

I.- INTRODUCCIÓN

1.- CONCEPTOS BÁSICOS

1.1.- CATALIZADOR

Una reacción química es un proceso en el cual una o más sustancias se convierten en otras sustancias. La velocidad a la que ocurre este proceso depende de varios factores tales como el estado físico y concentración de los reactivos, la temperatura en que se realiza la reacción y la presencia de un catalizador^[1].

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y permanece sin alterarse químicamente una vez finalizada la misma. Este, participa activamente en la transformación química combinándose con los reactivos formando compuestos intermedios, facilitando de este modo su transformación en productos^[2,3]. El conjunto de reacciones donde se consumen los reactivos, se forman los productos y se regeneran las especies catalíticamente activas se le denomina ciclo catalítico.

El catalizador actúa proporcionando una nueva vía o camino de reacción cuya energía de activación es menor que la requerida para la reacción no catalizada, por lo cual su efecto es netamente cinético y no termodinámico^[4].

1.2.- PROPIEDADES BÁSICAS DE UN CATALIZADOR

Para ser de interés en un proceso químico, un catalizador debe reunir ciertos requisitos o propiedades básicas, las más importantes son la actividad y la selectividad.

La actividad es la capacidad de generar en un tiempo determinado, una cantidad importante de productos por unidad de catalizador^[2]. Y puede ser expresada como la Frecuencia de Conversión (FC), la cual se define como la relación entre la cantidad de producto formado por cantidad de catalizador (en moles), en el tiempo de reacción, que generalmente se normaliza a 24h^[5].

La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer la formación de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que generan una mezcla de productos cuya separación puede ser en ocasiones complicada y/o costosa. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias^[2].

Se pueden considerar cuatro aspectos de la selectividad: quimio-, regio-, diastereo- y enantioselectividad. Si solo un grupo funcional reacciona entre varios grupos presentes, o se forma un grupo funcional y no otros, la reacción es quimioselectiva. Si una reacción puede generar varios isómeros estructurales y produce sólo uno de ellos, es regioselectiva. Si se pueden producir dos diastereoisómeros y sólo se produce uno de ellos, es diastereoselectiva. Y cuando un

reactivo proquiral es convertido selectivamente en uno de los enantiómeros se trata de una reacción enantioselectiva y se dice entonces que existe inducción asimétrica^[4].

En la figura 1, se pueden observar ejemplos de los diferentes tipos de selectividad.

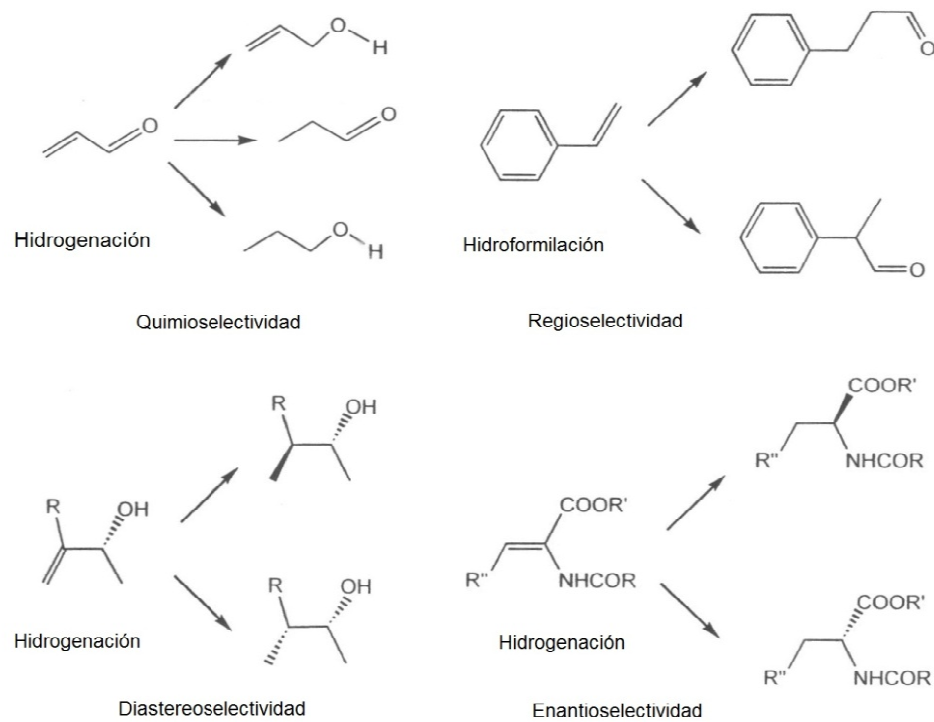


Figura 1. Tipos de selectividad.

Otra propiedad de interés en un catalizador, es su estabilidad o capacidad para ser reutilizado manteniendo sus cualidades, en especial la actividad y selectividad^[2].

1.3.- TIPOS DE CATALIZADORES

Los catalizadores pueden ser clasificados según varios criterios tales como, estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación en que actúan. De acuerdo a este último se pueden distinguir principalmente dos tipos de catalizadores, los homogéneos y los heterogéneos^[6].

Los primeros se encuentran en la misma fase que los reactantes, generalmente como solutos formando parte de una mezcla líquida de reacción; siendo estos catalizadores entidades discretas, que en el caso de los metales de transición corresponden a complejos o combinación discreta de complejos^[4].

Los heterogéneos en cambio se encuentran en una fase diferente a la de los reactantes, generalmente el catalizador está en fase sólida y los reactantes en estado gaseoso o líquido; ocurriendo la reacción en la interfase.

Resulta entonces que los catalizadores homogéneos poseen un mayor grado de dispersión que los heterogéneos, al ser teóricamente cada átomo individualmente activo, a diferencia de los heterogéneos donde sólo los átomos de la superficie pueden presentar actividad. Así mismo los catalizadores homogéneos brindan una alta selectividad a diferencia de los heterogéneos, estando perfectamente definidos los

sitios de reacción en el primer caso, permitiendo elucidar los mecanismos de la catálisis homogénea con mayor facilidad que en la catálisis heterogénea cuyos procesos están menos establecidos.

Sin embargo, la mayor desventaja de los catalizadores homogéneos radica en la dificultad de separarlos de los productos de reacción, donde se requieren procesos de separación algo complicados y costosos como lo son la destilación, extracción líquido-líquido o intercambio iónico. En la catálisis heterogénea, en cambio, remover el catalizador de los productos de reacción es mucho más sencillo, permitiendo retirarlo automáticamente cuando la reacción es en fase gaseosa o a través de técnicas más simples como filtrado o centrifugado.

Otro tipo de catalizadores son los inmovilizados o soportados en fase sólida, también conocidos como catalizadores heterogeneizados, los cuales corresponden a complejos metálicos inmovilizados en un soporte sólido.

Al ser estos catalizadores similares a los homogéneos en cuanto a carácter químico, conservan sus propiedades de alta selectividad y actividad, combinándolas con la facilidad de remoción del catalizador que es propia de la catálisis heterogénea^[7]. Este método es especialmente atractivo cuando se emplea un catalizador muy costoso, cuya separación en una mezcla homogénea además de complicada puede inducir a su descomposición^[8].

Entre los diferentes métodos de inmovilización se destacan tres procedimientos:

- 1) Adsorción física del complejo sobre el soporte. Fue el primer método de heterogeneización empleado, alrededor de 1970, para las reacciones de hidroformilación^[7]. Se emplean soportes con superficies porosas como carbón activado, gel de sílice y alúmina^[2].
- 2) Intercambio iónico. Utilizan soportes con propiedades de intercambio iónico muy marcadas, tales como arcillas, zeolitas o resinas de intercambio iónico.
- 3) Reacción química con la superficie del soporte, que puede ser sílice o cualquier material polimérico^[7], tal como celulosa, poliestireno, polivinilpiridina, poliácridatos, entre otros (ver Fig. 2).

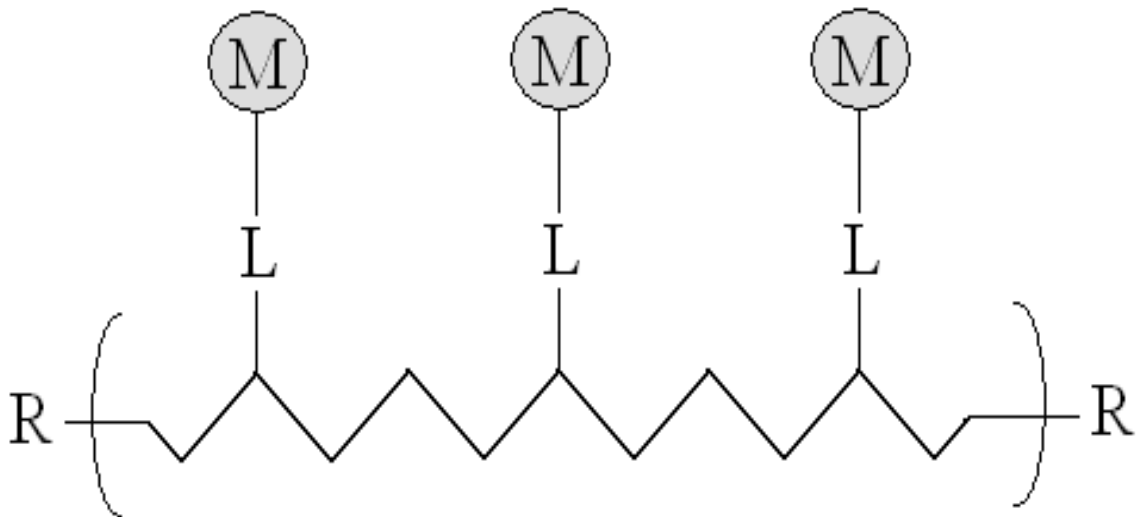


Figura 2. Complejo metálico inmovilizado sobre un polímero.

La síntesis de este último tipo de catalizadores se basa en el intercambio de ligandos de un complejo metálico soluble por grupos funcionales de un polímero, permitiendo inmovilizarlo sobre éste, observándose con frecuencia que el complejo metálico conserva uno o más de sus ligandos iniciales^[9].

Otra ventaja de inmovilizar los complejos metálicos es que su concentración en el polímero no está limitada por la solubilidad, y dependiendo de las condiciones es posible alcanzar el estado de un sistema infinitamente diluido. Por otro lado se aumenta la estabilidad del catalizador al proteger los centros activos de procesos de desactivación^[3], y además al poseer estructuras definidas ofrecen la oportunidad de estudiar el mecanismo de acción catalítica del complejo.

Las desventajas son la pérdida de metal que experimentan los soportes, en especial cuando se utilizan solventes capaces de coordinarse al complejo metálico durante la reacción catalítica, y que muchos de los polímeros usados como soportes son sensibles a las altas temperaturas de reacción^[10].

En la tabla 1, se resumen las propiedades de los tres tipos de catalizadores descritos a manera comparativa^[11].

Tabla 1. Comparación entre los sistemas catalíticos Homogéneo, Heterogéneo e Inmovilizado^[11]:

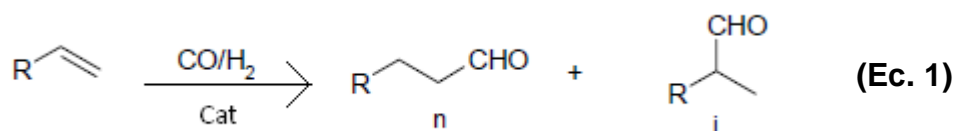
Propiedades	Sistema		
	Homogéneo	Heterogéneo	Inmovilizado
Actividad catalítica específica	Alta	Moderada	Alta
Selectividad	Alta	Baja	Alta
Separación del catalizador de los productos de reacción	Difícil	Fácil	Fácil
Identificación de la naturaleza de las especies activas	Posible	Difícil	Posible
Regulación de la actividad y selectividad mediante cambios en los ligandos	Posible	Difícil	Posible
Recuperación del catalizador	Costoso	No requiere	No requiere
Estabilidad térmica y química del catalizador	Baja	Alta	Alta
Condiciones de reacción catalítica	Suaves	Severas	Suaves/ Severas
Tiempo de vida del catalizador	Bajo	Alto	Alto

2.- HIDROFORMILACIÓN

2.1.- DEFINICIÓN

Las reacciones de carbonilación catalizadas por metales de transición son reacciones de gran interés porque permiten funcionalizar moléculas orgánicas (alquenos, alquinos, haluros de alquilo o de arilo, etc.) por introducción directa de un grupo carbonilo en la cadena carbonada. Entre las reacciones de carbonilación se encuentra la reacción de hidroformilación^[12].

La reacción de hidroformilación consiste en la adición de un átomo de hidrógeno y una molécula de monóxido de carbono al doble enlace carbono-carbono olefínico, generando aldehídos con un carbono más que el alqueno de partida y en algunos casos alcoholes (Ec. 1)^[3,13].



Donde: (n) = aldehído lineal; (i) = aldehído ramificado.

2.2.- RESEÑA HISTÓRICA

La reacción de hidroformilación fue descubierta accidentalmente en el año 1938 por Otto Roelen en Alemania cuando trabajaba en la reacción de Fischer-Tropsch. Roelen observó una proporción apreciable de aldehídos y cetonas cuando intentaba alargar la cadena de las olefinas inicialmente formadas; por lo cual es también conocida como proceso oxo (productos oxigenados)^[3,10,13].

El primer catalizador empleado en la reacción de hidroformilación fue a base de cobalto en forma del dímero $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Luego se descubrió que, bajo las condiciones de reacción (altas temperaturas y presiones de la mezcla CO/H_2), el dímero se transformaba en la especie activa tetracarbonilhidrocobalto(I) $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, que es un compuesto soluble (tratándose de catálisis homogénea), volátil e inestable y se descompone fácilmente formando cobalto metálico^[13]. La separación de los productos y su posterior reciclo es problemática en este sistema. El mecanismo de hidroformilación con esta especie activa fue propuesto por Heck y Breslow en 1961 (ver Fig. 3)^[14].

En 1967, la compañía Shell desarrolló un nuevo catalizador al sustituir los ligandos carbonílicos del clásico catalizador de cobalto por ligandos trialquilfosfinas, particularmente tributilfosfina (PBu_3), incrementando la selectividad de la reacción de hidroformilación hacia la obtención de productos de cadena larga, desde un 80% a un 88% en comparación con el catalizador no modificado, como resultado de una combinación de efectos estéricos y electrónicos del ligando modificador. También se incrementó la estabilidad térmica del catalizador, permitiendo la separación de los productos a través de procesos de destilación, además de la posterior reutilización del

mismo y el empleo de presiones más bajas (entre 50-100 atm en comparación con las 200-350 atm requeridas con el catalizador no modificado^[10,14,15], como se indica en la tabla 2^[16]).

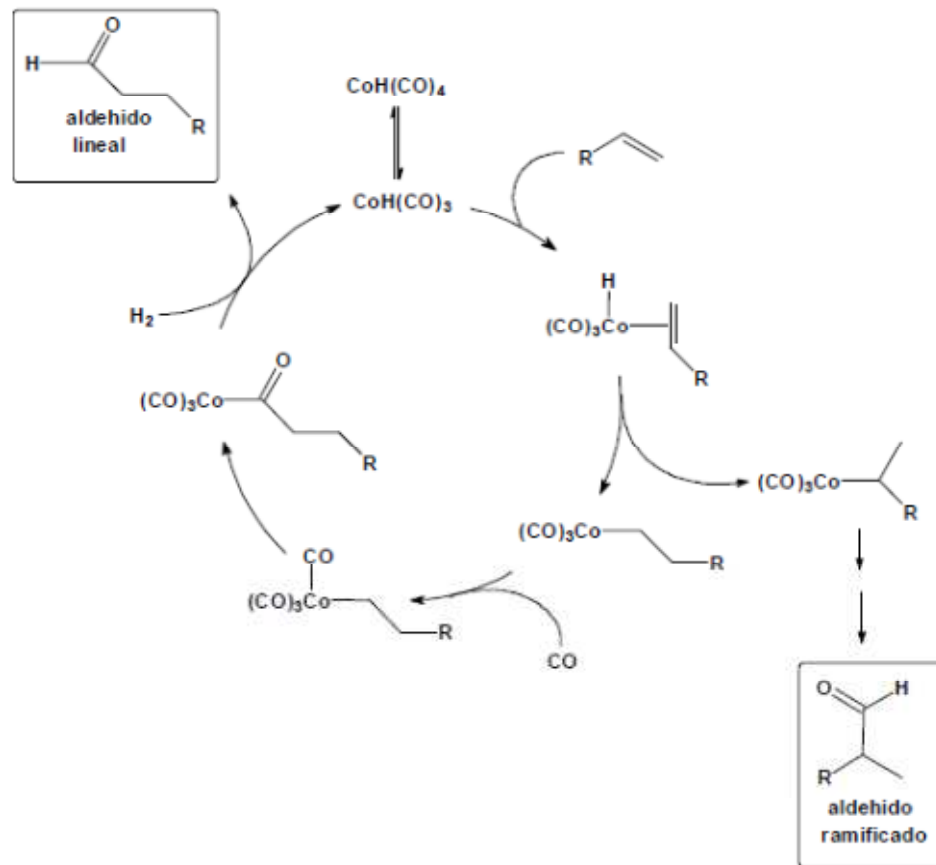


Figura 3. Mecanismo de Hidroformilación de Heck y Breslow^[14].

Tabla 2. Parámetros de la Hidroformilación con Catalizadores de Cobalto y Rodio^[16]:

Parámetros	Catalizadores		
	HCo(CO) ₄	HCo(CO) ₃ P(n-Bu) ₃ ^(a)	HRh(CO)(TPP) ₃ ^(b)
Temperatura [°C]	110-180	160-200	60-120
Presión [atm]	200-350	50-100	1-50
Conc. Catalizador [% _{metal/olefina}]	0,1-1	0,6	0,01-0,1
Producto de reacción	Aldehídos	Alcoholes	Aldehídos
Relación n/i ^(c)	4	7	Mayor de 12
% de producto	67	67	76

^(a) n-Bu = butil lineal.

^(b) TPP = trifenilfosfina

^(c) n = producto lineal / i = producto ramificado

Más adelante en el año 1968, Evans, Obsborn y Wilkinson^[17,18], variaron por primera vez el centro metálico del catalizador, al realizar la hidroformilación de alquenos en fase homogénea. Emplearon un complejo de rodio soluble en agua, el carbonilhidro(trifenilfosfina)rodio(I) [HRh(CO)(PPh₃)₃]. El precursor catalítico es generado in situ y fue utilizado industrialmente en 1976 por Union Carbide, Davy Powergas Ltd., en el proceso de hidroformilación del propileno^[3,10]. Sin embargo, un año antes, en 1975, Cornils, Payer y Traenckner demostraron en un estudio realizado para la Ruhrchemie que pese a las mejoras realizadas al proceso oxo hasta ese momento, el mismo no era más económico que el proceso inicial debido al alto costo del rodio, ya que el catalizador no podía ser ciento por ciento recuperado durante el proceso^[19] (ver Fig. 4).

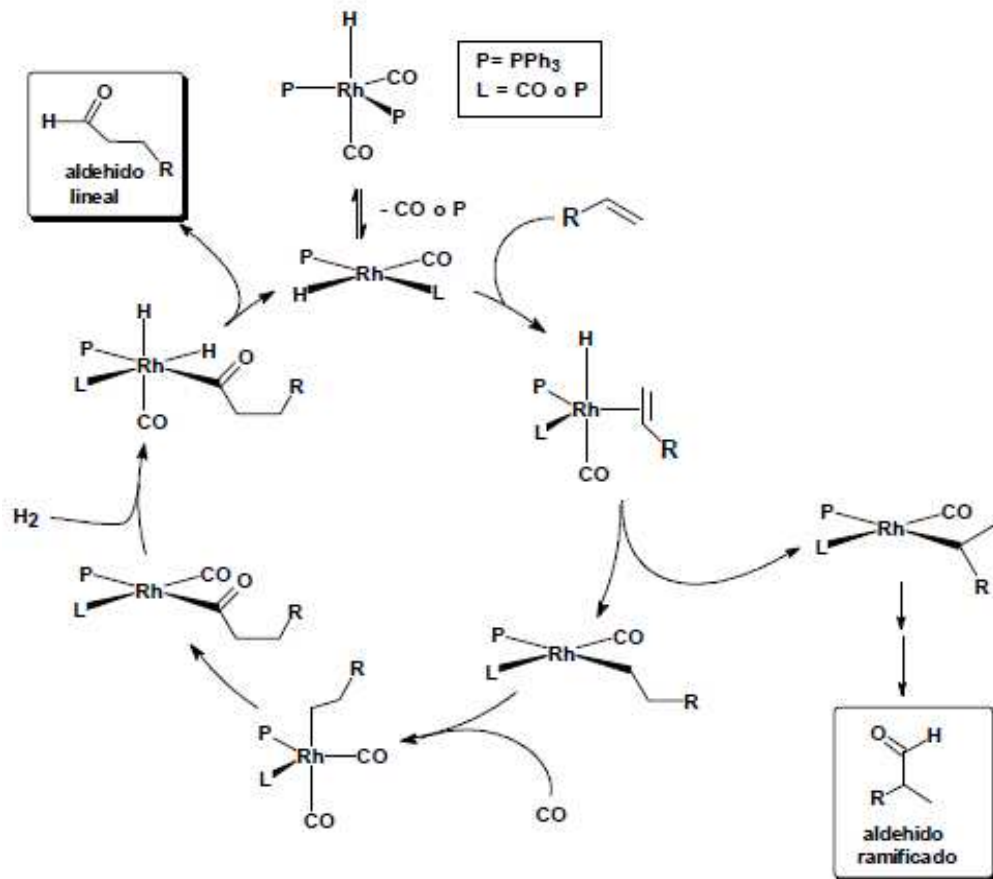


Figura 4. Mecanismo propuesto para la reacción de hidroformilación empleando el catalizador de Wilkinson^[17,18].

No fue sino hasta 1984 que fue posible la recuperación del catalizador, cuando la asociación de industrias Rurhchemie/Rhône-Poulenc realizó el proceso oxo en medio bifásico. Utilizando el carbonilhidrotris(tri(m-sulfofenil)fosfina)rodio(I) $[HRh(CO)(TPPTS)_3]$ (donde $TPPTS = P(Ph-m-SO_3Na)_3$) como catalizador en fase acuosa^[3,19]; con el que se lograron alcanzar moderadas condiciones de operatividad (temperaturas de 120°C y 50 atm de presión), obteniendo una relación n/i de 32

(n=lineal, i=ramificado) y una selectividad del 97%. Pero la aplicabilidad del mismo estaba limitada, debido a la incapacidad de hidroformilar olefinas mayores de cinco átomos de carbono, ocasionada por la baja solubilidad de las mismas en agua.

Diez años más tarde, en 1994, fue resuelto parcialmente este inconveniente por la compañía Union Carbide con la incorporación de la trifenilfosfina monosulfonada como ligando en el catalizador de rodio, logrando condiciones aún más suaves (temperaturas de 100°C y presiones de 0,3 a 2 atm de gas de síntesis CO/H₂), obteniendo una selectividad del 90%.

Debido a su alto costo, los catalizadores de rodio son empleados industrialmente sólo para la hidroformilación de olefinas de bajo punto de ebullición ya que, la separación de los aldehídos de alto punto de ebullición y el catalizador generalmente es realizada por destilación bajo condiciones vigorosas, que pueden ocasionar la degradación del catalizador con pérdida del metal^[19].

Uno de los desarrollos más importantes en los últimos años en las reacciones oxo fue la introducción de catalizadores homogéneos bifásicos, que no son más que un catalizador homogéneo disuelto en agua como una fase, lo cual se puede lograr al introducir sustituyentes altamente polares como -SO₃H, -COOH, -OH o -NH₂ o sus sales en los ligandos; y donde los sustratos y/o productos se encuentran disueltos en otra fase distinta, generalmente orgánica e inmisible con el agua. Finalmente los productos y el catalizador son separados por decantación^[10,16].

Otro tipo de catalizadores que han sido empleados en la hidroformilación son los que emplean rutenio como centro metálico. Los carbonilos de rutenio no modificados catalizan la hidroformilación de olefinas con una actividad y selectividad comparables a los sistemas de cobalto, con temperaturas de 150°C y presiones entre 100-200 atm^[20,21].

Los catalizadores modificados con fosfinas han sido estudiados con detalle^[22], siendo el precursor catalítico más eficiente el tricarbonilbis(trifenilfosfina)rutenio(0), obteniendo una relación n/i de 2-4, y empleando temperaturas de 120°C y 100 atm de presión.

3.- PRODUCTOS DE HIDROFORMILACIÓN

3.1.- PRODUCTOS COLATERALES

En el caso más frecuente de un 1-alqueno existen dos posibles productos de reacción, el aldehído lineal y el ramificado. Sin embargo, la reacción produce además de aldehídos, alquenos internos (excepto en el caso del propeno) y alcanos a causa de las reacciones de isomerización e hidrogenación de la olefina respectivamente; alcoholes, a causa de la hidrogenación de los aldehídos y productos de condensación de los aldehídos. Tal como lo muestra el siguiente esquema.

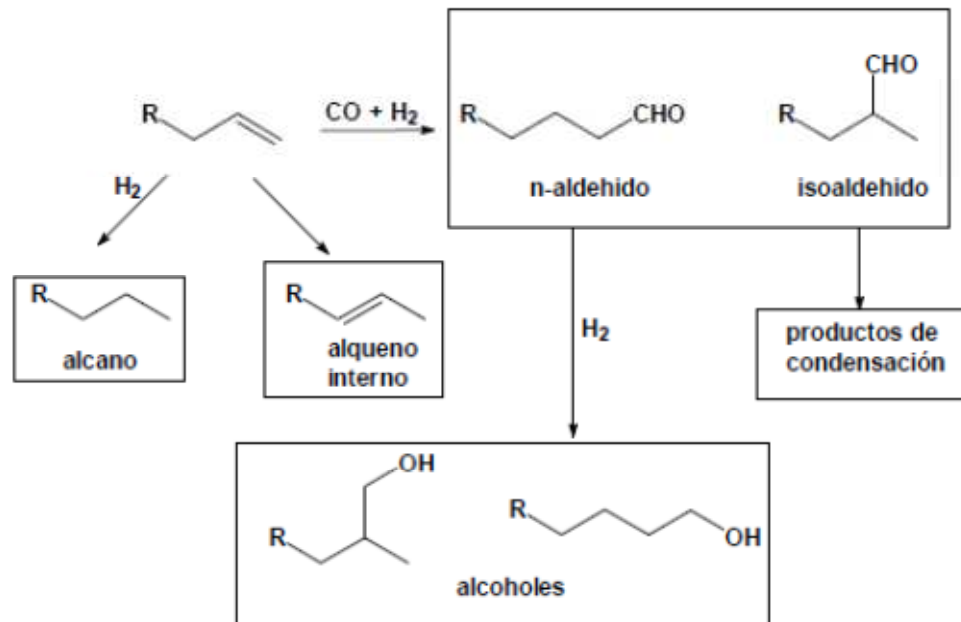


Figura 5. Esquema de posibles productos colaterales de la reacción de hidrofomilación^[3].

Es por esta razón que el control de la quimio- y regioselectividad de la reacción es el problema crucial de este proceso.

Cabe destacar que la reacción de hidrofomilación no está limitada a olefinas simples, sin embargo la reactividad de las olefinas va disminuyendo drásticamente con la sustitución. Para solventar este problema es necesario el uso de condiciones de reacción más enérgicas, el empleo de catalizadores más activos o la introducción de determinados grupos funcionales en los sustratos que aumenten su reactividad^[3].

3.2.- PRODUCTOS DE INTERÉS Y SUS APLICACIONES

Los aldehídos obtenidos a partir de la hidroformilación y sus derivados tienen una multitud de usos y aplicaciones. Principalmente son usados como intermediarios para la producción de alcoholes vía hidrogenación o por condensación aldólica y subsecuente hidrogenación cuando se desean alcoholes de mayor longitud. También son empleados como intermediarios en la producción de ácidos y aminas, por oxidación y aminación reductiva.

También son utilizados para la obtención de solventes para aceites y pinturas, surfactantes, detergentes, limpiadores industriales y para el hogar, removedores de manchas, tinta para impresión y textiles, lubricantes sintéticos, herbicidas, entre otros, descritos en la tabla 3^[23].

El proceso oxo de mayor tonelaje a escala mundial corresponde a la hidroformilación de propeno (Ec. 2), generando como producto principal el n-butanal; el cual se usa en la obtención de n-butanol (disolvente), y de 2-etilhexanol (empleado para producir plastificantes).

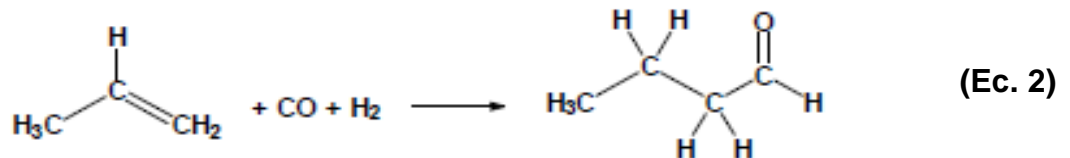
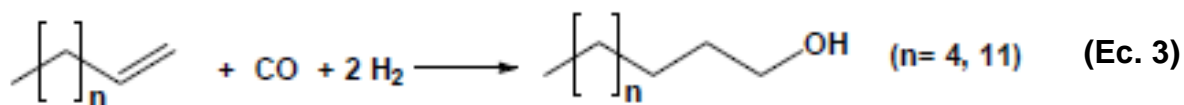


Tabla 3. Uso de los productos de la hidroformilación:

Número de carbonos del producto OXO	Uso o Aplicaciones
2-5	Solvente para aceites, ceras, resinas, limpiadores industriales, herbicidas y removedores de manchas y tintas para impresión.
8 (2-etil-1-hexanol)	Plastificadores, en la manufactura de lubricantes sintéticos, y como solvente de pinturas y barnices.
6-11	En la obtención de lubricantes sintéticos, surfactantes, tinta para impresión y plastificantes.
11-13	Detergentes, surfactantes, shampoos, pasta dentífrica y limpiadores del hogar.

La hidroformilación de olefinas de cadena larga (Ec. 3), en cambio, genera alcoholes de cadena larga, cuya principal aplicación es en la obtención de detergentes biodegradables y lubricantes.



Otros ejemplos de aplicaciones industriales de la reacción de hidroformilación son la síntesis del glutamato sódico (Ec. 4) entre 1963 y 1973 por parte de la compañía

Ajinomoto, y la síntesis de la vitamina A por las compañías BASF y Hottmann-La Roche (ver Fig. 6), donde una de las etapas del proceso involucra la hidroformilación de una olefina funcionalizada^[3].



Síntesis del Glutamato Sódico

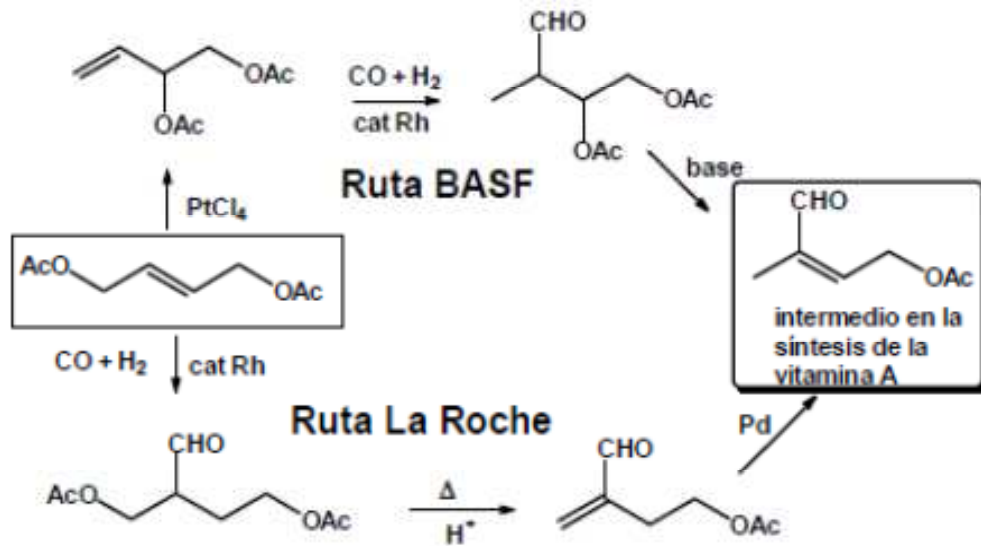


Figura 6. Síntesis de la vitamina A.

4.- HIDROFORMILACIÓN DE OLEFINAS DE CADENA LARGA

A pesar del mayor uso de los complejos de rodio para catalizar la hidroformilación de olefinas pequeñas, se ha estudiado su aplicación en olefinas de cadena larga empleando diversos ligandos y bajo diferentes condiciones de reacción.

En el 2005, G. Luft y colaboradores realizaron la hidroformilación de 1-hexeno y algunos alquenos de cadena larga^[24], 1-deceno, 1-tetradeceno, 2-hexeno y 2,3-dimetil-2-buteno, empleando el complejo $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})$ donde $\text{TPPTS} = \text{P}(\text{Ph}-m\text{-SO}_3\text{Na})_3$, soportado sobre carbón activado, observando un decrecimiento en la velocidad de reacción a medida que se incrementa la longitud de la cadena, además de la presencia de efectos estéricos en los sustratos (ver Fig. 7).

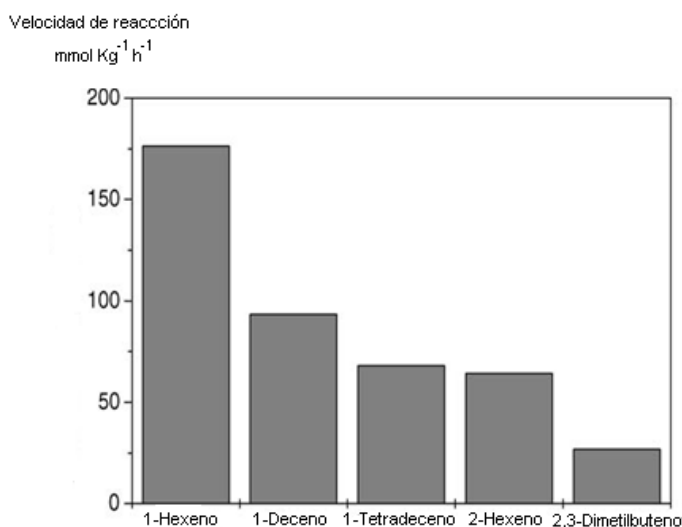


Figura 7. Velocidad de hidroformilación de alquenos empleando $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{TPPTS})$.

Zhanhua y colaboradores hidroformilaron mezclas de octenos^[25] catalizadas por los complejos $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{TPPTS})_2$ (catálisis bifásica) y $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2\text{-Ph}_3\text{PO}$ (catálisis homogénea), en comparación al metal soportado sobre carbón activado (catálisis heterogénea), obteniendo aproximadamente un 50% de conversión en cada caso (ver Fig. 8).

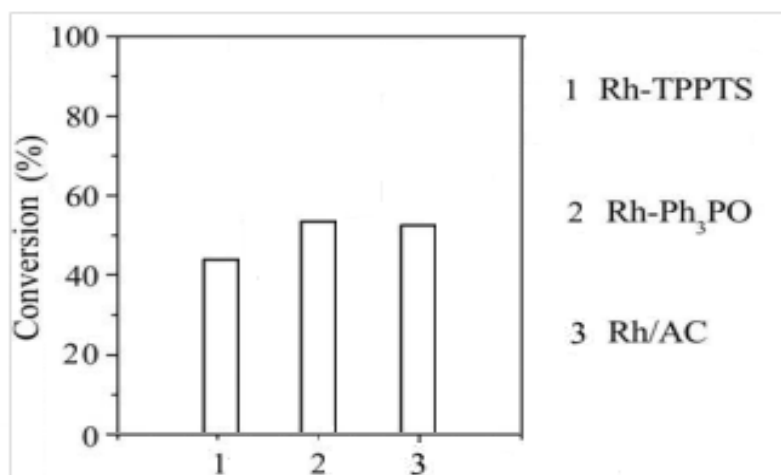


Figura 8. Conversión en la hidroformilación de una mezcla de octenos.

Martínez Salinas reportó en el año 2000 haber hidroformilado 1-octeno empleando como catalizador el complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ (donde COD es 1,5-ciclooctadieno)^[26], soportado sobre carbón activado, obteniendo como productos el aldehído lineal y el ramificado y sus correspondientes alcoholes (ver Fig. 9).

Uno de los parámetros estudiados en dicho trabajo, fue la influencia del solvente en la conversión y selectividad hacia los productos, utilizando para ello, hexano,

acetona y metanol, encontrando la mayor conversión para el hexano, y selectividad hacia la formación del aldehído, excepto para el metanol, esto debido a la presencia de interacciones polares con los solventes, que favorecen la formación de alcoholes cuando se usa metanol, y la formación de aldehídos cuando se usa hexano o acetona. Además se encontró que el hexano fue el más adecuado entre los tres solventes para la hidroformilación (ver tabla 4).

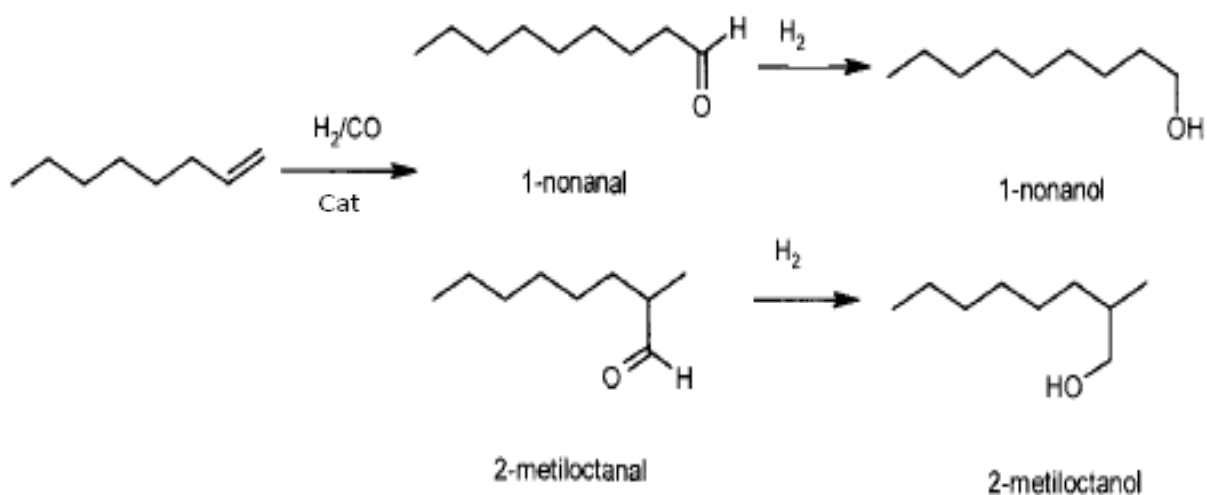


Figura 9. Productos de hidroformilación de 1-octeno empleando el complejo $[Rh(\mu-Cl)(COD)]_2$ como catalizador.

En nuestro Laboratorio de Catálisis Homogénea, Pardey y colaboradores realizaron la hidroformilación de 1-hexeno y 1-octeno^[27], catalizada por el complejo $[Rh(COD)(2-pic)_2]PF_6$, (donde COD= 1,5-ciclooctadieno y 2-pic= 2-picolina) inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) en contacto con 10mL de 2-etoxietanol/ H_2O (80%), a $P(CO)= 0,9atm$ y $T= 100^\circ C$ por 24h, (condiciones de la Reacción de Desplazamiento del Gas de Agua).

Tabla 4. Influencia del solvente en la hidroformilación de 1-octeno:

Complejos de Rodio	Solvente	Conver. ^a %		Aldehidos		Alcoholes	
		7 h	2 h	Selectividad _{a,b} %	n/i ^b	Selectividad _{a,b} %	n/i ^b
Rh(COD) Homogénea	Hexano	96	77	100	1,34	0	-
	Acetona	88	67	100	1,78	0	-
	Metanol	65	55	0	-	100	1,92
Rh/ROX-0,8 (carbón activado)	Hexano	95	76	100	1,04	0	-
	Acetona	82	59	100	2,27	0	-
	Metanol	80	65	9	0,35	91	3,08
Rh/ROX-N (carbón activado)	Hexano	93	38	100	2,45	0	-
	Acetona	76	0	0	-	0	-
	Metanol	84	64	0	-	100	2,4

^a Conversión y selectividad hacia los productos sin considerar la isomeración de los mismos.

^b Resultados a 2h de reacción.

Se obtuvieron como productos el heptanal y el 2-metilhexanal, en el caso del 1-hexeno; y el nonanal y el 2-metiloctanal, para el 1-octeno; así como el 2-hexeno y el 2-octeno debido a la isomerización del alqueno de partida. Por otra parte, los productos de la hidrogenación de las olefinas y aldehídos no se observaron bajo las condiciones usadas.

El sistema empleado presentó menor actividad para la hidroformilación del 1-octeno en comparación al 1-hexeno (ver tabla 5), debido a que la estabilidad de las especies complejas Rh-alqueno formadas durante la reacción, disminuyen con el aumento de tamaño de la olefina en cuestión.

Tabla 5. Conversión en la hidroformilación de 1-hexeno y 1-octeno bajo condiciones de la RDGA^a:

Sustrato (S/Rh)	FC(CO ₂) ^b	FC(H ₂) ^b	FC(Iso) ^c	FC(Ald) ^c (n/i) ^d
1-Hexeno (105)	20,1	1,2	16,0	2,88 (0,94)
1-Octeno (100)	17,6	1,8	13,4	2,35 (1,29)

^a [Rh]= 2,0% p/p.

^b FC(gas)= mol de gas (mol Rh x 24h)⁻¹.

^c FC(producto)= mol de producto (mol Rh x 24h)⁻¹.

Iso= isomerización. Ald= aldehídos.

^d n/i= aldehído lineal/ramificado.

En el 2009 Pardey y colaboradores^[28] reportaron el empleo de cuatro complejos dinucleares de rodio, [Rh₂(μ-S₂Cptn)(cod)₂] (**1**) (CptnS₂²⁻=1,1-ciclopentanoditiolato), [Rh₂(μ-S₂Chxn)(cod)₂] (**2**) (ChxnS₂²⁻=1,1-ciclohexanoditiolato), [Rh₂(μ-S₂CBn₂)(cod)₂] (**3**) (Bn₂CS₂²⁻=1,3-difenil-2,2-ditiolatopropano), [Rh₂(μ-S₂CⁱPr₂)(cod)₂] (**4**) (ⁱPr₂CS₂²⁻=2,4-dimetil-2,2-ditiolatopentano) (ver Fig. 10), disueltos en tolueno en presencia de ligandos dadores P: P(OPh)₃ (trifenilfosfita), P(OMe)₃ (trimetilfosfita), PPh₃ (trifenilfosfina), PMe₃ (trimetilfosfina), PⁱPr₃ (triisopropilfosfina) o PCy₃ (triclohexilfosfina), a 6,8 atm de CO/H₂, 80°C, [Rh₂]= 1,0mM, P/Rh=1-10 y [1-octeno]/[Rh₂]=600, en la hidroformilación de 1-octeno.

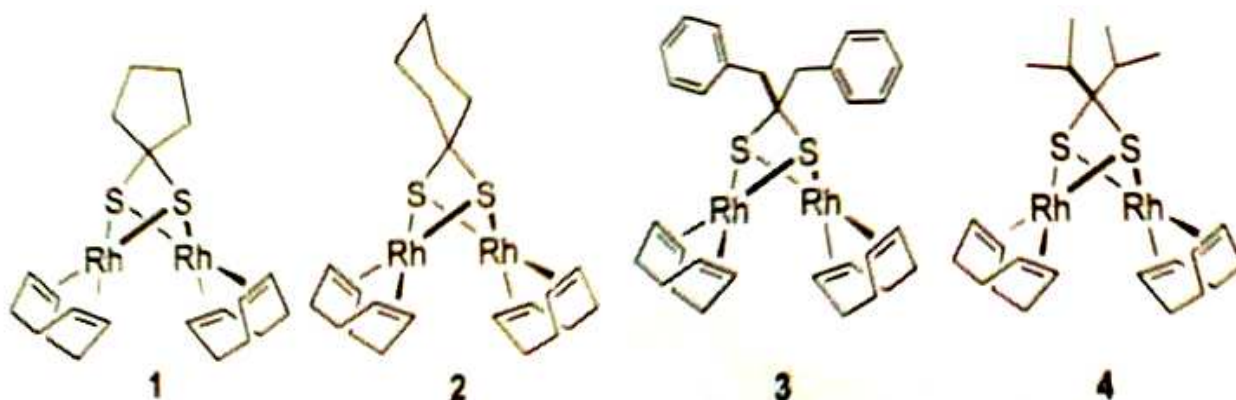


Figura 10. Complejos dinucleares de Rh empleados en la hidroformilación de 1-octeno.

Obtuvieron como resultados que los precursores que contienen grupos ditiolatos acíclicos, complejos **(3)** y **(4)** son más activos catalíticamente que los complejos con grupos cíclicos, **(1)** y **(2)**. Y que la máxima actividad se encontró para los sistemas catalíticos en presencia de P(OMe)_3 y PPh_3 , los cuales mostraron una selectividad hacia los aldehídos de 95 y 90% respectivamente, y una regioselectividad hacia el producto lineal de 82 y 75% en cada caso.

5.- SISTEMA CATALÍTICO A ESTUDIAR

En este Trabajo Especial de Grado estudiamos la posible actividad catalítica del complejo hexanitro-N-rodato(III) de sodio $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado sobre la poli(4-vinilpiridina). En el Laboratorio de Catálisis Homogénea hemos utilizado anteriormente este polímero como soporte, empleando catalizadores basados en complejos de rodio, como se refirió anteriormente en el trabajo de A. Pardey^[27].

En otro estudio, A. Pardey y colaboradores^[29] realizaron la reducción de nitrobenceno a anilina empleando el complejo de rodio $[\text{Rh}(\text{COD})(2\text{-pic})_2](\text{PF}_6)$ (donde: 2-pic es 2 picolina), inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), bajo condiciones de la RDGA. En el mismo, se utilizó la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido empleando un Detector Dispersivo de Energía de Rayos-X, para estudiar la morfología del polímero simple y el catalizador inmovilizado en el polímero.

La figura 11.a), muestra la micrografía obtenida de la poli(4-vinilpiridina) virgen, en la cual se puede observar que el complejo está formado por aglomeraciones de granos con superficie lisa. La figura 11.b), corresponde al producto de reacción de la poli(4-vinilpiridina) con el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(2\text{-pic})_2](\text{PF}_6)$, en contacto con solución acuosa de 2-etoxietanol después de 120 h de agitación continua al aire. Se observa la modificación en algunas áreas de la superficie, que pueden ser atribuidas a la inmovilización del complejo de rodio a través de los grupos piridina del polímero.

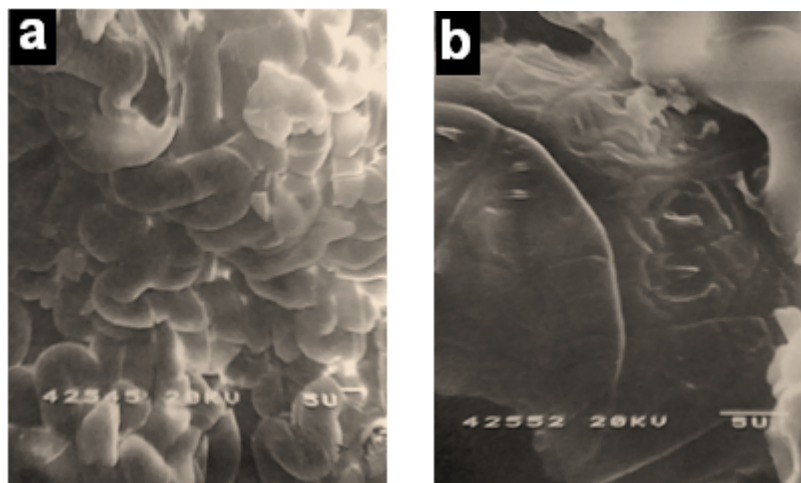


Figura 11. Micrografía electrónica de barrido de: a) La poli(4-vinilpiridina). b) El complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(2\text{-pic})_2](\text{PF}_6)$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina).

5.1.- LA POLI(4-VINILPIRIDINA)

Cuando se desea inmovilizar un complejo inorgánico u organometálico en una matriz polimérica, el polímero a usar debe tener la capacidad de coordinarse covalentemente con el metal y ser insoluble en el medio de reacción. No debe reaccionar con el solvente, reactivos o productos involucrados en el proceso. Y el sistema global metal/ligando polimérico, debe ser estable bajo las condiciones de reacción, permitiendo la posterior recuperación del catalizador anclado.

La poli(4-vinilpiridina), abreviada como P(4-VP) (ver Fig. 12) es un polímero que satisface las condiciones mencionadas. El mismo contiene grupos piridina que tienen la capacidad de unirse covalentemente al rodio, éstos poseen orbitales antienlazantes de simetría apropiada que pueden aceptar densidad electrónica vía retrodonación por parte del metal, disminuyendo el exceso de densidad electrónica sobre el centro metálico, volviendo al complejo más favorable para la actividad catalítica^[30]. Este polímero ha demostrado ser estable a temperaturas máximas alrededor de 150 °C^[31].

El grupo de Ford en 1994^[32], evaluó la actividad catalítica de un complejo de rodio inmovilizado en diferentes polímeros, sobre la reacción de desplazamiento de gas de agua, encontrándose que el que presentó mayor actividad catalítica fue el catalizador inmovilizado en la poli(4-vinilpiridina), y no encontrando diferencias significativas en la actividad del mismo al ser reutilizado.

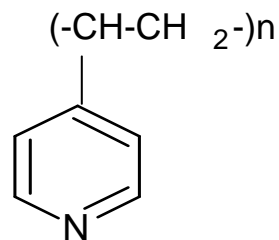


Figura 12. Fórmula de la poli(4-vinilpiridina).

5.2.- COMPLEJO HEXANITRO-N-RODATO(III) DE SODIO

No se encontraron reportes en la bibliografía de trabajos donde se emplee al complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado e incluso son pocos los reportes de su empleo como catalizador en solución.

El grupo nitro puede coordinarse a un centro metálico de diversas formas, como se muestra:

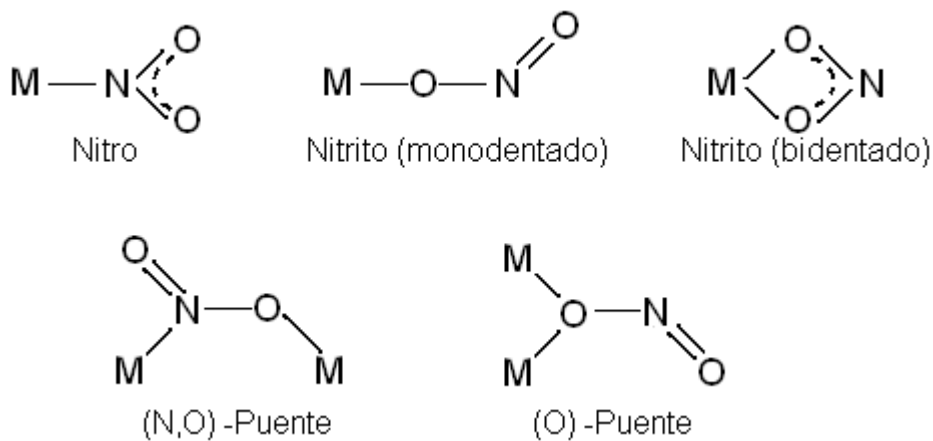


Figura 13. Modos de coordinación del ligando nitro y nitrito.

Se ha encontrado que el ion nitro coordinado funciona como agente de transferencia de oxígeno en complejos de Co, Ni, Pd, Re, Mn y Ru, donde es oxidado a NO_3^- o reducido a NO; siendo los complejos de cobalto particularmente efectivos en este proceso^[33].

El compuesto de coordinación $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ posee una estructura octaédrica, donde cada grupo nitro se encuentra coordinado al rodio por el nitrógeno y ocupan los vértices de un octaedro (Fig. 14)^[34].

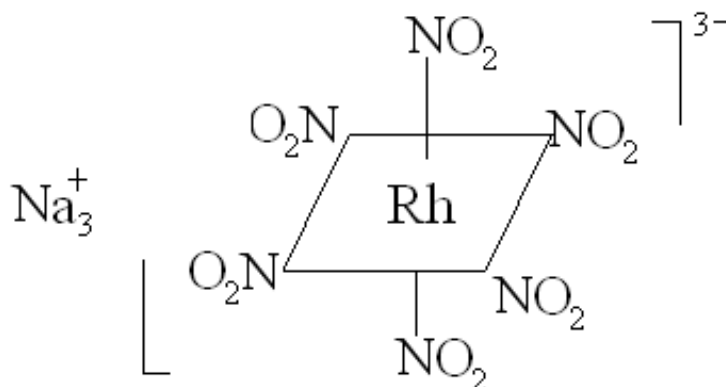
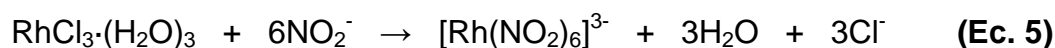


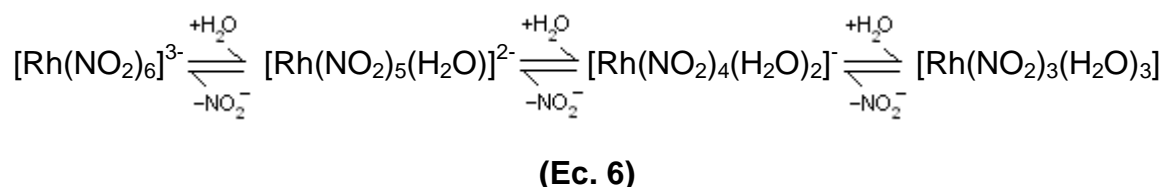
Figura 14. Estructura del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$.

Las sales del anión hexanitro-N-rodato(III) $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ pueden ser sintetizadas a partir de RhCl_3 (Ec. 5), al reaccionar con un exceso de NO_2^- en vapor de agua^[35,36], formando como intermediarios compuestos de cloronitro-N-rodio(III), que luego son convertidos en el hexanitro-compuesto^[37], como se resume en la Ec. 5^[35,36].

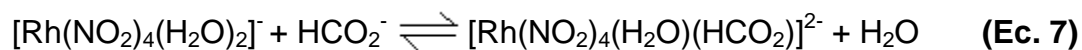


El complejo aniónico hexanitro-N-rodato(III) $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ha sido empleado en la síntesis de los complejos triclorotrinitro-N-rodato(III) $[\text{Rh}(\text{Cl})_3(\text{NO}_2)_3]^{3-}$ y pentacloronitro-N-rodato(III) $[\text{Rh}(\text{Cl})_5(\text{NO}_2)]^{3-}$ al añadir una sal del compuesto hexaclororodato(III) $[\text{Rh}(\text{Cl})_6]^{3-}$ o ácido clorhídrico^[37]. En dicho estudio Nazarova y colaboradores investigaron las propiedades de los compuestos obtenidos, mostrando entre otras cosas el efecto trans de los grupos nitros, el cual es mucho mayor que el producido por los cloros.

Por otro lado, King y colaboradores reportaron que el complejo $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ se ha empleado en la generación de H_2 y CO_2 por descomposición del ácido fórmico^[35,36], donde la labilidad de tres de los seis grupos nitro en el complejo aniónico puede ser resumidas en la (Ec. 6).



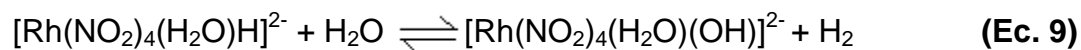
El formiato puede sustituir uno de los ligandos acuo (Ec. 7).



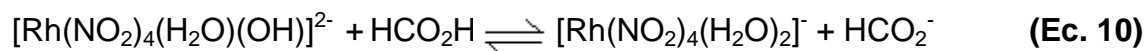
El formiato coordinado puede descomponerse mediante un rearrreglo formando un hidruro de rodio y liberando CO_2 (Ec. 8).



La hidrólisis del hidruro de rodio, posiblemente catalizada por ácido puede resultar en la formación de H_2 (Ec. 9).



El hidroxorodio generado puede ser protonado por el HCO_2H dando el derivado diacu original (Ec. 10).



El NO_2^{-} es esencial para la reacción, pero si se usa un exceso puede inhibir la misma, dando $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ el cual no tiene vacantes como se observa en la (Ec. 6).

Posteriormente este mismo grupo investigó el empleo del ión $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ para catalizar la reducción de nitratos y nitritos con ácido fórmico, generando amoníaco, comparando el efecto catalítico de este complejo con el del Rh disperso en alúmina^[36].

En vista de la poca información que se tiene acerca de la posible actividad catalítica del complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ tanto en forma homogénea como inmovilizado y aprovechando la experiencia que tenemos en el laboratorio de Catálisis Homogénea en el estudio de la reacción de hidroformilación empleando sistemas catalíticos inmovilizados sobre polímeros es por lo que nos propusimos en este Trabajo Especial de Grado estudiar la posible actividad catalítica del sistema formado por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado sobre la poli(4-vinilpiridina) para la hidroformilación de una olefina de cadena larga, el 1-octeno.

II.- OBJETIVOS

1.- OBJETIVO GENERAL

- Estudiar la reacción de hidroformilación del 1-octeno usando el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ soportado sobre poli(4-vinilpiridina) en contacto con diferentes solventes y en atmósfera de CO/H_2 .

2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Inmovilizar el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ sobre poli(4-vinilpiridina) y cuantificar el porcentaje de Rh inmovilizado en la matriz polimérica.
- Estudiar el efecto de la variación de la presión H_2/CO , la temperatura, tiempo de calentamiento, la relación sustrato/catalizador, tamaño de grano del sistema catalítico y el efecto del solvente en la hidroformilación de 1-octeno empleando el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$.
- Determinar si es factible reutilizar el catalizador bajo las condiciones halladas.

III.- METODOLOGÍA

1.- MÉTODO GENERAL

- El complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ fue proporcionado por el Dr. Giuseppe Fachinetti de la Universidad de Pisa en Italia.
- La poli(4-vinilpiridina) fue donada por Industrias Reilly Ltd.
- Todos los solventes empleados fueron destilados bajo atmósfera de nitrógeno.
- Las mezclas gaseosas H_2/CO (relación 2 a 1), y los compuestos puros, fueron suministradas por BOC Gases y utilizados sin purificación previa.
- El 1-octeno fue purificado por destilación simple antes de usar y fue adquirido en la casa Aldrich.

2.- INSTRUMENTACIÓN

- Cromatógrafo de gases BUCK scientific modelo 910 programable, con detector de ionización a la llama, con columna capilar MTX-1 de 30 m x 0,52 mm x 1,0 mm.
- Balanza Analítica Denver Instrument, de precisión 0,0001 g.
- Reactor Parr de acero inoxidable de 50 ml, acoplado a controlador de temperatura Parr modelo 4843.

- Espectrofotómetro UV/vis Perkin Elmer Lambda 10 con celdas de cuarzo de 1 cm.
- Espectrómetro IR Perkin Elmer 160-X con transformadas de Fourier.

3.- PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR ($\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$)

Se suspendieron 1,2113g de $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ y 14,0081g de P(4-VP) previamente triturada en un mortero para obtener porciones más finas del polímero (de 150 a 230 mesh), en 40mL de agua. Se sometió esta mezcla a un reflujo con agitación magnética continua por 70 horas. El sólido resultante, de color amarillo claro, se filtró y se lavó con tres porciones de 10mL agua caliente y una porción de metanol con la finalidad de remover el complejo que no se inmovilizó. Posteriormente se reflujo en 20mL de metanol a fin de remover el solvente ocluido durante el proceso de inmovilización, y se secó en la bomba de vacío por 1 hora. Finalmente se hizo pasar el polvo seco a través de tamices de 150, 200 y 230 mesh, para separar dos fracciones de distinta granulometría (una de 150 a 200 mesh y otra de 200 a 230 mesh), con la finalidad de obtener un tamaño de grano lo más uniforme posible y estudiar su efecto en la reacción catalítica.

4.- DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE Rh INMOVILIZADO

Para determinar la cantidad de Rodio inmovilizado en el polímero, se utilizó el método espectrofotométrico (acomplejamiento con EDTA) reportado por M. Issa^[38].

Se mezcló la solución resultante del proceso de heterogeneización con las aguas madres de los lavados del catalizador, y el residuo sólido obtenido de la evaporación del metanol empleado durante el proceso de lavado.

La solución obtenida se enrasó a 100mL, de la cual se tomó una alícuota de 5mL y se colocó en un beacker de 50mL, se añadieron 10mL de $\text{HCL}_{(c)}$, y se evaporó a sequedad en una plancha de calentamiento, obteniendo un sólido rojo, al que se le añadieron 4mL de EDTA, más 5mL de una solución buffer a $\text{pH}=4$. La mezcla se dejó en ebullición por 7 minutos y posteriormente se enrasó a 10mL, de los cuales se tomó una alícuota de 5 en 10mL para efectuar el análisis espectrofotométrico de UV/Vis a una longitud de onda de 320nm.

Previamente se había realizado una solución madre tomando una masa de 0,0444g de $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ y sometiéndola al mismo procedimiento descrito para la muestra, de la cual se tomaron alícuotas generando los patrones necesarios (entre 20 a 100ppm en Rh) para la elaboración de la curva de calibración (Apéndice 3.4).

5.- PROCEDIMIENTO EMPLEADO EN LOS ESTUDIOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA HIDROFORMILACIÓN

La reacción de hidroformilación se llevó a cabo en un reactor Parr (Fig. 15), el cual está constituido por un recipiente hermético de acero inoxidable, un vaso de vidrio, una válvula de alimentación de gas, cuya presión es fijada mediante un manómetro, una válvula de desalojo de gas, un rotor que permite la agitación de la mezcla catalítica,

una termocupla para ajustar la temperatura de reacción y un sistema electrónico de control.

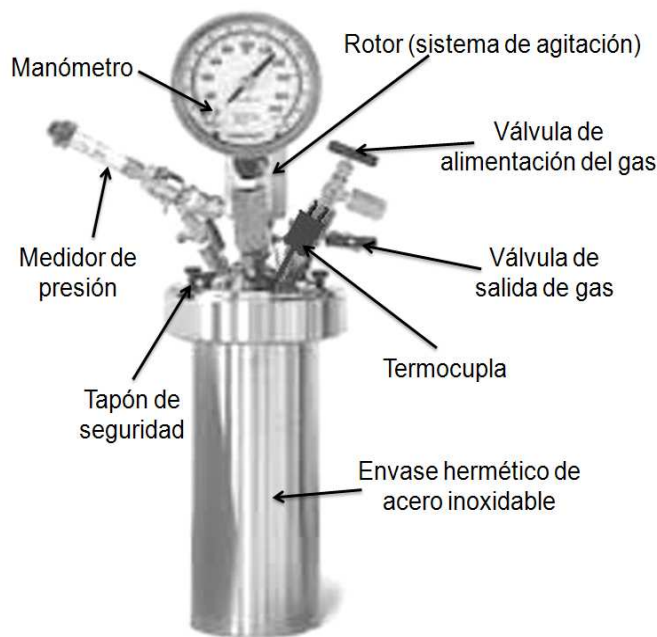


Figura 15. Esquema de reactor de alta presión.

En una reacción típica se colocó en el vaso del reactor el complejo de rodio heterogeneizado, cierta cantidad de 1-octeno y 10mL del solvente apropiado. Se desalojó el aire contenido en el reactor haciendo 3 ciclos de carga y descarga con nitrógeno. Posteriormente el reactor se cargó con la mezcla de H_2/CO a la presión deseada, y se calentó a una temperatura determinada con agitación continua durante un tiempo estipulado. Una vez finalizado el tiempo de calentamiento de las corridas catalíticas, los productos de reacción fueron identificados a través de la comparación de sus tiempos de retención por cromatografía de gases con los tiempos de retención de los compuestos puros y mezclas de estos, a determinadas condiciones, y luego se cuantificaron usando el método de normalización de áreas con factor de respuesta con el mismo instrumento.

6.- PROCEDIMIENTO EMPLEADO EN EL ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

6.1.- ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Una vez finalizado el tiempo de reacción, se dejó enfriar el reactor, se liberó el gas en su interior y se separó el catalizador del líquido mediante filtración por gravedad. La muestra líquida se analizó utilizando un cromatógrafo de gases. La temperatura de la columna fue programada a un valor constante de 50 °C por 5 min, seguido por una rampa de calentamiento de 45°C/min hasta llegar a 160°C, que permanecieron constantes hasta final del análisis; el cual se realizó empleando N₂ como gas de arrastre e inyectando 1µL de la muestra líquida con una jeringa de 10µL de capacidad.

Se elaboraron las curvas de calibración del 1-octeno y nonanal, empleando el método de normalización de áreas con factor de respuesta, para ello se prepararon los patrones empleando un peso conocido del componente y de etanol, el cual se utilizó como solvente para diluir las mezclas. Se tomó 1µL de cada patrón y se inyectó en el cromatógrafo, determinando el área de cada componente, que posteriormente se representó en función de la cantidad de moles del mismo, para hallar el factor de respuesta de cada sustancia. Finalmente se introdujeron las muestras en el cromatógrafo, y se determinaron los moles de los productos formados y del sustrato restante a partir de las curvas de calibración para cada componente (Apéndice 3.6.1-3.6.2). El 2-metiloctanal fue cuantificado a partir de la curva de calibración del nonanal.

6.2.- CÁLCULOS

Se determinaron como parámetros, el porcentaje de conversión, la frecuencia de conversión y la selectividad hacia el aldehído lineal y ramificado, de acuerdo a las siguientes fórmulas **(Ec. 11 a 13)**.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(\text{moles de olefina inicial} - \text{moles de olefina sin reaccionar})}{(\text{moles de olefina inicial})} \times 100$$

(Ec. 11)

$$F.C = \frac{(\text{moles de producto})}{(\text{moles de catalizador} \times t_c)} \times 24h \quad \text{(Ec. 12)}$$

donde: t_c = tiempo de calentamiento

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{(\text{moles del producto de interes})}{\Sigma(\text{moles de todos los productos})} \times 100\% \quad \text{(Ec. 13)}$$

IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.- PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

El sólido resultante de la heterogeneización del catalizador, fue de color amarillo claro, diferente a la poli(4-vinilpiridina) virgen, que es un polvo blanco, así mismo el líquido remanente una vez finalizado este proceso, era transparente con una ligera coloración amarilla, a diferencia de la solución inicial (compuesta por el complejo de Rodio en agua), que era amarilla. Esto evidencia que la mayor parte del complejo se encuentra unida al polímero.

En el espectro de IR del complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ (Apéndice 4.1.1), se pueden observar las mismas bandas que en el espectro de IR de la P(4-VP) virgen (Apéndice 4.1.2), con la aparición de dos bandas nuevas a 1383 y 1322 cm^{-1} que no pertenecen al polímero, y corresponden a la vibración de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces N-O de los grupos nitro del complejo de Rh, tal como se muestra en el espectro de IR del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ no anclado (Apéndice 4.1.3), indicando que en efecto el complejo de Rh se halla presente en la matriz polimérica.

2.- DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE Rh INMOVILIZADO

Una vez realizada la respectiva curva de calibración para el Rodio (Apéndice 3.4) y después de examinar la muestra en el Espectrofotómetro de UV/Vis y hacer los cálculos correspondientes, se determinó que la cantidad de Rh inmovilizado en el polímero fue:

$$\% \text{Rh}_{\text{Inmovilizado}} = 1,85 \% \text{Rh}$$

3.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL SISTEMA, $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ PARA LA HIDROFORMILACIÓN DE 1-OCTENO

El estudio catalítico se llevó a cabo mediante la variación de los siguientes parámetros: tamaño de grano del catalizador, temperatura (T), presión (P), relación sustrato/catalizador ($R_{S/C}$), tiempo de calentamiento (t_c), solvente, relación molar H_2/CO y reusabilidad del catalizador.

3.1.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A LAS CONDICIONES INICIALES

Con la finalidad de conocer el tiempo de calentamiento adecuado para la realización de las reacciones catalíticas, de manera que la conversión a productos no fuese tan alta como para evitar apreciar los cambios en la misma al variar los demás parámetros, se realizaron una serie de reacciones a diferentes tiempos. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 6 y figura 16.

Tabla 6. Efecto de la variación del tiempo de calentamiento a las condiciones iniciales sobre la actividad catalítica del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto ($\times 10^{-3}$)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
1	37,8	61,4	38,6	2,21	2268	0,629
4	50,8	54,4	45,6	2,97	762	0,838
8	62,0	61,5	38,5	3,63	465	0,626
18	72,9	58,8	41,2	4,26	243	0,701
24	75,9	63,9	36,1	4,44	189,75	0,565

^a 10mL de Tolueno (solvente), T= 90 °C, P=350 psi de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

^b F.C(producto)= (mol de producto (mol de Rh \times tc)⁻¹) \times 24h.

Como se puede observar el porcentaje de conversión es directamente proporcional al tiempo de calentamiento, a 24 horas de reacción la conversión a productos fue de 75,9%, y de 37,8% a una hora, que se consideró como el tiempo más adecuado para iniciar el estudio, pues a valores mayores la conversión es más alta pudiendo ser más difícil distinguir los cambios ocurridos en la conversión con los demás parámetros.

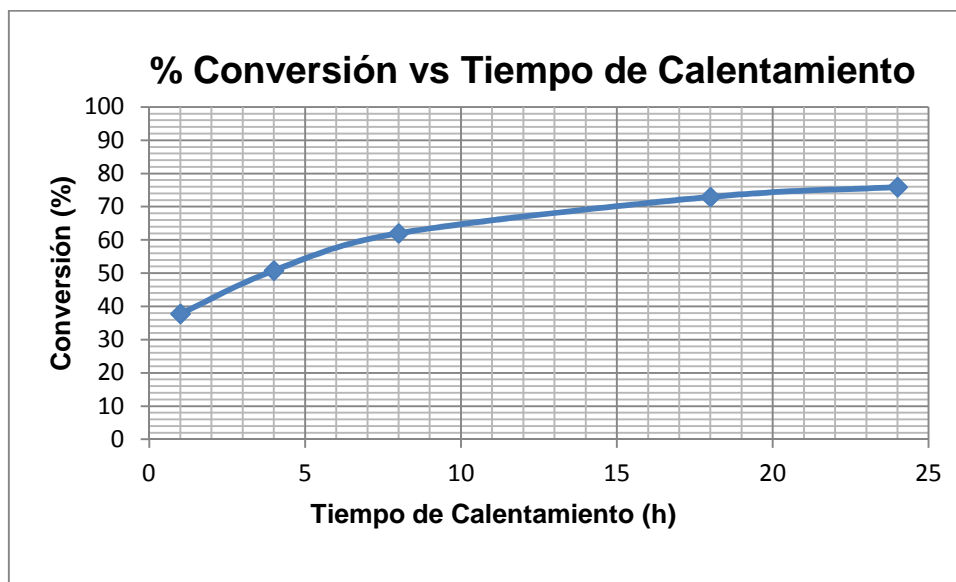


Figura 16. Gráfica de la variación del porcentaje de conversión en función del tiempo de calentamiento a las condiciones iniciales, en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $T= 90\text{ }^\circ\text{C}$, $P=350\text{ psi}$ de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}]= 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C}= 250$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

3.2.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO DEL CATALIZADOR

Se realizaron dos reacciones, en una se utilizó un tamaño de grano de 140 a 200 mesh y en la otra de 200 a 230 mesh, manteniendo las mismas condiciones de la reacción anterior, con un tiempo de calentamiento de 1 hora.

Los resultados (tabla 7), mostraron un mismo porcentaje de conversión con ambos tamaños de grano (37,9% con 140-200 mesh, y 37,8% con 200-230 mesh). Lo cual demostró que bajo las condiciones empleadas y con el sistema catalítico usado, no hay diferencia en la conversión a productos utilizando un tamaño de grano del catalizador en el intervalo estudiado. Lo mismo ocurrió con la selectividad hacia el aldehído lineal y ramificado, siendo igual en ambos casos. Esto evidencia que no existe dependencia entre el tamaño de grano y la actividad y selectividad del catalizador.

Tabla 7. Efecto de la variación del tamaño de grano sobre la actividad catalítica del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

Tamaño de grano (mesh)	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto ($\times 10^{-3}$)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
140-200	37,9	58,0	42,0	2,22	2274	0,724
200-230	37,8	61,4	38,6	2,21	2268	0,629

^a 10mL de Tolueno (solvente), T= 90 °C, P=350 psi de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, $t_c = 1\text{h}$.

^b F.C(producto) = $(\text{mol de producto} / (\text{mol de Rh} \times t_c))^{-1} \times 24\text{h}$.

3.3.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA

Se realizó la reacción a diferentes temperaturas, comprendidas en un intervalo entre 50 y 130 °C, para determinar la temperatura óptima de la reacción, manteniendo

constantes los demás parámetros. Los resultados se muestran en la tabla 8 y figuras 17, 18 y 19.

Tabla 8. Efecto de la variación de la temperatura sobre la actividad catalítica del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

Temperatura (°C)	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto ($\times 10^{-3}$)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
50	2,20	37,3	62,7	0,129	132	1,68
70	35,6	58,4	41,6	2,08	2136	0,712
80	37,4	60,9	39,1	2,19	2244	0,642
90	37,8	61,4	38,6	2,21	2268	0,629
110	25,2	50,3	49,7	1,47	1512	0,988
130	21,9	47,8	52,2	1,28	1314	1,09

^a 10mL de Tolueno (solvente), P=350 psi de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, $t_c = 1\text{h}$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

^b F.C(producto)= (mol de producto (mol de Rh $\times t_c$)⁻¹) $\times 24\text{h}$.

Al examinar la primera gráfica (figura 17) se observa un comportamiento no lineal, donde el porcentaje de conversión subió desde los 50 a los 70 °C, se mantuvo relativamente constante hasta los 90 °C y descendió a temperaturas mayores a esta última. Experimentalmente se observó que a 50 y 70 °C el catalizador permaneció de color amarillo claro después de efectuada la reacción, a 80 y 90 °C, tomó una coloración grisácea, diferente a su color amarillo claro inicial, y a temperaturas superiores el catalizador se volvió negro una vez finalizado el tiempo de calentamiento.

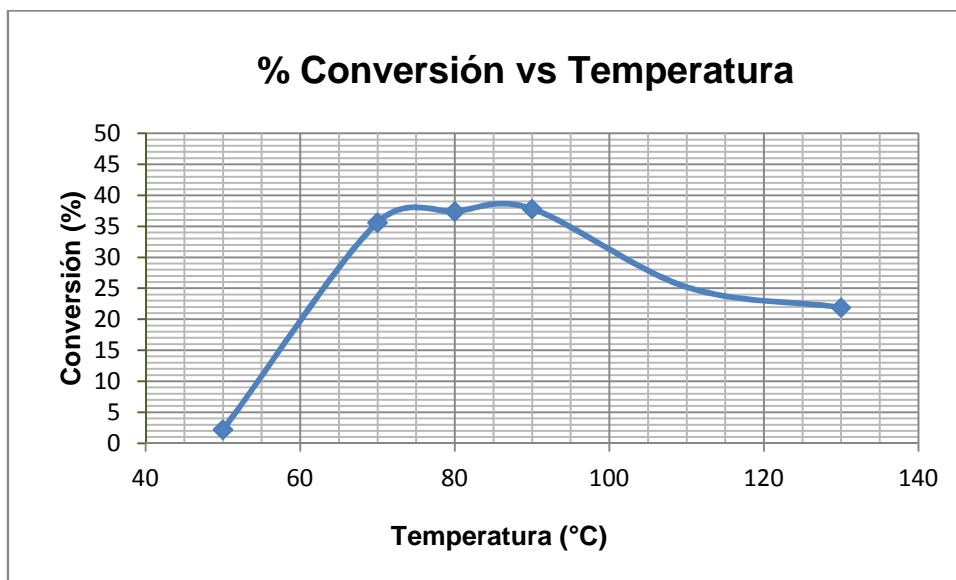
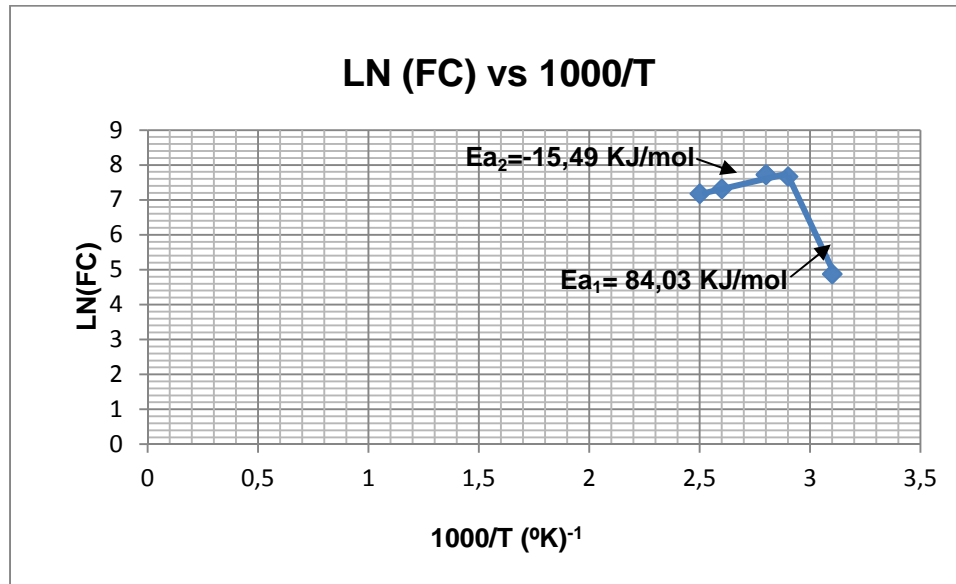


Figura 17. Gráfica de la variación del porcentaje de conversión en función de la temperatura en la hidrogenación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $t_c=1\text{ h}$, $P=350\text{ psi}$ de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}]=1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C}=250$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

La gráfica de Arrhenius (figura 18), explica estos resultados, pues en la misma se puede observar como a bajas temperaturas (50 a 70 °C), la energía de activación ($E_{a1}=84,03\text{ KJ/mol}$), es positiva, indicando que la velocidad de reacción de la hidrogenación aumenta con el incremento de la temperatura, hasta un punto en donde el mecanismo de reacción ocurrido cambia, lo cual se ve reflejado en el cambio de pendiente. Además se observa que la energía de activación ($E_{a2}=-15,49\text{ KJ/mol}$) en el intervalo entre 70 y 130 °C, es negativa, indicando que la velocidad de reacción de hidrogenación disminuye con el incremento de la temperatura^[39], provocando un descenso en el porcentaje de conversión.



Ea₁= Energía de Activación, en el intervalo de 50 a 80 °C.

Ea₂= Energía de Activación, en el intervalo de 80 a 130 °C.

Figura 18. Gráfica de Arrhenius de la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $t_c = 1\text{h}$, $P = 350\text{ psi}$ de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, tamaño de grano = 200-230 mesh.

Este cambio de pendiente se puede atribuir a la descomposición del sistema catalítico bajo las condiciones usadas, donde termina convirtiéndose en un sólido negro, o también, a un cambio en el paso determinante de la reacción debido a que estemos en presencia dos reacciones competitivas^[40]. Otro factor que pudiera ser responsable del quiebre de la curva en la gráfica de Arrhenius, sería un posible cambio en el estado de oxidación de la especie activa catalíticamente^[41], y/o la formación de especies polinucleares de rodio^[42,43].

En la figura 19 se observa que la selectividad hacia el aldehído ramificado es mayor a temperaturas intermedias (70 a 90 °C), y en los extremos (50 y 130 °C) resultó mayor la selectividad hacia el aldehído lineal (a bajas conversiones). Es decir, existen al menos dos reacciones competitivas, en primer lugar la hidroformilación del 1-octeno, donde se produce el aldehído lineal, y en segundo lugar la isomerización de dicho alqueno con posterior hidroformilación, generando el aldehído ramificado, encontrándose esta última favorecida a temperaturas intermedias, donde la conversión a productos es mayor.

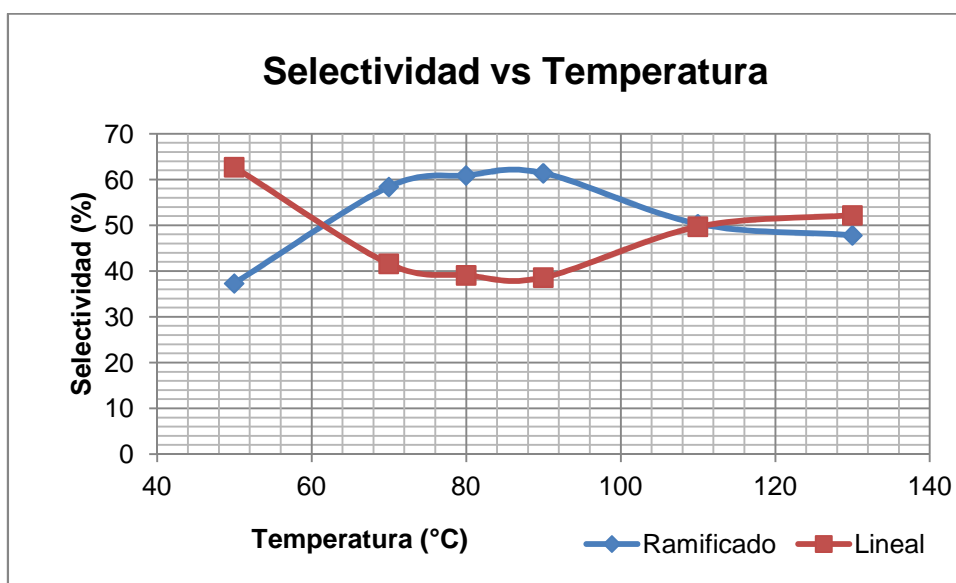


Figura 19. Gráfica de la variación de la selectividad hacia el aldehído lineal y ramificado en función de la temperatura en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $t_c = 1\text{h}$, $P = 350\text{ psi}$ de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, tamaño de grano = 200-230 mesh.

Después de analizar todos estos resultados, se escogió como temperatura de reacción para seguir con el estudio catalítico, 70 °C, donde la conversión (35,6%) se acerca al valor más alto obtenido experimentalmente (37,8% a 90 °C), así como la selectividad hacia el aldehído lineal, pero con un menor gasto energético y menor deterioro del sistema catalítico.

3.4.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA PRESIÓN

Se montó la reacción cambiando la presión de gas de síntesis (mezcla H₂/CO en relación 2 a 1), en un intervalo de 250 a 650 psi, permaneciendo constantes los demás parámetros. Los resultados se presentan en la tabla 9 y figuras 20 y 21.

Tabla 9. Efecto de la variación de la presión sobre la actividad catalítica del Na₃[Rh(NO₂)₆] inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

Presión (psi)	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto (x10 ⁻³)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
250	23,4	55,4	44,6	1,37	1404	0,805
350	37,8	61,4	38,6	2,21	2268	0,629
450	45,9	59,6	40,4	2,69	2754	0,678
550	46,2	59,3	40,7	2,70	2772	0,686
650	7,46	29,4	70,6	0,436	447,6	2,40

^a 10mL de Tolueno (solvente), T= 70 °C, [Rh]= 1,85%, 1mL de 1-Octeno, R_{S/C}= 250, tc= 1h, tamaño de grano= 200-230 mesh.

^b F.C(producto)= (mol de producto (mol de Rh x tc)⁻¹) x 24h.

La figura 20 muestra como aumenta la conversión en el intervalo de presión entre 250 y 550 psi de 23,4 a 46,2% pero luego decae a 650 psi con un porcentaje de conversión de 7,50%. Este comportamiento señala que no existe una dependencia lineal con respecto a la presión en el paso determinante de la reacción, siendo favorable el incremento de la cantidad de gas (H_2/CO) hasta los 550 psi, donde comienza a inhibirse el catalizador disminuyéndose la conversión a productos, probablemente debido a la saturación de los sitios activos del catalizador por parte de las moléculas de gas.

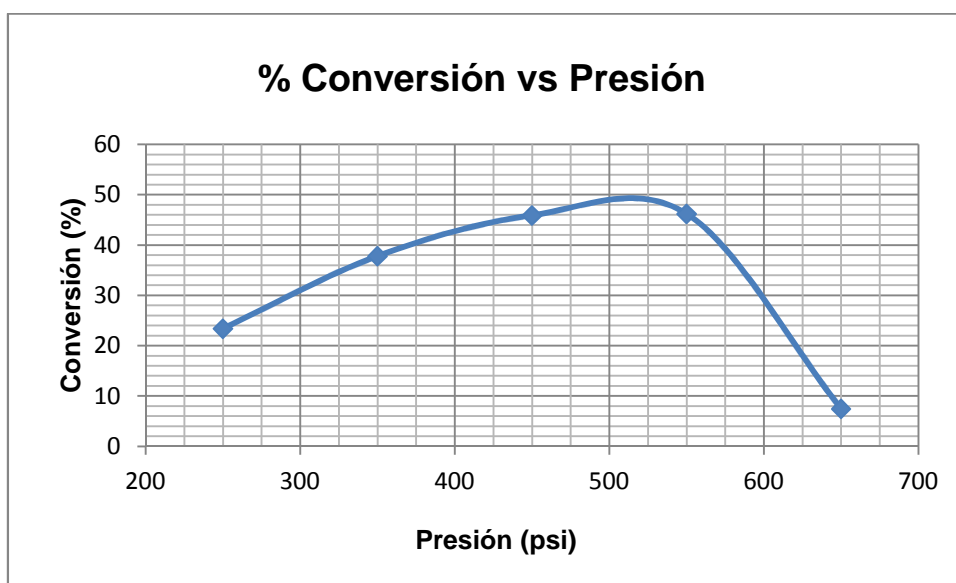


Figura 20. Gráfica de la variación del porcentaje de conversión en función de la presión en la hidrogenación de 1-Octeno por el complejo $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $t_c=1h$, $T=70\text{ }^\circ C$, $[Rh]=1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C}=250$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

En cuanto a la selectividad (figura 21), nuevamente encontramos que se favorece la formación del aldehído ramificado en comparación al aldehído lineal, que sólo supera al anterior a 650 psi, donde la conversión a productos resulta baja (7,50%). Es decir, que el catalizador usado bajo estas condiciones favorece la reacción de isomerización de la olefina, generando isómeros de 1-octeno que luego experimentan hidroformilación con producción del aldehído ramificado.

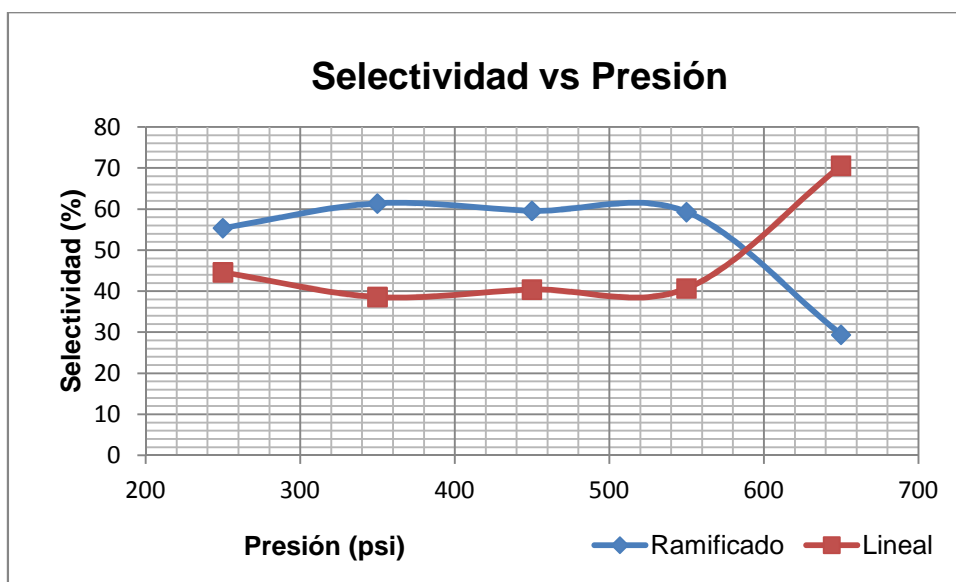


Figura 21. Gráfica de la variación de la selectividad hacia el aldehído lineal y ramificado en función de la presión en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $t_c = 1\text{h}$, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, tamaño de grano = 200-230 mesh.

Debido a que los mejores valores de conversión se obtuvieron a 450 y 550 psi (45,9 y 46,2% respectivamente), y estos son aproximadamente iguales, así como los valores de selectividad hacia el aldehído lineal en ambos casos (figura 21), se consideró adecuado utilizar una presión de 450 psi para continuar con el estudio catalítico, ya que para alcanzar 550 psi se requiere mayor cantidad de reactivos y los resultados no varían significativamente.

3.5.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN SUSTRATO/CATALIZADOR

Se probaron diferentes relaciones molares 1-octeno/Rodio (desde 75 a 1500), en la hidroformilación de este sustrato con el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) como catalizador, conservando las demás condiciones constantes. Los resultados se muestran en la tabla 10 y figuras 22 y 23.

Tabla 10. Efecto de la variación de la relación sustrato/catalizador sobre la actividad catalítica del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

$R_{S/C}$	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto ($\times 10^{-3}$)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
75	49,3	57,5	42,5	0,865	887,4	0,739
125	49,4	60,4	39,6	1,45	1482	0,656
250	45,9	59,6	40,4	2,69	2754	0,678
500	35,7	52,0	48,0	4,39	4284	0,923
1000	22,7	38,8	61,2	5,71	5448	1,58
1500	5,70	26,8	73,2	2,17	2052	2,73

^a 10mL de Tolueno (solvente), T= 70 °C, P=450 psi de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, $t_c = 1\text{h}$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

^b F.C(producto)= (mol de producto (mol de Rh $\times t_c$)⁻¹) $\times 24\text{h}$.

De acuerdo a la gráfica (figura 22), a mayor relación sustrato/catalizador menor es la conversión a productos, este comportamiento sugiere que existe una relación inversamente proporcional entre la cantidad de olefina y la velocidad de reacción de la hidroformilación. Esto pudiese interpretarse de la siguiente manera: a bajas concentraciones de olefina ocurre la coordinación reversible del 1-octeno al átomo de rodio del catalizador produciéndose el aldehído, pero al aumentar la cantidad de sustrato, lo que se favorece es la isomerización del 1-octeno, disminuyendo en consecuencia la conversión a aldehídos.

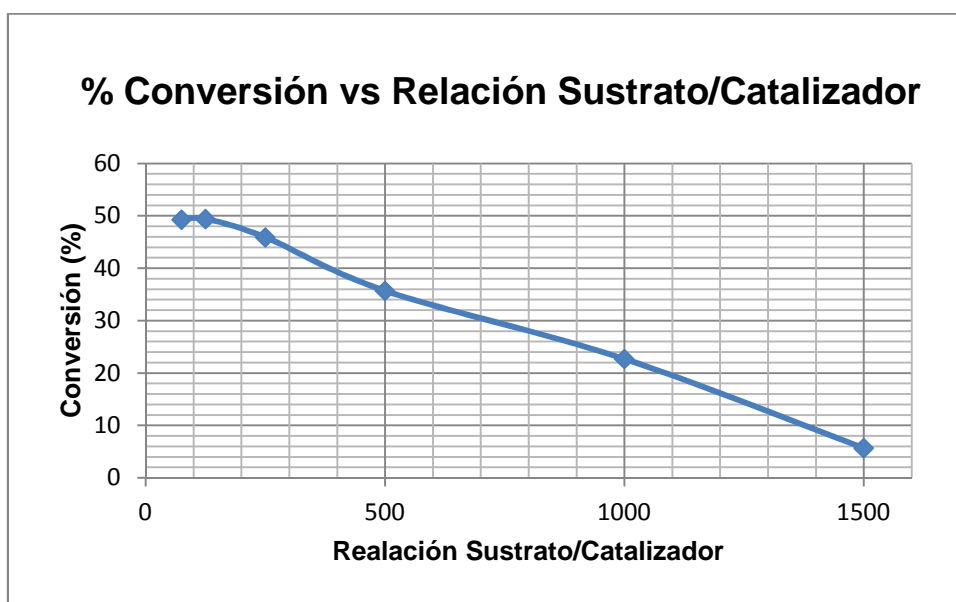


Figura 22. Gráfica de la variación del porcentaje de conversión en función de la relación sustrato/catalizador en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $t_c = 1\text{h}$, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 450\text{ psi}$ de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, tamaño de grano = 200-230 mesh.

Los valores más altos de conversión se obtuvieron para unas relaciones, $R_{S/C}$, de 75 y 125 con 49,3 y 49,4% respectivamente, sin embargo, después de analizar estos resultados se tomó como relación sustrato/catalizador para seguir con el estudio catalítico 250, pues el porcentaje de conversión obtenido a estas condiciones fue de 45,9% ligeramente menor que el valor más alto, pero que en realidad resulta en una mayor cantidad de moles de producto ($2,69 \times 10^{-3}$ mol), en comparación a los moles obtenidos empleando la mitad de la cantidad de olefina inicial ($1,45 \times 10^{-3}$ mol de producto a $R_{S/C}=125$).

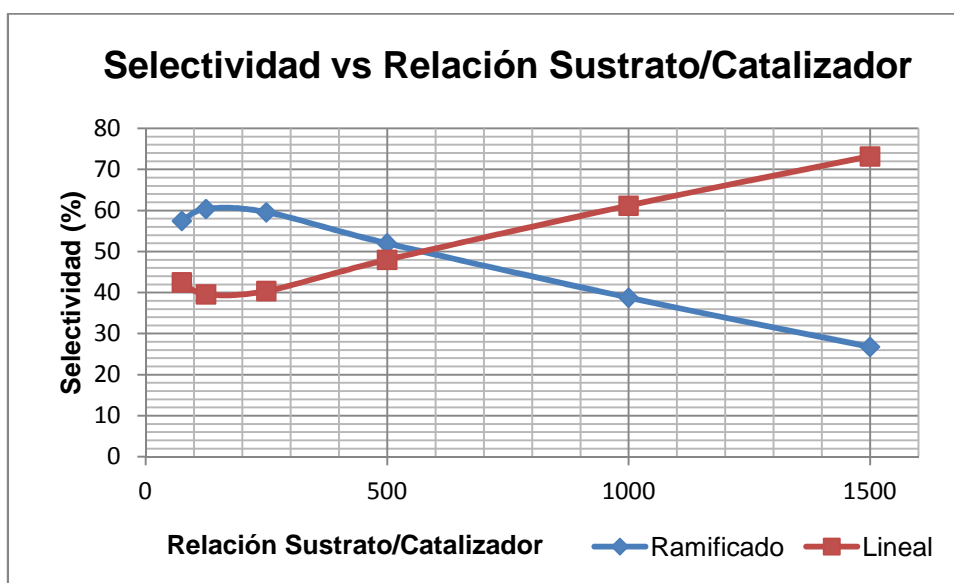


Figura 23. Gráfica de la variación de la selectividad hacia el aldehído lineal y ramificado en función de la relación sustrato/catalizador en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $t_c = 1\text{h}$, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 450\text{ psi}$ de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, tamaño de grano = 200-230 mesh.

Por otro lado, los valores de selectividad hacia el aldehído lineal no se ven afectados significativamente por esta decisión, ya que son semejantes (39,6% a $R_{S/C}=125$ y 40,4% a $R_{S/C}=250$) con ambas relaciones 1-octeno/Rodio. Mostrando nuevamente (figura 23), la tendencia hacia la reacción de isomerización por parte del catalizador estudiado bajo las condiciones empleadas.

3.6.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL SOLVENTE

Con la finalidad de estudiar el efecto del solvente sobre la reacción, se procedió a realizar ésta bajo las condiciones ya analizadas, utilizando los siguientes solventes (10mL): acetonitrilo, benzonitrilo, tetrahidrofurano, benceno, tolueno, o-xileno, ciclohexano y heptano. Los resultados se presentan en la tabla 11 y figura 24.

Tabla 11. Efecto de la variación del solvente sobre la actividad catalítica del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

Solvente	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto ($\times 10^{-3}$)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
Acetonitrilo	0,231	23,8	76,2	1,35	13,86	3,20
Benzonitrilo	7,53	50,6	49,3	4,41	451,8	0,974
THF	26,1	33,2	66,8	1,53	1566	2,01
Benceno	44,7	59,9	40,1	2,62	2682	0,669
Tolueno	45,9	59,6	40,4	2,69	2754	0,678
o-Xileno	21,3	65,3	34,7	1,25	1278	0,531
Ciclohexano	40,6	57,8	42,2	2,38	2436	0,730
Heptano	3,60	31,0	69,0	2,11	216,0	2,23

^a 10mL de solvente, T= 70 °C, P=450 psi de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, $t_c = 1\text{h}$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

^b F.C(producto)= (mol de producto (mol de Rh $\times t_c$)⁻¹) $\times 24\text{h}$.

Se encontró (figura 24) que la reacción no resultó favorecida por el uso de solventes polares, disminuyendo la conversión a productos con el incremento de la polaridad de los mismos, obteniéndose un porcentaje de conversión de 26,1% con THF, 7,53% con benzonitrilo, hasta hacerse nulo (0,231%) con el más polar de todos, el acetonitrilo. Sin embargo, con un solvente no polar como el n-heptano, tampoco fue favorable la reacción obteniéndose un porcentaje de productos de 3,6%. Los resultados más altos de conversión se obtuvieron con solventes poco polares, cíclicos, como el o-xileno, ciclohexano, benceno y tolueno, siendo menor entre este grupo la conversión para el o-xileno (21,3%), pasando por el ciclohexano (40,6%), que se acerca a los valores registrados para el benceno y tolueno que son aproximadamente iguales (44,7% y 45,9% respectivamente).

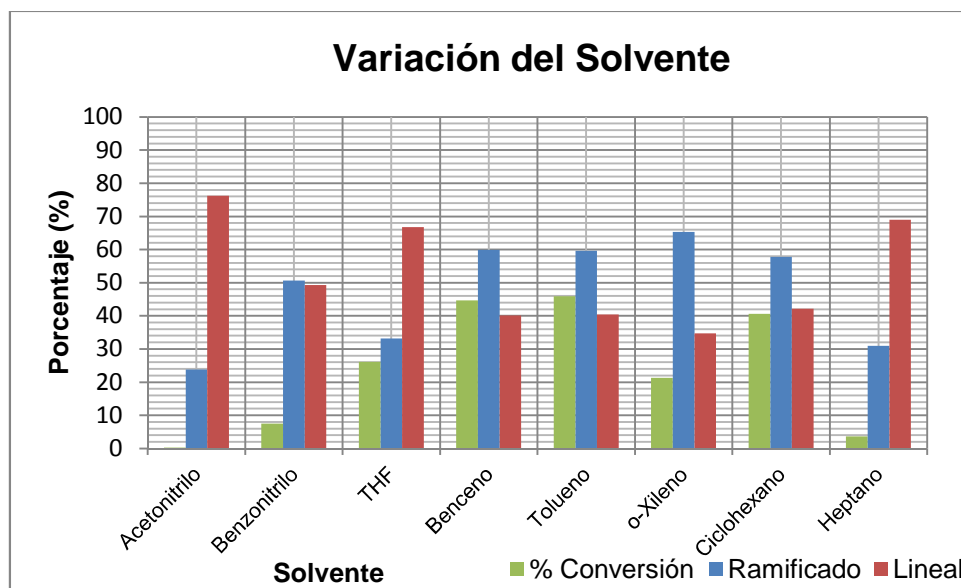


Figura 24. Gráfica de la variación del porcentaje de conversión y selectividad hacia el aldehído lineal y ramificado en función del solvente en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de solvente, $t_c = 1\text{h}$, $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 450\text{ psi}$ de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, $R_{S/C} = 250$, tamaño de grano = 200-230 mesh.

Esto nos lleva a concluir, que la polaridad del solvente si influye en el paso determinante de la reacción, el cual se encuentra favorecido en este caso por la presencia de solventes poco polares.

Respecto a la selectividad hacia el aldehído lineal, ésta se ve favorecida a bajas conversiones, pero a conversiones mayores se favorece la selectividad hacia el aldehído ramificado.

Finalmente se continuó con el uso del tolueno como solvente pues este mostró la conversión más alta obtenida junto con el benceno, siendo este último mucho más tóxico.

3.7.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL TIEMPO DE CALENTAMIENTO A LAS CONDICIONES ENCONTRADAS

Una vez determinadas las mejores condiciones de temperatura, presión, relación sustrato/catalizador y solvente óptimo, para la reacción en estudio, se realizó la misma a diferentes tiempos de calentamiento, bajo estas condiciones, con la finalidad de determinar el tiempo óptimo. Los resultados se resumen en la tabla 12 y figuras 25 y 26.

Tabla 12. Efecto de la variación del tiempo de calentamiento a las condiciones encontradas sobre la actividad catalítica del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto ($\times 10^{-3}$)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
1	45,9	59,6	40,4	2,69	2754	0,678
4	54,4	62,8	37,2	3,18	816	0,592
14	74,2	67,2	32,8	4,34	318	0,488
18	81,4	68,1	31,9	4,76	271	0,468
24	85,7	69,1	30,9	5,01	214	0,447

^a 10mL de Tolueno (solvente), T= 70 °C, P=450 psi de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

^b F.C(producto)= (mol de producto (mol de Rh \times tc)⁻¹) \times 24h.

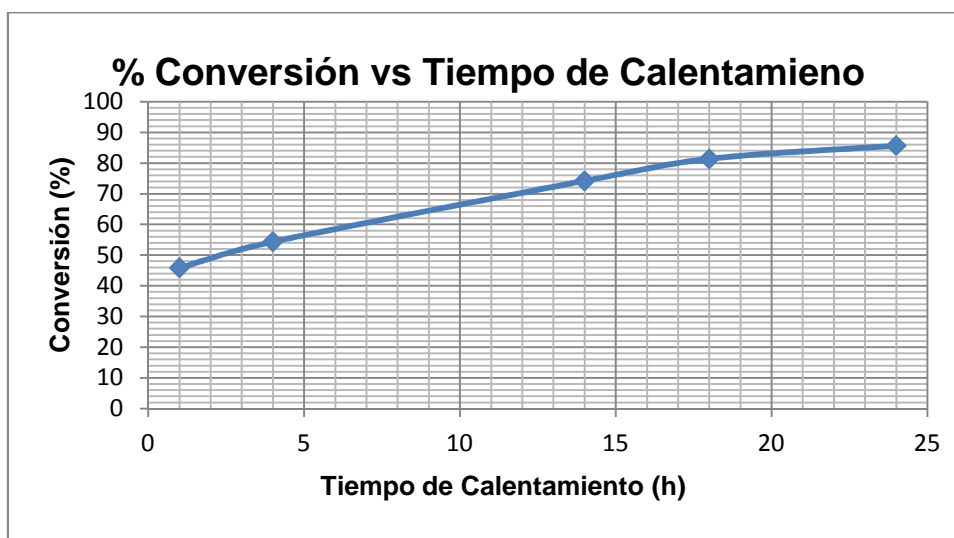


Figura 25. Gráfica de la variación del porcentaje de conversión en función del tiempo de calentamiento a las condiciones encontradas en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), T= 70 °C, P=450 psi de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, $R_{S/C} = 250$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

A medida que se incrementó el tiempo de calentamiento aumentó también el porcentaje de conversión a productos en la reacción de hidroformilación estudiada (figura 25). La conversión más alta se obtuvo a 24 horas, con un porcentaje de 85,7%. Considerando que a 18 horas la conversión resultante fue de 81,4%, no muy diferente al valor antes nombrado pero con un ahorro de 6 horas de calentamiento, que involucran un menor gasto energético. Y considerando además que las selectividades hacia el aldehído lineal (figura 26) son iguales en ambos casos, se tomó 18 horas como tiempo óptimo de reacción para continuar con el estudio catalítico.

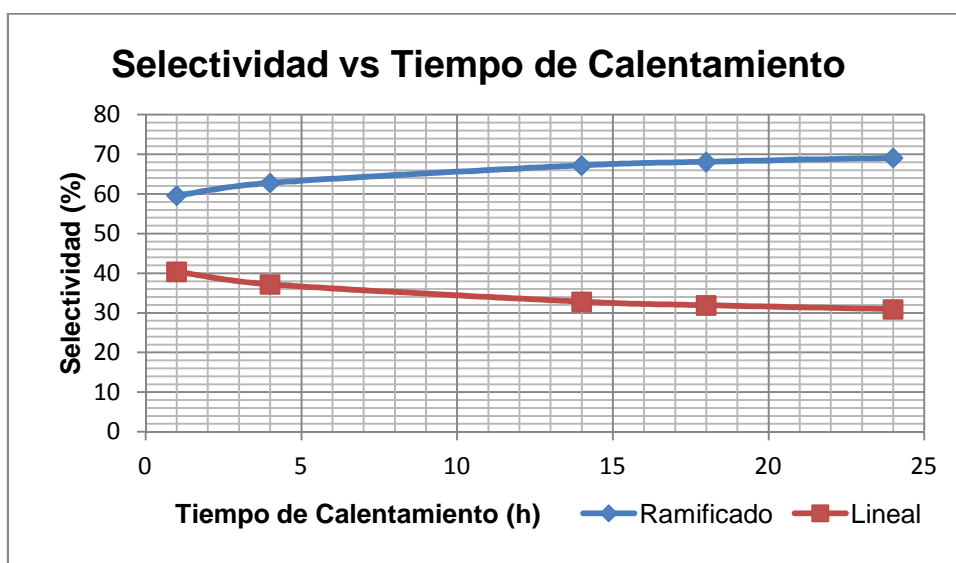


Figura 26. Gráfica de la variación de la selectividad hacia el aldehído lineal y ramificado en función del tiempo a las condiciones encontradas en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $T= 70\text{ }^\circ\text{C}$, $P=450$ psi de H_2/CO (2:1), $[\text{Rh}]= 1,85\%$, $R_{S/C}= 250$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

Al comparar los resultados de conversión y selectividad respecto al tiempo de calentamiento bajo las condiciones iniciales (tabla 6) y condiciones encontradas (tabla 12), se observa que la conversión en ambos casos es directamente proporcional al tiempo de reacción, pero la selectividad hacia el aldehído lineal descendió con el incremento del tiempo de calentamiento en ambos casos. Con la diferencia de que al optimizar las condiciones de reacción aumentando la conversión a productos, la relación n/i disminuyó, encontrándose esta entre 0,8 y 0,5 aproximadamente a las condiciones iniciales (tabla 6) y entre 0,6 y 0,4 aproximadamente a las condiciones encontradas (tabla 12). Es decir, que se favoreció la producción del aldehído ramificado en comparación al aldehído lineal al aumentar la conversión a productos.

3.8.- EFECTO DE LA VARIACIÓN DE LA RELACIÓN MOLAR H₂/CO

Se montaron dos reacciones, la primera con una relación molar de 2:1 H₂/CO y la segunda con relación molar 1:1 H₂/CO, totalizando en ambos casos 450 psi de presión a la temperatura de 70 °C, por un tiempo de 18 horas de reacción, usando 1mL de 1-octeno como sustrato, 10mL de tolueno como solvente, con relación sustrato/catalizador de 250 y el complejo Na₃[Rh(NO₂)₆] inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) como catalizador con un tamaño de grano de 200 a 230 mesh.

Los resultados (tabla 13) no mostraron una diferencia significativa en cuanto a la conversión a productos, con un porcentaje de 81,4% con la relación H₂/CO 2:1 y de 80,2% con la relación 1:1, para completar 450 psi de presión a la temperatura de reacción. Sin embargo, se mejoró la selectividad hacia el aldehído lineal al equilibrar la

proporción de los gases de partida, con un porcentaje de selectividad de 57,0% respecto a un 31,9% que se conseguía con la mitad de CO inicialmente. Por consiguiente, si lo que se quiere es obtener una mayor cantidad del aldehído lineal, se debe trabajar con la relación 1:1 H₂/CO, pero si lo que se desea es el aldehído ramificado se aconseja trabajar a mayores relaciones H₂/CO.

Tabla 13. Efecto de la variación de la relación H₂/CO sobre la actividad catalítica del Na₃[Rh(NO₂)₆] inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

Relación H ₂ /CO	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto (x10 ⁻³)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
2 a 1	81,4	68,1	31,9	4,76	4884	0,468
1 a 1	80,2	43,0	57,0	4,69	4812	1,33

^a 10mL de Tolueno (solvente), T= 70 °C, P=450 psi de H₂/CO, [Rh]= 1,85%, 1mL de 1-Octeno, R_{S/C}= 250, t_c= 18h, tamaño de grano= 200-230 mesh.

^b F.C(producto)= (mol de producto (mol de Rh x t_c)⁻¹) x 24h.

3.9.- CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA HIDROFORMILACIÓN DE 1-OCTENO CON EL COMPLEJO Na₃[Rh(NO₂)₆] INMOVILIZADO EN POLI(4-VINILPIRIDINA)

Después de haber realizado el estudio catalítico, a continuación se resumen las condiciones óptimas encontradas para la hidroformilación de 1-octeno (tabla14):

Tabla 14. Condiciones óptimas para la hidroformilación de 1-octeno con el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina)^{a,b}:

Parámetro	Valor
Temperatura	70 °C
Presión	450 psi
Relación Sustrato/Catalizador	250
Solvente	Tolueno
Tiempo de Calentamiento	18h
Relación H_2/CO	1:1

^a $[\text{Rh}] = 1,85\%$.

^b No hay dependencia con el tamaño de grano del catalizador en el intervalo estudiado.

3.10.- ESTUDIO DE LA REUSABILIDAD DEL CATALIZADOR

Una vez encontradas las condiciones óptimas para la hidroformilación, se procedió a separar el catalizador de la mezcla resultante (a las condiciones óptimas encontradas) e investigar la reusabilidad del mismo realizando una segunda reacción con este, finalizada la misma se repitió el proceso completando tres reacciones en total. Los resultados se presentan en la tabla 15 y figura 27.

En las tres reacciones (figura 27) la selectividad hacia el aldehído lineal fue superior en relación a la selectividad hacia el aldehído ramificado, no variando mucho de una a otra. Por otro lado, la conversión fue de 80,2% en la primera reacción, disminuyendo a 62,9% al reutilizar el catalizador, y posteriormente a 35,1% al utilizarlo una tercera vez.

Tabla 15. Efecto de reutilizar el catalizador sobre la actividad catalítica del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) para la reacción de Hidroformilación de 1-octeno^a:

Reacción	Conversión (%)	Selectividad a Aldehído (%)		Mol producto ($\times 10^{-3}$)	F.C/día ^b	n/i
		Ramificado	Lineal			
1 ^{era}	80,2	43,0	57,0	4,69	200,5	1,33
2 ^{da}	62,9	38,9	61,1	3,68	157,25	1,57
3 ^{era}	35,1	39,5	60,5	2,05	87,75	1,53

^a 10mL de Tolueno (solvente), T= 70 °C, P=450 psi de H_2/CO (1:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, 1mL de 1-Octeno, $R_{S/C} = 250$, $t_c = 18\text{h}$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

^b F.C(producto)= (mol de producto (mol de Rh $\times t_c$)⁻¹) $\times 24\text{h}$.

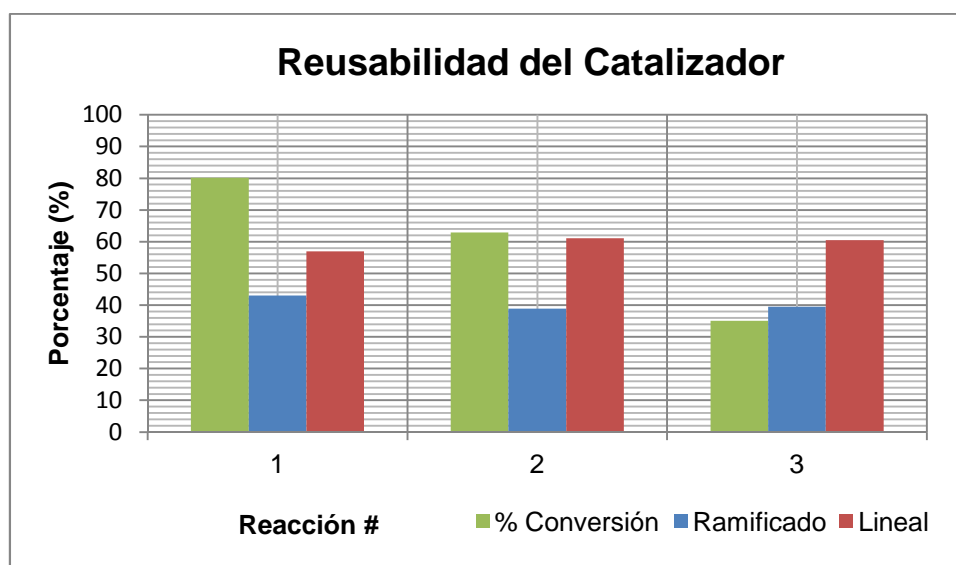


Figura 27. Gráfica de la variación del porcentaje de conversión y selectividad hacia el aldehído lineal y ramificado en función de la reusabilidad del catalizador en la hidroformilación de 1-Octeno por el complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), en contacto con 10mL de Tolueno (solvente), $t_c = 18\text{h}$, T= 70 °C, P=450 psi de H_2/CO (1:1), $[\text{Rh}] = 1,85\%$, $R_{S/C} = 250$, tamaño de grano= 200-230 mesh.

Considerándose una vez analizados los resultados, que bajo las condiciones de estudio, no es factible reutilizar el catalizador, complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), ya que al utilizarlo por segunda vez, se consigue un porcentaje de conversión a productos aproximadamente 20% menos que el obtenido con el catalizador nuevo. Esto sólo se recomendaría en aquellos casos donde no importe sacrificar un 20% de la conversión a productos, pero ya una tercera reacción, no es favorable ya que la conversión disminuye en más de un 50% respecto al valor resultante de utilizar el catalizador por primera vez.

V.- CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el estudio de la actividad catalítica del complejo $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina) en la hidroformilación de 1-octeno se concluye:

1.- El sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ es catalíticamente activo hacia la formación de aldehídos en la reacción de hidroformilación de 1-octeno bajo las condiciones estudiadas.

2.- La actividad catalítica y selectividad del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en la reacción de hidroformilación de 1-octeno, no depende del tamaño de grano del catalizador en el intervalo entre 140 a 230 mesh.

3.- La conversión a productos con el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en la reacción de hidroformilación de 1-octeno, presentó una dependencia no lineal con respecto a la temperatura en el intervalo de 50 a 130 °C.

4.- La conversión a productos con el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en la reacción de hidroformilación de 1-octeno, presentó una dependencia no lineal con respecto a la presión en el intervalo de 250 a 650 psi de gas de síntesis.

5.- La conversión a productos con el sistema catalítico $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en la reacción de hidroformilación de 1-octeno, es inversamente proporcional al incremento de la relación sustrato/catalizador en el intervalo de 75 a 1500.

6.- La polaridad del solvente si afecta la actividad del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ como catalizador de la reacción de hidroformilación de 1-octeno, y la misma se halla favorecida por el empleo de solventes poco polares.

7.- La conversión a productos con el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en la reacción de hidroformilación de 1-octeno, es directamente proporcional al tiempo de calentamiento, entre 1 y 24 horas de reacción.

8.- La selectividad hacia el aldehído lineal, con el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en la reacción de hidroformilación de 1-octeno, disminuye a conversiones altas.

9.- El sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ presenta mayor selectividad hacia la reacción de isomerización del 1-octeno, con formación del aldehído ramificado cuando se trabaja con relación molar H_2/CO 2:1. Pero si se trabaja a la relación 1:1 se favorece la formación del aldehído lineal. No afectándose la actividad del mismo.

10.- La reusabilidad del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en la hidroformilación del 1-octeno bajo las condiciones usadas, no es recomendable, excepto en aquellos casos donde no importe sacrificar un 20% de la conversión con una segunda reacción.

11.- Las condiciones óptimas para la reacción de hidroformilación del 1-octeno con el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ son:

Parámetro	Valor
Temperatura	70 °C
Presión	450 psi
Relación Sustrato/Catalizador	250
Solvente	Tolueno
Tiempo de Calentamiento	18h
Relación H_2/CO	1:1

VI.- RECOMENDACIONES

Después de haber concluido el estudio de la actividad catalítica del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ inmovilizado en poli(4-vinilpiridina), y basándonos en los resultados obtenidos, se plantean las siguientes recomendaciones:

- 1.- Estudiar la actividad catalítica del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ para la reacción de hidrogenación/isomerización de olefinas.
- 2.- Estudiar la actividad catalítica del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ para la reacción de hidroesterificación de olefinas.
- 3.- Estudiar la influencia de la naturaleza del sustrato olefínico sobre la actividad catalítica del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$, en la reacción de hidroformilación.
- 4.- Llevar a cabo de la caracterización in situ del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ durante la reacción de hidroformilación del 1-octeno, con la finalidad de determinar la naturaleza de las especies activas catalíticamente.
- 5.- Sustituir uno de los grupos nitro en el precursor catalítico por un grupo voluminoso como PPh_3 para mejorar la selectividad hacia el aldehído lineal en la reacción de hidroformilación con este sistema.

VII.- BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS

- 1) T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten. "Química la ciencia central". 9^{na} edición, Editorial Pearson Prentice Hall, México, p. 555-557 (2004).
- 2) S. E. Droguett. "Elementos de Catálisis Heterogénea". Serie de Química monografía no. 26, Secretaria General de los Estados Americanos, Washington, D.C. p.35 (1983).
- 3) J. C. Bayón, P. T. Gomes, S. A. Moya, L. A. Oro, M. Rosales, R. S. Delgado, E. N. Dos Santos, E. Sola, H. Torrens. "Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea", Zaragoza, cap. 1 y 6 (2000).
- 4) I. N. Levine. "Físico Química". 3^{ra} edición, Editorial McGraw-Hill, Madrid, p. 999 (1994).
- 5) C. Ungermann, V. Landis, S. A. Moya, H. Cohen, H. Walker, R. G. Pearson, R. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5922.
- 6) J. Hagen. "Industrial Catalysis". A practical Approach. Wiley-VCH, Alemania (1999).
- 7) J. Díaz. "Heterogeneización de Complejos Metálicos con Actividad Catalítica: Catalizadores Híbridos". Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, España, p. 15-17 (2006).
- 8) D. C. Bailey, S. H. Langer, *Hydrocarbon Proc.*, 54 (1975) 83.

- 9) D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.*, 81 (1981) 109.
- 10) M. Beller; B. Cornils; C. D. Frohning, C.W. Kollpaintner, *J. Mol. Catal.*, 104 (1995) 17.
- 11) A. D. Pomogailo. "Catalysis by Polymer-Immobilized Metal Complexes". Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, p. 380 (1998).
- 12) J. W. Reppe, E. Reindl, *Justus Leibigs. Ann. Chem*, 582 (1953) 121.
- 13) I. Pruetz, *J. Chem. Edu.*, 63 (1986) 196.
- 14) R. F. Heck, and D. S. Breslow. Alkyl- and acyl-cobalt carbonyls containing olefinic unsaturation. *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1097-1102.
- 15) R. D. Slauch. Novel hydroformylation catalysts. *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 469-477.
- 16) B. Cornils, R. Payer, K. C. Traenckner, *Hydrocarbon Proc.*, 54 (1975) 83.
- 17) D. Evans, J. A. Osborn and G. Wilkinson. Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts. *J. Chem. Soc. (A)*, 3133-3142, (1968).
- 18) K. C. Brown, and G. Wilkinson. Homogeneous hydroformylation of alkenes with hydridocarbonyltris(triphenylphosphine)rhodium as catalyst. *J. Chem. Soc. (A)*, 2753-2764, (1970).
- 19) E. Páez, *Visión Tecnológica*, N° 2 4 (1997) 147.

- 20)** G. Braca, G. Sbrana, F. Placenti, e P. Pino, Idroformilazione di olefine in presenza di $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. *Chim. Ind. (Milan)*, 52 (1970) 1091-1996.
- 21)** P. Pino, F. Placenti, M. Bianchi, e R. Lazzaroni, Sulla composizione isomerica del prodotti della reazione di idroformilazione e di altre reazione di carbonilazione delle olefine. *Chim, Ind. (Milan)*, 50 (1968) 106-118.
- 22)** R. A. Sánchez-Delgado, S. J. Bradley, and G. Wlkinson. Further Studie on the Homogeneous Hydroformylation of Alkenes by use of Ruthenium Complex Catalysts. *J. C. S. (Dalton)*, 399-404, (1976).
- 23)** R. Davis, G. Cooles, *J. Chem. Edu.*, 48 (1982).
- 24)** C. Disser, C. Muennich, G. Luft, *Applied. Catal. General.*, 296 (2005) 201-208.
- 25)** Z. Ma, X. Liu, G. Yang, C. Liu, *Fuel Processing Technology.*, 90 (2009) 1241-1246.
- 26)** J. A. Díaz-Auñón, M. C. Román-Martínez, C. Salinas, *J. Mol. Catal. Chem.* 170 (2001) 81-93.
- 27)** A. Pardey, J. Brito, M. Ortega, C. Longo, P. Baricelli, E. Lujano, M. Yañez, C. Zuñiga, R. Lopez, S. Moya, *J. Chil. Chem. Soc.*, 48, N° 2 (2003) 57-60.
- 28)** A. Pardey, J. Pérez, A. Rivas, A. Masdeu, M. Diéguez, L. Oro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 300 (2009) 121-131.

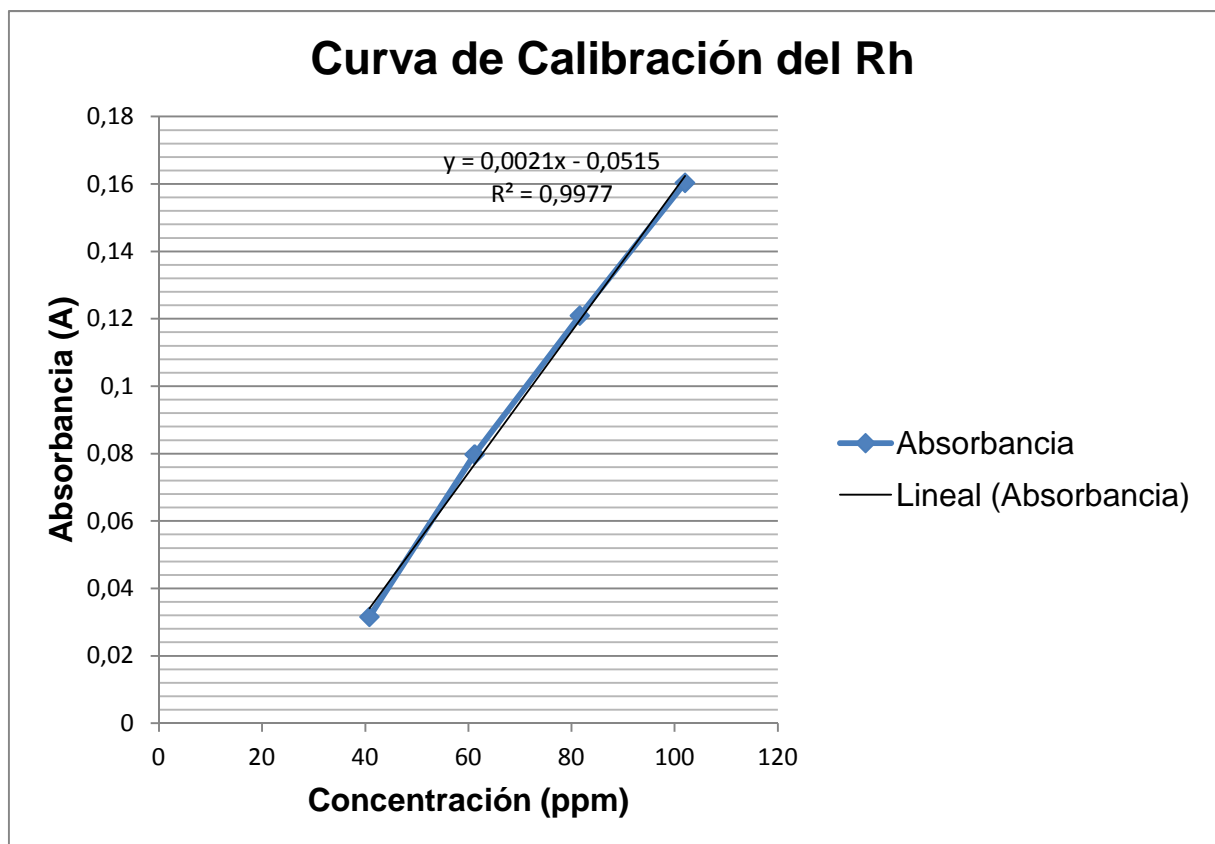
- 29)** A. Pardey, M. Fernandez, J. Alvarez, C. Urbina, D. Moronta, V. Leon, C. Longo, P.J. Baricelli, S.A. Moya, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 164 (2000) 225-234.
- 30)** F. A. Cotton, G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry". 5^{ta} Edición, Wiley Interscience, JohnWiley & Sons, Inc., New York, (1988).
- 31)** A. Pardey, M. Ortega, F. Hung, G. Uzcátegui, A. Rivas, J. Yanez, J. Alvarez, C. Longo, *Catalysis Today*, 107-108, (2005) 237-281.
- 32)** M. M. Mdeleleni, R. Rinker, P. C. Ford, *J. Mol. Catal.*, 89 (1994) 238.
- 33)** O. Alnaji, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, M. Simard, A. Beauchamp. *Inorg chimica acta.*, 187 (1991) 31-38.
- 34)** S. Gromilov. I. Baidina, V. Alekseev, A Venediktov, S Khranenko. *Russian Journal of Inorganic Chemistry.*, 3, (1990) 35.
- 35)** R.B King, N.K. Bhattacharyya, *Inorganica Chimica Acta.*, 237 (1995) 65.
- 36)** R.B King, N.K. Bhattacharyya, H. D. Smith, K. D. Wiemers, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, 107 (1996) 145-152.
- 37)** L. A. Nazarova, I. I. Chernyaev (deceased), and A. S. Morozova, *Russian Journal of Inorganic Chemistry.*, 18 (7) (1973) 983-986.
- 38)** Y. M. Issa, F. M. Issa, Chemistry Department, Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egipt., (1975).

- 39)** P. Atkins, J. De Paula. "Physical Chemistry". 8th edition, Oxford University Press, New York, p. 807-809 (2003).
- 40)** A. A. Frost, R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", Wiley, New York, p. 24. (1961).
- 41)** A. J. Pardey, M. Fernández, J. Alvares, C. Urbina, D. Moronta, V. Leon, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *Appl. Catal. A* 199 (2000) 275.
- 42)** A. Pardey, M. Fernández, A. Rivas, M. Ortega, C. Urbina, D. Moronta, C. Longo, M. Mediavilla, P. Baricelli, Sergio Moya. *Inorganica Chimica Acta* 329 (2002) 22-30.
- 43)** G. Fachinetti, G. Fochi, T. Funaioli. *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1719-1722.

VIII.- APÉNDICE

Tabla 16. Patrones de Rh:

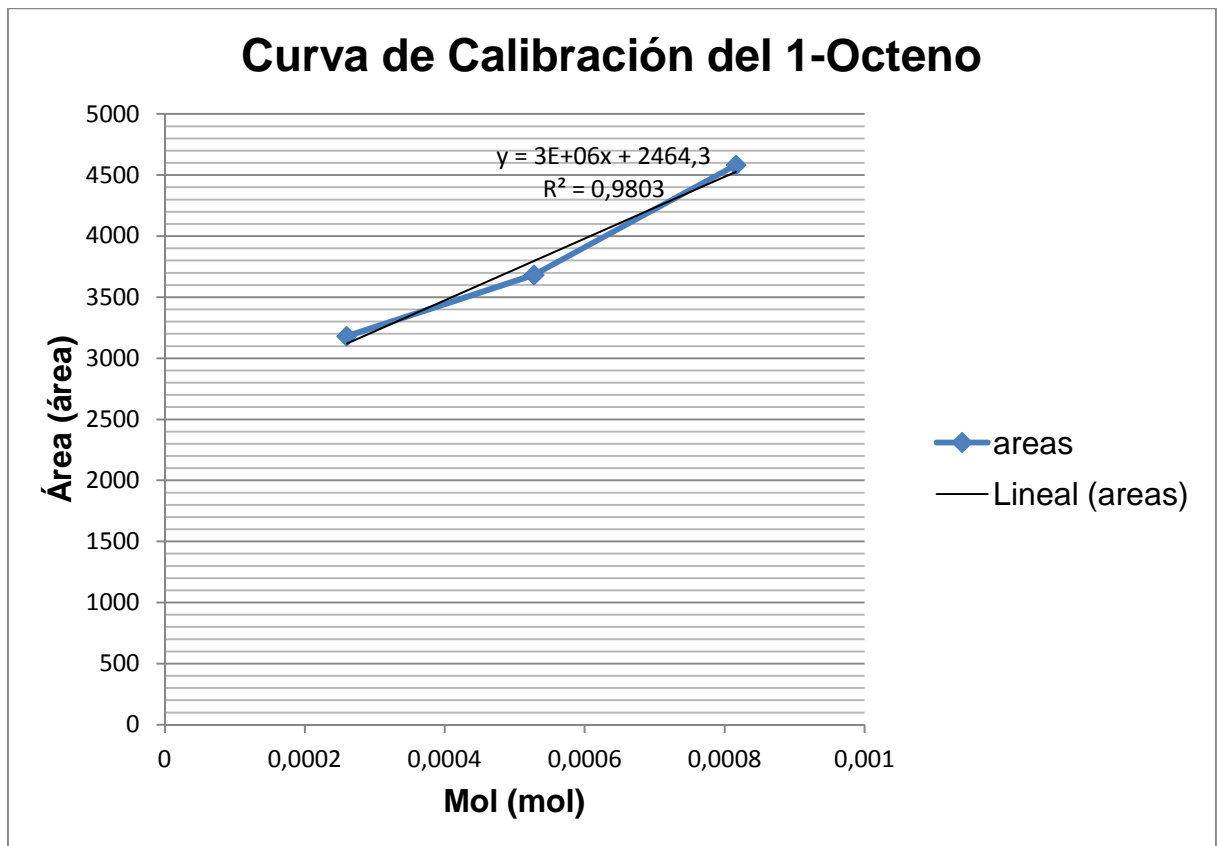
Concentración (ppm)	Absorbancia (A)
40,8	0,0316
61,2	0,0798
81,6	0,1210
102	0,1604



Apéndice 3.4. Curva de calibración para determinar la cantidad de Rh inmovilizado.

Tabla 17. Patrones de 1-Octeno:

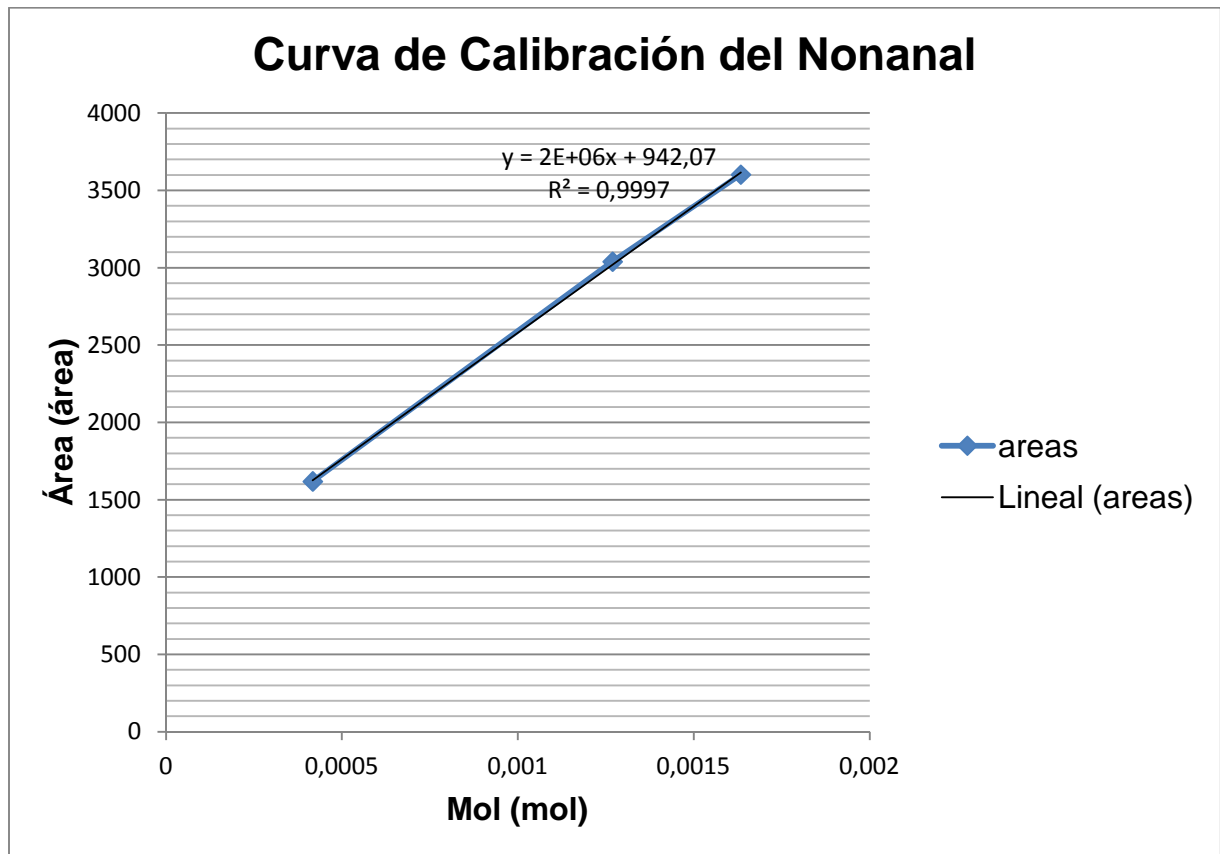
Mol (mol)x10 ⁴	Área (área)
2,5980	3180,501
5,2762	3682,202
8,1629	4582,200



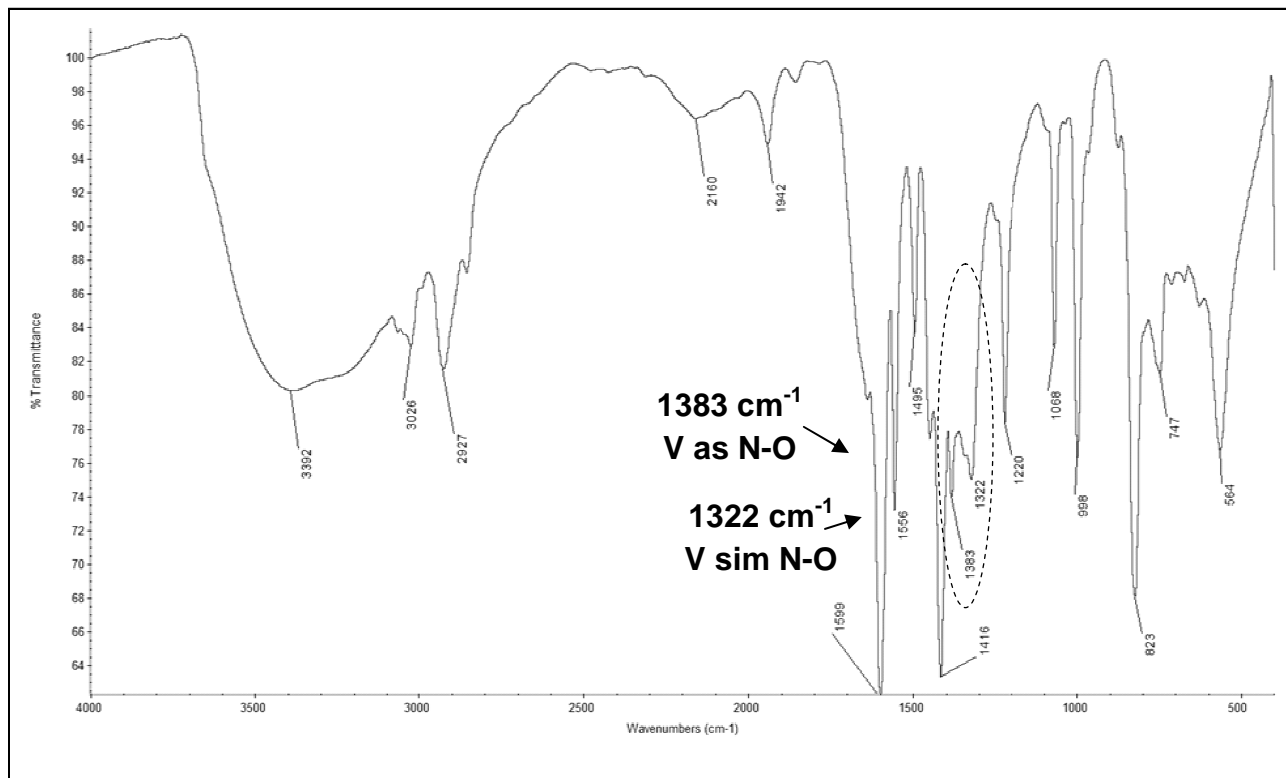
Apéndice 3.6.1. Curva de calibración para determinar el Factor de Respuesta del 1-Octeno.

Tabla 18. Patrones de Nonanal:

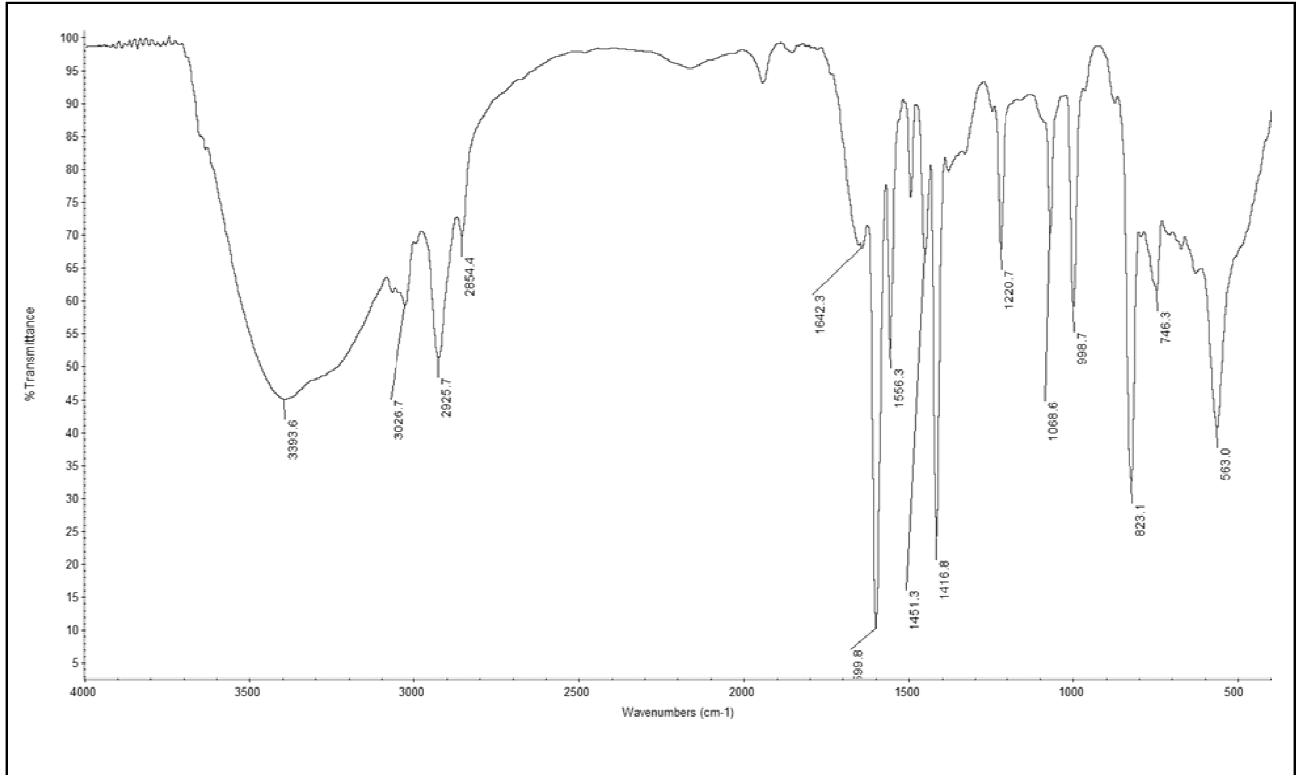
Mol (mol) x10 ³	Área (área)
0,41742	1619,258
1,26962	3040,040
1,63428	3602,862



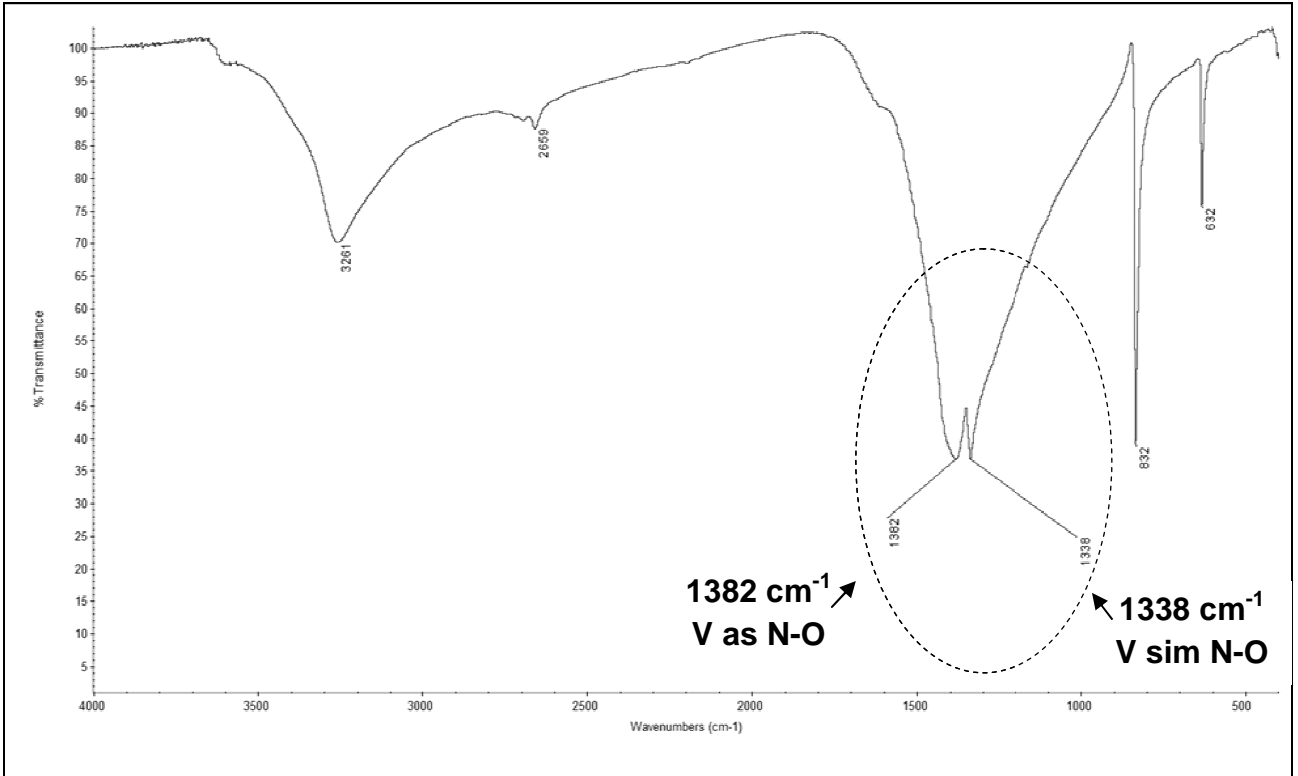
Apéndice 3.6.2. Curva de calibración para determinar el Factor de Respuesta del Nonanal.



Apéndice 4.1.1. Espectro de IR de Na₃[Rh(NO₂)₆]/P(4-VP) en KBr.



Apéndice 4.1.2. Espectro de IR de P(4-VP) en KBr.



Apéndice 4.1.3. Espectro de IR de Na₃[Rh(NO₂)₆] en KBr.