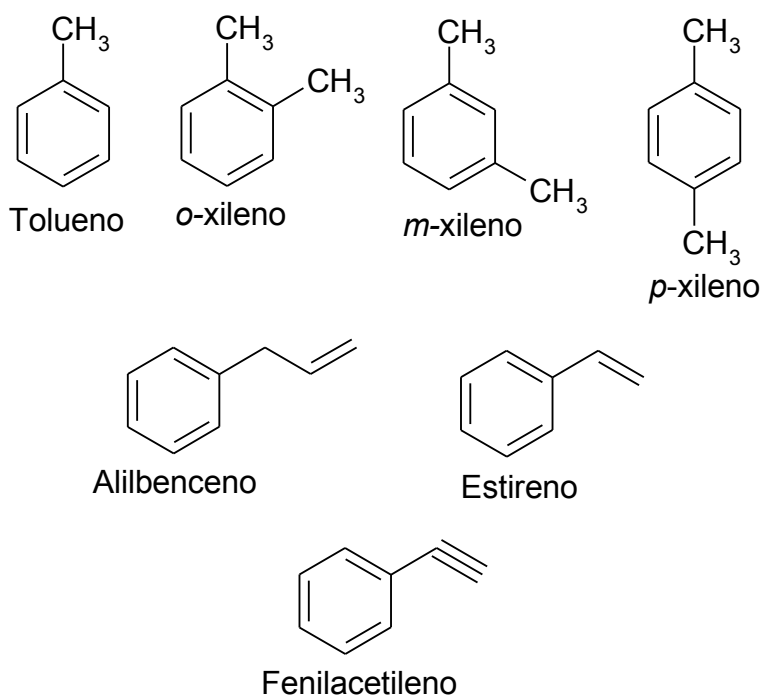


Esquema 1. Principales reacciones del etilbenceno a diferentes condiciones

3.1.1 Clasificación

Los arenos se clasifican según su cadena alifática, y su química se estudia a partir del efecto del anillo aromático sobre las reacciones que se realizan en la cadena lateral. Sustitución nucleofílica, eliminación, adición electrofílica y de radicales libres son algunas de las reacciones más importantes.

En el esquema 2 se citan algunos ejemplos de algunos arenos, entre los que se encuentran los alquilbencenos (unidades aromáticas + alcanos) alquenilbencenos (unidades aromáticas + alquenos) y alquinilbencenos (unidades aromáticas + alquinos)^[8].



Esquema 2. Estructura de los arenos más comunes.

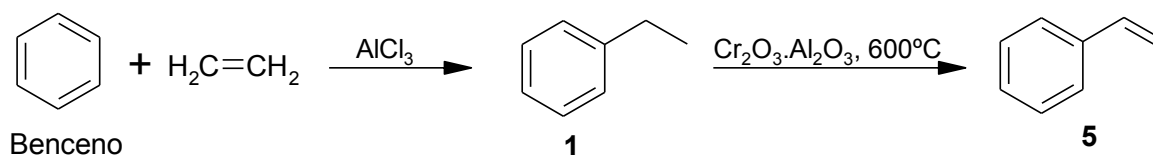
3.1.2 Estireno

El estireno es un producto manufacturado. Se conoce también como vinilbenceno, etenilbenceno, cinameno o feniletileno. Es un líquido incoloro de aroma dulce que se evapora fácilmente. A menudo contiene otros productos químicos que le dan un aroma penetrante y desagradable^[31].

Se disuelve en algunos líquidos, pero no se disuelve muy fácilmente en agua. Miles de millones de libras se producen al año para fabricar productos tales como caucho, plásticos, material aislante, cañerías, partes de automóviles, envases de alimentos y revestimiento de alfombras. La mayoría de estos productos contienen estireno en forma de una cadena larga (poliestireno) como también estireno sin formar cadenas. Bajos niveles de estireno también se encuentran naturalmente en una variedad de alimentos tales como frutas, hortalizas, nueces, bebidas y carnes^[31].

3.1.2.1 Fuente de obtención y reacciones

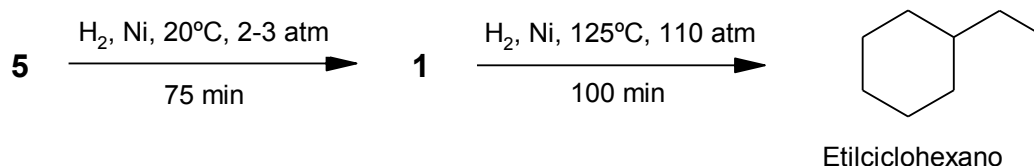
Industrialmente el estireno se obtiene a partir de una reacción de deshidrogenación. Así, para obtenerlo **(5)**, se calienta etilbenceno **(1)** a 600 °C en presencia de un catalizador (esquema 3). A su vez, **(1)** se prepara por una reacción de Friedel–Crafts entre el benceno y el etileno^[8].



Esquema 3. Obtención de estireno a escala industrial

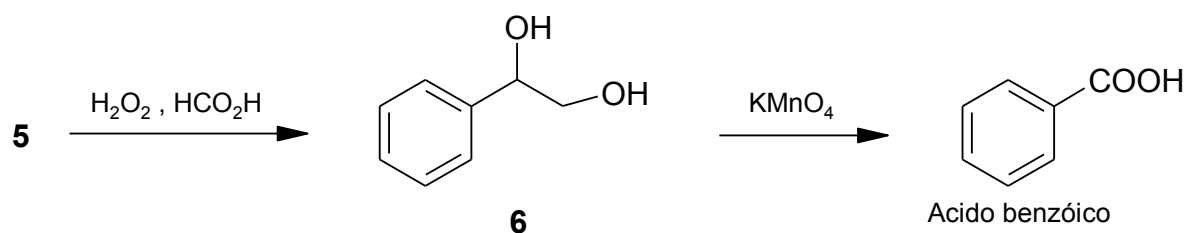
El estireno, al igual que los demás alquénibencenos, dan dos tipos de reacción: *sustitución en el anillo y adición en el doble enlace de la cadena lateral*. Puesto que el anillo y el doble enlace son buenas fuentes de electrones, puede haber competencia entre ambos sitios frente a ciertos reactivos electrofílicos^[8].

La hidrogenación catalítica del anillo y el doble enlace se puede llevar a cabo controlando las condiciones de reacción, hidrogenando la cadena lateral sin tocar el anillo aromático (esquema 4)^[8].



Esquema 4. Hidrogenación catalítica de estireno.

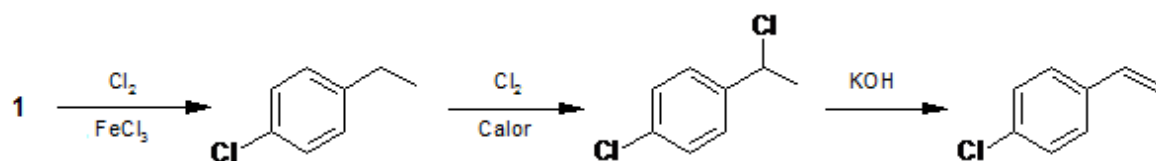
La oxidación suave del doble enlace genera 1,2-diol **6**; una oxidación más fuerte escinde el doble enlace carbono-carbono, dando generalmente un ácido carboxílico, donde el grupo -COOH está unido al anillo (esquema 5).



Esquema 5. Oxidación del doble enlace para el estireno.

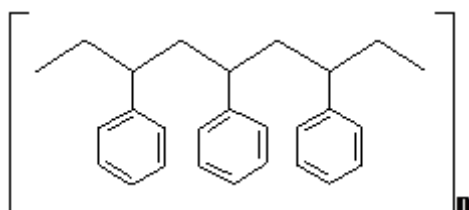
La halogenación puede proceder de dos maneras, atacando tanto el anillo como el doble enlace por mecanismos heterolíticos que tienen, esencialmente, el mismo primer paso: *el ataque a la nube electrónica π por el halógeno con*

carga positiva. Primero se consume el halógeno en el doble enlace, y solo cuando la cadena lateral está completamente saturada continúa la sustitución en el anillo. Por consiguiente, los alquenilbencenos halogenados en el anillo deben prepararse por generación del doble enlace una vez que el halógeno ya está en el anillo^[8] (esquema 6).



Esquema 6. Halogenación de estireno a partir del etilbenceno 1.

Aunque el estireno se polimeriza lentamente a temperatura ambiente y su velocidad de polimerización se incrementa al aumentar la temperatura, a escala industrial, el estireno se utiliza para producir *poliestireno*, el cual se obtiene vía radicales libres (esquema 7).



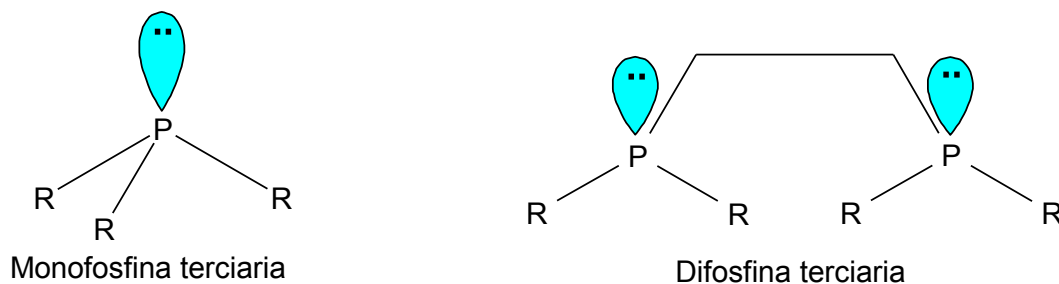
Esquema 7. Estructura del poliestireno, unidad repitente.

El poliestireno es un plástico económico y resistente. Existen diferentes tipos dependiendo de la disposición espacial de los grupos fenilo (poliestireno atáctico y sindiotáctico), de los aditivos utilizados en el proceso de fabricación y del proceso de fabricación en sí (poliestireno de impacto, poliestireno expandido). Además el poliestireno es la base de diversos copolímeros (estireno-acrilonitrilo). Probablemente éste sea el plástico más popular después del polietileno^[9].

3.2 Complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$

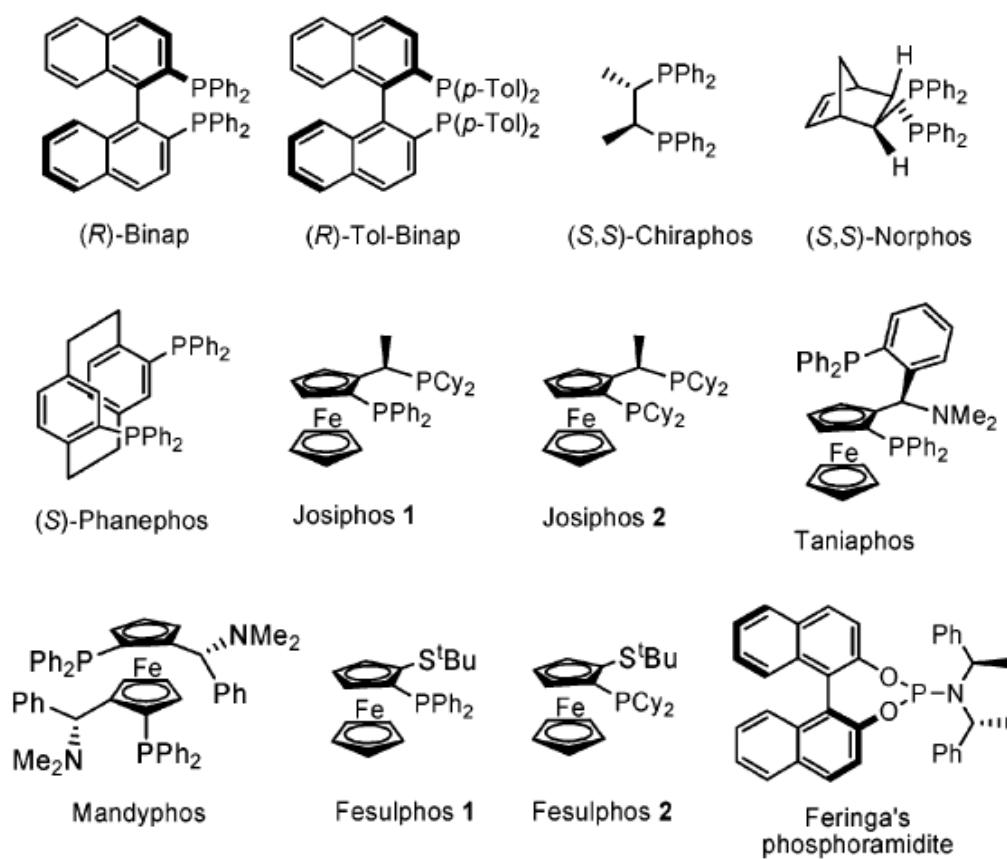
3.2.1 Fosfinas

Los ligandos fosfinas tienen fórmula general PR_3 , donde R puede ser grupos alquilo, arilo o hidrógeno. Las fosfinas fueron descubiertas a mediados del siglo XIX y posteriormente se aplicaron en catálisis a través de complejos metálicos. Estas se relacionan con los ligandos fosfito, los cuales tienen fórmula general $\text{P}(\text{OR})_3$. Tanto las fosfinas como los fosfitos son ligandos neutros que atacan a los metales a través del par electrónico libre (esquema 8). Las fosfinas tienen la capacidad de actuar como ácidos π dependiendo de la naturaleza del grupo sustituyente $\text{R}^{[10]}$.



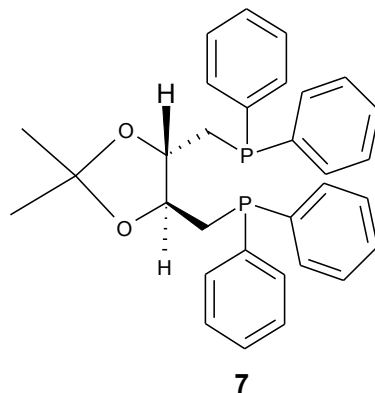
Esquema 8. Estructura general de las fosfinas derivadas.

Una gran variedad de complejos metálicos con ligandos fosfinas quirales han sido sintetizados (esquema 9)^[11]. Entre estos se destaca el $(+)\text{DIOP}$ (esquema 10) (**7**) la cual es estereoespecífica y de gran tamaño molecular.



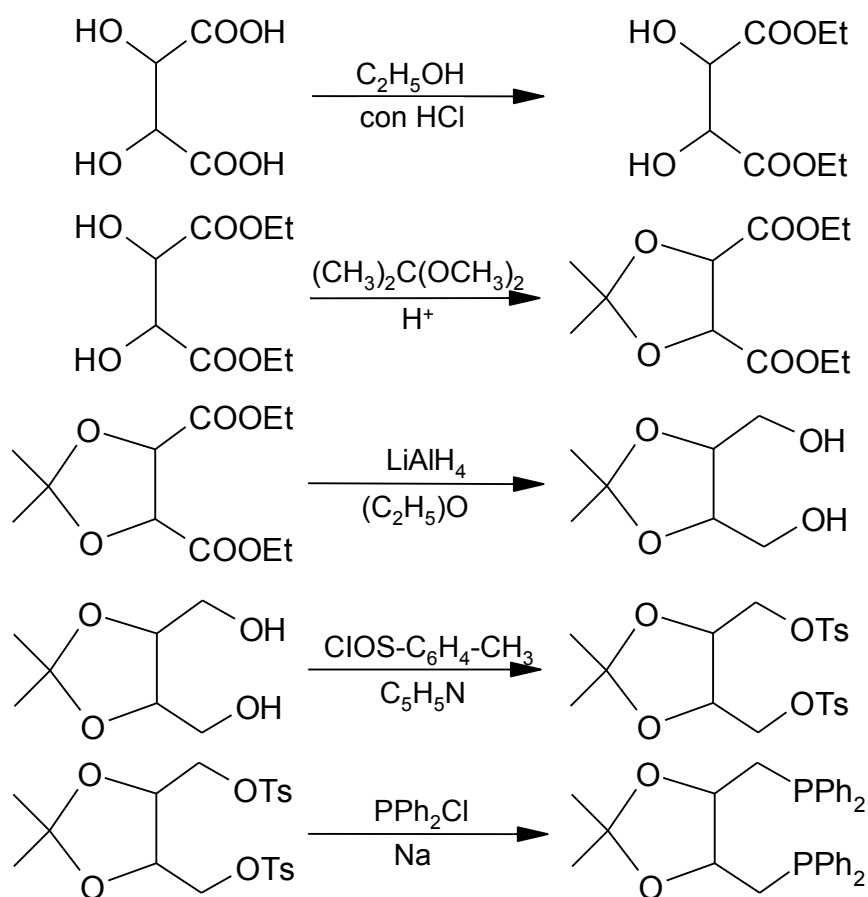
Esquema 9. Algunos ligandos quirales más comunes

Estas fosfinas son fáciles de sintetizar y son excelentes ligandos, por lo que se pueden controlar sus características estéricas, tamaño y por consiguiente su reactividad^[12].



Esquema 10. Ligando (+)DIOP. Difosfina terciaria.

En 1971, Kagan fue el primero en sintetizar este compuesto a partir del ácido tartárico. Después de muchas investigaciones, se ha estudiado este nuevo sistema catalítico con activación óptica para mejorar su estabilidad y selectividad^[13]. Hasta ahora, el DIOP es uno de los ligandos más eficientes para preparación de catalizadores quirales. El proceso para sintetizar este ligando se procede en 5 etapas (esquema 11) a partir de su precursor, el ácido tartárico, bajo atmósfera de argón^[14].



Esquema 11. Síntesis de la difosfina terciaria (+)DIOP.

Otra propiedad importante del (+)DIOP es la estabilidad química que induce a los metales en altos estados de oxidación especialmente aquellos de los grupos

8, 9, y 10, previniendo su precipitación en reacciones de reducción comunes en hidrogenación e hidrocarbonilación^[15].

3.2.2 El rodio y los complejos de rodio (I)

El Rodio es un metal dúctil de color blanco plateado, duro y de elevada reflectancia. Comparado con el platino, posee un punto de fusión más elevado y menor densidad. No se disuelve en ácidos orgánicos ni minerales, aunque si se encuentra en polvo, puede ser soluble en agua regia y en ácido sulfúrico concentrado en caliente.

El rodio fue descubierto en 1803 por William Hyde Wollaston tras descubrir el paladio Pd. Su extracción industrial es compleja ya que se encuentra acompañado con otros metales principalmente platino, paladio, plata y oro, de ahí su alto costo; las principales fuentes del metal se encuentran en Sudáfrica, los montes Urales, América y en la región minera de Sudbury–Ontario como sulfuros de cobre–níquel. A pesar que las cantidades en esta última son pequeñas, las grandes cantidades de níquel procesadas permiten la extracción del rodio de forma rentable; aún así su producción mundial como metal es de 7–8 toneladas anuales y está liderada por Sudáfrica y Rusia^[16].

En general, los complejos de rodio (I) son considerados como las especies más activas en los ciclos catalíticos debido a su comportamiento donador–aceptor de densidad electrónica. El rodio (I) presenta una configuración electrónica tipo d^8 y a la vez puede presentar tres estados de coordinación (tabla 1).

Tabla 4. Estado de oxidación, coordinación y geometría para el Rh (I)

<i>Estado de Oxidación</i>	<i>Número de Coordinación</i>	<i>Geometría</i>	<i>Ejemplos</i>
Rh I, d ⁸	3	Planar	RhCl(PCy ₃) ₂ , Rh[N(SiMe ₃) ₂](PPh ₃) ₂ , Rh(PPh ₃) ₃ ⁺ ClO ₄ ⁻
		Planar	RhCl(PMe ₃) ₃ , [RhCl(CO) ₂] ₂
	4	Tetrahedral	[Rh(PMe ₃) ₄] ⁺
		Bipiramidal Trigonal	HRh(diphos) ₂ , HRh(PF ₃) ₄ , [Rh(SnCl ₃) ₅] ₄ ⁻

Los complejos de rodio (I) se preparan por reducción a partir de su similar de rodio (III) o de un haluro como RhCl₃·H₂O en presencia del ligando complejante. Entre sus reacciones más comunes se considera su reacción inversa la cual se denomina adición oxidativa (esquema 12).



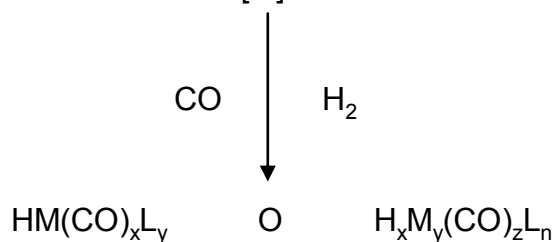
Esquema 12. Adición oxidativa para el complejo de Rh I.

Entre los complejos más comunes de Rh (I) se encuentran tetracarbonildiclorodirodio, [Rh(CO)₂(Cl)]₂ y el clorotris(trifenilfosfina)rodio, RhCl(PPh₃)₃ o también conocido como el Complejo de Wilkinson^[17].

Típicamente, los catalizadores homogéneos en su forma reactiva son usualmente complejos hidrocarbonil mono o polinucleares modificados por ligandos donores o aceptores. En general, el orden de la actividad aceptora en los metales de transición [M] y la habilidad modificadora de los ligandos monodentados [L] se muestran en el Esquema 13, sin embargo todavía no es

claro cómo los ligandos fosforados controlan la selectividad en la hidroformilación.

CATALIZADOR PRECURSOR + [M] + LIGANDO MODIFICADOR [L]



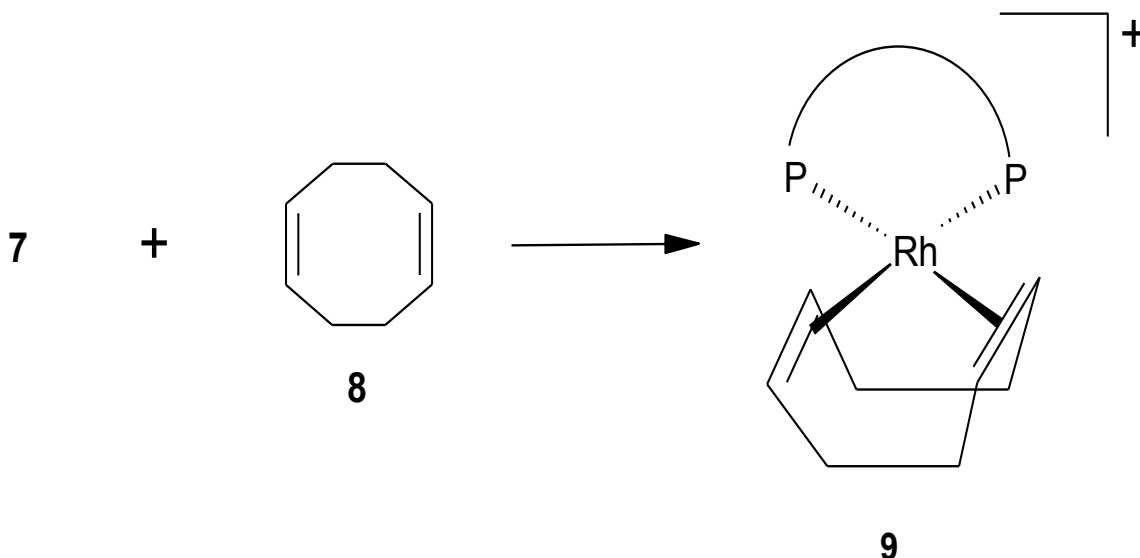
M = Rh >> Co > Ir, Ru > Os > Pt > Pd > Fe > Ni

L = PPh₃, P(OR)₃ > P(n-C₄H₉)₃ >> NPh₃ > AsPh₃, SbPh₃ > BiPh₃

Esquema 13. Orden de actividad aceptora para los metales de transición y habilidad modificadora de los ligando monodentados en reacciones de hidroformilación.

Este complejo, cuyo nombre es *ión 1,5-ciclooctadieno-4,5-Bis-[(difenilfosfanil)-metil]-2,2-dimetil-[1,3]dioxolanorodio (I) o 1,5-ciclooctadieno-2,3-O-isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4-bis-(difenilfosfino)butanorodio (I) (9)*, es muy activo y se comporta como un catalizador estereoselectivo en reacciones de hidrogenación. De acuerdo a primeros reportes, este catalizador también muestra un rendimiento enantiomérico del 92% para la reducción asimétrica de enamidas^[18]. Estas propiedades hacen que este complejo sea muy especial en reacciones de hidrogenación, y en estudios recientes con otros complejos cuyos ligandos presentan las mismas características del DIOP (7), son también utilizados en reacciones de hidroformilación^[5, 19, 20].

La estructura de este catalizador es de tipo cuadrado planar distorsionado, debido a efectos estéricos originados por los ligandos (+)DIOP (7) y COD (8) (esquema 14).

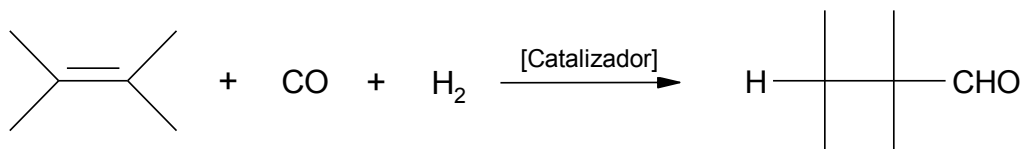


Esquema 14. Estructura para el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ a partir de sus ligandos precursores.

3.3 Hidroformilación de alquenos

La hidroformilación de alquenos y en especial la catálisis asimétrica ha atraído la atención como una herramienta potencial para la preparación de aldehídos enantioméricamente puros, los cuales son precursores importantes para la síntesis de química fina ^[21].

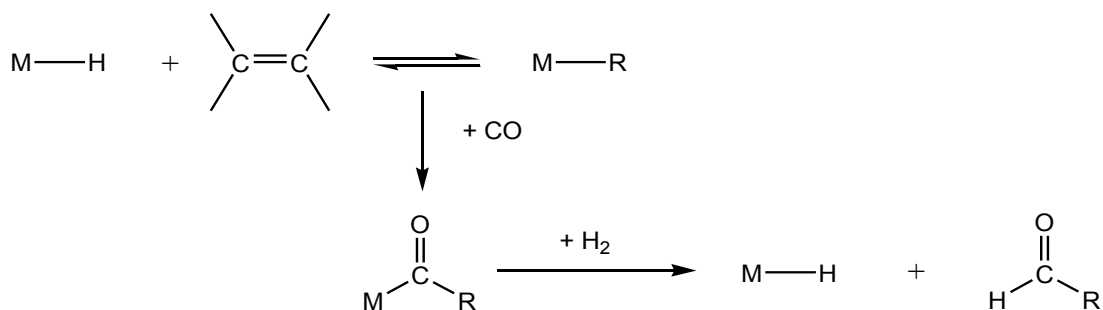
Roelen, en 1938 ^[22] realizó la primera reacción de hidroformilación usando olefinas derivadas del petróleo con monóxido de carbono, hidrógeno y un complejo carbonílico de cobalto para producir aldehídos derivados (también llamado “Proceso Oxo”). La hidroformilación de alquenos es en general una reacción de adición de los componentes del formaldehído ($\text{H} - \text{CHO}$) a un doble enlace olefínico en presencia de hidrógeno, monóxido de carbono ^[3,18] (esquema 15).



Esquema 15. Reacción general para la hidroformilación de alquenos.

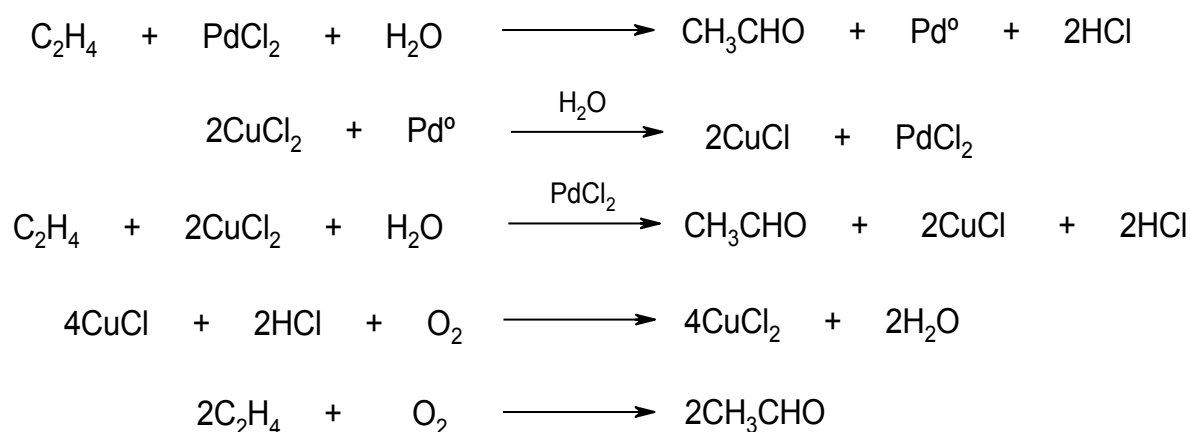
Los aldehídos producidos bajo esta técnica, pueden reducirse para formar alcoholes dentro de la misma reacción a elevadas temperaturas, lo cual constituye la ruta sintética más importante para producir alcoholes, particularmente en el rango de C₃ a C₁₃ requeridos para la producción de plastificantes, detergentes, lubricantes sintéticos y como solventes.

El mecanismo detallado de esta reacción no fue alcanzado sino hasta 1960, veinte años después de su descubrimiento, cuando Heck y Breslow ^[3,19] sugirieron una ruta para esta reacción la cual incluye la unión de la olefinas al catalizador (M-R), seguido por la adición del monóxido de carbono CO al complejo y finalmente el ataque de un componente nucleofílico HY, que en este caso es el hidrógeno H₂ (esquema 16). A partir de esta reacción, se utilizaron otros nucleófilos para producir ácidos carboxílicos y derivados, alcoholes, aminas, entre otros. Es decir, dependiendo de los sustratos a utilizar, las condiciones de reacción y el catalizador, existen otros tipos de carbonilación similares a los esquemas 15 y 16.



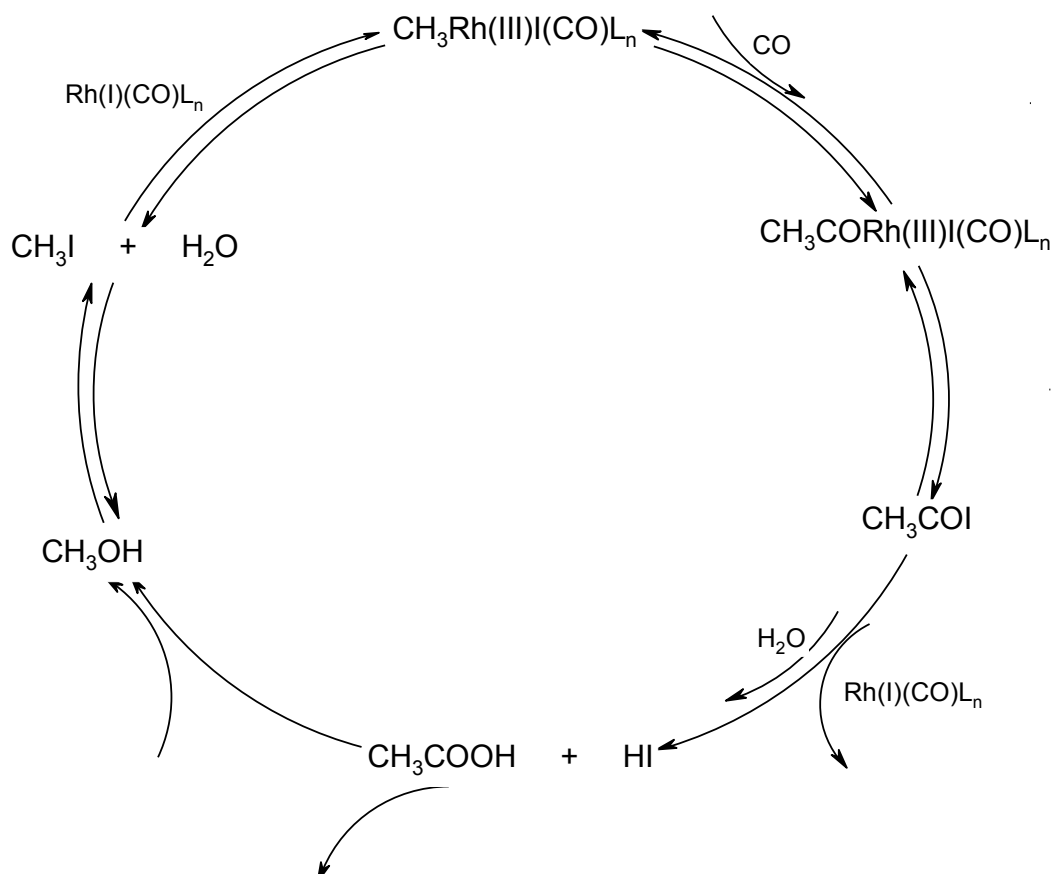
Esquema 16. Ruta mecanística para la hidroformilación de alquenos.

Hasta los más recientes estudios reportados, la hidroformilación de alquenos ha sido tema de estudio debido a la diversidad de reacciones derivadas a partir de este proceso, entre las más importantes se encuentra la oxidación del etileno a acetaldehído sobre un complejo de paladio o también llamado Proceso Wacker (esquema 17), carbonilación de metanol con una especie de rodio (esquema 18), entre otras ^[3].

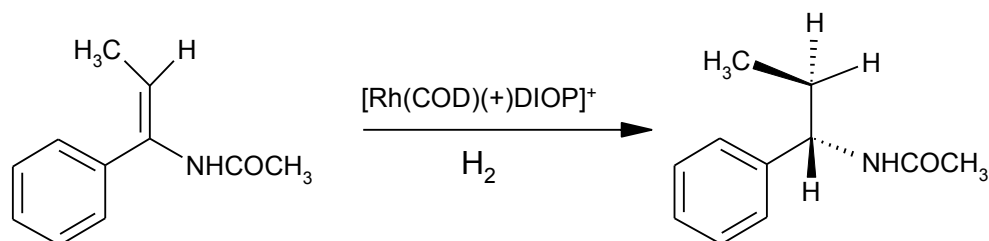


Esquema 17. Etapa catalítica para el proceso Wacker.

Sinou y Kagan en 1976 ^[20] fueron los primeros en utilizar el complejo de $[\text{Rh}(\text{COD})(+)\text{DIOP}]^+\text{ClO}_4^-$, el cual presentó una alta actividad y estereoselectividad en reacciones de hidrogenación, con una actividad enantiomérica por encima del 92% para el isómero S en la reducción asimétrica del N-acetil-1-fenil-1-aminopropeno (esquema 19).



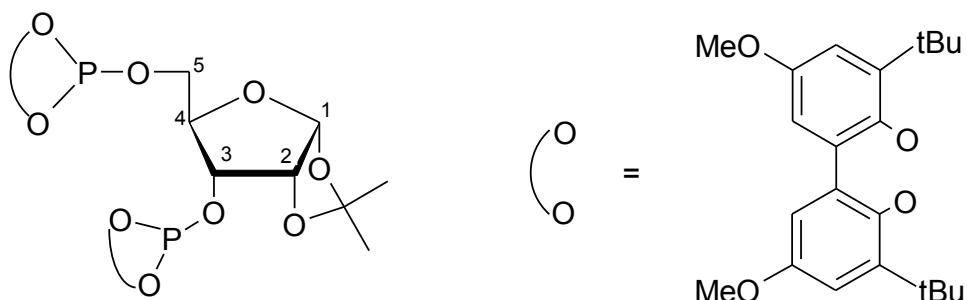
Esquema 18. Ciclo catalítico para la carbonilación de metanol en la producción de ácido acético.



Esquema 19. Hidrogenación asimétrica del N-acetil-1-fenil-1-aminopropeno.

Diéguez, Claver et al. ^[23] en 2001, sintetizaron una serie de ligandos difosfinas derivadas de la (+)-glucosa, las cuales se utilizaron en la formación de catalizadores de rodio para la hidroformilación del estireno y derivados de éste. Los resultados mostraron que la configuración absoluta de los productos se rige por la configuración en el centro estereogénico C(3), mientras que el nivel de

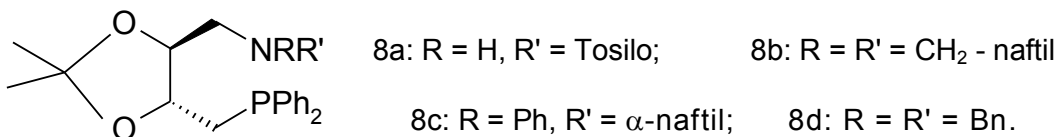
enantioselectividad es influenciado por un efecto cooperativo entre los estereocentros C(3) y C(5) de los ligandos (esquema 20).



Esquema 20. Estructura general para los ligandos derivados de la (+)-glucosa.

Da Silva et al.^[24] en el mismo año, hidroformilaron varios alilbencenos y propenilbencenos con un 97-99% de quimioselectividad usando un precursor catalítico de rodio (I). Encontraron que la regioselectividad puede controlarse a través de la naturaleza de un ligando auxiliar tipo fosfina y que ésta se ve influenciada por su basicidad más que por efectos estéricos.

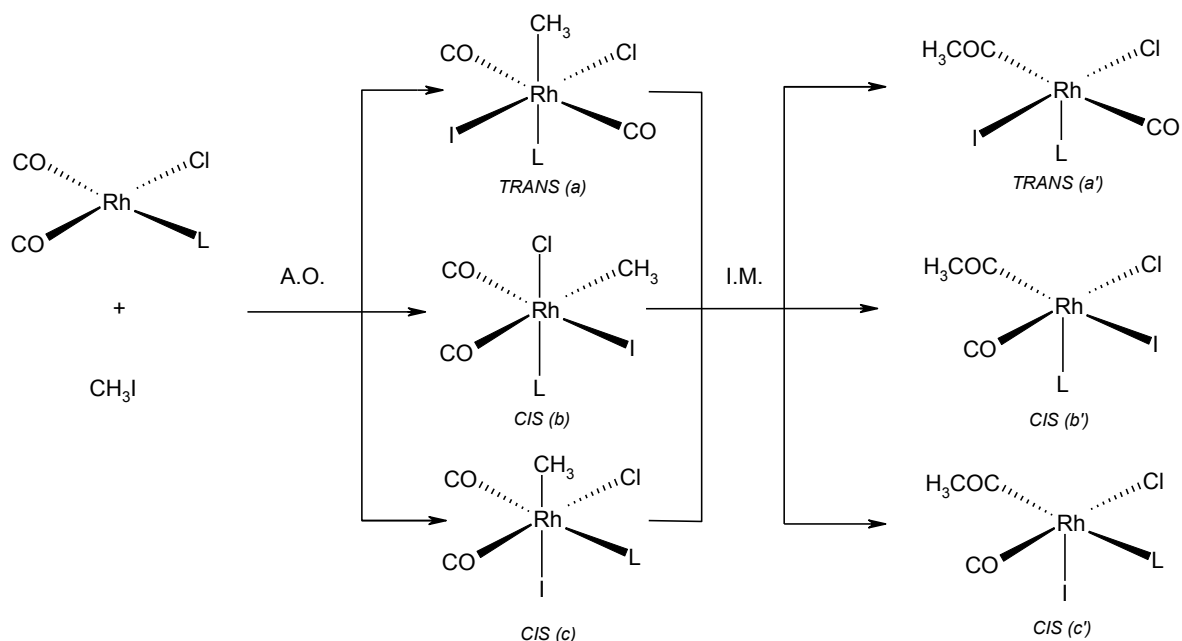
Agmiz et al.^[25] en el mismo año llevaron a cabo la hidroformilación de algunos vinilarenos usando precursores de rodio con varios ligandos quirales P, N-donores (esquema 21) a partir del esqueleto del DIOP **7**. Encontraron la máxima regioselectividad en el producto ramificado con un 95%.



Esquema 21. Ligandos P, N-quirales basados en el esqueleto del DIOP **7**.

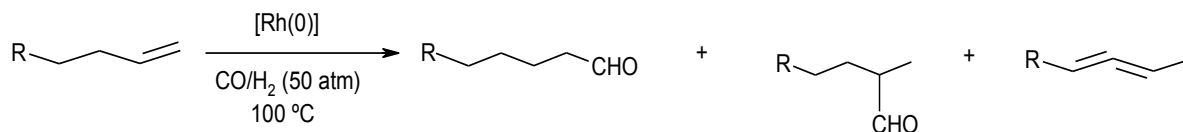
Kumari et al.^[26], sintetizaron y caracterizaron por análisis elemental, espectroscopia IR y RMN ¹H y ¹³C complejos carbonilos de rodio (I) con ligandos aldehído piridina, los cuales sufrieron reacciones de adición oxidativa

con diferentes tipos de electrófilos como CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ y I_2 (esquema 22). Se llevaron a cabo estudios cinéticos para cada compuesto formado dando como efecto una correlación entre los ligandos aldehído piridina y los nucleófilos en la carbonilación de metanol.



Esquema 22. Adición oxidativa (A.O.) e inserción migratoria (I.M.) para la carbonilación de metanol en presencia del complejo catalítico de Rh.

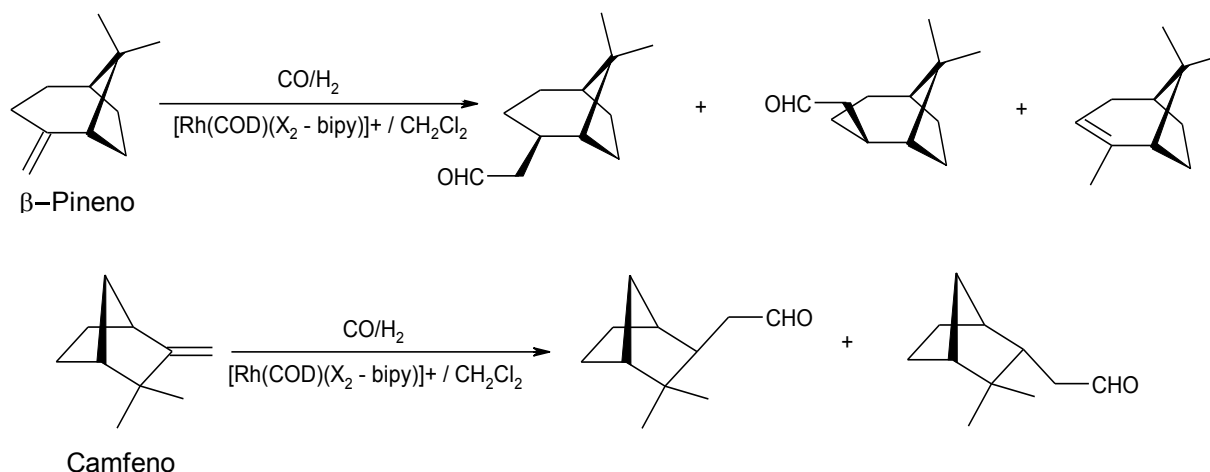
Bruss et al.^[27], encontraron una influencia en el tamaño de nanopartícula sobre las reacciones de hidroformilación usando Rh(0). Cuando se usa un tamaño de partícula de 5 nm se generan los aldehídos correspondientes a la hidroformilación de 1-álquenos (esquema 23). Cuando el tamaño de partícula aumenta por encima de 15 nm, se producen pequeñas cantidades de aldehídos, similar al que se produce cuando se utilizan sistemas clásicos de Rh/C.



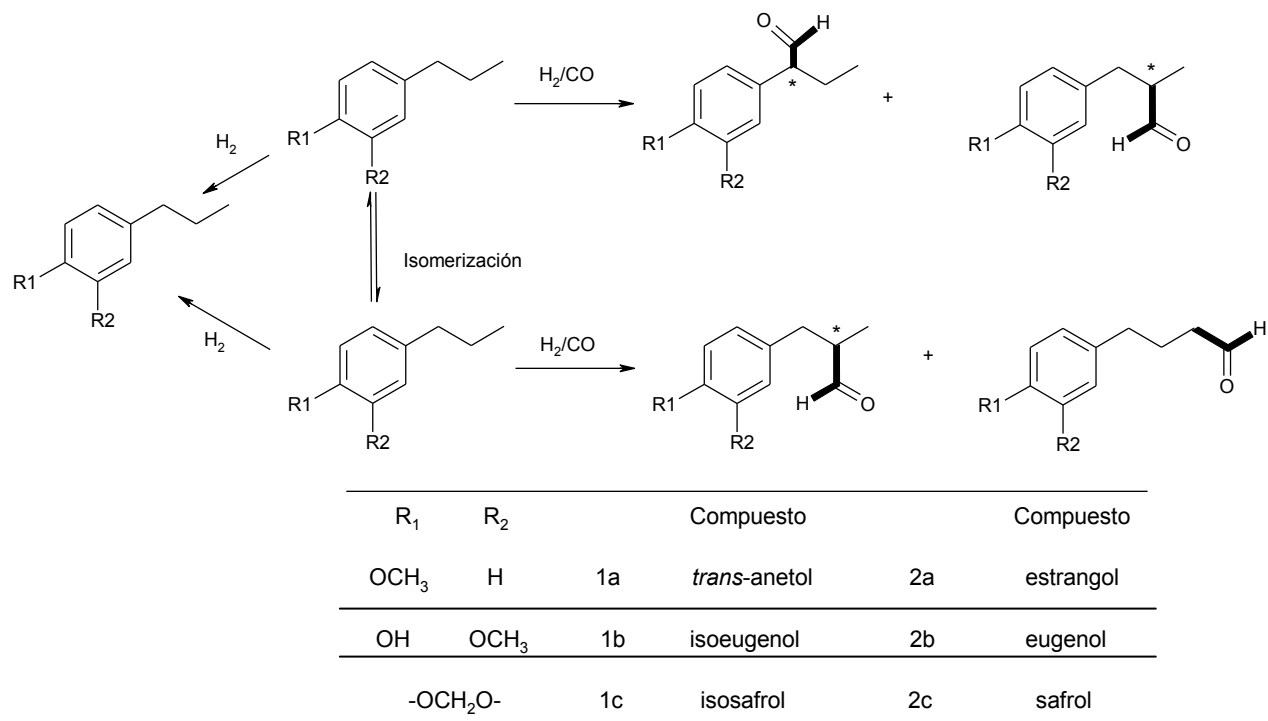
Esquema 23. Hidroformilación de 1–alquenos usando nanopartículas de Rh(0).

Ribeiro et al.^[6], sintetizaron una serie de complejos catiónicos de rodio usando ligandos 2, 2'–bipiridinas 4,4'–disustituidas, los cuales debido a su naturaleza presentan una amplia variación en la densidad electrónica sobre el centro metálico sin variaciones en su ambiente estérico, lo cual permitió llevar a cabo estudios catalíticos y electrocatalíticos. La evaluación se llevó a cabo realizando la hidroformilación de canfeno y β-pineno (esquema 24).

Axet, Castellón y Claver estudiaron la hidroformilación asimétrica de alilbencenos y propenilbencenos usando sistemas de rodio y difosfinas quirales (esquema 25). Sus resultados mostraron que el efecto de estos ligandos afecta favorablemente la regioselectividad y en especial la enantioselectividad ^[28].

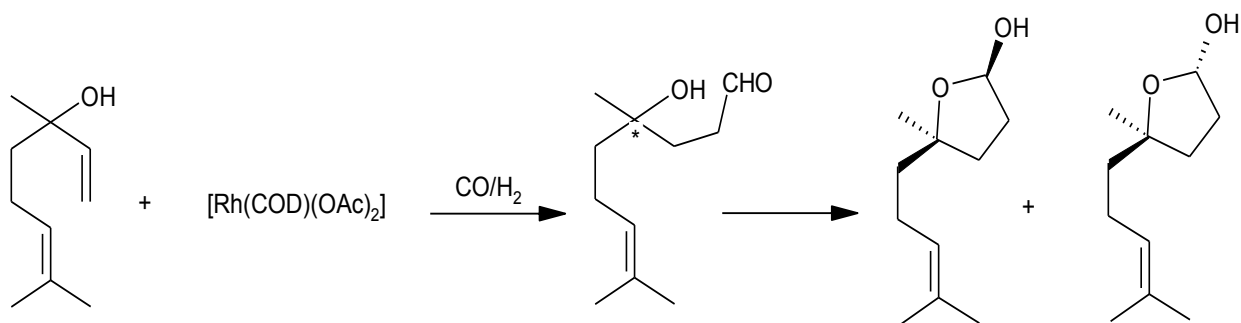


Esquema 24. Hidroformilación del β-pineno y canfeno usando complejos catiónicos de rodio.



Esquema 25. Hidroformilación de alilbencenos y propenilbenceno.

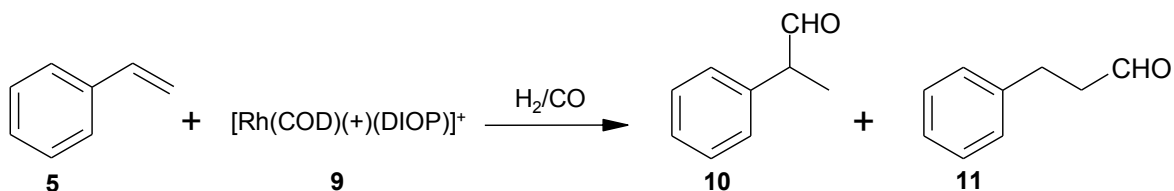
Da silva et al.^[29] realizaron el estudio de la hidroformilación del linalol usando un precursor catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})_2]$ en presencia de fosfinas llevando a una mezcla de isómeros *cis* y *trans* (esquema 26).



Esquema 26. Hidroformilación de Linalol usando el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{OAc})_2]$ en presencia de fosfinas.

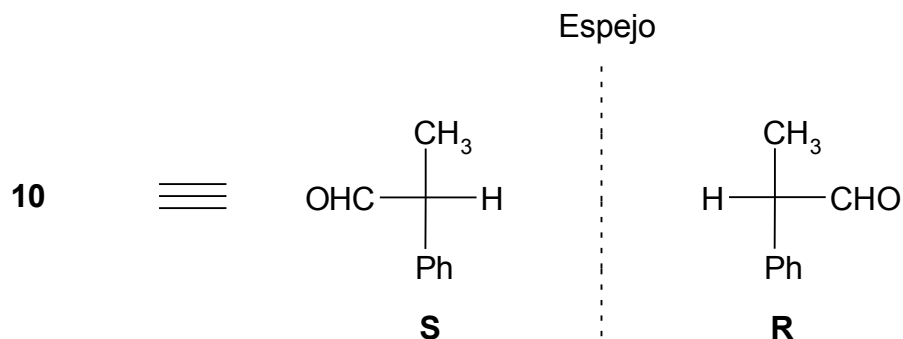
4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se considera la reacción del estireno (**5**) con el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ (**9**) bajo condiciones de hidroformilación. Se determinaron los productos, ya que dependiendo de las condiciones experimentales, especialmente el efecto de la presión parcial de H_2/CO y la selectividad del catalizador, los componentes del formaldehído ($\text{H}-\text{CHO}$) pueden atacar de dos maneras al doble enlace olefínico (esquema 27). La primera ruta sería la formación del aldehído ramificado 2-fenilpropanal (**10**), el cual presenta un centro quiral en su estructura; la segunda ruta sería la formación del aldehído lineal 3-fenilpropanal (**11**).



Esquema 27. Hidroformilación catalítica del estireno.

El estireno es un compuesto de uso comercial y de bajo costo. De acuerdo al esquema 27, su hidroformilación conlleva a 2 productos de reacción, el 3-fenilpropanal (**11**) y el 2-fenilpropanal (**10**), siendo este último de mayor interés para futuros estudios, ya que presenta en su estructura un centro quiral (esquema 28). De acuerdo a su conformación espacial, este producto presenta una pareja de enantiómeros (imágenes especulares no superponibles).



Esquema 28. Enantiomeros para el compuesto 10.

Como el ligando (+)(DIOP) (**7**) presenta dos centros quirales, el complejo (**9**) se comporta como un *catalizador* quiral, es decir, como la especie que permitirá obtener un exceso de una de las formas enantioméricas. Este trabajo se centraría *solamente en obtener el producto ramificado más no en aislar los productos enantioméricos de éste*, ya que se requieren condiciones y equipos especiales para su caracterización y separación.

Los productos obtenidos serían caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas IR, RMN ^1H Y ^{13}C , estudios DEPT 135, cromatografía de gases y espectrometría de masas.

5. JUSTIFICACIÓN

Llevar a cabo la hidroformilación de estireno usando el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ como catalizador en fase homogénea es importante porque permitió conocer la eficiencia del catalizador en términos de selectividad y conversión hacia uno de los productos. Por ejemplo, las reacciones de hidroformilación con olefinas provenientes de las naftas catalíticas ligeras permiten producir compuestos oxigenados de alto valor agregado y no contaminantes, para la formulación de las gasolinas u otros combustibles líquidos. Esto sería muy útil para la industria del petróleo ya que se estarían aprovechando las olefinas, las cuales son impurezas para algunos combustibles.

La mayoría de los terpenos y terpenoides (que son un tipo especial de olefinas) son aceites que se usan ampliamente como aditivos saborizantes naturales para comidas, como fragancias en perfumería, en aromaterapia y en medicinas tradicionales y alternativas. Si se considera que algunos terpenos y terpenoides presentan centros quirales, sus variaciones sintéticas y derivadas naturales extienden la variedad de aromas.

Además, con este trabajo se incursiona en una línea de investigación en el grupo, la cual propone estudios cinéticos y termodinámicos para estas reacciones (estudios posteriores) y futuras, reacciones como aminación, sulfonación, hidroaminación, carbonilación de terpenos u olefinas entre otras.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en el estudio del efecto de la presión parcial de los gases H_2/CO en la reacción de hidroformilación del estireno, se realiza la elucidación de los productos obtenidos por las técnicas espectroscópicas mencionadas.

6.1 Hidroformilación de estireno

Para la obtención de los aldehídos se buscó el medio catalítico apropiado tanto para el sustrato como para el catalizador realizando pruebas de solubilidad, encontrando al diclorometano, etanol y tetrahidrofurano como los mejores disolventes.

Tabla 5. Pruebas de solubilidad para el complejo (8) (en rojo) y sustrato (5) (en azul)

Solvente	Frío		Temperatura Ambiente		Caliente	
Agua	-*	-	-	-	-	-
Etanol	+	+	+	+	+	+
Acetato de Etilo	+/-*	+	+/-	+	+/-	+
Diclorometano	+	+	+	+	+	+
Dimetilsulfóxido	+/-	-	+	-	+	+/-
Tetrahidrofurano	+	+	+	+	+	+
Tolueno	-	+	-	+	-	+
Hexano	-	+	-	+	-	+

* "-": Insoluble; "+/-": Solubilidad media; "+": Muy soluble

Los tres disolventes son comerciales, sin embargo el tetrahidrofurano es el más costoso por lo que éste fue descartado; el etanol también fue utilizado, pero al

purificar los productos por destilación, el diclorometano era de mejor extracción ya que su punto de ebullición es muy distante al de los productos e inclusive el mismo sustrato.

Teniendo el medio de reacción, se tomaron cantidades de catalizador / sustrato 1/3000, se disolvió en 50 mL de diclorometano, se transfirió a un sistema tipo Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno, se agitó por 30 minutos a temperatura ambiente y se transfirió a un reactor tipo Parr de 125 mL con agitación magnética (300 rpm). El reactor fue presurizado a 60 bar de presión total, la temperatura fue controlada a 80°C por una termocupla. Todas las reacciones fueron llevadas a estas condiciones durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, mediante CCD se observó la desaparición del sustrato y la formación de un nuevo producto. Los espectros IR muestran la aparición de la banda característica del enlace C=O a 1720 cm^{-1} lo cual indica la presencia de un nuevo producto en la reacción (Figura 1).

En toda reacción catalítica es posible evaluar efectos de temperatura, presión total, concentración de catalizador, solvente, ligandos aceptores y donores y tiempos de reacción con el fin de encontrar condiciones óptimas de reacción. Para llevar esto a cabo, es necesario realizar estudios cinéticos y termodinámicos más detallados, con sistemas de medición acoplados *in situ* a los reactores (ej: IR, UV, Cromatografía Líquida y/o Gases, etc.) por lo cual se hace más complejo realizarlo con las condiciones que se tienen en nuestros laboratorios o realizar estudios teóricos que permitan predecir un ciclo catalítico en la reacción. Para este estudio se evaluó solamente el efecto de la presión parcial del H_2/CO , manteniendo las demás condiciones constantes. Para efectos de repetitividad en los ensayos, cada hidroformilación fue realizada por triplicado observándose la misma tendencia.

6.2 Relación de presión H₂/CO 1:1

La presión total de la reacción es de 60 bar (870 psi), por lo que la presión parcial del H₂ y CO es de 30 bar (435 psi).

Los espectros de IR para los compuestos obtenidos fueron tomados en celda de KBr. Para su discusión se toma el espectro de la hidroformilación a presión 1:1 (figura 1), donde a 3000-3100 cm⁻¹ se observa la vibración de tensión del C-H aromático. Entre 2818-2965 cm⁻¹ se observa la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los grupos CH₃ y CH₂ presentes en las moléculas. A 2720 cm⁻¹ se observa una banda de mediana intensidad que corresponde a la vibración de tensión del grupo -(C=O)-H. A 1722 cm⁻¹ se observa una banda intensa que corresponde a la vibración de tensión del enlace -C=O. Finalmente, se observan 2 bandas a 700 y 758 cm⁻¹ que corresponde a la vibración de deformación fuera del plano del C-H aromático, lo cual indica que el anillo aromático es monosustituido. Los datos de los espectros de IR de la hidroformilación con relación de presión H₂/CO 1:1 y 1:2 se registran en la Tabla 3.

Tabla 6. Bandas características del espectro de IR de la hidroformilación del estireno a relaciones de presión parcial H₂/CO 1:1 y 1:2.

Relación H ₂ /CO	$\nu_{\text{C-H aromático}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ y CH ₂	$\nu_{\text{-(C=O)-H}}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)	$\delta_{\text{C-H aromático}}$ (cm ⁻¹)
1:1	3029-3084	2965-2818	2720	1722	758-700
1:2	3029-3084	2978-2819	2721	1721	758-700

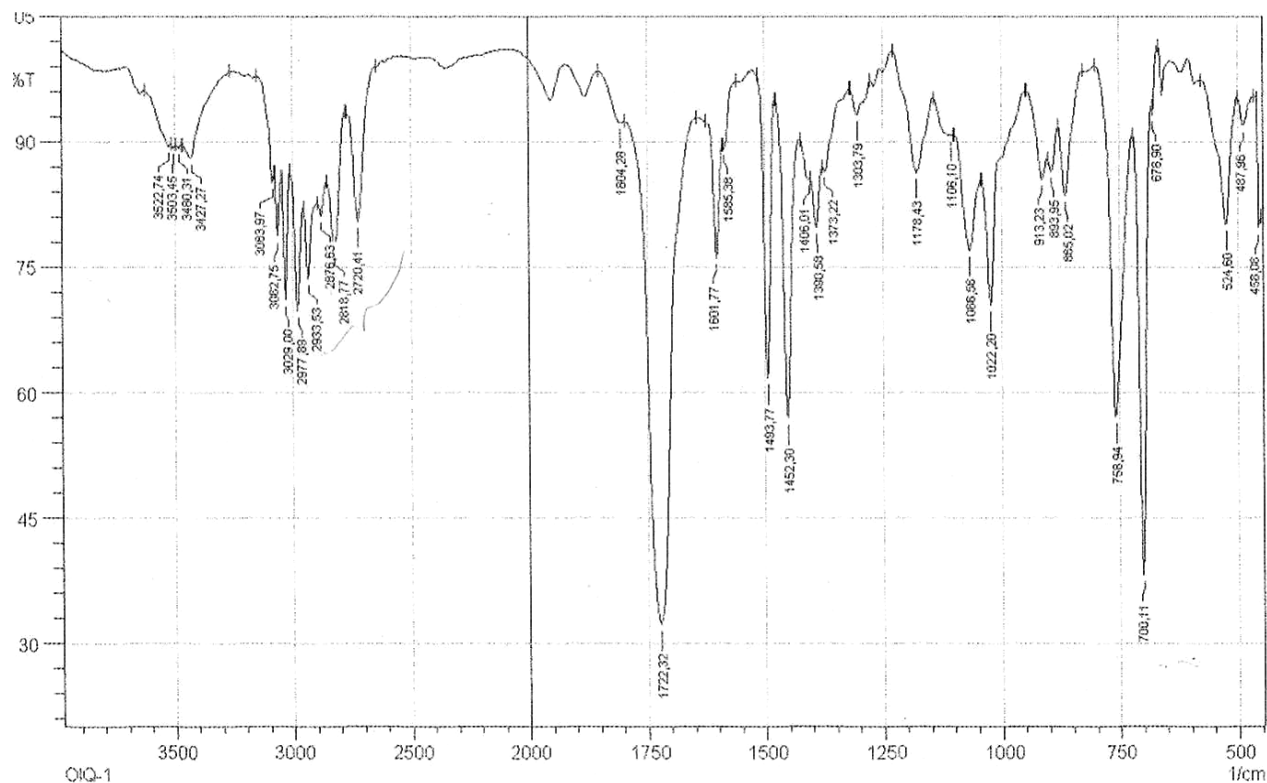


Figura 1. Espectro IR para los compuestos obtenidos en la hidroformilación de estireno a relación de presión 1:1.

De acuerdo a la tabla 3, este mismo comportamiento se observa para los otros sistemas, obteniéndose los mismos productos, pero para la relación 2:1 hay una diferencia que se mencionará en el análisis posterior.

El análisis por espectrometría de masas muestra la formación de un compuesto con m/z de 134 que corresponde al producto constituido por la adición de un grupo carbonilo y una molécula de hidrógeno al doble enlace del estireno (figura 2). En una relación m/z se encuentra el pico de mayor intensidad que corresponde a la formación del catión tropilo, el cual es muy estable.

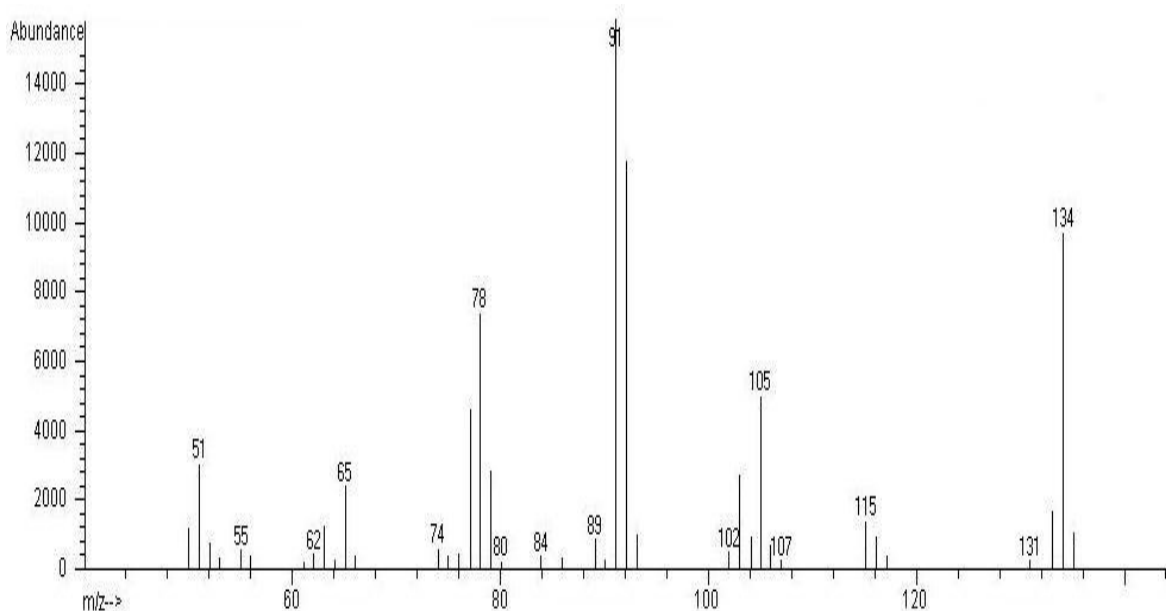


Figura 2. Formación del compuesto de m/z 134 para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:1.

Tanto en la relación H_2/CO 1:1 como en la H_2/CO 1:2, se observó la mezcla del aldehído lineal y el aldehído ramificado. Para la relación H_2/CO 2:1 se observó la diferencia entre los dos espectros de masas y se profundizará más adelante.

6.3 Relación de presión H_2/CO 1:2

Los espectros de RMN fueron tomados en $\text{DMSO}-d_6$. En el espectro de RMN ^1H (figura 3) se observa a campo alto un doblete a 1.33 ppm que integra para tres protones correspondientes al grupo metilo, entre 2.74 – 2.79 ppm se observa un multiplete que integra para cuatro protones que corresponden a 2 grupos CH_2 ; a 3.78 ppm se observa un cuartete que corresponde al CH ; entre 7.15 y 7.50 ppm se observan las señales del anillo aromático que corresponden a 10 protones presentes en la muestra, lo cual da un indicio de la presencia de un par de isómeros. A campo bajo se observa un doblete a 9.63 ppm que integra para un protón que corresponde al CHO (aldehído ramificado) y finalmente a

9.71 ppm se observa un triplete que corresponde al protón CHO (aldehído lineal).

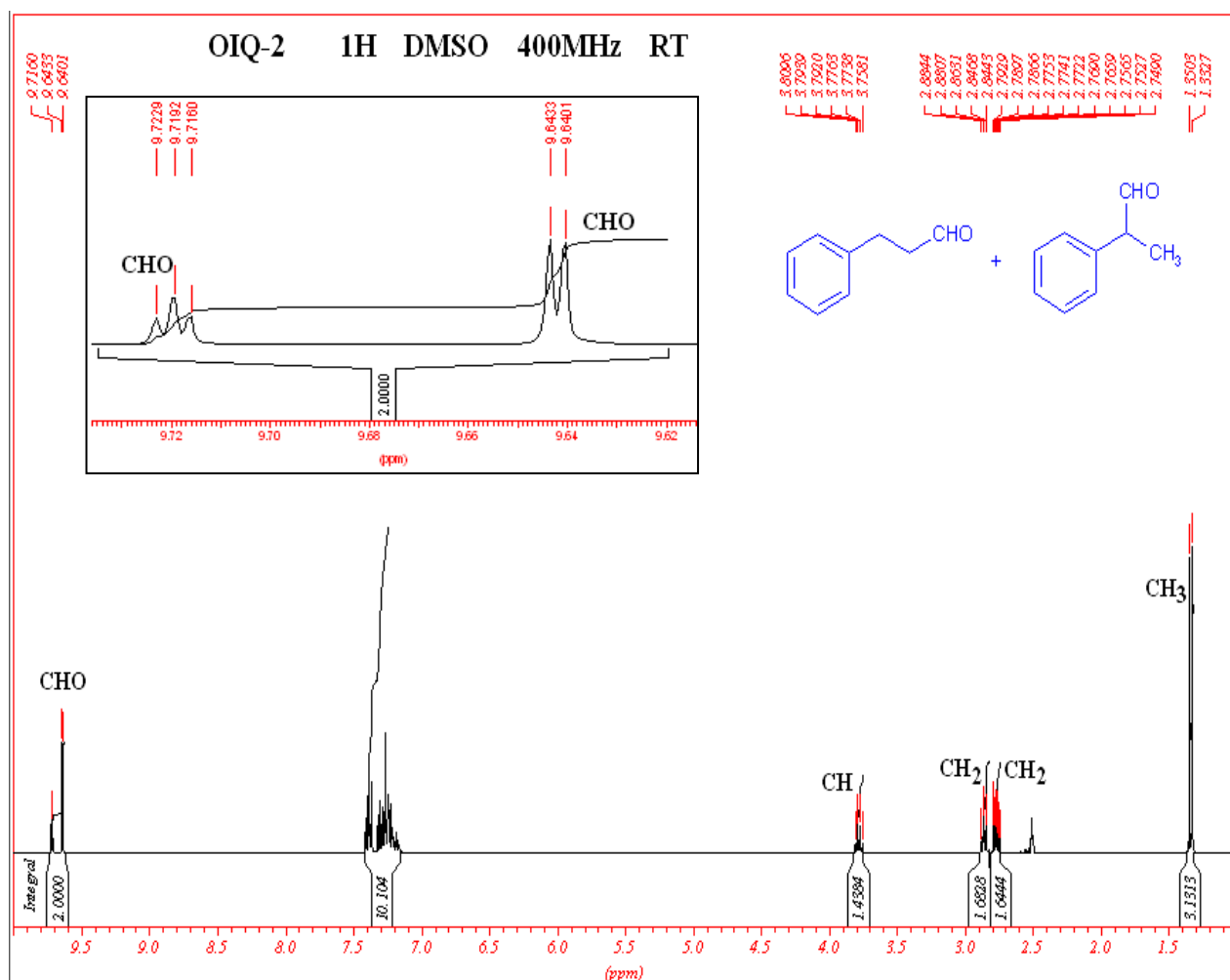


Figura 3. Espectro de RMN ^1H para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:2.

En el espectro RMN ^{13}C para los productos, se observan las siguientes señales: 19.7 ppm (CH₃); a 32.7 ppm (CH₂); a 49.6 ppm (CH₂); a 56.9 ppm (CH); a 207.1 ppm (HC=O); a 208.0 ppm (HC=O). Con la técnica ^{13}C -DEPT-135, se estableció que el número de carbonos primarios, secundarios, terciarios y no protonados, es consistente con la estructura de los aldehídos. Según el

espectro se observa que hay dos carbonos no protonados, trece carbonos terciarios, dos carbonos secundarios y un carbono primario (figura 4).

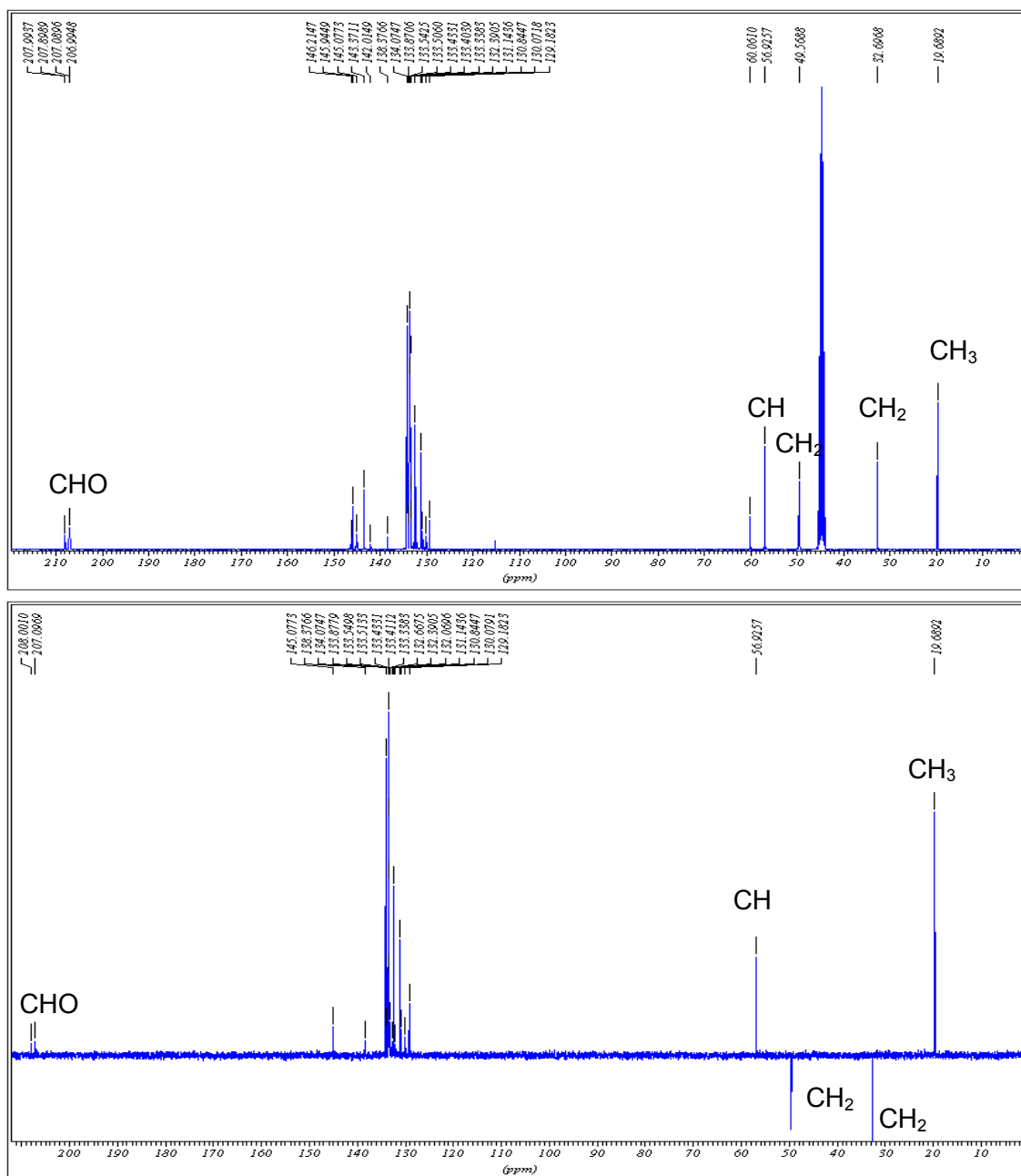


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:2.

En los espectros de RMN ^1H y ^{13}C con experimento DEPT-135 se observa la mezcla de los aldehídos lineales y ramificados, esto mismo se observó cuando la relación de presión H_2/CO era 1:1. Por lo que se resumirá en la tabla 4.

Tabla 4. Señales características del espectro de RMN ^1H y ^{13}C de la hidroformilación del estireno a diferentes relaciones de presión parcial H_2/CO .

Relación H_2/CO	CH_3 (ppm)	CH_2 (ppm)	CH (ppm)	Arilo (ppm)	$\text{C}=\text{O}$ (ppm)
1:1	1.43	2.79 – 3.00	3.64	7.21-7.42	9.63, 9.86
1:2	1.33	2.74 – 2.79	3.78	7.15 - 7.50	9.63, 9.71
	RMN ^{13}C				
1:1	19.9	33.0, 49.9	57.2	130.2 -150.5	207.9, 208.5
1:2	19.7	32.7, 49.6	56.9	130.0 - 150.0	207.1, 208.0

6.3.1 Análisis por cromatografía de gases

El análisis por cromatografía de gases permite identificar y cuantificar las especies presentes en la reacción, bien sea sustratos (estireno), productos principales y especies no deseadas (contaminación, otros solventes y demás). De acuerdo a los tiempos de retención e intensidad de áreas, se pueden determinar porcentajes de conversión, frecuencia de rotaciones o número de ciclos catalíticos por unidad de tiempo y selectividad.

El cromatograma para la hidroformilación de estireno a una relación de H_2/CO 1:1 (figura 5) y 1:2 (figura 6) muestran la pureza de la mezcla de los compuestos de aldehído lineal y ramificado, debido a que solo aparecen dos picos que corresponden a la separación de la mezcla de aldehídos. La primera

señal de mayor intensidad corresponde al diclorometano, solvente utilizado tanto en la reacción catalítica como en el estudio por cromatografía. El segundo pico corresponde al compuesto ramificado y el tercero corresponde al compuesto lineal. La columna usada para la separación de los compuestos fue HP5 (5%-fenil-metil-siloxano) la cual, es considerada como una columna medianamente polar. La afinidad del compuesto lineal por la columna es mucho mayor que para el ramificado, siendo este último el primero en salir, debido a que es menos retenido por la columna debido a su baja polaridad en comparación con el lineal.



Figura 5. Análisis por cromatografía de gases para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:1.

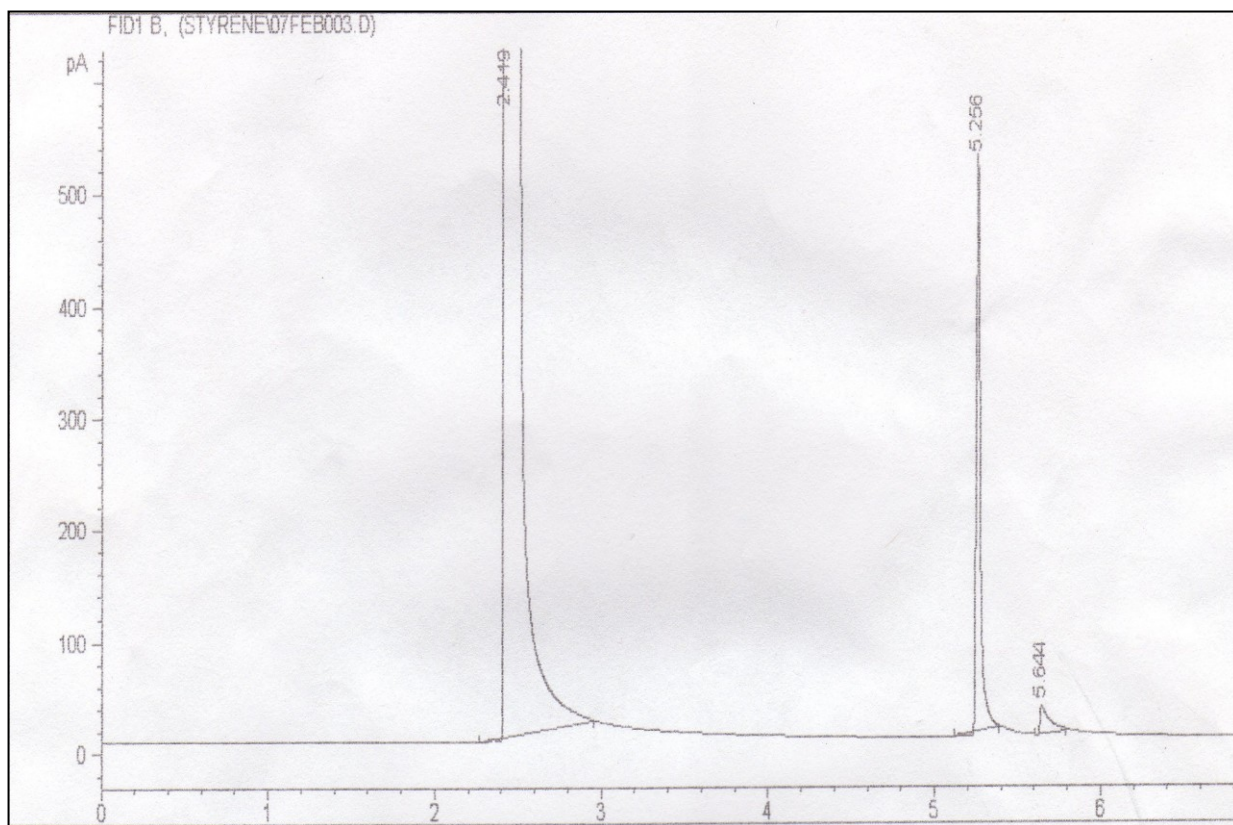


Figura 6. Cromatograma para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 1:2.

En la siguiente tabla se resume los resultados catalíticos para la hidroformilación de estireno en las relaciones 1:1 y 1:2.

Tabla 5. Hidroformilación de estireno a diferentes relaciones de presión parcial

Relación $\text{H}_2:\text{CO}$	Especie	T_R (min)	% Conversión	% Regioselectividad	TOF (h^{-1})
1:1	Estireno	3,627	90,05	0,00	112,56
	2-fenilpropanal	5,257		95,48	
	3-fenilpropanal	5,659		4,52	
1:2	Estireno	3,615	84,72	0,00	105,90
	2-fenilpropanal	5,256		89,57	
	3-fenilpropanal	5,644		10,43	

En ambos casos se puede observar una alta regioselectividad para el producto ramificado (**10**) lo cual se refleja en las intensidades de áreas para los dos cromatogramas (figuras 5 y 6). Los altos porcentajes de conversión del estireno muestran que la reacción se llevó a cabo en su totalidad, aunque no se llega al 100% si se tiene en cuenta que las condiciones de reacción no fueron tan limpias como se podría llevar a cabo en la teoría.

Al usar un complejo catalítico quiral como $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$, debe favorecer la formación de un compuesto con un centro estereogénico, que en este caso es el (**10**). El efecto de la presión parcial para estas dos hidroformilaciones no es tan evidente ya que no se observa influencia en la formación de los productos lo que lleva a pensar en una dependencia netamente del catalizador.

6.4 Relación de presión H_2/CO 2:1

Para esta reacción se realizó el mismo procedimiento indicado al inicio de esta discusión. Después de 24 horas de reacción se toma el extracto, se rotoevapora el solvente y se obtiene un aceite amarillento de olor agradable e intenso. Para medir su pureza se toma una pequeña cantidad de muestra y se realiza la cromatografía de capa delgada, encontrándose colas en el revelado, lo cual indica presencia del catalizador. Se realiza una columna de sílica utilizando diclorometano como fase móvil para separar el catalizador del extracto. Cuando se realiza la separación se obtienen dos aceites uno de color amarillo y otro transparente, ambos con olor característico de un aldehído.

Para hacer distinción de cada extracto obtenido, se hace la caracterización por espectroscopia IR, RMN, espectrometría de masas y cromatografía de gases.

La caracterización por espectroscopia IR muestra una diferencia significativa entre las bandas, donde a $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ se observa la vibración de tensión del C-H aromático para ambos extractos, con la diferencia que en el extracto **A** se observan estas bandas más pronunciadas que para el extracto **B** (figuras 7 y 8). Entre $2800\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ se observan vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los grupos CH_3 y CH_2 presentes en las moléculas para ambos extractos. A 2720 cm^{-1} se observa una banda de mediana intensidad que corresponde a la vibración de tensión del grupo -(C=O)-H . A 1722 cm^{-1} se observa una banda intensa que corresponde a la vibración de tensión del enlace C=O . Finalmente, se observan 2 bandas a 700 y 758 cm^{-1} que corresponde a la vibración de deformación fuera del plano del C-H aromático, lo cual indica que el anillo aromático es monosustituido. Los datos de los espectros de IR de la hidroformilación con relación de presión H_2/CO 2:1 se registra en la Tabla 6.

Tabla 6. Bandas características del espectro de IR de la hidroformilación del estireno a relación de presión parcial H_2/CO 2:1.

Relación H_2/CO 2:1	$\nu_{\text{C-H}}$ aromático (cm^{-1})	$\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$ CH_3 y CH_2	$\nu_{\text{-(C=O)-H}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\delta_{\text{C-H}}$ aromático (cm^{-1})
Extracto A	3100-3000	2977-2815	2718	1723	759-700
Extracto B	3084-3029	2978-2819	2721	1726-1717	757-700

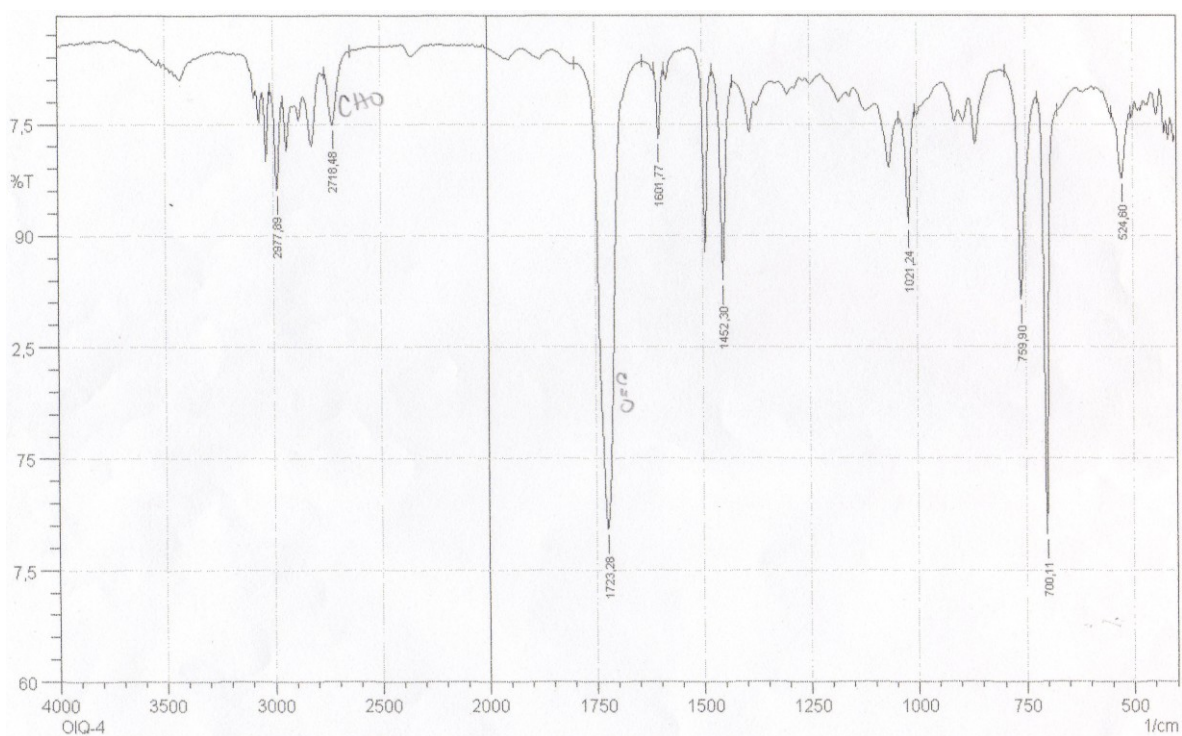


Figura 7. Espectro IR para los compuestos obtenidos en la hidroformilación de estireno a relación de presión 2:1. Extracto A.

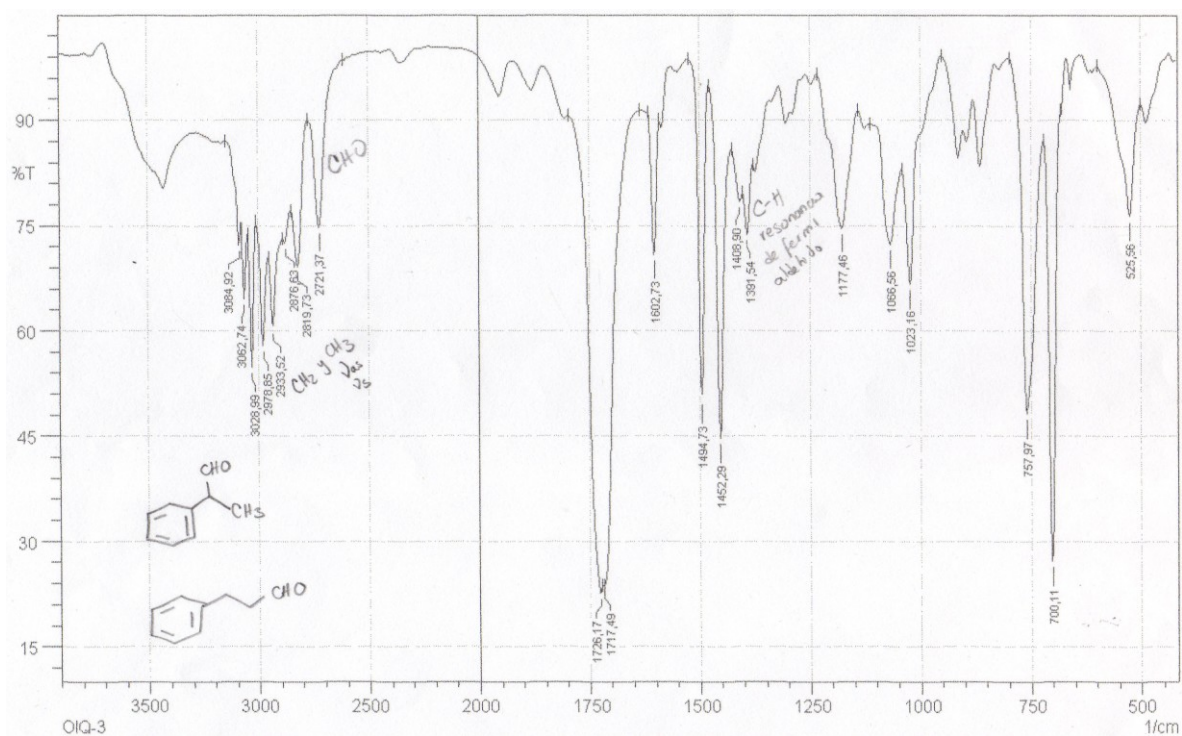


Figura 8. Espectro IR para los compuestos obtenidos en la hidroformilación de estireno a relación de presión 2:1. Extracto B.

Los espectros de RMN fueron tomados en DMSO- d_6 . En el espectro de RMN ^1H (figura 9) para el extracto B se observa a campo alto un doblete entre 1.46 y 1.48 ppm que integra para tres protones correspondientes al grupo metilo; entre 2.75 – 3.00 ppm se observa un multiplete que integra para cuatro protones que corresponden a 2 grupos CH_2 ; entre 3.60 y 3.70 ppm se observa un cuartete que corresponde al CH; entre 7.20 y 7.50 ppm se observan las señales del anillo aromático que corresponden a 10 protones presentes en la muestra, lo cual da un indicio de la presencia de un par de isómeros. A campo bajo se observa un doblete a 9.70 ppm que integra para un protón que corresponde al CHO (aldehído ramificado) y finalmente a 9.82 ppm se observa un triplete que corresponde al protón CHO (aldehído lineal).

En el espectro RMN ^{13}C para los productos, se observan las siguientes señales: 14.6 ppm (CH_3); a 28.1 ppm (CH_2); a 45.2 ppm (CH_2); a 53.0 ppm (CH); a 201.1 ppm ($\text{HC}=\text{O}$); a 201.6 ppm ($\text{HC}=\text{O}$). Con la técnica ^{13}C -DEPT-135, se estableció que el número de carbonos primarios, secundarios, terciarios y no protonados, es consistente con la estructura de los aldehídos. Según el espectro se observa que hay dos carbonos no protonados, trece carbonos terciarios, dos carbonos secundarios y un carbono primario (Figura 10).

Con los espectros RMN tomados se destaca que el extracto B corresponde al compuesto ramificado **10** en mayor cantidad y en menor proporción el compuesto lineal **11**.

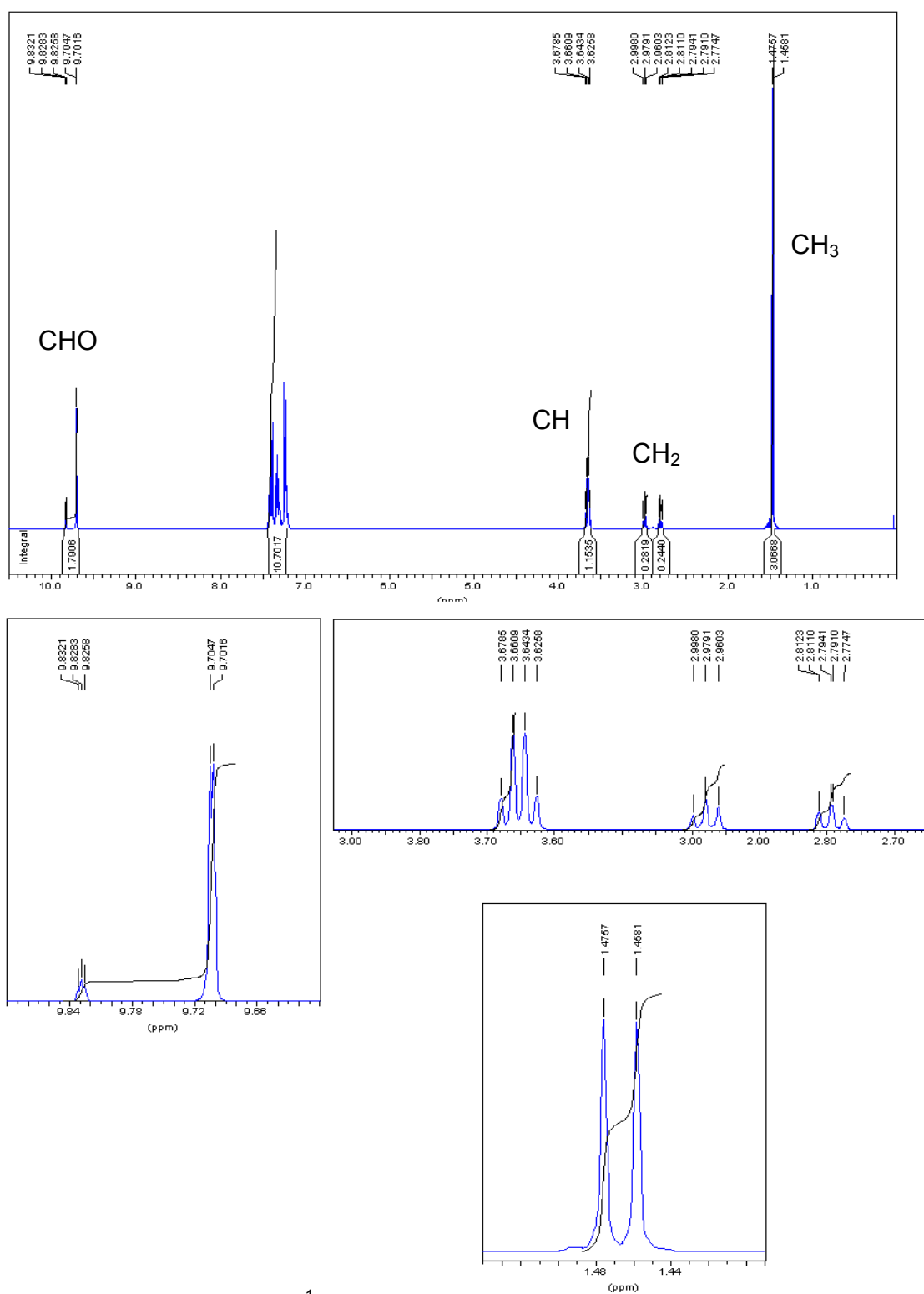


Figura 9. Espectro de RMN ^1H para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 2:1.

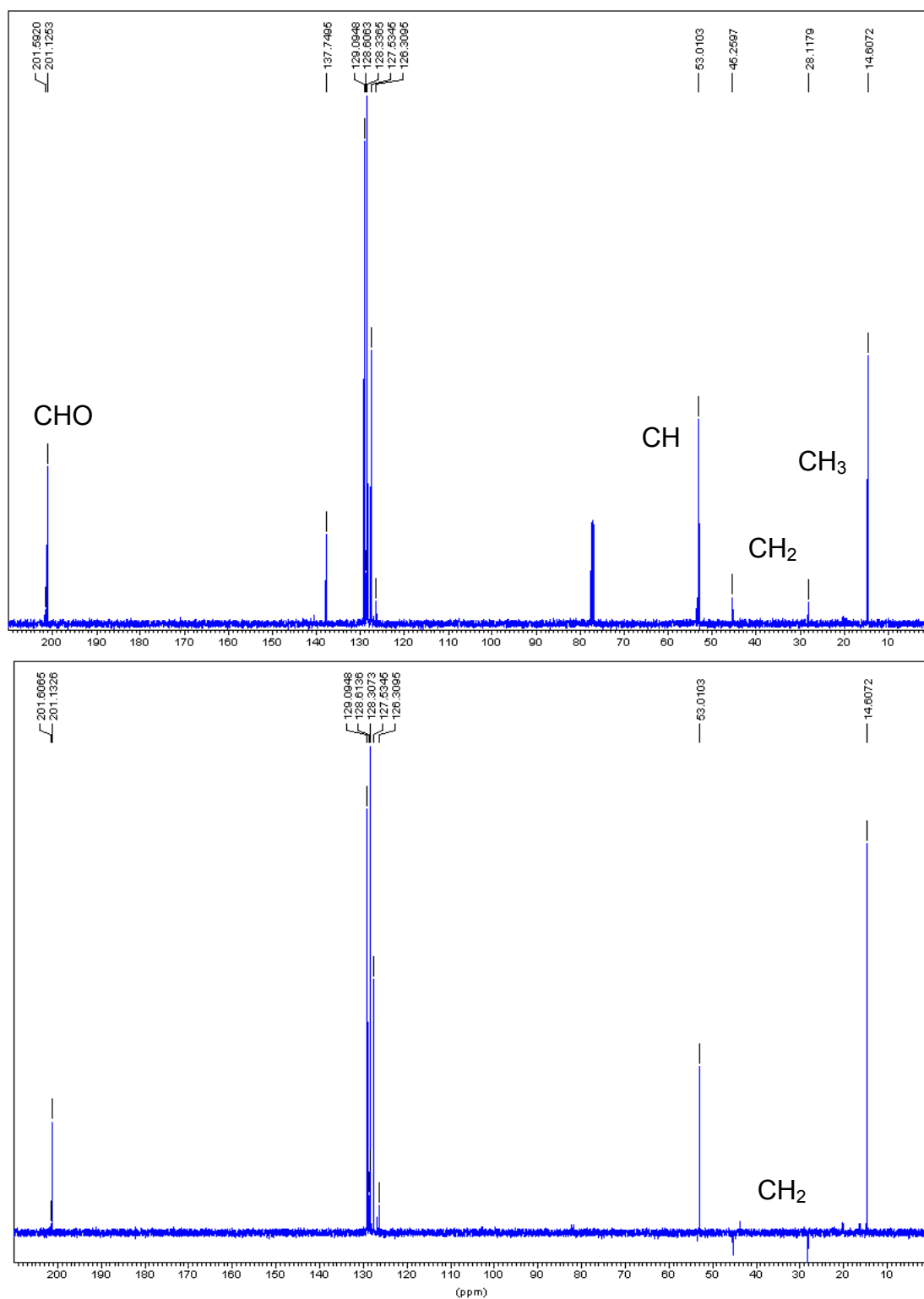
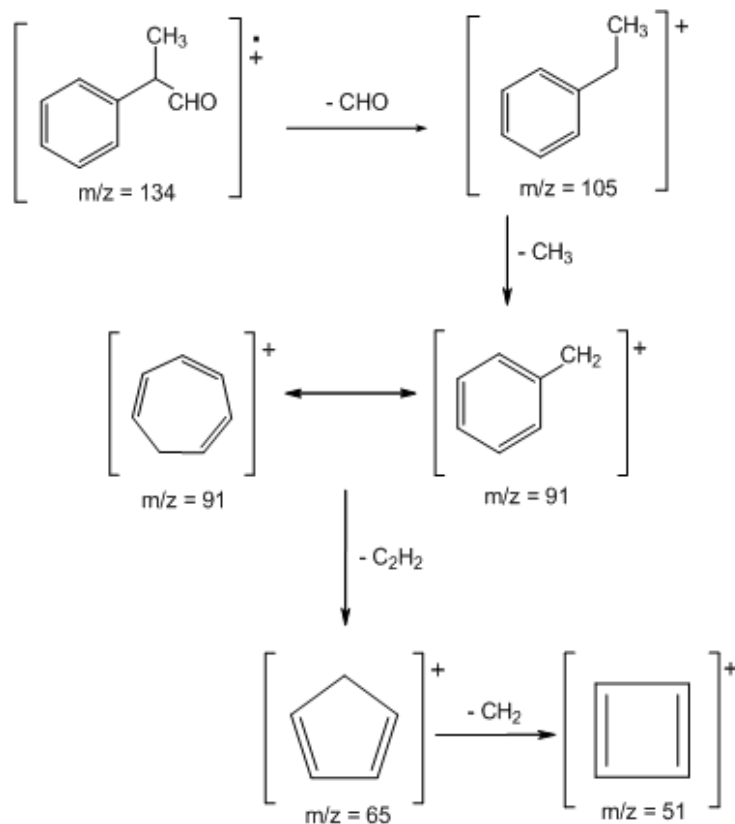


Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C y ^{13}C -DEPT para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 2:1.

El análisis por espectrometría de masas muestra la formación de un compuesto con m/z de 134 similar a lo ocurrido para las anteriores condiciones de hidroformilación. Al poder separar dos extractos, se toman pequeñas cantidades y usando diclorometano como solvente, se analizan por espectrometría de masas. De acuerdo con el espectro para el extracto B (figura 11) se observan los siguientes picos: MS: (70eV) m/z (abundancia relativa) = 134 (17, M^+), 105 (100), 91 (13), 77 (25), 51 (13). El pico base corresponde a la pérdida del ión CHO, formando un catión bastante estable. Al comparar este espectro con la literatura se observa que es similar al obtenido para el compuesto ramificado **10**. En el esquema 29 se presenta la principal ruta de fragmentación de la molécula.



Esquema 29. Fragmentación planteada para el extracto B, compuesto ramificado **10**.

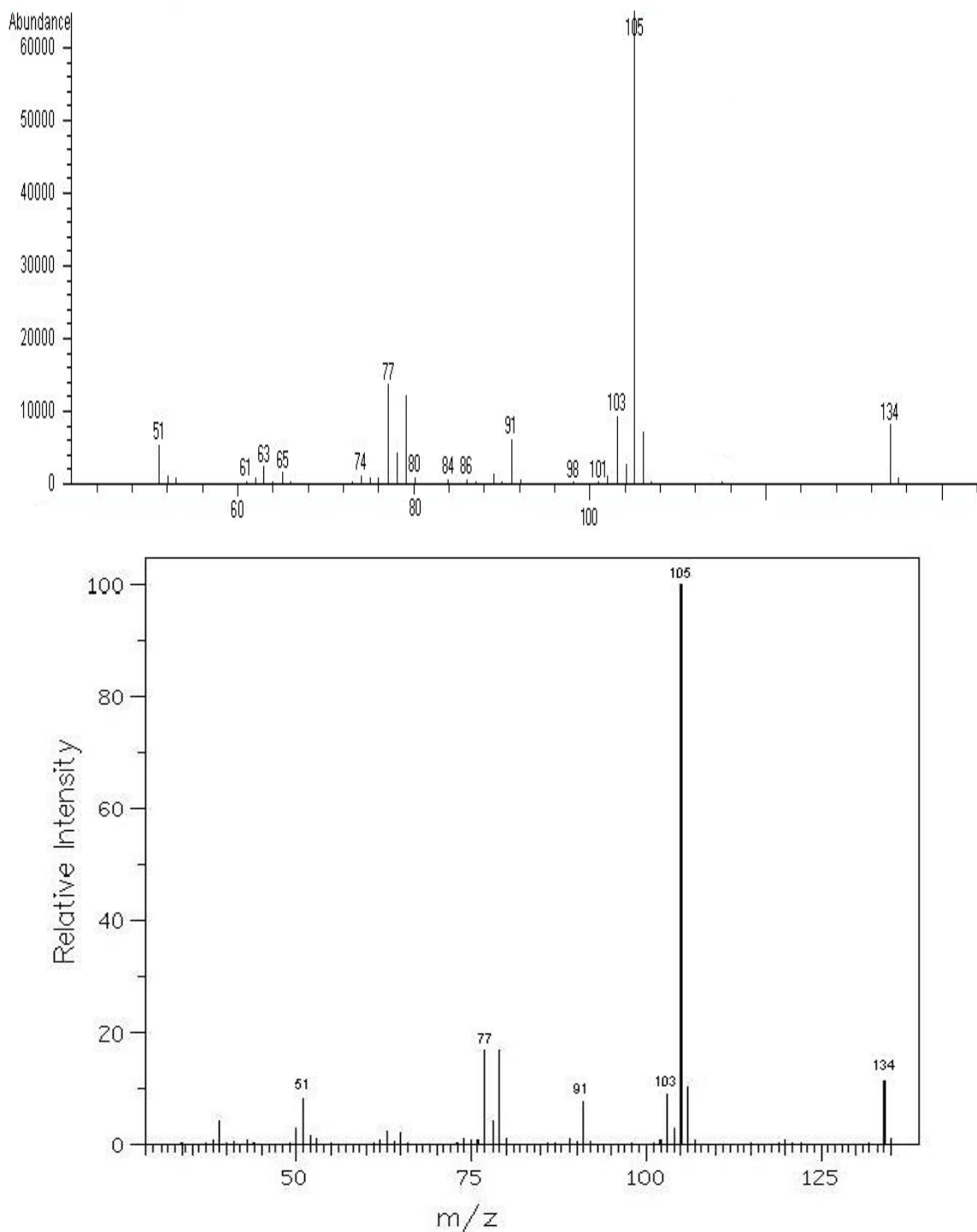
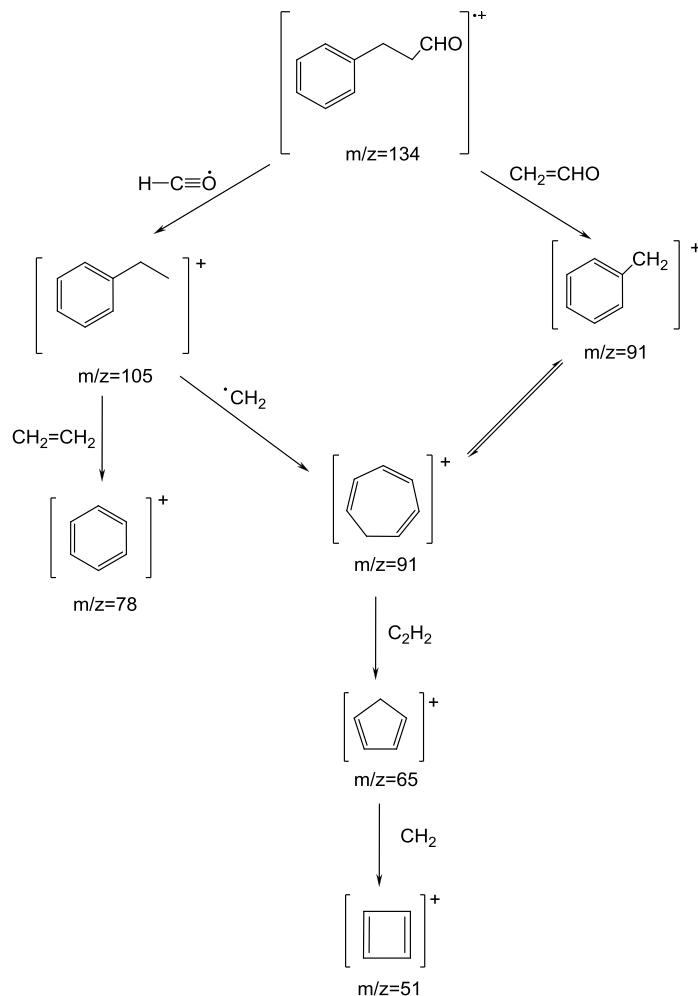


Figura 11. Espectro de masas tomado para el extracto B, compuesto **10** en la hidroformilación de estireno (arriba). Espectro de masas teórico para el compuesto **10** (abajo).

En el espectro de masas para el compuesto **11** (figura 12) se observan los siguientes picos: MS: (70eV) m/z (Abundancia Relativa %) = 134 (58, M^+), 115 (8), 105 (42), 91 (100), 78 (33), 65 (17), 51 (25). El compuesto lineal tiene un pico característico a relación m/z 115 que se encuentra también en la literatura, el cual corresponde a la pérdida de agua por un rearrreglo. También presentan como característica principal el (M^+-1) que en este caso es 133, que es la pérdida del H por escisión α . En el esquema 30 se presenta la principal ruta propuesta para la fragmentación de la molécula.



Esquema 30. Fragmentación planteada para el extracto A, compuesto lineal **11**.

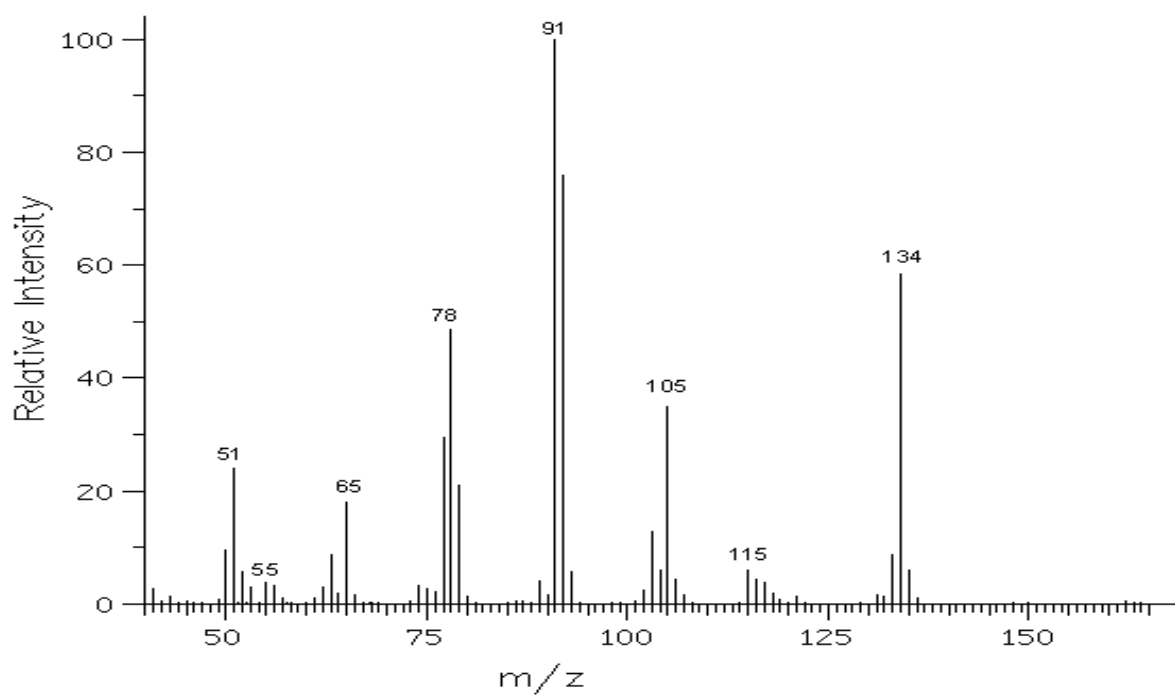
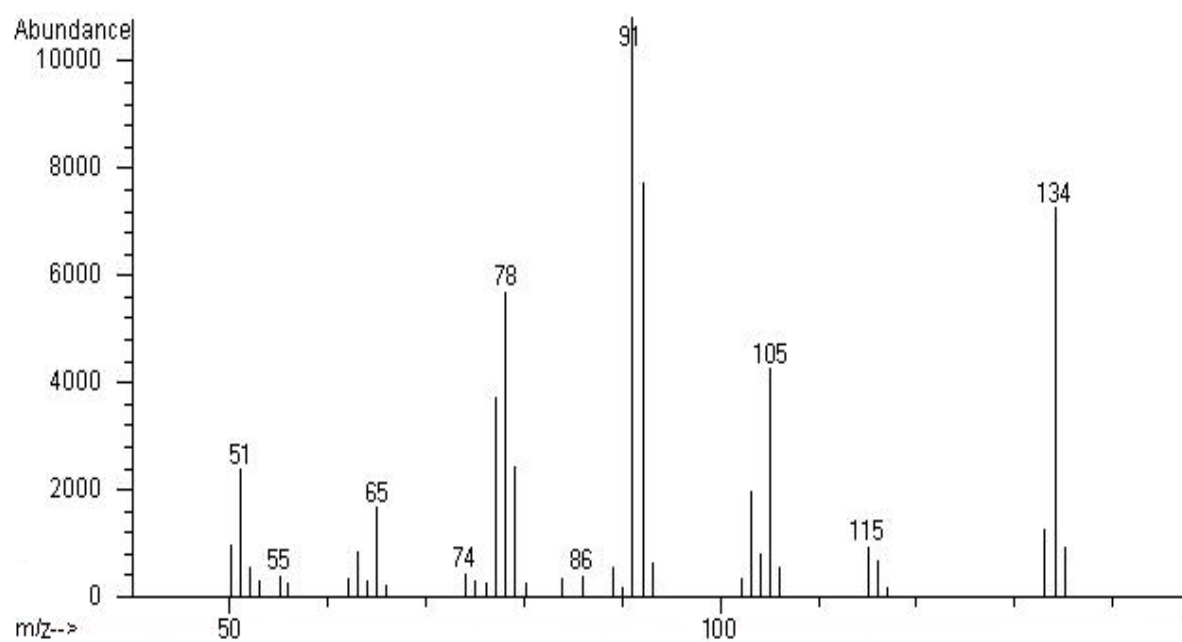


Figura 12. Espectro de masas tomado para el extracto A, compuesto **11** en la hidroformilación de estireno (arriba). Espectro de masas teórico para el compuesto **11** (abajo).

6.4.1 Análisis por cromatografía de gases

El cromatograma para la hidroformilación de estireno a una relación de H_2/CO 2:1 para los extractos A y B (figuras 13 y 14) muestran la presencia de cada uno de estos productos. Nuevamente aparece la señal de mayor intensidad característica del diclorometano a 2.2 min, a 3.7 min el segundo pico corresponde al compuesto ramificado y el tercero a 4 min corresponde al compuesto lineal.

De acuerdo a la figura 13 se observa que en mayor intensidad se encuentra el producto a tiempo de 4 min y en pequeñas trazas el producto a 3.7 min. Teniendo en cuenta los análisis anteriores, este cromatograma corresponde al compuesto lineal 3-fenilpropanal (extracto A) con trazas del compuesto 2-fenilpropanal (extracto B).

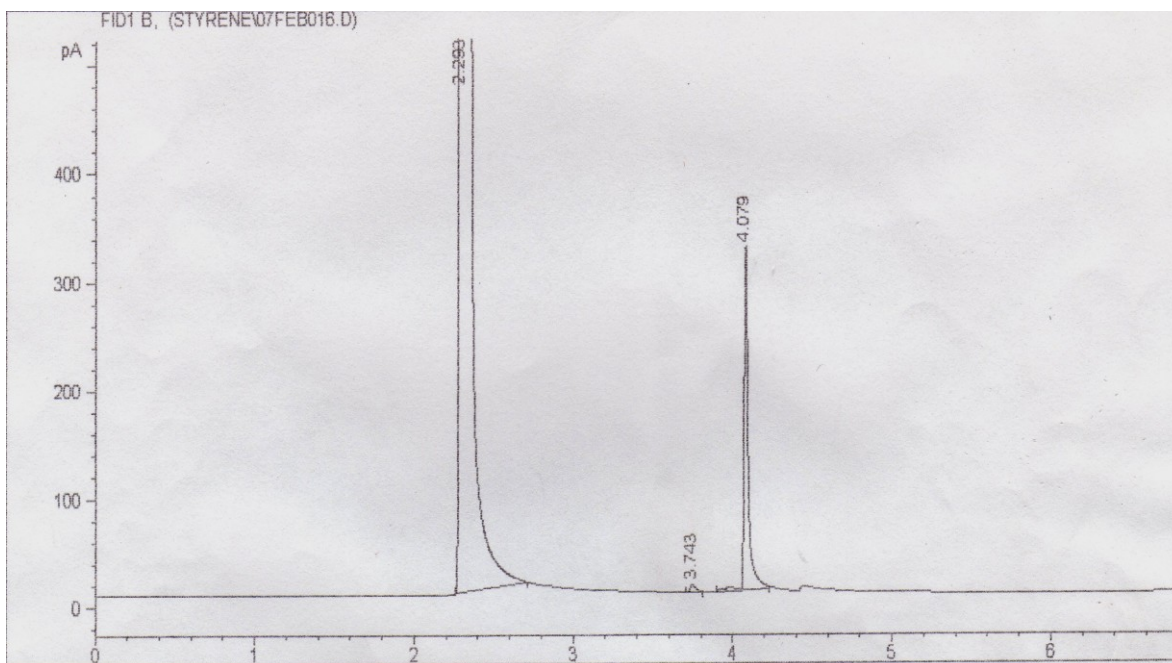


Figura 13. Análisis por cromatografía de gases para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[Rh(COD)(+)(DIOP)]^+$. Relación H_2/CO 2:1, Extracto A.

Situación análoga se observa en el cromatograma tomado para el extracto B (figura 14) el cual presenta un pico intenso que corresponde al producto 2-fenilpropanal (extracto B) con trazas del 3-fenilpropanal (extracto A).

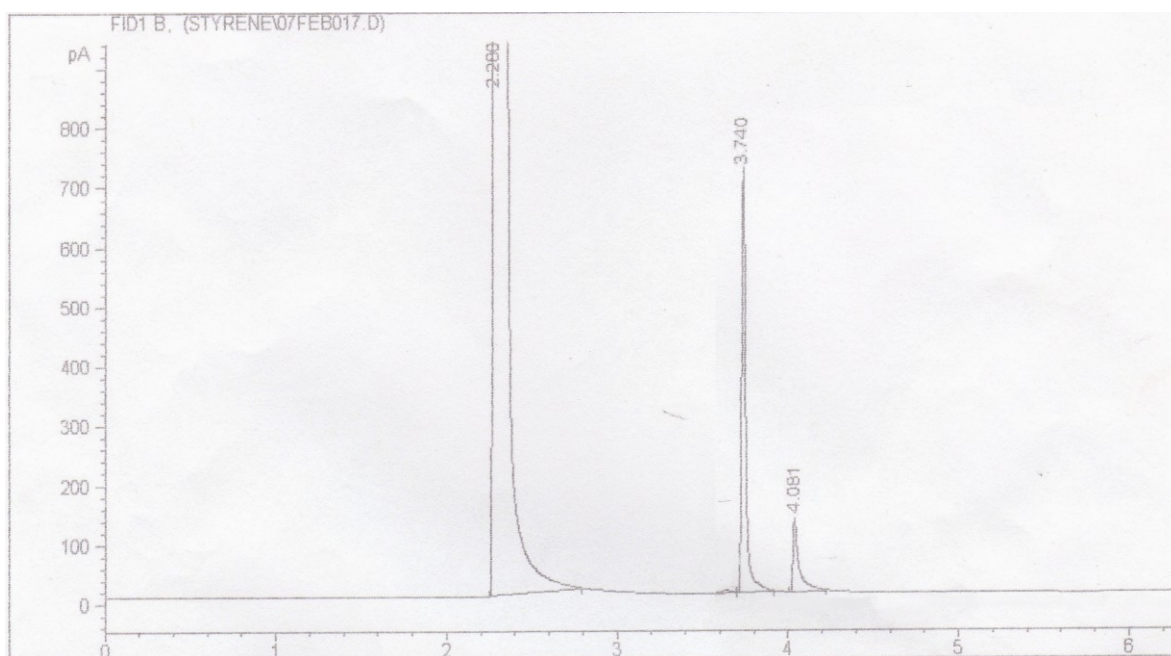


Figura 14. Análisis por cromatografía de gases para la hidroformilación de estireno en presencia del complejo catalítico $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$. Relación H_2/CO 2:1, Extracto B.

En la tabla 7 se resume los resultados catalíticos para la hidroformilación de estireno a relación 2:1.

Tabla 7. Resultados catalíticos para la hidroformilación de estireno a relación 2:1 para los extractos A y B.

Relación $\text{H}_2:\text{CO}$	Especie	T_R (min)	%Conversión	%Regioselectividad	TOF (h^{-1})
2:1 (Extracto A)	Estireno	2,331	76,30	0,00	95,37
	2-fenilpropanal	3,743		2,82	
	3-fenilpropanal	4,079		97,18	
2:1 (Extracto B)	Estireno	2,324	89,03	0,00	111,29
	2-fenilpropanal	3,740		79,75	
	3-fenilpropanal	4,081		20,25	

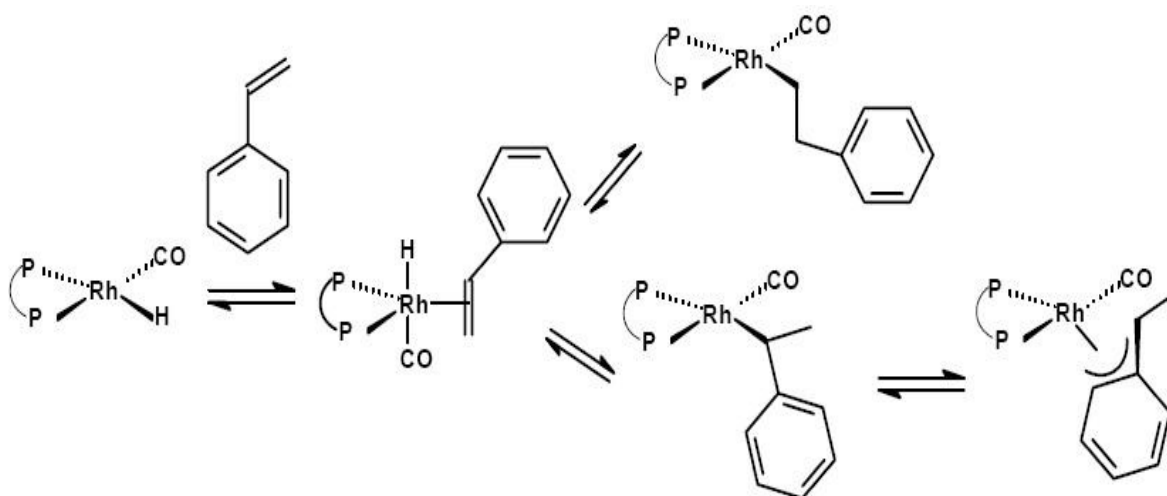
En este caso la presencia del 3-fenilpropanal es evidente en ambos extractos, lo cual llevaría a pensar que la formación del producto lineal (11) está en mayor proporción ya que la alta regioselectividad para el producto lineal en el extracto A y la presencia en el extracto B en un 20% ratifica lo planteado. Algo para destacar es que al igual que en las anteriores relaciones de presión se obtienen altos porcentaje de conversión llevando la hidroformilación del estireno en su totalidad.

6.5 Posible mecanismo de reacción

Al usar un complejo catalítico quiral como $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ bajo esta relación de presión parcial 2:1, la formación del producto con el centro estereogénico, se ve en competencia con la formación del producto lineal. El efecto de la presión parcial para estas dos hidroformilaciones llevaría a pensar en la formación de un tercer producto, el etilbenceno el cual se forma por la hidrogenación del enlace olefínico, esto no se observa posiblemente por alguna dependencia del catalizador para obtener solamente los productos de hidroformilación y no de hidrogenación a pesar de encontrarse el hidrógeno en mayor proporción.

En general, en las reacciones de hidroformilación catalizadas por sistemas de rodio se observa la formación del compuesto ramificado denominado también como isoaldehído y esto se evidencia claramente en las dos primeras relaciones de presión trabajadas, en donde se tiene un incremento del agente oxidante. Teniendo esto presente, se evidencia una especie intermedia alquílica (denominada también alquil-complejo) ramificada más estable en alguna etapa del ciclo catalítico, comparada con una especie alquílica lineal. Esta estabilidad ocurre por dos factores: a) el intermedio alquil-complejo

ramificado presenta una contribución de los electrones del anillo aromático formando una especie de η^3 -alílica y se encuentra en equilibrio con la especie η^1 , lo que le da mayor estabilidad, y b) en el intermedio ramificado, el carbono α al anillo aromático estabiliza mejor la carga negativa que el intermedio lineal, a causa de la presencia del anillo en la posición α , esquema 31.



Esquema 31. Especies intermedias alquílicas (alquil – complejos) para la formación de la especie lineal y ramificada.

Basado en los estudios de Heck y Breslow ^[3,19] la etapa inicial del ciclo catalítico es cuando el hidrógeno ataca al complejo de rodio pasando de un Rh^{+1} a un Rh^0 , seguido por la unión de la olefina al catalizador (M–R), seguido por la adición del monóxido de carbono CO al complejo y finalmente el ataque de un componente nucleofílico HY, que en este caso es el hidrógeno H_2 (esquema 16).

CONCLUSIONES

El diclorometano se mostró como el mejor disolvente para el estudio de esta reacción permitiendo además de un medio catalítico apropiado, la purificación de los productos por destilación ya que su punto de ebullición es muy distante al de los productos e inclusive el mismo sustrato.

El complejo catalítico quiral $[\text{Rh}(\text{COD})(+)(\text{DIOP})]^+$ actúa como buen catalizador en la hidroformilación de estireno en fase homogénea usando hidrógeno y monóxido de carbono, favoreciendo la formación de los aldehídos 2-fenilpropanal y 3-fenilpropanal.

Los resultados obtenidos por IR, MS, RMN ^1H , ^{13}C y DEPT 135, permitieron caracterizar los aldehídos de reacción 2-fenilpropanal y 3-fenilpropanal; los estudios de cromatografía de gases permitieron cuantificar los productos obtenidos y poder definir que para la obtención del aldehído con centro quiral (3-fenilpropanal) se debe incrementar el contenido de monóxido de carbono en una relación $\text{H}_2:\text{CO}$ de 1:2.

La hidroformilación catalizada por sistemas de rodio favorece la formación del compuesto ramificado (*iso* aldehído) cuando se incrementa el agente oxidante. Esto se debe a la formación de una especie intermedia alquílica (denominada también alquil-complejo) ramificada más estable en alguna etapa del ciclo catalítico, comparada con una especie alquílica lineal.

La estabilidad del alquil-complejo se debe a dos factores: a) el intermedio alquil-complejo ramificado presenta una contribución de los electrones del anillo aromático formando una especie de η^3 -alílica y se encuentra en equilibrio

con la especie η^1 , lo que le da mayor estabilidad, y b) en el intermedio ramificado, el carbono α al anillo aromático estabiliza mejor la carga negativa que el intermedio lineal, a causa de la presencia del anillo en la posición α .

REFERENCIAS

1. **PARSHALL, G.W.; ITTEL, S.D.** Homogeneous Catalysis. 2th ed. New York: John Wiley & Sons. **1992**. 28–30.
2. **ORO, L.A.; SOLA, E.** Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea. Subprograma V. Red Temática V.D. Catálisis Homogénea, 2ed. Zaragoza, España, **2000**. CD-ROM. ISBN: 84-95480-09-03, 222.
3. **HENRICI-OLIVÉ, G.; OLIVE, S.** Coordination and Catalysis. Vol 9. New York: Verlag Chemie, **1976**. 1, 2.
4. **EILBRACHT, P.; BÄRFACKER, L.; BUSS, C.** *Chem. Rev.* **1999**. 99, 3329–3365.
5. **BARROS, H. J.; HANSON, B. E.; GUSEVSKAYA, E.V.; DOS SANTOS, E. N.** *Appl. Catal. A.*, **2004**. 278, 57–63.
6. **RIBEIRO, P. E.; DOS SANTOS, E. N.** *J. Organomet. Chem.*, **2006**. 691, 2037–2043.
7. **TRZECIAK, A. M.; STĚPNIČKA, P.** *J. Organomet. Chem.*, **2005**. 690, 3260–3267.
8. **MORRISON, R.T.; BOYD, R.N.** Química Orgánica. 2ed. México: Fondo Educativo Interamericano S.A., **1985**. 625–667.

9. **WOLFSON, A. ; VANKELECOM, I.F, GERESH, S. ; JACOB, P.A. J.** *Mol. Catal. A.* **2003.** 198, 39–45.
10. **CRABTREE, R.** The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. United States: John Wiley & Sons, **1988.** 71–190.
11. **MAULEON, P. ; ALONSO, I. ; RODRÍGUEZ, M. ; CARRETERO, J.C. J.** *Org. Chem.* Received august 1, **2007.** Published on web November 30, **2007.**
12. **TOREKY, R.** Organometallic Hipertextbook. <http://www.ilpy.com/organomet/phosphine.html>. Revisado en noviembre 2004.
13. **OHTA, T. J.** *Org. Chem.* **1987.** 52, 3174–3178.
14. **WU, X-M.; TAN, Z-C.; SONG, Y-J.; MENG, S-H.; QU, S-S.** *Thermochimica Acta*, **2000.** 346, 57-62.
15. **PIGNOLET, L.H.** Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complex. New York: Plenum Press. **1983.** pp.1-9.
16. [Http://enciclopedia.us.es/index.php/rodio](http://enciclopedia.us.es/index.php/rodio). Revisado en diciembre de 2007.
17. **COTTON, F.A; WILKINSON, G.** Advance Inorganic Chemistry. 6ed. United States of America. *Wiley Interscience*, **1999**, pp. 1038–1053.
18. **ADKINS, H.; KRSEK, G. J. Am. Chem. Soc., 1949.** 71, 3051–3055.

19. **HECK, R. F.; BRESLOW, D. S.** *J. Am. Chem. Soc.* **1961.** 83, 4023–4027.
20. **SINOUE, D.; KAGAN, H. B.** *J. Organomet. Chem.*, **1976.** 114, 325–337.
21. **MONTSERRAT, D.; CLAVER, C.** *Chem. Eur. J.* **2001.** 7, 3086–3094.
22. **ROELEN, O.** *Angew. Chem.*, **1948.** 60, 62.
23. **DIEGUEZ, M; CLAVER, C.** *Chem. Eur. J.*, **2001.** 7, 3086–3094.
24. **Da SILVA, A. C.; De OLIVEIRA, K.C.B.; GUSEVSKAYA, E.V.; Dos SANTOS, E.N.** *J. Mol. Catal. A.*, **2002.** 179, 133–141.
25. **AGHMIZ, A. MASDEU–BULTÓ, A.M.; CLAVER, C.; SINOUE, D.** *J. Mol. Catal. A.*, **2002.** 184, 111–119.
26. **KUMARI, N.; SHARMA, M.; CHUTIA, P.; DUTTA, D.K.** *J. Mol. Catal. A.*, **2004.** 222, 53–58.
27. **BRUSS, A.J. ; GELESKY, M.A. ; MACHADO, G. ; DUPONT, J.** *J. Mol. Catal. A.*, **2006.** 252, 212–218.
28. **AXET, M. R. ; CASTILLON, S. ; CLAVER, C.** *Inorg. Chim. Acta*, **2006.** 359, 2973–2979.
29. **DA SILVA, J.G.; BARROS, H.J; DOS SANTOS, E.N.; GUSEVSKAYA, E.V.** *Appl. Catal. A: General.*, **2006.** 309, 169–176.

30. **BAYON, J.C.** Catálisis Asimétrica. España: Cooperación Iberoamericana, **2000**. 113-115, 128.
31. <http://www.cvs.saude.sp.gov.br/pdf/toxfaq92.pdf>. Revisado en marzo de 2011.