

Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química



**Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo dinuclear
gem-ditiolato de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$:
Estudios Cinéticos**

Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por la Br. **Itzel A. Chaparro Pérez.** para optar
al título de Licenciada en Química.

Caracas, 16 Julio de 2010

Los abajo firmantes designados por La Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: "Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo dinuclear *gem*-ditiolato de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$: Estudios Cinéticos". presentado por la **Br. Itzel A. Chaparro Pérez**, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Química.

Prof. Álvaro Pardey
(Tutor)

Prof. Clementina Longo
(Tutor)

Prof. Marisol Ortega
(Jurado)

Prof. Julio Osuna
(Jurado)

Yo Profesor, Álvaro J. Pardey, Investigador del Laboratorio de Catálisis Homogénea “Orlando Leal” de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Clementina Longo, Investigadora de la Facultad de Farmacia de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el Trabajo Especial de Grado, Titulado:

“Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo dinuclear *gem*-ditiolato de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$: Estudios Cinéticos”.

Que presenta la Br. **Itzel A. Chaparro Pérez**, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Catálisis Homogénea “Orlando Leal” de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2008 a 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 16 Julio de 2010.

Prof. Álvaro Pardey
(Tutor)

Prof. Clementina Longo
(Tutor)

AGRADECIMIENTOS

Al FONACIT (S1-2002000260) y al CDCH-UCV (PG: 03.00.6928.2007) por el financiamiento de este proyecto de investigación.

Al profesor Álvaro Pardey, por dejarme formar parte del grupo de Catálisis Homogénea, por la ayuda y orientaciones que me ha dado.

A la profesora Clementina Longo, por todas sus revisiones y sugerencias realizadas a este trabajo.

A mis compañeros del laboratorio Doménico y David por el apoyo prestado.

RESUMEN

“Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo dinuclear *gem*-ditiolato de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ ”

En el presente trabajo de investigación se estudió la reacción de hidroformilación de 1-hexeno en fase homogénea, catalizada por el complejo dinuclear *gem*-ditiolato de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$ (cod = 1,5-ciclooctadieno) (Bn = $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-}$) en presencia de $\text{P}(\text{OPh})_3$, bajo presión de gas de síntesis (CO/H_2 1:1) utilizando tolueno como solvente.

Los productos de reacción observados fueron: heptanal y 2-metil-hexanal provenientes de la reacción de hidroformilación y 2-hexeno proveniente de la reacción de isomerización.

Con el propósito de optimizar las condiciones de reacción; pudiéndose constituir un aporte al diseño de sistemas catalíticos eficientes y estables enfocados al mejoramiento de gasolinas, se estudiaron diferentes parámetros que implican la variación de presión de gas (CO/H_2), temperatura, relación molar sustrato/catalizador ($[\text{S}/\text{C}]$) y variación de la cantidad de catalizador ($[\text{mM}]$).

Los estudios cinéticos involucraron la variación de presión en el intervalo 100 psi (7atm) - 500 psi (34atm), temperatura comprendida entre 60 °C (333 K) – 90 °C (363 K), la relación molar sustrato/catalizador en el intervalo 300 – 800 y concentración del catalizador comprendida entre (1,67 – 5,05)mM.

Las condiciones óptimas de reacción son: presión de CO/H_2 (500 psi/34atm), temperatura (79 °C/352K), relación molar [1-hexeno]/[Rh] en (772) y la [Rh] en 1,68mM.

	pág.
I. Introducción.	1
II. Marco Teórico.	7
2.1 Catalizadores.	8
2.2 Catalizadores homogéneos.	12
2.3 Hidroformilación.	13
2.4 Complejos de metales de transición en la reacción de hidroformilación.	15
2.5 Ligandos <i>gem</i> -ditiolatos.	18
2.6 Mecanismo propuesto para la reacción de hidroformilación.	24
2.7 Motivación del Trabajo.	27
III. Objetivos	30
3.1 General.	31
3.2 Específico.	31
IV. Parte Experimental.	32
4.1 Reactivos.	33
4.2 Instrumentación.	33
4.3 Hidroformilación de 1-hexeno con el precursor $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$	34
4.3.1 Análisis de la solución catalítica.	35
♠ Análisis mediante cromatografía de gases (cuantificación).	35
♠ Análisis mediante espectrometría de masas.	36
4.3.2 Cálculos.	36
4.4 Estudios cinéticos de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con el precursor, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$	37
4.4.1 Variación de la presión del gas de síntesis (CO/H_2).	38
4.4.2 Variación de la temperatura.	38

	pág.
4.4.3 Variación de la relación molar sustrato/catalizador (S/C).	38
4.4.4 Variación de la concentración molar de catalizador.	38
V. Discusión de resultados.	39
5.1 Estudio de la variación de la presión de CO/H ₂ 1:1 sobre la actividad catalítica del sistema [Rh ₂ (μ-Bn ₂ CS ₂)(cod) ₂]/P(OPh) ₃ para la hidroformilación de 1-hexeno.	40
5.2 Estudio de la variación de la temperatura sobre la actividad catalítica del sistema [Rh ₂ (μ-Bn ₂ CS ₂)(cod) ₂]/P(OPh) ₃ para la hidroformilación de 1-hexeno con mezcla CO/H ₂ 1:1.	44
5.3 Estudio de la variación de la relación molar sustrato/catalizador (S/C) sobre la actividad catalítica del sistema [Rh ₂ (μ-Bn ₂ CS ₂)(cod) ₂]/P(OPh) ₃ para la hidroformilación de 1-hexeno con mezcla CO/H ₂ 1:1.	49
5.4 Estudio de la variación de la concentración molar de catalizador sobre la actividad catalítica del sistema [Rh ₂ (μ-Bn ₂ CS ₂)(cod) ₂]/P(OPh) ₃ para la hidroformilación de 1-hexeno con mezcla CO/H ₂ 1:1.	56
5.5 Mecanismo de reacción propuesto para la hidroformilación de 1-hexeno en presencia de gas de síntesis (CO/H ₂ 1:1).	63
VI. Conclusiones.	65
VII. Bibliografía.	67
VIII. Anexos.	72

	pág.
Tabla 1. Uso y aplicaciones de alcoholes derivados de productos oxo.	14
Tabla 2. Características más relevantes entre los catalizadores de rodio y cobalto.	17
Tabla 3. Efecto de la variación del ligando fósforo-dador sobre la actividad catalítica de sistema $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{PR}_3$.	23
Tabla 4. Efecto de la variación de la presión de CO/H_2 sobre el porcentaje de conversión del 1-hexeno y la actividad catalítica del sistema $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$.	40
Tabla 5. Efecto de la variación de la temperatura sobre la actividad catalítica de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno.	45
Tabla 6. Reactivos de partida para el estudio de variación de la relación molar sustrato/catalizador.	50
Tabla 7. Efecto de la relación molar sustrato/catalizador sobre la actividad catalítica de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno.	51
Tabla 8. Reactivos de partida para el estudio de variación de la concentración molar de catalizador.	57
Tabla 9. Efecto de la concentración molar de catalizador sobre la actividad catalítica de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno.	58
Tabla 10. Productos obtenidos en la hidroformilación de 1-hexeno.	77

	pág.
Gráfica 1. Porcentaje de Conversión de 1-hexeno en función de la presión de gas de síntesis.	41
Gráfica 2. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n + iso) en función de la presión de gas de síntesis.	42
Gráfica 3. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n e iso) en función de la presión de gas de síntesis.	42
Gráfica 4. Valor del logaritmo neperiano de la FC de aldehídos(n + iso) en función del logaritmo neperiano de la presión de gas de síntesis.	43
Gráfica 5. Relación de la FC (n/iso) en función de la presión de gas de síntesis.	44
Gráfica 6. Porcentaje de conversión de 1-hexeno en función de la temperatura.	46
Gráfica 7. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n + iso) en función de la temperatura.	46
Gráfica 8. Relación de la FC (n/iso) en función de la temperatura.	47
Gráfica 9. Gráfica de Arrhenius (logaritmo neperiano de la FC (n + iso) en función de 1000/T).	48
Gráfica 10. Porcentaje de conversión de 1-hexeno en función de la relación molar S/C.	52
Gráfica 11. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n + iso) en función de la relación molar S/C.	52
Gráfica 12. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n e iso) en función de la relación molar S/C.	53
Gráfica 13. Valor del logaritmo neperiano de la FC de aldehídos (n + iso) en función del logaritmo neperiano de la relación molar S/C.	54

	pág.
Gráfica 14. Valor del logaritmo neperiano de la FC de aldehídos en función del logaritmo neperiano de la relación molar S/C.	55
Gráfica 15. Relación de la FC aldehído (n/iso) en función de la relación molar S/C.	55
Gráfica 16. Porcentaje de conversión de 1-hexeno en función de la concentración molar de catalizador.	59
Gráfica 17. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos en función de la concentración molar de catalizador.	59
Gráfica 18. Frecuencia de conversión (FC) de aldehído (n + iso) en función de la concentración molar de catalizador.	61
Gráfica 19. Relación de la FC (n/iso) en función de la concentración molar de catalizador.	61
Gráfica 20. Porcentaje de selectividad en función de la concentración molar de catalizador.	62
Gráfica 21. Curva de calibración de 1-hexeno (2010).	78
Gráfica 22. Curva de calibración de heptanal (2010).	79
Gráfica 23. Curva de calibración de heptanal (2009).	79

		pág.
Figura 1.	Esquema del proceso de obtención de éster ftálico mediante hidroformilación de propeno.	4
Figura 2.	Diagrama de energía y coordenada de reacción.	9
Figura 3.	Selectividades en la reacción de hidroformilación.	10
Figura 4.	Quimioselectividad de una reacción catalítica.	10
Figura 5.	Regioselectividad de una reacción catalítica.	11
Figura 6.	Representación esquemática del ángulo de cono (θ) del ligando fosfina.	11
Figura 7.	Enantioselectividad de una reacción catalítica.	12
Figura 8.	Reacción de hidroformilación del n-propeno y aplicación de sus derivados.	13
Figura 9.	Reacción de hidroformilación de una olefina con gas de síntesis.	13
Figura 10.	a) Ligando <i>gem</i> -ditiolato (1,3-difenil-2,2-dimercaptopropano).	19
Figura 10.	b) Complejo dinuclear de rodio ligando <i>gem</i> -ditiolato.	19
Figura 11.	Síntesis del complejo dinuclear $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.	19
Figura 12.	Estructura molecular del complejo <i>gem</i> -ditiolato $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.	20
Figura 13.	Ciclo catalítico propuesto para la hidroformilación de alquenos con complejos dinucleares <i>gem</i> -ditiolato.	26
Figura 14.	Reactor Parr.	34
Figura 15.	Ciclo catalítico propuesto para la hidroformilación de 1-hexeno con el complejo dinuclear <i>gem</i> -ditiolato de rodio(I)	64
Figura 16.	Síntesis de 1,3-difenil-2,2-dimercaptopropano.	74
Figura 17.	Cromatograma del producto de reacción sin estándar interno.	75

	pág.
Figura 18. Cromatograma del producto de reacción con estándar interno.	76
Figura 19. Productos obtenidos al hidroformilar 1-hexeno en condiciones de gas de síntesis.	77

	pág.
Apéndice 1. Descripción del método de preparación del precursor catalítico. (complejo dinuclear <i>gem</i> -ditiolato de rodio(I)) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.	73
♠ Síntesis de di- μ -cloro-bis-(1,5-ciclooctadieno)rodio(I), $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$	73
♠ Síntesis de di- μ -hidroxi-bis-(1,5-ciclooctadieno)rodio(I), $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{cod})]_2$.	73
♠ Síntesis de 1,3-difenil-2,2-dimercaptopropano, $\text{Bn}_2\text{C}(\text{SH})_2$	74
♠ Preparación de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.	74
Apéndice 2. Cromatogramas modelo de las muestras líquidas obtenidas en la elaboración de los patrones de las curvas y de los productos de reacción.	75
Apéndice 3. Análisis mediante espectrometría de masas.	77
Apéndice 4. Curvas de Calibración.	78
Apéndice 5. Energía de activación.	80

Los procesos catalíticos han estado presentes siglos antes de que se plantearan los fundamentos de la catálisis. Ejemplo de ello es la fermentación de hidratos de carbono para la obtención de bebidas alcohólicas. [1]

El primer estudio sistemático de la aplicación industrial de catálisis se produjo pocos años antes de la Primera Guerra Mundial. Para entonces, la demanda de nitratos para la producción de explosivos era muy superior a la producción de nitratos minerales del salitre chileno. Por este motivo, Haber y Bosch, empezaron a desarrollar en BASF la síntesis catalítica del amoníaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. Mediante el proceso de oxidación del NH_3 , poco tiempo antes descubierto por Ostwald, podía obtenerse HNO_3 en grandes cantidades.

Después de muchos ensayos (se cree que se hicieron con al menos 4000 catalizadores), Haber encontró que el catalizador con más efectividad para la síntesis de amoníaco era el hierro, pudiendo ser mejorada su actividad mediante aditivos. Si bien la demanda de explosivos aceleró el desarrollo de la síntesis del amoníaco, en la actualidad, la mayor parte de la producción se dedica a la fabricación de abonos que permite producir alimentos para una población mundial en continuo crecimiento[2].

En el transcurso de los años se han llevado a cabo diversos ensayos e investigaciones en el campo de la catálisis sentándose, de esta manera, el desarrollo de la industria química. Más del 80% de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos que requieren, al menos, una etapa catalítica. Los productos sintetizados son muy variados, van desde aquellos que se producen a gran escala y a bajo precio (como el H_2SO_4), hasta aquellos que aunque se producen en muy pequeña cantidad su precio es elevado, denominados productos de química fina; como por ejemplo las fragancias, fármacos, agroquímica, etc.

Ahora bien, la catálisis es importante para la Industria Química por varias razones. En primer lugar, permite aumentar la velocidad de las reacciones, que aún siendo termodinámicamente favorables, son cinéticamente muy lentas y por lo tanto, inviables industrialmente. En segundo lugar, los procesos se pueden llevar a cabo en condiciones más suaves de reacción (presión, temperatura), lo que frecuentemente conduce a procesos más selectivos puesto que es posible, en principio, mediante una cuidadosa selección del catalizador, acelerar sólo la reacción deseada^[3].

En general, los procesos industriales heterogéneos son los que se utilizan para obtener los productos a gran escala y a bajo costo, mientras que el uso de los catalizadores homogéneos se extiende cada vez más a la elaboración de los artículos de química fina. Hoy en día, existen diversos procesos industriales que utilizan metales de transición como los catalizadores en fase homogénea^[3]. Los procesos más importantes son: polimerización, isomerización, oxidación, oligomerización, hidrocianación, hidrosilación, metátesis de olefinas, carbonilación de olefinas y alcoholes e hidrogenación de olefinas, cetonas e iminas^[4].

Aún cuando existen más procesos industriales en fase heterogénea, debido esencialmente a la fácil separación del catalizador y de los productos de reacción, el estudio de las reacciones catalizadas por metales de transición en fase homogénea es un área en continua expansión tanto en la academia como en la industria química.

En términos de tonelaje, el proceso industrial más importante es la hidroformilación de propeno para obtener el n-butanal, a partir del cual se obtiene el 2-etilhexanol, que se emplea en la síntesis del éster ftálico, denominado industrialmente DOP (“dioctilftalato”) que es el plastificante habitual del PVC^[1].

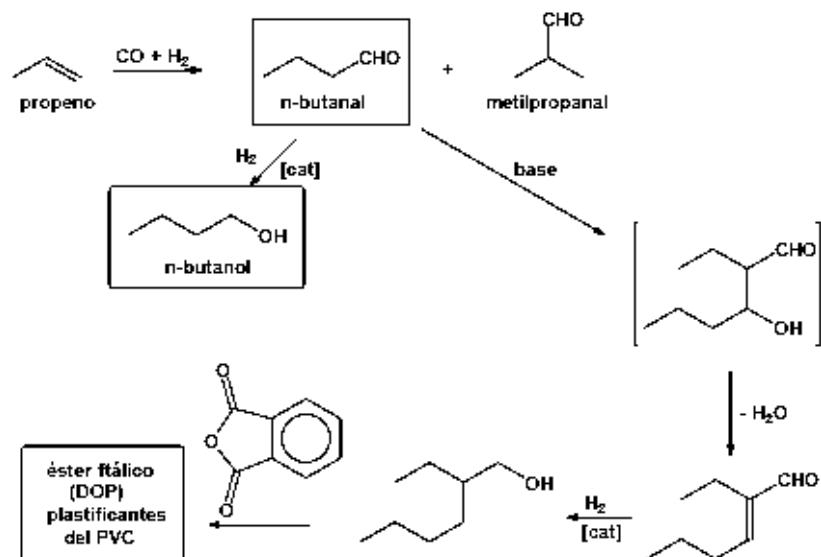


Figura 1. Esquema del proceso de obtención de éster ftálico mediante hidroformilación de propeno^[5].

Los productos de hidroformilación (denominados oxo), y sus derivados tienen una multitud de fines y aplicaciones. Diferentes compañías producen aldehídos y dialdehídos de cadena larga, así como los dioles correspondientes por hidroformilación de los debidos alquenos y dienos. Estos dioles y aldehídos se emplean en perfumería y en la industria de aromas.

La obtención de aldehídos es de suma importancia en el ámbito industrial. Son usados como intermediarios para la producción de alcoholes, que son la materia prima para la elaboración de solventes, surfactantes, tinta para impresión, textiles, limpiadores, plastificantes y herbicidas^[6]. Por tanto, la reacción de hidroformilación es de gran interés sintético, transitando por etapas que han impulsado mejoras en su diseño y ejecución. Estos impulsos se han dado, principalmente, debido a los catalizadores basados en complejos de cobalto y de rodio.

Por otra parte, generalmente se desea una alta selectividad para la obtención de aldehídos lineales. La presencia de aldehídos ramificados y otros productos secundarios en la mezcla de reacción ha provocado un gran esfuerzo investigativo, basado en el desarrollo de sistemas catalíticos altamente eficientes capaces de eliminar o minimizar la formación de estos productos secundarios^[4].

Como se ha mencionado anteriormente, los productos oxo tienen potencial para la formulación de diversos productos químicos, entre ellos esta el proceso de esterificación. Debido a la reactividad de los aldehídos estos no son productos deseables para su incorporación como componentes de las gasolinas, por lo cual, deberán derivatizarse a compuestos como ésteres o acetales, que son compatibles con la formulación de las gasolinas.

Ahora bien, nuestro grupo de catálisis homogénea ha venido estudiando las reacciones de carbonilación de olefinas catalizada por complejos de rodio y han concluido que: cuando se usa metanol como solvente en el medio de reacción y moderadas presiones de gas de síntesis o monóxido de carbono, se obtienen una serie de productos. Entre los cuales destacan: aldehídos como consecuencia de la reacción de hidroformilación, ésteres producto de la reacción de hidroesterificación y acetales como resultado de la acetalización de los aldehídos formados. Además, otros autores han reportado la acetalización de los aldehídos formados de la reacción de hidroformilación en presencia de alcoholes^[7].

Basado en esto, se realizó el estudio de la reacción de hidroformilación en presencia de metanol, con el fin de acetalizar los aldehídos formados. Tres grupos de investigación en Venezuela (del IVIC bajo la dirección del Dr. Roberto Sánchez Delgado, de la Universidad de Carabobo a cargo del Dr. Pablo Baricelli y de la Universidad Central de Venezuela tutorado por el Dr. Álvaro Pardey, junto con el apoyo del CYTED enmarcado en el Proyecto V9, titulado “Desarrollo de catalizadores

homogéneos y bifásicos para la valorización de materias primas insaturadas mediante reacciones de carbonilación”), se han abocado a desarrollar nuevos catalizadores derivados de complejos de metales de transición para la reacción de hidroesterificación, tanto en fase homogénea como en sistemas bifásicos, con la finalidad de formar productos oxigenados no contaminantes útiles en la formulación de gasolina, a partir de la fracción olefínica de la nafta catalítica liviana y por reacción con CO/H_2 o CO/ROH .

En tal sentido, la reacción de hidroesterificación e hidroformilación podrían, en principio, ser aplicadas para reducir el contenido de olefinas de las naftas del petróleo e incorporar los compuestos oxigenados que funcionarían como antidetonantes tolerables desde el punto de vista ambiental, todo en un solo paso.

Es importante resaltar que aunque la hidroformilación de olefinas puede realizarse bajo las condiciones del gas de agua, constituyendo un método económico de obtener aldehídos, con el uso de $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ la actividad catalítica es baja cuando se compara con la observada cuando se utiliza el gas de síntesis (CO/H_2)^[6].

II. Marco Teórico.

2.1 Catalizadores.

Muchas reacciones no son consideradas o tomadas en cuenta debido a la baja velocidad a la cual se llevan a cabo, careciendo de interés sintético y práctico (altas temperaturas que conlleven a la formación de productos colaterales o secundarios), algunas son tan lentas que se hace necesario acelerarlas. En otros casos, por ejemplo una reacción competitiva o colateral, ocurre de manera tan favorable que se desea retardar dicha reacción para favorecer otra.

Para ambos casos, es conveniente el uso de catalizadores, los cuales son especies químicas capaces de acelerar o retardar una reacción permaneciendo inalterados al finalizar la misma, pudiendo usarse incluso de nuevo.

Se define de la siguiente manera: “Un catalizador es una sustancia que modifica la velocidad de una reacción, sin sufrir cambios químicos permanentes durante el proceso”^[8]. El catalizador se combina con los reactivos para generar compuestos intermedios, facilitando así su transformación en productos a través de las etapas que componen un ciclo catalítico^[9].

Ahora bien, recordando lo establecido en la Segunda Ley de la Termodinámica, las reacciones que ocurren de manera espontánea serán aquellas cuyo cambio de energía libre sea menor a cero. Los catalizadores no se utilizan para que una reacción ocurra sino para cambiar la velocidad a la cual ésta ocurre y esto se logra debido a que el catalizador afecta (disminuye) la energía de activación de una reacción (figura 2), modifica la velocidad necesaria para que se alcance el equilibrio, aumentándola.

Es decir, la especie catalítica afecta la cinética de la reacción e incluso la distribución de productos a obtener ya que puede modificar las velocidades de reacción más no altera la termodinámica de la reacción total.

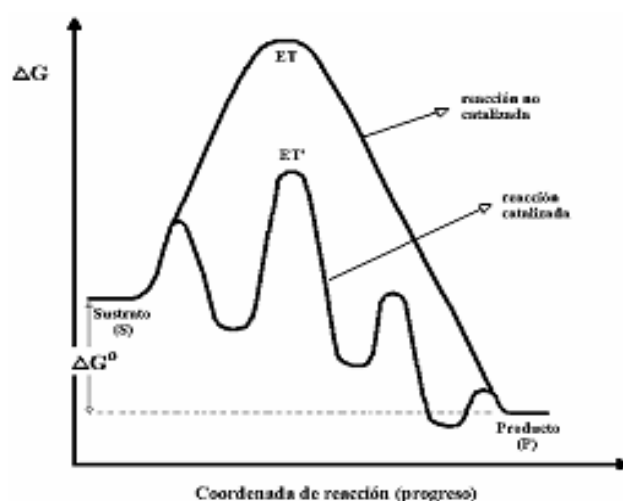


Figura 2. Diagrama de energía y coordenada de reacción.

Las características a considerar en los catalizadores son:

- ♠ Actividad: La actividad es expresada como Frecuencia de Conversión (FC), la cual se define como el número de moles de producto (el número de moles del catalizador x tiempo de reacción).
- ♠ Selectividad: Habilidad del catalizador para generar un determinado producto, clasificada en quimioselectividad, regioselectividad y enantioselectividad (figura 3).

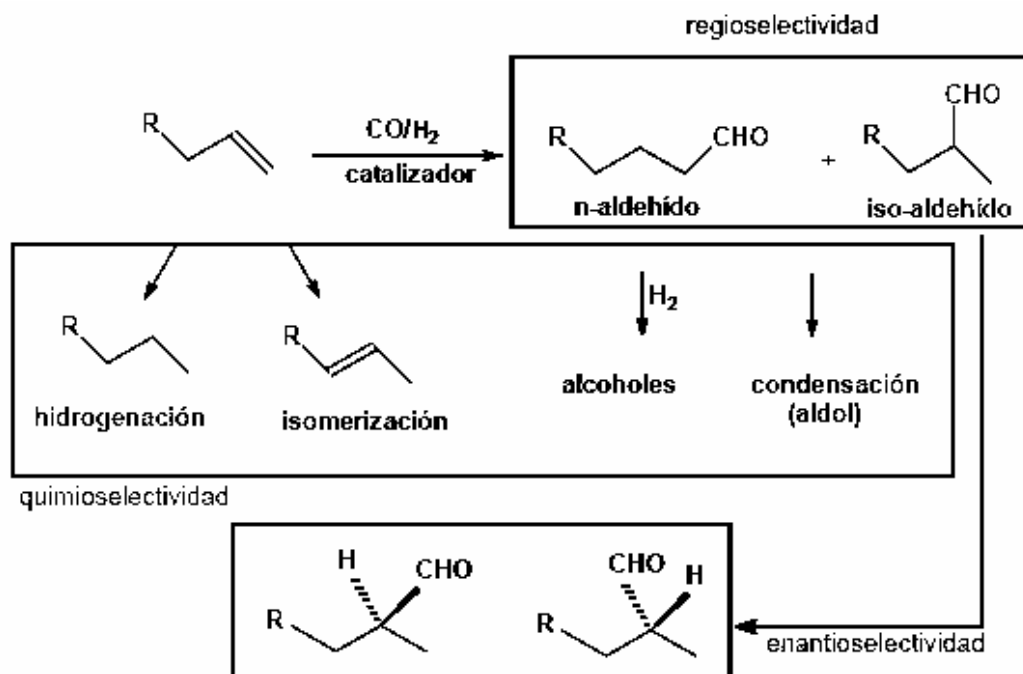


Figura 3. Selectividades en la reacción de hidroformilación.

La Quimioselectividad: está relacionada con la preferencia que tiene el catalizador para reaccionar con un grupo funcional específico en presencia de otros (figura 4). Es decir, hay una reacción preferente hacia un compuesto u otro.

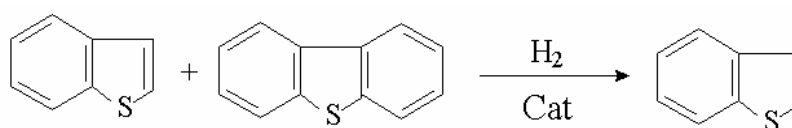


Figura 4. Quimioselectividad de una reacción catalítica.

Hablamos de regioselectividad cuando se genera un isómero preferencialmente, aún cuando pudieran formarse otros isómeros estructurales (figura 5). Esto se debe a

que la reacción ocurre en un grupo funcional de un sustrato, es decir, en un sitio específico en la molécula.

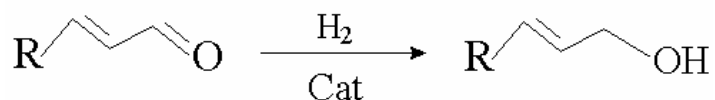


Figura 5. Regioselectividad de una reacción catalítica.

Uno de los factores más importantes que influyen en la regioselectividad de la reacción de hidroformilación es la naturaleza del ligando coordinado al metal, la cual viene determinada por sus propiedades estéricas y electrónicas. En este campo, Tolman introdujo el concepto del ángulo cónico y el del parámetro electrónico χ para clasificar los ligandos fosforados monodentados respecto a su impedimento estérico y su basicidad. El parámetro estérico más ampliamente aceptado es el llamado ángulo cónico (θ) también introducido por Tolman^[10].

El ángulo cónico se define como el ángulo del vértice de un cono cilíndrico centrado a 2.28 Å del centro de un átomo de fósforo, el cual toca el radio de van der Waals de los átomos más externos del modelo (Figura 6).

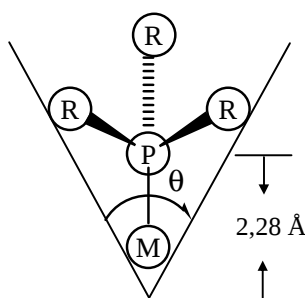


Figura 6. Representación esquemática del ángulo de cono (θ) del ligando fosfina.

Finalmente, la enantioselectividad no es más que la reacción preferencial hacia una enantiocara en un sustrato que es proquiral (figura 7).

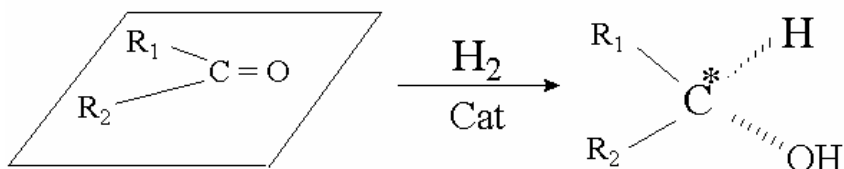


Figura 7. Enantioselectividad de una reacción catalítica.

2.2. Catalizadores Homogéneos.

Los catalizadores homogéneos son complejos solubles de metales de transición que se encuentran en solución o en fase gaseosa (si la reacción ocurre en dicha fase), que tienen una alta actividad, ya que están definidos los sitios activos del mismo por cada átomo metálico. Son selectivos, pueden modificarse y estudiarse fácilmente, lo que permite proponer y estudiar mecanismos de reacción y ciclos catalíticos. Además, se generan productos de alta pureza con buenos rendimientos. Estas son ventajas que presentan sobre los catalizadores heterogéneos, los cuales son, por lo general, sólidos inorgánicos que reaccionan en la interfase con menor selectividad, actividad, capacidad de modificación y son más difíciles de estudiar. Sin embargo, los catalizadores heterogéneos también tienen sus ventajas sobre los homogéneos e inclusive sobre los enzimáticos, pueden separarse y recuperarse con mayor facilidad después de la reacción^[11].

Ahora bien, la dificultad en la separación del catalizador homogéneo se debe a la potencial degradación térmica de algunos de los productos generados (cuando se utiliza la separación por destilación), o pérdidas del metal (cuando se utiliza la separación por extracciones y/o modificaciones químicas).

2.3 Hidroformilación.

La reacción de hidroformilación (figura 8) es conocida como síntesis “oxo” y tiene gran importancia a escala industrial en la preparación de aldehídos.

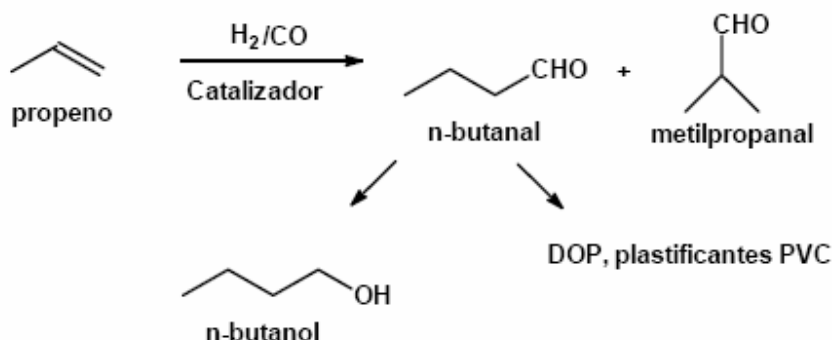


Figura 8. Reacción de hidroformilación del n-propeno y aplicación de sus derivados.

Fue descubierta por O. Roelen en 1.938, y se realiza con olefinas lineales o ramificadas de 2 a 20 átomos de carbono bajo atmósfera de monóxido de carbono e hidrógeno. Se puede generalizar como una reacción entre un compuesto orgánico insaturado (alqueno o alquino) y monóxido de carbono e hidrógeno cuyo producto contiene un grupo formilo (figura 9), lo cual está asociado al nombre de la reacción.

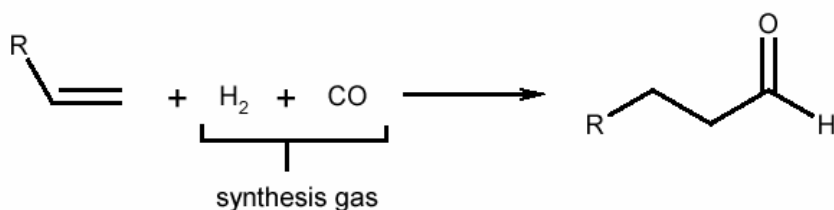


Figura 9. Reacción de hidroformilación de una olefina con gas de síntesis.

Los aldehídos que se obtienen como producto generalmente son regioisómeros: el aldehído lineal (producto anti-Markownikoff) y el ramificado (producto Markownikoff)^[12].

En la mezcla de isómeros predomina el n-aldehído, y debido a su importancia industrial (plastificantes, detergentes de naturaleza biodegradable), comparado con el iso-aldehído, todos los procesos industriales están orientados a aumentar más aún su proporción a través de modificaciones del catalizador y de las condiciones adecuadas del proceso^[13].

Los aldehídos obtenidos mediante la reacción de hidroformilación son útiles como intermediarios en la síntesis de alcoholes, dioles, ésteres, aminas, etc.^[14]

Tabla 1. Uso y aplicaciones de alcoholes derivados de productos oxo^[15].

Número de Carbonos	Aplicaciones
2 – 5.	Solvente para aceites, ceras, resinas, limpiadores industriales, como herbicidas, removedores de manchas y tintas para impresión.
8 (2-etil-1-hexanol).	Como plastificantes y en la manufactura de lubricantes sintéticos. También son empleados como solventes de pinturas y barnices.
6 – 11.	En la obtención de lubricantes sintéticos, surfactantes, tinta para impresión y plastificantes.
11 – 13.	Como detergentes, surfactantes, shampoo, en pasta dentífrica y limpiadores del hogar.

La reducción de los aldehídos permite obtener alcoholes, cuyas aplicaciones son diversas y de considerable importancia comercial (ilustradas en la tabla 1). El intervalo de alcoholes denominados plastificantes presenta gran variedad de aplicaciones industriales.

Una vez esterificados, son utilizados como plastificantes en la industria textil (prendas resistentes al agua, pieles sintéticas) y en la industria del PVC (recubrimiento de cables).

Además, sus derivados (incluyendo aminas) son empleados como agentes de extracción en la eliminación de metales pesados de corrientes acuosas ácidas^[16]. Las sales de amonio cuaternarias de estos alcoholes son utilizadas como bactericidas y fungicidas en agentes de limpieza. También presentan aplicaciones como alcoholes directamente, por ejemplo, son utilizados como disolventes en perfumes, y la industria del tabaco emplea mezclas de 1-octanol y 1-decanol como inhibidores del crecimiento de nuevos brotes cuando la planta se encuentra en su etapa de madurez^[16].

Cabe resaltar que la principal aplicación de los alcoholes comprendidos en el intervalo C12-C18 se realiza fundamentalmente a través de sus derivados sulfatos, etoxilatos, etoxisulfatos y aminas, debido al carácter anfifílico que presentan dichos compuestos. Aunque su principal uso como tensoactivos se encuentra en la industria de detergentes y productos de limpieza, también son utilizados en la industria cosmética y farmacéutica^[16].

2.4 Complejos de metales de transición en la reacción de hidroformilación.

La reacción normalmente se lleva a cabo en fase líquida y en presencia de catalizadores constituidos por metales correspondientes a los grupos 8-10, siendo los más empleados los elementos del grupo 9, concretamente la triada Co-Rh-Ir. La actividad y selectividad de dichos catalizadores puede ser modificada mediante el empleo de ligandos aminados o fosfatados, favoreciéndose la formación de aldehídos de cadena lineal, de mayor importancia comercial e industrial, frente a la generación del respectivo isómero^[16].

El primer catalizador empleado en hidroformilación fue un precursor de cobalto, el cual se transformaba *in situ* en hidruro de tetracarbonilcobalto(I) $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$. Este compuesto es volátil e inestable y se descompone fácilmente con la formación de cobalto metálico^[17]. La dificultad para recuperarlo y reciclarlo, así como la formación de productos no deseados como cetonas o aquellos provenientes de reacciones de hidrogenación, constituyen otras desventajas de este catalizador.

En los años 60, en los laboratorios Shell en California, Slaugh y Mullineaux descubrieron que la adición de fosfinas terciarias en los sistemas carbonílicos de cobalto conduce a la formación de complejos del tipo $[\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$ que son, en presencia de CO e H_2 , catalizadores activos para la conversión de alquenos en alcoholes homologados a presiones relativamente bajas (50-100 atm)^[11]. Este sistema cobalto/fosfina se aplica industrialmente en la hidroformilación-reducción de las olefinas internas y terminales obtenidas en el proceso SHOP (Shell Higher Olefins Process). Se obtienen así alcoholes lineales de cadena larga que se utilizan como materiales tensoactivos no iónicos^[18].

Wilkinson y colaboradores, a mediados de los 70, introdujeron los catalizadores de rodio/fosfina, también denominados catalizadores de rodio modificados. Estos catalizadores son muy activos en condiciones suaves (15-20 bar, 100-120 °C) y producen una regio- y quimioselectividad superior al catalizador de cobalto^[1]. La elevada actividad, por otra parte, permite trabajar a concentraciones muy bajas de catalizador/metal, hecho que compensa el elevado precio del rodio con respecto al cobalto. Como consecuencia de estas ventajas, hoy en día, las nuevas plantas de hidroformilación de propeno operan con catalizadores de rodio modificados con fosfinas^[19].

Utilizando rodio como átomo central y ligandos del tipo fosfinas, mejora la eficiencia del catalizador y/o la proporción *n/i* (isómero lineal/isómero ramificado) del producto. Entre otras ventajas, esta el uso de menores presiones de reacción y sencillez del proceso catalítico. Sin embargo, estas características que lo favorecen se contrapesan por el elevado costo del rodio^[13].

Tabla 2. Características más relevantes entre los catalizadores de rodio y cobalto^[5].

Características de los catalizadores de cobalto y rodio			
	$\text{CoH}(\text{CO})_4$	$\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)$	$\text{RhH}(\text{CO})_n\text{PR}_3)_{4-n}$
T de trabajo (°C)	160	180	100
P de trabajo (bar)	300	80	20
Metal/olefina (%)	0,5	1	0,01
Fosfina/catalizador	-	3	>100
Aldehídos (%) ^a	75	0	90
<i>n/i</i>	2,33	-	9
Alcoholes	10	80	-
Alcanos	1	15	2
Alquenos	10	-	2
Otros productos	4	5	6

^a para un 1-alqueno diferente del propeno

De acuerdo a lo indicado en la tabla 2, el catalizador de rodio permite trabajar a temperaturas y presiones menores que las requeridas para los catalizadores de cobalto.

Por otra parte, el catalizador de rodio favorece más la formación del aldehído lineal. La generación de otros productos colaterales no es tan significativa al compararse ambos sistemas de Rh y Co.

Además de lo arriba expuesto, otra de las ventajas que ofrecen los complejos de rodio es su posible modificación utilizando sistemas fósforo-dadores (P-dadores). Por ejemplo, las propiedades electrónicas y estéricas de los ligandos influyen en la eficiencia del catalizador.

Ahora bien, el desarrollo de catalizadores con mayor actividad y selectividad que los tradicionales carbonilos de cobalto, trajo como consecuencia que se utilizara este elemento (Rh) como precursor catalítico en la forma de agregados metálicos $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]$. La introducción de ligandos fósforo-dadores con diferentes propiedades básicas y estéricas en sistemas de rodio modificados, permitió hacer más efectiva la actividad y selectividad del sistema catalítico en la reacción de hidroformilación. En la actualidad, además de enfocarse en el mejoramiento de especies mononucleares de Rh como catalizadores en la reacción de hidroformilación, también se estudian y desarrollan complejos dinucleares de rodio cuyos centros metálicos son estabilizados por ligandos tipo puente^[10].

2.5 Ligandos *gem*-ditiolatos.

Los *gem*-ditiolatos (figura 10a) son compuestos que favorecen el control estérico en las reacciones en las cuales participan, ya que constituyen estructuras rígidas que presentan poca movilidad debido al puente existente entre cada átomo de azufre con los átomos de rodio y al carbono que enlaza a ambos azufres. Su fórmula general es $\text{R}_2\text{C}(\text{SH})_2$ y fueron preparados por primera vez en 1952, por reacción de sulfuro de

hidrógeno H_2S (g) con una cetona o un aldehído a presiones muy elevadas (35-8500 atm).

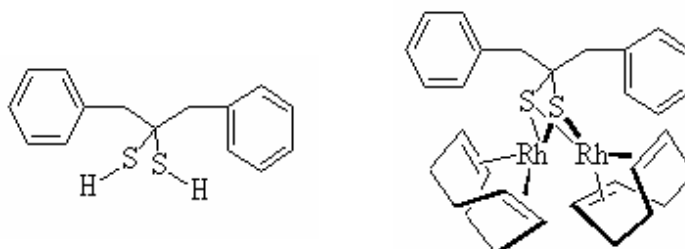


Figura 10. a) Ligando *gem*-ditiolato (1,3-difenil-2,2-dimercaptopropano).
b) Complejo dinuclear de rodio con ligando *gem*-ditiolato.

La característica fundamental de estos ligandos está en el número de átomos de carbono que separa los átomos de azufre dadores en los ligandos, así tenemos $n = 1$ (Figura 10b) ya que ambos grupos mercapto están unidos al mismo átomo de carbono.

El complejo *gem*-ditiolato de rodio(I) se obtiene a partir de la reacción entre el dimercapto $\text{Bn}_2\text{C}(\text{SH})_2$ y complejos de rodio $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{cod})]_2$, $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})]$ ó $[\text{Rh}(\mu\text{-OMe})(\text{cod})]_2$ con altos valores de rendimiento. A su vez, el dimercapto ligando se obtiene a partir de la reacción entre una cetona sustituida y sulfuro de hidrógeno en ácido clorhídrico a bajas temperaturas^[20].

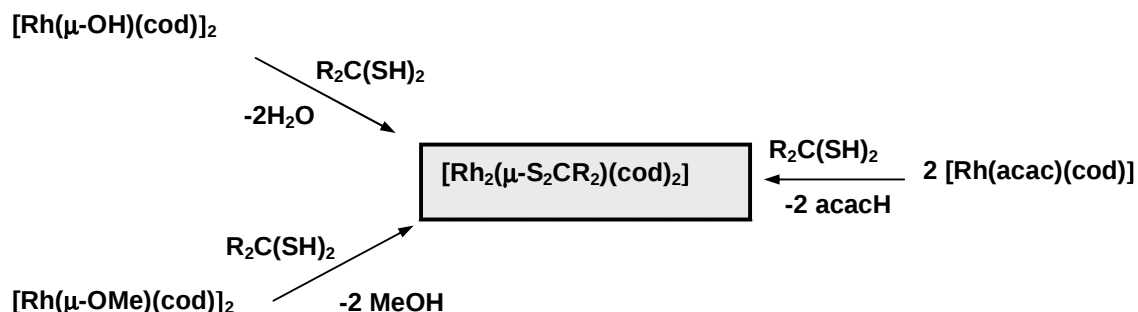


Figura 11. Síntesis del complejo dinuclear $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.

La formulación di-nuclear del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CR}_2)(\text{cod})_2]$ está basada en la caracterización por análisis elemental, determinación de pesos moleculares, espectroscopia de masas, infrarrojo y resonancia magnética nuclear RMN multinuclear. La estructura molecular del complejo ha sido determinada por un estudio de difracción de rayos X (figura 12).

Cada uno de los átomos de rodio está coordinado a cada átomo de azufre del ligando *gem*-ditiolato y a los carbonos de los dobles enlaces de los ligandos 1,5-ciclooctadieno, generándose una coordinación geométrica planar cuadrada, típica de los complejos de rodio(I) con 16 electrones de valencia.

La distancia Rh-Rh en el complejo (2,8544 Å) descarta la presencia de un enlace metal-metal pero es lo suficientemente corta como para pensar en la existencia de interacciones entre los átomos de rodio. Esta distancia intermetálica indica que la estructura favorece la existencia de interacciones metal-metal, lo cual le debería conferir cierta rigidez al complejo para evitar su fragmentación en las condiciones de hidroformilación empleadas.

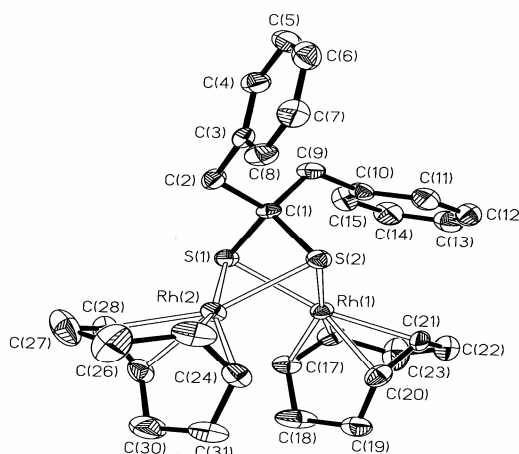


Figura 12. Estructura molecular del complejo *gem*-ditiolato $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.

Los complejos dinucleares de rodio con ligandos *gem*-ditiolato $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CR}_2)(\text{cod})_2]$, utilizados en la hidroformilación de alquenos en fase homogénea, mejoran su actividad catalítica en presencia de ligandos monodentados fósforo-dadores de tipo $\text{P}(\text{OR})_3$ (fosfitos)^[10].

L. A. Oro y A. J. Pardey y col^[20], llevaron a cabo una serie de investigaciones con complejos dinucleares *gem*-ditiolato de rodio(I), cambiando el ligando fósforo-dador. En dicho trabajo se sintetizaron y caracterizaron los complejos dinucleares, los cuales se usaron como precursores para la reacción de hidroformilación de 1-octeno bajo las condiciones de RDGA. Los estudios de reactividad indicaron que los complejos dinucleares experimentan reacciones de carbonilación y de sustitución de ligandos; mientras que los estudios catalíticos en condiciones suaves ($T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{P}(\text{CO}/\text{H}_2, 1:1) = 6,8\text{ atm}$, $\text{tr} = 2\text{ horas}$, $\text{solvente} = \text{tolueno}$, $[\text{Rh}] = 1\text{ mM}$, $[\text{1-octeno}]/[\text{Rh}] = 600$) mostraron que la actividad mejora en presencia de fosfitos, ocurriendo preferentemente la reacción de hidroformilación frente a las reacciones de hidrogenación e isomerización.

Recientemente, A. Pardey, J. Suarez y col^[21], dieron a conocer los resultados obtenidos al realizar la carbonilación de 1-hexeno y otras olefinas en presencia del complejo *gem*-ditiolato $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$ ($\text{Bn} =$, bencilo, $\text{cod} = 1,5$ ciclooctadieno), y un cocatalizador $\text{P}(\text{OPh})_3$ bajo las condiciones de reacción presentadas a continuación: $[\text{Rh}] = 1,7 \times 10^{-5}\text{ mol}$, $[\text{olefina}] = 1 \times 10^{-2}\text{ moles}$, $\text{olefina/rodio} = 300$, $\text{P}(\text{OPh})_3 = 1,36 \times 10^{-4}\text{ mol}$, $\text{P}(\text{OPh})_3/\text{Rh} = 4$, $\text{tolueno} = 16\text{ mL}$, $\text{P}(\text{CO}/\text{H}_2) = 100\text{ psi}$, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

El análisis de productos indicó una frecuencia de conversión ($\text{FC} = 61$) para el 1-hexeno; con selectividades a productos oxigenados (91-100 %) y a productos de isomerización de las olefinas (4-8%) para las olefinas estudiadas. El alto rendimiento

hacia los productos de carbonilación indica que la velocidad de formación de oxigenados es mayor que la de isomerización.

Estudios del efecto de la variación de la presión de CO/H₂ (100-500 psi), temperatura (60-80 °C) y tiempo de reacción (2-10 h) sobre la actividad catalítica en la carbonilación del 2-metil-2-penteno (olefina menos reactiva) señalan que se alcanzan máximas conversiones a la P(CO/H₂) = 500 psi y 80 °C durante 10 h.

En ese mismo trabajo, también se realizaron investigaciones de hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo *gem*-ditiolato [Rh₂(μ-S₂Chxn)(cod)₂] (Chxn = 1,1-ciclo-hexileno, cod = 1,5 ciclooctadieno), bajo las siguientes condiciones de reacción: [Rh] = 1,7 x 10⁻⁵ mol, 1-hexeno/Rh = 600, disuelto en tolueno (16 mL), y como cocatalizador P(OPh)₃ (1,36 x 10⁻⁴ mol), P(OPh)₃/Rh = 4, a la P(CO/H₂, 1/1) = 100 psi a 80 °C por 2 horas.

Se obtuvieron frecuencias de conversión a productos similares a las reportadas con el complejo [Rh₂(μ-S₂CBn₂)(cod)₂]/ P(OPh)₃. Según los estudios llevados a cabo, el complejo presenta moderada actividad catalítica y una alta regioselectividad (isómero lineal/isómero ramificado = 6,7) hacia la conversión del 1-hexeno a heptanal^[21].

A.B. Rivas, et al.^[10], llevaron a cabo ensayos de hidroformilación de 1-octeno utilizando distintos ligandos fósforo-dadores monodentados, con el objeto de evaluar su influencia en la selectividad y actividad de la reacción, obteniendo nonanal (aldehído lineal) y metiloctanal (aldehído ramificado) como productos principales.

Los ligandos fósforo-dadores utilizados, P(OMe)₃, P(OPh)₃ y P(Ph)₃, tienen características electrónicas y parámetros estéricos bien diferenciados.

La tabla 3, permite comparar el valor del ángulo cónico θ ($^\circ$). De la misma se deduce que el ligando trifenilfosfina es el más voluminoso.

Las selectividades a aldehídos son elevadas con los distintos ligandos P-dadores utilizados en dicho estudio, observando el mayor porcentaje de selectividad cuando el ligando fósforo-dador es el trimetilfosfito (P(OMe)_3). Los sistemas con ligandos fosfitos (P(OR)_3) son más activos que el sistema con trifenilfosfina (P(Ph)_3). De hecho, se encontró que con el ligando P(Ph)_3 el tiempo de reacción necesario para alcanzar conversiones mayores al 90% es del orden de 6 horas mientras que para los sistemas con fosfitos el tiempo esta comprendido en el intervalo (2 – 3) horas. En la tabla 3 se presenta la actividad expresada como porcentaje de conversión de la olefina a diferentes productos y la selectividad expresada en porcentaje de los aldehídos formados^[10].

Tabla 3. Efecto de la variación del ligando fósforo-dador sobre la actividad catalítica de sistema $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{PR}_3$.

Ensayo	Ligando Fósforo-dador	θ	t (h)	(%) Conversión Olefina	(%) Selectividad
1	P(OPh)_3	128	2	97,3	78,9
2	P(OPh)_3		3	96,9	79,9
3	P(OMe)_3	107	2	75,6	96,5
4	P(OMe)_3		3	97,0	96,8
5	P(Ph)_3	145	2	46,4	90,7
6	P(Ph)_3		6	96,1	92,3

Condiciones: $[\text{17}]/[\text{Rh}_2] = 600$, $\text{S/Rh} = 300$, $\text{P/Rh} = 4$, mmol precursor = 0,017, [precursor] = 1 mM, mmol sustrato = 10,2, [sustrato] = 0,6 M, Vol. sustrato = 1,6 mL, Vol. tolueno = 15,4 mL, Vol. Total = 17 mL, $\text{P(CO/H}_2\text{; 1:1)} = 100$ psi, $T = 80^\circ\text{C}$.

La selectividad está principalmente determinada por los ligandos fósforo-dadores aunque no existe una relación entre este parámetro y las propiedades estéricas y electrónicas del ligando^[10].

También se encontró en ensayos de hidroformilación de 1-octeno con el complejo dinuclear *gem*-ditiolato de rodio(I) fragmentación parcial de la unidad dinuclear al utilizar P(OMe)₃ como cocatalizador, mientras que con el ligando P(Ph)₃ el proceso de fragmentación no se hizo evidente.

2.6 Mecanismo propuesto para la reacción de hidroformilación.

Los ciclos catalíticos nos muestran cada una de las reacciones y transformaciones que ocurren desde el inicio de la reacción hasta la regeneración de la especie catalítica. Se representa usualmente en forma o secuencia circular.

Los mecanismos de reacción propuestos para la hidroformilación catalítica de alquenos utilizando precursores dinucleares de rodio con ligandos tiolato puente no están exentos de controversia. Aunque frecuentemente los complejos dinucleares se recuperan inalterados de las reacciones catalíticas, hay evidencias cinéticas que indican que la reacción transcurre a través de especies mononucleares.^[22, 23, 24, 25, 26]

Cuando la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción es mayor o igual a los 80°C es posible que la especie catalítica dinuclear se fraccione en especies tipo Wilkinson modificadas. Bajo la forma dinuclear o mononuclear se lleva a cabo la reacción de hidroformilación de la olefina. Es importante señalar que una vez formada la especie mononuclear, bajo condiciones de hidroformilación, al disminuir la temperatura se lleva a cabo la formación de las especies dinucleares nuevamente; este

hecho se comprobó realizando medidas de RMN al principio y al final de la reacción catalítica^[22].

A continuación se presenta el ciclo catalítico propuesto para la reacción de hidroformilación de olefinas con la especie dinuclear (figura 13).

- Sustitución de los ligandos 1,5-ciclooctadieno del precursor catalítico (1) por ligandos monóxido de carbono para dar la especie tetracarbonilada (2).
- Sustitución de ligandos carbonilos por fosfinas (3).
- Adición oxidativa del hidrógeno a uno de los átomos de rodio (6).
- Coordinación de la olefina al centro metálico (7).
- Migración del hidruro a la olefina (8).
- Inserción del grupo carbonilo entre el centro metálico y el alquilo (9).
- Migración del hidruro restante a fin de favorecer la eliminación reductiva para dar el correspondiente producto de hidroformilación y el precursor de partida, cerrando el ciclo catalítico (10).

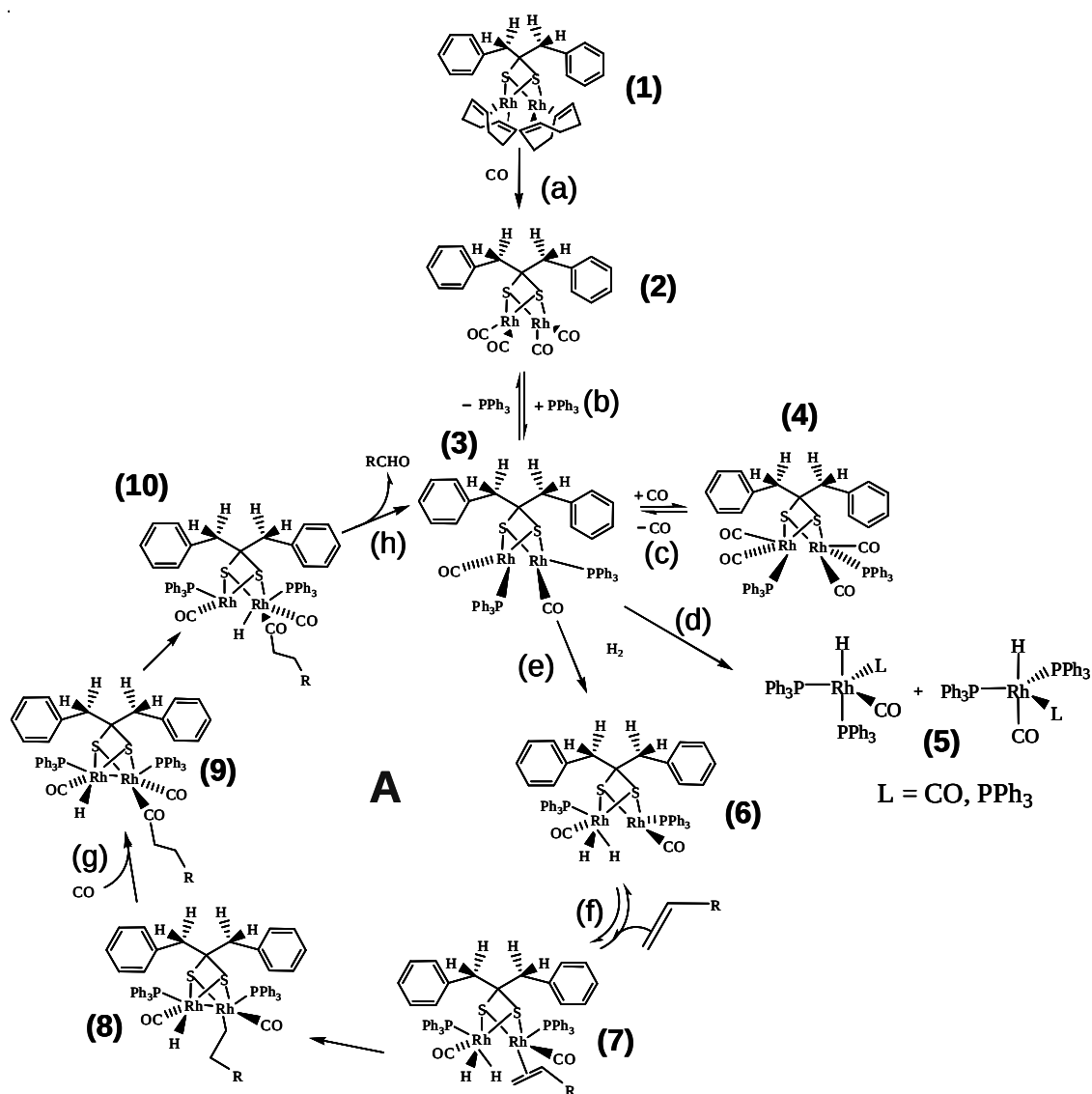


Figura 13. Ciclo catalítico propuesto para la hidroformilación de alquenos con complejos dinucleares con ligandos *gem*-ditiolato $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CR}_2)(\text{cod})_2]$.

2.7 Motivación del Trabajo.

Las naftas, las cuales constituyen corrientes que se extraen del petróleo, están formadas por combinaciones de hidrocarburos insaturados y saturados; típicamente ellas contienen un esqueleto de 6 a 10 átomos de carbono^[23]. Ahora bien, las naftas livianas, son utilizadas principalmente para la formulación de gasolinas. El contenido de olefinas de una nafta FCC (*Fluid Catalytic Craking*) es típicamente de un 24% en peso^[24] y debe ser menor del 6% en volumen, según las regulaciones actuales. Cantidades mayores de estos compuestos en la gasolina, dan origen a reacciones químicas en los motores de combustión de los vehículos debido a las altas temperaturas de trabajo, formándose partículas sólidas que obstruyen los inyectores y sistemas de válvulas del motor y disminuyendo su eficiencia.

Con el fin de disminuir el contenido de olefinas en las naftas, estas se pueden someter a un proceso de hidrogenación utilizando catalizadores heterogéneos, transformando las olefinas en hidrocarburos saturados. En este proceso catalítico, por una parte, se consume una gran cantidad de hidrógeno lo cual se traduce en un excesivo costo y por otra parte tiende a disminuir el octanaje de la mezcla, y por consiguiente su calidad.

Con la finalidad de elevar el octanaje de la gasolina y mejorar la calidad de las emisiones, actualmente se utilizan diversos aditivos oxigenados como el metil-*ter*-butiléter o el *ter*-amilmetiléter. Sin embargo, se ha determinado, que estos compuestos al alcanzar el medio ambiente se depositan en fuentes naturales de agua y pueden ser ingeridos por el hombre. Por consiguiente, existe la necesidad de explorar otros tipos de aditivos oxigenados que sean más tolerables desde el punto de vista medio ambiental^[24].

En tal sentido, la reacción de hidroformilación catalizada por complejos de metales de transición podría, en principio, ser aplicada para la valoración de corrientes livianas de refinería, permitiendo transformar las olefinas presentes en ellas, en compuestos oxigenados con alto valor agregado, tales como, aldehídos, acetales, alcoholes, que podrían elevar el octanaje de la gasolina. Estas reacciones permitirían, en principio, la valoración de la gasolina en un solo paso evitando la costosa hidrogenación catalítica.

La selección del 1-hexeno como molécula modelo se basa en que ella constituye alrededor de un 33% de las olefinas presentes en las naftas venezolanas^[25]. El proyecto que se presenta a continuación podría constituir un aporte al diseño de sistemas catalíticos eficientes y estables para la reacción de hidroformilación enfocada hacia el mejoramiento de gasolinas.

El complejo *gem*-ditiolato de rodio (I) presenta elevada actividad para las reacciones de carbonilación de olefinas. Estudios previos han señalado el alto rendimiento hacia los productos oxigenados y específicamente la actividad del sistema $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CR}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ hacia la reacción de hidroformilación, siendo mayor la selectividad del complejo dinuclear al compararse con complejos monometálicos.

Además, el complejo es resistente a la desactivación ocasionada por los compuestos organosulfurados presentes en los cortes de refinerías, debido a la presencia del azufre en el ligando *gem*-ditiolato, tiene la potencial ventaja de ser reutilizado 6 veces, manteniéndose básicamente constante el porcentaje de conversión de la olefina, por lo que la actividad del catalizador hacia la hidroformilación del 1-hexeno no cambia al ser reutilizado 6 veces. Con respecto a las selectividades de

aldehídos (heptanal y 2-metilhexanal) estos no se ven influenciados por la reusabilidad^[26].

Basándonos en lo expuesto anteriormente y en que la actividad es considerablemente mayor cuando se sustituye el gas de agua ($\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$) por gas de síntesis (CO/H_2), se ha propuesto para este trabajo el estudio de la influencia de la variación de diversos parámetros en la velocidad de reacción de hidroformilación de 1-hexeno y la optimización de las condiciones de reacción para el sistema en tolueno y bajo condiciones de gas de síntesis.

III.Objetivos.

3.1 General.

- Optimizar las condiciones de reacción de hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo *gem*-ditiolato de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$ y P(OPh)_3 en tolueno.

3.2 Específico.

- Estudiar el efecto de parámetros de reacción tales como: presión de CO/H_2 , temperatura, concentración molar de catalizador y la relación molar sustrato/catalizador en la reacción de hidroformilación del 1-hexeno.

IV. Parte Experimental.

4.1 Reactivos.

- $[P(OPh)_3]$. Trifenilfosfita: ligando auxiliar.
- C_7H_8 . Tolueno: solvente destilado antes de su uso. (Sigma-Aldrich/Anachemia)
- C_6H_{12} . 1-hexeno: sustrato destilado antes de su uso. (Sigma-Aldrich/Baker Analyzed)
- $[Rh_2(\mu-S_2CBn_2)(cod)_2]$. Precursor catalítico. (Preparación en apéndice 1).
- C_7H_{16} . Heptano: estándar interno, destilado antes de su uso. (Anachemia)
- $(CO/H_2\ 1:1)$. Gas de síntesis (50,2/49,8 % molar). BOC Gases.

4.2 Instrumentación.

- Cromatógrafo de gases BUCK Scientific modelo 910 programable, con detector de ionización a la llama, con una columna capilar MXT-1 (de 30 m x 0,52 mm x 1,0 mm).
- Cromatógrafo de gases Varian Chrompack 3800 acoplado a un detector masa varian Chrompack saturno 2000.
- Balanza analítica con precisión de 0,0001g (Denver Instrument).

- Reactor Parr de acero inoxidable de 30 mL, acoplado a un controlador de temperatura Parr modelo 4843.

4.3 Hidroformilación de 1-hexeno con el precursor $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CR}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor Parr (figura 14), el cual está constituido por un recipiente hermético de acero inoxidable (capacidad: 30 mL), una válvula de alimentación de gas cuya presión es fijada mediante un manómetro, una válvula de desalojo del gas, equipado con agitador interno articulado a un rotor y termocupla, acoplado a un controlador de temperatura Parr, modelo 4843.

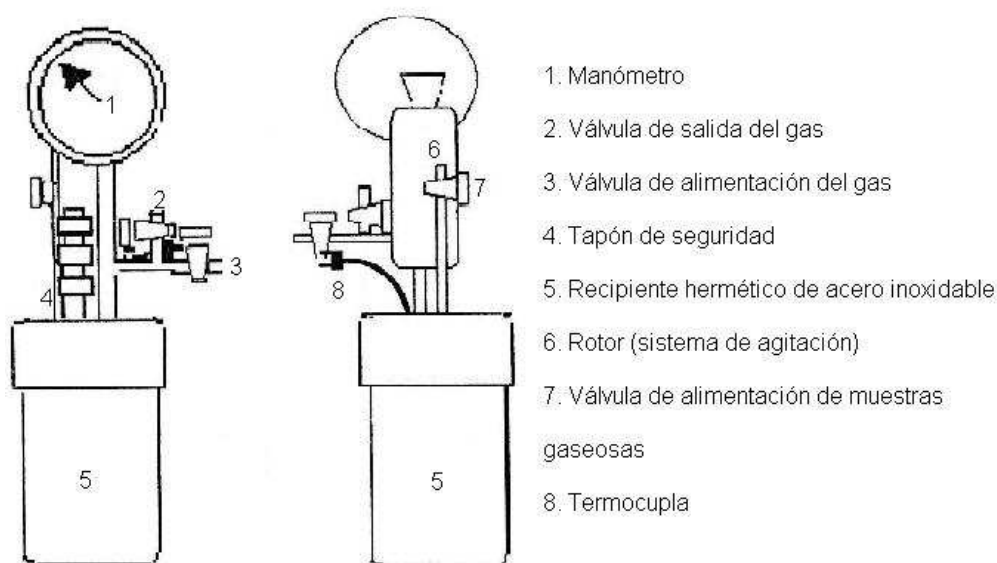


Figura 14. Reactor Parr.

Para llevar a cabo la reacción de hidroformilación de 1-hexeno se realizó el siguiente procedimiento:

En el recipiente hermético se colocó cierta cantidad de precursor catalítico y de trifenilfosfito pesados previamente, a continuación se adicionaron 15mL de tolueno. A la solución resultante se añadió el volumen requerido de 1-hexeno. Se desalojó el aire contenido en el reactor conectando una corriente de nitrógeno a la válvula de alimentación y liberando el gas por la válvula de salida; este procedimiento se realizó por triplicado. Posteriormente el reactor se cargó con la mezcla de CO/H₂ a la presión deseada.

Una vez cargado el reactor (Parr) con la mezcla del gas de síntesis CO/H₂ a la presión deseada, se calentó con agitación continua durante 1h.

4.3.1 Análisis de la solución catalítica.

Una vez finalizado el tiempo de calentamiento de las corridas catalíticas, los productos de reacción fueron identificados mediante espectrometría de masas y cuantificados mediante cromatografía de gases.

♠ Análisis mediante cromatografía de gases (cuantificación).

La solución catalítica proveniente de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno (1μL medido con una jeringa SGE #701 de 10μL) fue analizada en un cromatógrafo de gases provisto de un detector de ionización a la llama y una columna capilar MXT-1 (30 m x 0,52 mm x 1,0 mm). La temperatura de la columna fue programada en el intervalo (40 – 160) °C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, utilizando helio como gas de arrastre.

Se elaboró la curva de calibración correspondiente al n-heptanal y 1-hexeno utilizando el método del estándar interno. El estándar interno empleado es heptano. El 2-metilhexanal se cuantifica a partir de la curva de calibración de heptanal.

El procedimiento para la elaboración de la curva de calibración consiste en preparar muestras de peso conocido de heptanal, 1-hexeno, tolueno y heptano. Luego se inyecta 1 μ L de la mezcla, y se analiza cromatográficamente para determinar las áreas (Cromatograma modelo en apéndice 2). Conocidas las áreas se halla la relación de áreas ($\frac{\text{heptanal}}{\text{heptano}}$) y ($\frac{1\text{-hexeno}}{\text{heptano}}$). Estas relaciones de áreas se representan en función de la relación de moles.

♠ **Análisis mediante espectrometría de masas.**

La presencia de heptanal, 2-metilhexanal y 2-hexeno en las muestras provenientes de la reacción de hidroformilación, fue confirmada por espectrometría de masas (Ver apéndice 3). Los espectros obtenidos del producto de reacción fueron comparados con los espectros reportados para dichos compuestos. La comparación directa entre las señales obtenidas en los espectros experimentales y el reportado permitió identificar la identidad del producto.

4.3.2 Cálculos.

La determinación de la conversión de las olefinas a productos se realizó cuantificando la cantidad de olefina sin reaccionar por CG. El área relativa de 1-hexeno, obtenida a partir del cromatograma de la muestra, permitió calcular el número de moles a partir de la curva de calibración del 1-hexeno. La actividad catalítica expresada como FC/día de aldehídos también fue determinada mediante cromatografía de gases

empleando el método del estándar interno (curvas de calibración en anexos: apéndice 4).

$$\% \text{Conversión} = \frac{\text{mol}_{\text{o 1-hexeno}} - \text{mol}_{\text{f 1-hexeno}}}{\text{mol}_{\text{o 1-hexeno}}} \times 100$$

%Conversión = porcentaje de conversión de 1-hexeno.

$\text{mol}_{\text{o 1-hexeno}}$ = moles iniciales de 1-hexeno.

$\text{mol}_{\text{f 1-hexeno}}$ = moles finales de 1-hexeno.

$$\text{FC/día} = \frac{\text{mol aldehído} \times 24}{\text{mol catalizador} \times t_R}$$

FC = frecuencia de conversión de aldehído.

$\text{mol}_{\text{aldehído}}$ = moles de producto.

$\text{mol}_{\text{catalizador}}$ = 2 x moles de precursor.

t_R = tiempo de reacción (1h).

4.4 Estudios cinéticos de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con el precursor, $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CR}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$

A continuación se describen las variaciones de las condiciones de reacción que se llevaron a cabo para estudiar la reacción de hidroformilación de 1-hexeno con el complejo dinuclear de rodio(I).

4.4.1 Variación de la presión del gas de síntesis (CO/H₂).

La reacción de hidroformilación de 1-hexeno fue llevada a cabo a presiones del gas de síntesis comprendidas entre 100 psi (7atm) y 500 psi (34atm). El reactor fue cargado con la mezcla del gas de síntesis CO/H₂ a la presión deseada y se calentó con agitación continua durante 1h.

4.4.2 Variación de la temperatura.

La hidroformilación del 1-hexeno fue llevada a cabo a temperaturas comprendidas en el intervalo 60 °C (333 K) – 90 °C (363 K). El reactor fue cargado con la mezcla del gas de síntesis CO/H₂ a la presión deseada y se calentó a la temperatura de trabajo con agitación continua durante 1h.

4.4.3 Variación de la relación molar sustrato/catalizador (S/C).

La relación molar sustrato/catalizador fue variada en el intervalo 300 – 800, a través de la variación de la cantidad de 1-hexeno adicionado a la mezcla de reacción, manteniendo constante la cantidad de catalizador.

4.4.4 Variación de la concentración molar de catalizador.

La concentración de catalizador fue variada en el intervalo (1,67 – 5,05) mM, manteniendo constante la temperatura, presión y la relación sustrato/catalizador.

V. Discusión de resultados.

5.1 Estudio de la variación de la presión de CO/H₂ 1:1 sobre la actividad catalítica del sistema [Rh₂(μ-Bn₂CS₂)(1,5-cod)₂]/P(OPh)₃ para la hidroformilación de 1-hexeno.

La presión de gas de síntesis se varió en el intervalo 100 psi (7atm) - 500 psi (34atm) manteniendo constante la relación molar 1-hexeno/Rh (300), relación molar P/Rh (6), la cantidad de sustrato (7,95mmoles), la concentración molar de precursor (0,83mM) y la temperatura (80 °C) durante 1h.

El 1-hexeno se emplea como sustrato y el tolueno como disolvente. Bajo estas condiciones de reacción los productos orgánicos detectados por CG y MS-GC fueron heptanal (n) y 2-metilhexanal (iso), provenientes de la reacción de hidroformilación.

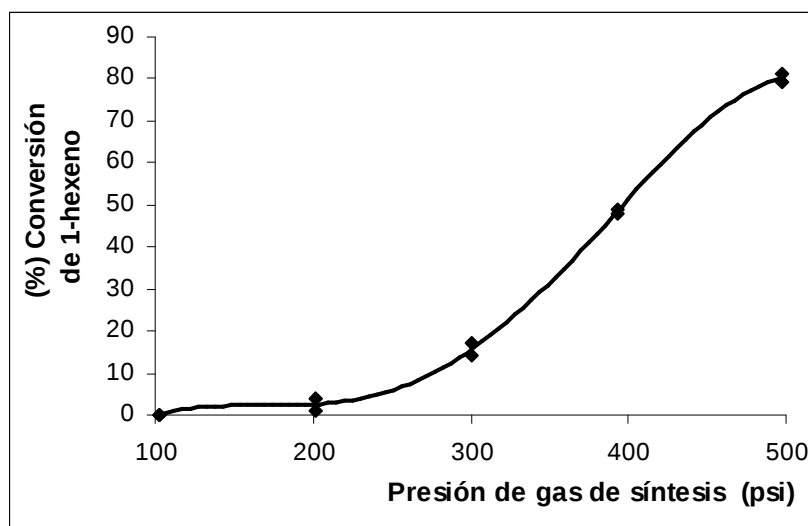
En la tabla 4 se presenta el porcentaje de conversión de 1-hexeno a productos, determinado a través de la cuantificación de olefina sin reaccionar y su sustracción de la cantidad inicial de olefina. La cantidad de productos formados son expresados como frecuencia de conversión a diferentes presiones de CO/H₂ 1:1. También se resumen los resultados de la variación de la relación n/iso.

Tabla 4. Efecto de la variación de la presión de CO/H₂ sobre el porcentaje de conversión del 1-hexeno y la actividad catalítica del sistema [Rh₂(μ-Bn₂CS₂)(1,5-cod)₂]/P(OPh)₃.

Ensayo	P (CO/H ₂) psi/atm	(%) Conversión Olefina	FC/día (n)	FC/día (iso)	FC/día (n+iso)	FC (n/iso)
1	102/07	0	-	-	-	-
2	202/14	3	364	195	559	1,9
3	301/21	16	522	242	764	2,2
4	393/27	49	1978	1114	3092	1,8
5	498/34	80	3927	2176	6103	1,8

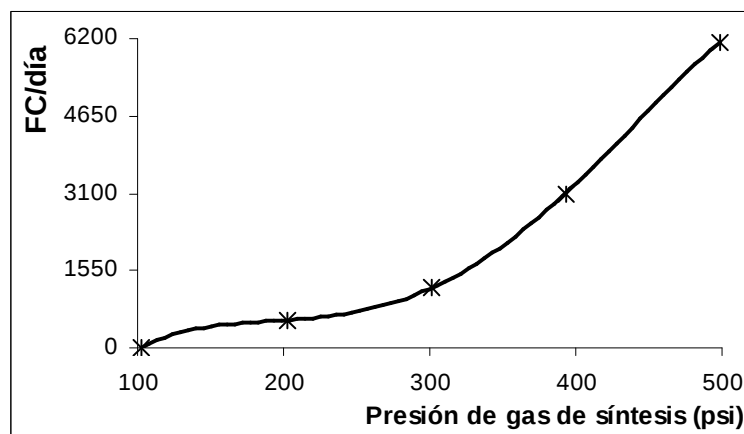
Condiciones: mmol precursor = 0,013, mmol P(OPh)₃ = 0,15, mmol Rh = 0,026, P/Rh = 6, mmol sustrato = 7,95, [S]/[Rh] = 300, volumen de tolueno = 15 mL, P(CO/H₂; 1:1) = (100 – 500) psi, T = 80°C, t = 1h.

En la gráfica 1 se ilustra la influencia de la variación de presión de CO/H₂ sobre el porcentaje de conversión de 1-hexeno.

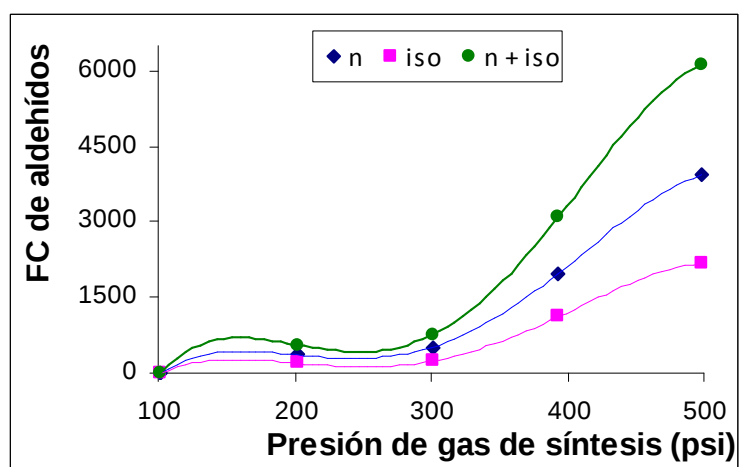


Gráfica 1. Porcentaje de Conversión de 1-hexeno en función de la presión de gas de síntesis.

En el ensayo 1 no se cuantificaron las cantidades de productos obtenidos debido a que la cantidad de los aldehídos formados estaban a nivel de trazas. En los siguientes ensayos (2 - 5) se aprecia un incremento significativo en la conversión de 1-hexeno a heptanal y 2-metilhexanal con el incremento de la presión del gas de síntesis (CO/H₂ 1:1). Para una mejor visualización de la influencia de la presión de CO/H₂ sobre la actividad catalítica, se representan gráficamente los valores de las FC a aldehídos en función de las presiones utilizadas (gráfica 2).



Gráfica 2. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n + iso) en función de la presión de gas de síntesis.

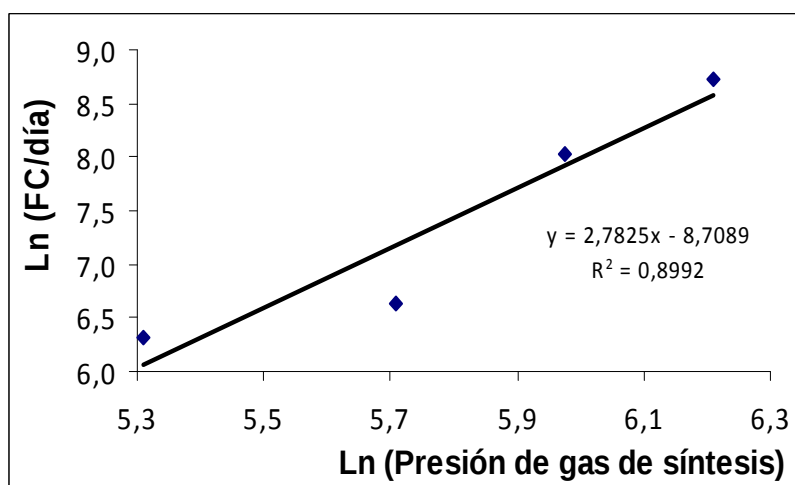


Gráfica 3. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n e iso) en función de la presión de gas de síntesis.

En las gráficas 2 y 3 se observa que al aumentar la presión de CO/H₂, aumentan los valores de las FC de ambos aldehídos. Estos resultados indican que en la reacción de hidroformilación de 1-hexeno bajo condiciones de gas de síntesis, la velocidad de

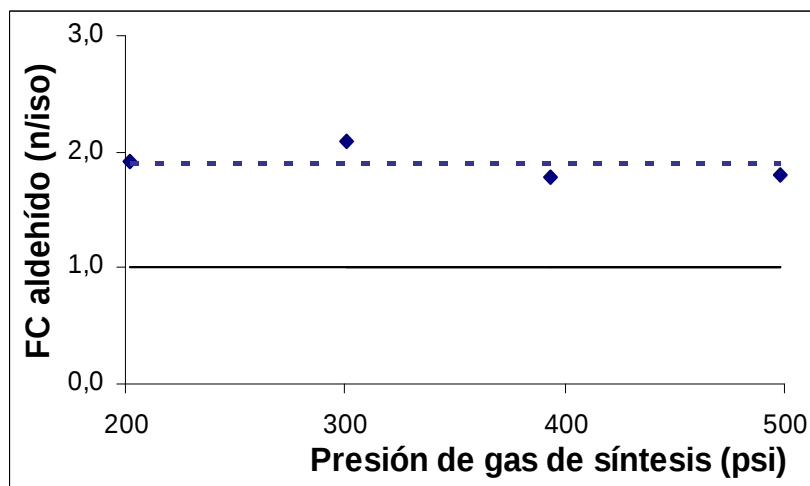
formación de los productos de la reacción en estudio está influenciada positivamente por el aumento de la presión CO/H₂. Para presiones menores o iguales a 300 psi se observa un incremento modesto en la conversión y la frecuencia de conversión. A partir de 300 psi el incremento de conversión a aldehídos se hace más marcado y favorable.

Adicionalmente, se graficó el valor del logaritmo neperiano de la frecuencia de conversión de aldehídos (n+iso) en función del valor del logaritmo neperiano de la presión de gas de síntesis CO/H₂ (gráfica 4). Se observa que hay una relación no lineal entre ellos.



Gráfica 4. Valor del logaritmo neperiano de la FC de aldehídos(n + iso) en función del logaritmo neperiano de la presión de gas de síntesis.

En la gráfica 5 se ilustra la relación FC (n/iso) en función de la presión de CO/H₂. Se observa que los valores n/iso se mantienen constantes ($1,9 \pm 0,2$) en el intervalo de presiones estudiadas, indicativo que la regioselectividad se mantiene constante dentro del error experimental.



Gráfica 5. Relación de la FC (n/iso) en función de la presión de gas de síntesis.

5.2 Estudio de la variación de la temperatura sobre la actividad catalítica del sistema $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P(OPh)}_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno con mezcla CO/H_2 1:1.

La temperatura se varió en el intervalo $60\text{ }^\circ\text{C}$ (333 K) – $90\text{ }^\circ\text{C}$ (363 K) manteniendo constante la relación molar 1-hexeno/Rh (300), la relación molar P/Rh (4), la cantidad de sustrato (7,95mmoles) y la presión de CO/H_2 en 500 psi (34atm) durante 1h.

Bajo estas condiciones de reacción los productos orgánicos detectados por CG y MS-GC fueron aquellos provenientes de la reacción de hidroformilación (n e iso).

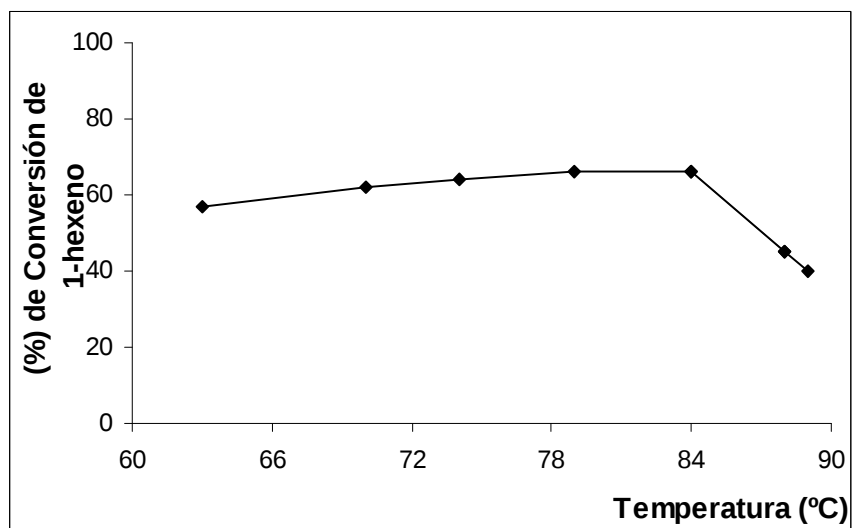
En la tabla 5 se presenta el porcentaje de conversión de 1-hexeno a productos, determinado a través de la cuantificación de olefina sin reaccionar y su sustracción de la cantidad inicial de olefina; la actividad catalítica es expresada como frecuencia de conversión (FC). La influencia de la variación de la temperatura sobre el porcentaje de conversión de 1-hexeno está representada en la gráfica 6.

Se observa que el porcentaje de conversión de la olefina aumenta tenuemente al incrementar la temperatura desde 63 °C (336 K) hasta 84 °C (357 K) para un tiempo fijo de reacción (1h) en todas las corridas. Alcanzados los 88 °C (361 K) se aprecia disminución considerable del porcentaje de conversión. La disminución de la actividad a temperaturas próximas a los 90 °C se atribuye a la posible descomposición del precursor catalítico, ya que se evidencia una notable variación en la coloración de la solución catalítica, de naranja a una coloración muy oscura (marrón-negro).

Tabla 5. Efecto de la variación de la temperatura sobre la actividad catalítica de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P(OPh)}_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno.

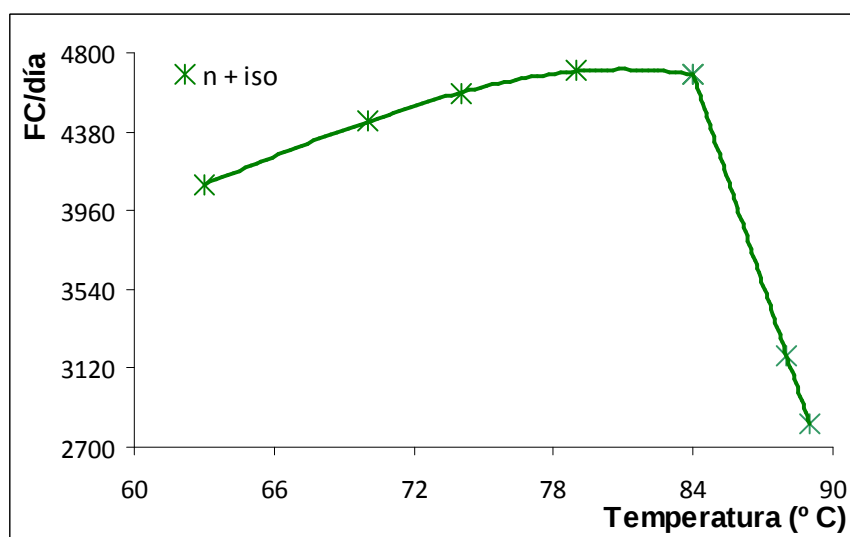
Ensayo	T °C/K	(%) Conversión Olefina	FC/día (n)	FC/día (iso)	FC/día (n+iso)	FC/día (n/iso)
1	63/336	57	2536	1565	4101	1,6
2	70/343	62	2085	2352	4437	0,9
3	74/347	64	1675	2910	4585	0,6
4	79/352	66	1612	3092	4704	0,5
5	84/357	66	1475	3207	4682	0,5
6	88/361	45	1199	1991	3190	0,6
7	89/362	40	1080	1741	2821	0,6

Condiciones: mmol precursor = 0,013; mmol P(OPh)_3 = 0,11; mmol Rh = 0,027, P/Rh = 4, mmol sustrato = 7,95, S/C = 297, volumen de tolueno = 15 mL, $\text{P}(\text{CO}/\text{H}_2)$ 1:1 = 500psi, t = 1h.



Gráfica 6. Porcentaje de conversión de 1-hexeno en función de la temperatura.

Se observa también un incremento progresivo del valor de la frecuencia de conversión de aldehídos al incrementar la temperatura desde 63 °C (336 K) hasta 84 °C (357 K) y un descenso al alcanzar los 88 °C (361 K). Ver gráfica 7.

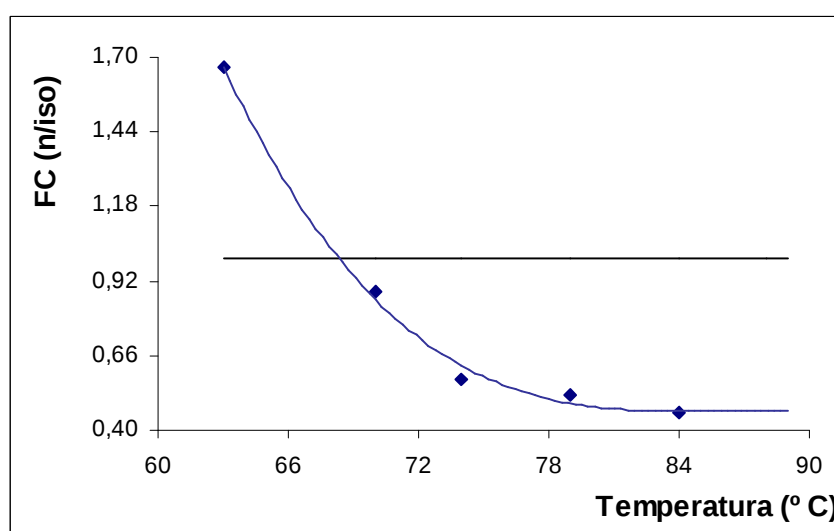


Gráfica 7. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n + iso) en función de la temperatura.

Se obtuvo que a medida que se aumenta la temperatura en el subintervalo 63 °C (336 K) – 84 °C (357 K), el sistema presenta mayor actividad catalítica hacia la formación de los productos provenientes de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno; por tanto, la actividad catalítica es influenciada positivamente por el aumento de la temperatura en dicho subintervalo y se desfavorece considerablemente al incrementar la temperatura hasta 88 °C (361 K) – 89 °C (362 K).

En la gráfica 8 se ilustra la regioselectividad obtenida al graficar la relación de FC (n/iso) en función de la temperatura. Para 63 °C (336 K) se forma preferentemente el aldehído lineal (n), para el subintervalo de temperaturas comprendidas entre 70 °C (343 K) – 84 °C (357 K) disminuye esta relación, formándose preferentemente el aldehído ramificado (iso) respecto al n. Por tanto, la regioselectividad hacia el heptanal se desfavorece al incrementar la temperatura en el intervalo de estudio.

La quimioselectividad no es afectada por la variación de temperatura en el intervalo de estudio.

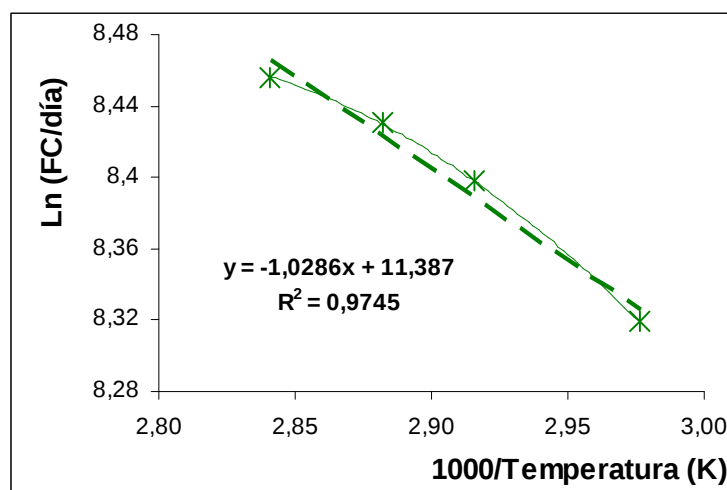


Gráfica 8. Relación de la FC (n/iso) en función de la temperatura.

Adjuntamente, en la gráfica 9 se muestra la curva de Arrhenius, la cual se obtiene al representar el valor del logaritmo neperiano de la FC (n+iso) en función del valor de $1000/\text{temperatura (K)}$. Se observa que en el intervalo de estudio hay desviación de la linealidad de la curva de Arrhenius, ajustándose aparentemente los datos a una curva aproximadamente lineal de cuya pendiente se obtiene el valor aparente de la energía de activación de Arrhenius en el subintervalo de temperatura $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ (336 K) – $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ (352 K): la determinación de E_a a partir de la ecuación de Arrhenius se ilustra en el apéndice 5.

$$E_a = 8,55 \text{ KJ/mol}$$

En la gráfica 9 se ilustra el ajuste a la recta. Se evidencia que en el subintervalo de temperatura $63\text{ }^{\circ}\text{C}$ (336 K) – $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ (357 K) la pendiente es negativa y por ende la energía de activación es positiva.



Gráfica 9. Gráfica de Arrhenius (logaritmo neperiano de la FC (n + iso) en función de $1000/T$).

5.3 Estudio de la variación de la relación molar sustrato/catalizador (S/C) sobre la actividad catalítica del sistema $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno con mezcla CO/H₂ 1:1.

La relación molar sustrato/catalizador se varió en el intervalo (280-780) manteniendo constante la relación P/Rh = 4, la presión de CO/H₂ en 500 psi (34atm) y la temperatura (80 °C) durante 1h.

La tabla 6 contiene la información referente a las cantidades de reactivos necesarios para mantener las condiciones mencionadas constantes y los volúmenes de 1-hexeno empleados para variar la relación molar en el intervalo de estudio.

Bajo estas condiciones de reacción los productos orgánicos detectados por CG fueron aquellos provenientes de la reacción de hidroformilación (heptanal y 2-metilhexanal.)

El efecto de la variación de la relación molar S/C en la actividad catalítica de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno bajo condiciones de gas de síntesis puede observarse en la tabla 7.

En la tabla 7 se presenta la conversión de 1-hexeno a productos, determinado a través de la cuantificación de olefina sin reaccionar y su sustracción de la cantidad inicial de olefina; la actividad catalítica se expresa como frecuencia de conversión (FC). La influencia de la relación molar S/C sobre el porcentaje de conversión de 1-hexeno está representada en la gráfica 10.

Tabla 6. Reactivos de partida para el estudio de variación de la relación molar sustrato/catalizador.

Ensayo	Relación molar (S/C)	Tolueno Masa (g) (Vol. (mL))	1-hexeno Vol. (mL)	1-hexeno Masa (g) (mMol)	Precursor Masa (g)/ (Mol x10⁻⁰⁵)
1	297	12,99 (15)	1,00	0,6690 (7,95)	0,0091 (1,34)
2	401	12,99 (15)	1,35	0,9031 (1,07)	0,0091 (1,34)
3	564	12,99 (15)	1,90	1,2710 (1,51)	0,0091 (1,34)
4	698	12,99 (15)	2,35	1,5721 (1,87)	0,0091 (1,34)
5	772	12,99 (15)	2,60	1,7393 (2,07)	0,0091 (1,34)

En la tabla 7 se observa que el porcentaje de conversión de la olefina disminuye al aumentar la cantidad de olefina para un tiempo fijo de reacción (1h) en todas las corridas. Es decir, al aumentar la relación molar sustrato/catalizador el porcentaje de conversión a productos disminuye. Este resultado refleja que la velocidad de reacción es constante en el intervalo de estudio.

Tabla 7. Efecto de la relación molar sustrato/catalizador sobre la actividad catalítica de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno.

Ensayo	Relación molar (S/C)	(%) Conversión Olefina	FC/día (ald n)	FC/día (ald iso)	FC/día (n+iso)	FC/día (n/iso)
1	297	60	1612	3092	4704	0,5
2	401	57	2012	4601	6613	0,4
3	564	52	2799	5951	8750	0,5
4	698	48	3482	7143	10625	0,5
5	772	45	3900	7740	11640	0,5

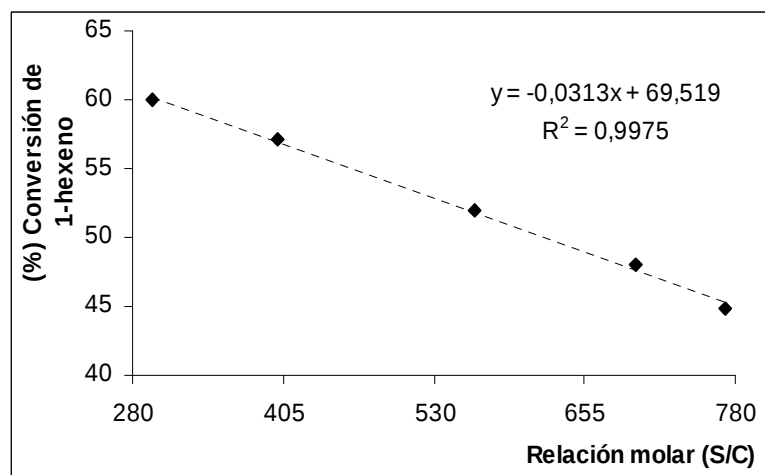
Condiciones: mmol precursor = 0,013; mmol $\text{P}(\text{OPh})_3$ = 0,11; mmol Rh = 0,027, P/Rh = 4, volumen de tolueno = 15 mL, $\text{P}(\text{CO}/\text{H}_2; 1:1)$ = 500psi, T = 80°C, t = 1h.

Como la conversión (%) depende de la concentración inicial de olefina (C_i), al ser mayor el valor de C_i menor será el valor de la conversión para un tiempo fijo y a igual velocidad de reacción.

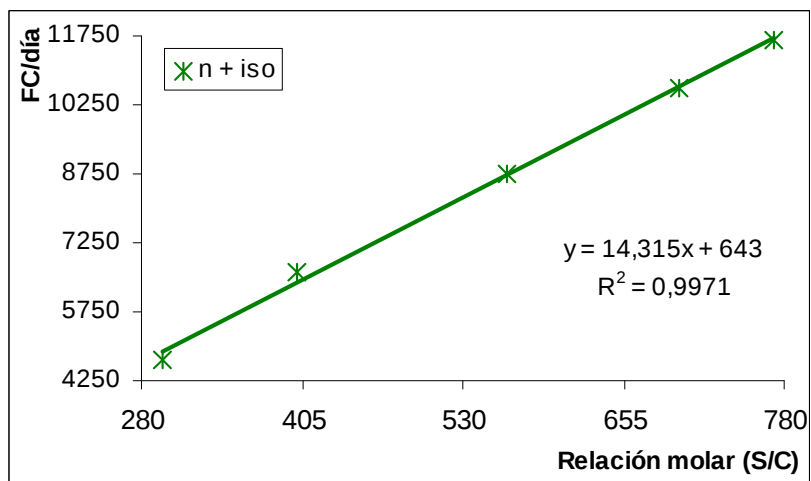
También se observa un incremento progresivo del valor de la frecuencia de conversión de los productos provenientes de la reacción de hidroformilación al incrementar la relación molar S/C (ver gráfica 11).

Los datos experimentales derivados de este estudio representados en las gráficas 11 y 12 facilitan la apreciación de las tendencias obtenidas. A medida que aumenta la cantidad de 1-hexeno para incrementar la relación molar S/C, el sistema presenta mayor actividad catalítica hacia la formación de los productos provenientes de

la reacción de hidroformilación de 1-hexeno; por tanto, la actividad catalítica es influenciada positivamente por el aumento de dicha relación.

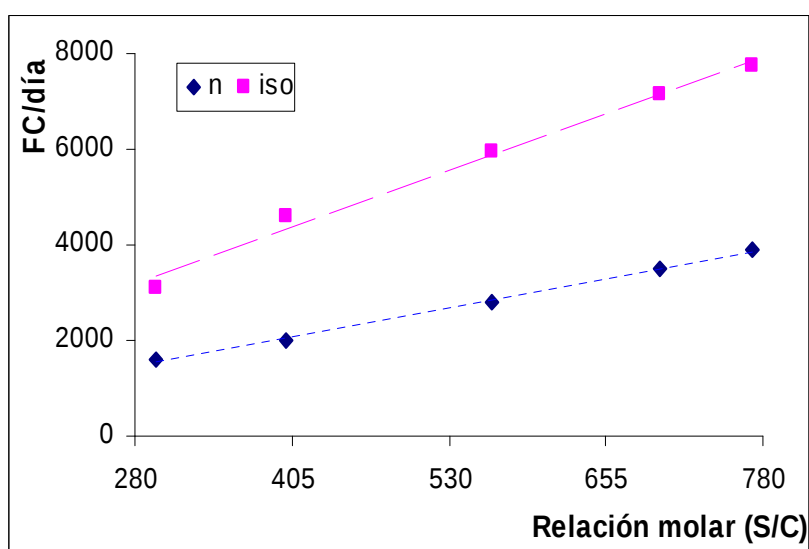


Gráfica 10. Porcentaje de conversión de 1-hexeno en función de la relación molar S/C.



Gráfica 11. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n + iso) en función de la relación molar S/C.

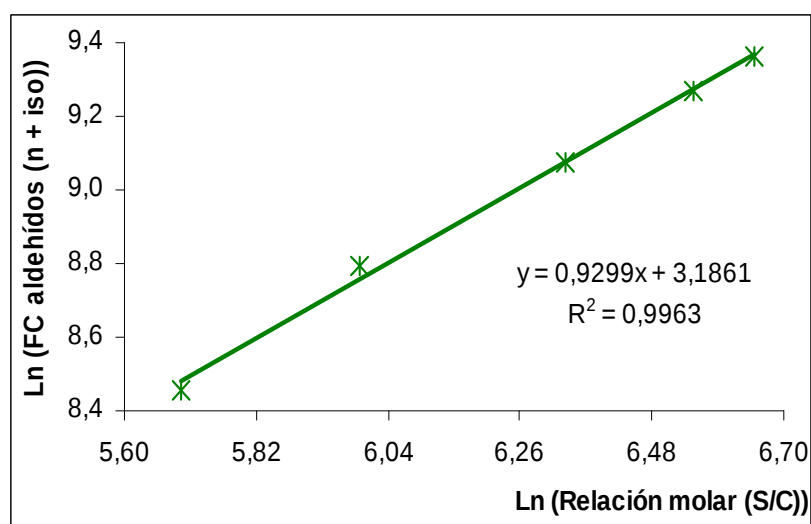
En la gráfica 12 se representan los valores de FC (n e iso) en función de la variación de la relación molar S/C. Se observa un incremento lineal de los valores de FC de ambos productos al aumentar la relación S/C en el intervalo estudiado. El iso se forma preferentemente predominando respecto a su isómero n.



Gráfica 12. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos (n e iso) en función de la relación molar S/C.

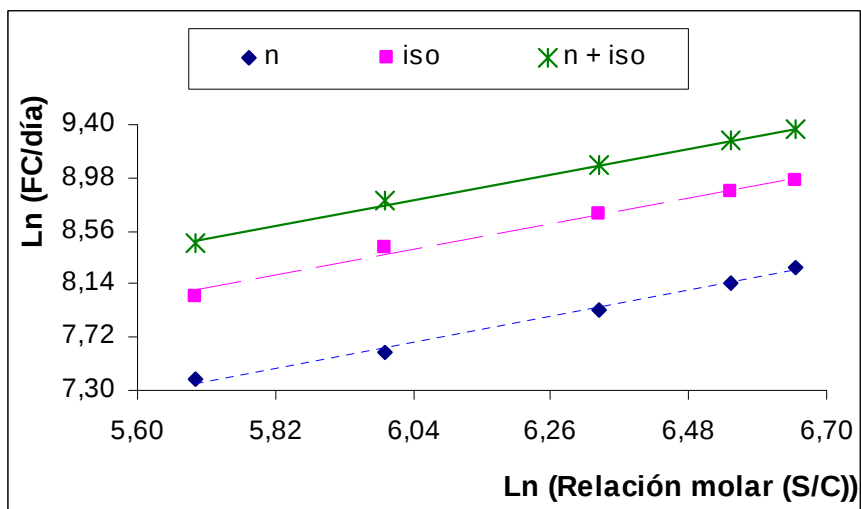
Adicionalmente, se graficó el valor del logaritmo neperiano de la frecuencia de conversión de ambos aldehídos, tanto de manera independiente como conjunta en función del valor del logaritmo neperiano de la relación molar S/C (gráficas 13 y 14). Se observa que hay una relación lineal entre ellos. Dicha dependencia lineal y positiva ($r^2 = 0,996$) sugiere que el orden con respecto a la concentración de 1-hexeno en el intervalo de estudio (280 – 780) corresponde a la unidad ($m = 0,93$).

Entonces, desde el punto de vista cinético este resultado indica una tendencia de primer orden con respecto a la concentración del 1-hexeno en el intervalo estudiado. Esto significa desde el punto de vista mecanístico la coordinación de la olefina al centro de Rh antes del paso determinante de la velocidad de reacción.

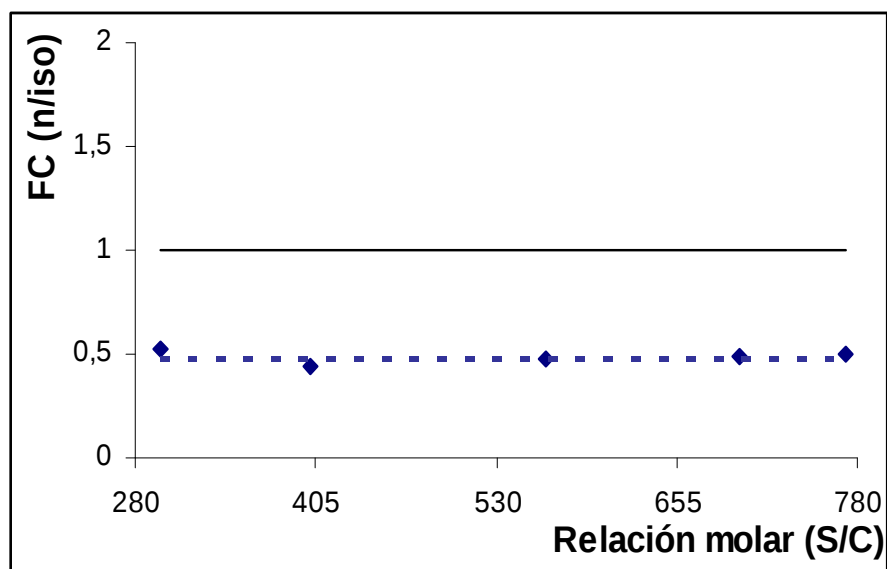


Gráfica 13. Valor del logaritmo neperiano de la FC de aldehídos (n + iso) en función del logaritmo neperiano de la relación molar S/C.

En la gráfica 15 se grafica la relación FC de aldehídos (n/iso) en función de la relación molar S/C. Se observa la relación n/iso se mantiene constante en el intervalo estudiado, $(0,48 \pm 0,03)$. Por tanto, la selectividad no se ve influenciada por la variación de la relación S/C en el intervalo 280-780.



Gráfica 14. Valor del logaritmo neperiano de la FC de aldehídos en función del logaritmo neperiano de la relación molar S/C.



Gráfica 15. Relación de la FC aldehído (n/iso) en función de la relación molar S/C.

5.4 Estudio de la variación de la concentración molar de catalizador sobre la actividad catalítica del sistema $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno con mezcla CO/H₂ 1:1.

La concentración molar del complejo dinuclear de rodio(I) se varió en el intervalo (1,68 - 5,06)mM manteniendo constante la relación molar P/Rh (4), la cantidad de sustrato (7,95mmoles), la presión de CO/H₂ en 500 psi (34atm) y la temperatura (80 °C) durante 1h.

La tabla 8 contiene la información referente a las cantidades de reactivos necesarios para mantener las condiciones constantes y las cantidades de precursor empleadas para variar la concentración molar del precursor en el intervalo de estudio. El 1-hexeno se emplea como sustrato y el tolueno como disolvente.

Bajo estas condiciones de reacción los productos orgánicos detectados por CG y Ms-GC fueron aquellos provenientes de la reacción de hidroformilación (heptanal y 2-metilhexanal) y el producto de isomerización (2-hexeno).

En la tabla 9 se presenta la conversión de 1-hexeno a productos cuantificando la cantidad de olefina que no reaccionó y la actividad catalítica definida como frecuencia de conversión (FC). La influencia de la cantidad del precursor sobre el porcentaje de conversión de 1-hexeno está representada en la gráfica 16.

Tabla 8. Reactivos de partida para el estudio de variación de la concentración molar del catalizador.

Ensayo	Rh mM	Tolueno Masa (g) (Vol. (mL))	Precursor Masa (g) (Mol $\times 10^{-05}$)	Trifenil fosfito Masa (g)	1-hexeno Vol. (mL)
1	1,68	12,99 (15)	0,0091 (1,34)	0,0329	1,00
2	2,26	12,99 (15)	0,0123 (1,81)	0,0464	1,00
3	2,81	12,99 (15)	0,0153 (2,26)	0,0605	1,00
4	3,47	12,99 (15)	0,0186 (2,74)	0,0705	1,00
5	4,22	12,99 (15)	0,0230 (3,38)	0,0866	1,00
6	5,06	12,99 (15)	0,0275 (4,04)	0,1035	1,00

El efecto de la variación de la concentración molar del complejo dinuclear de rodio(I) en la actividad catalítica de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno bajo condiciones de gas de síntesis puede analizarse con la información contenida en la tabla 9.

En la tabla 9 se observa que el porcentaje de conversión de 1-hexeno en la reacción de hidroformilación disminuye lentamente en el subintervalo (1,68 – 3,47)mM de Rh y decrece significativamente al incrementar la concentración molar de Rh en el subintervalo (3,47 – 5,06)mM.

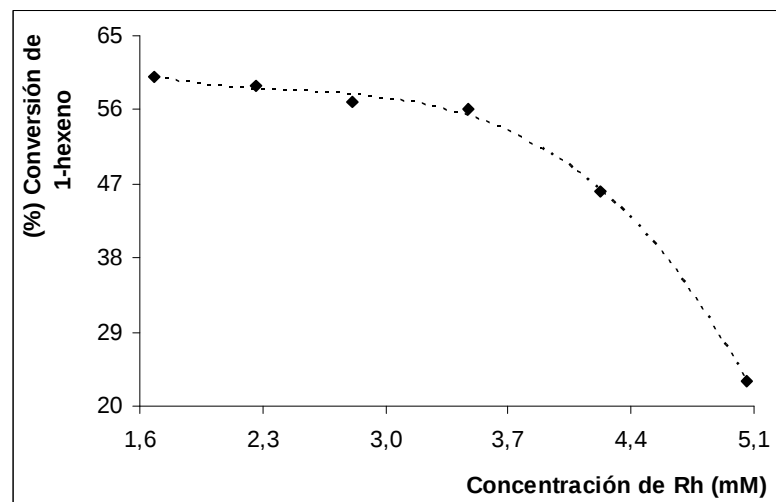
Tabla 9. Efecto de la concentración molar de catalizador sobre la actividad catalítica de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Bn}_2\text{CS}_2)(1,5\text{-cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$ para la hidroformilación de 1-hexeno.

Ensayo	Rh mM	(%) Conversión Olefina	FC/día (n)	FC/día (iso)	FC/día (n+iso)	FC/día (n/iso)
1	1,68	60	1612	2683	4295	0,60
2	2,26	59	1038	2093	3131	0,50
3	2,81	57	874	1544	2418	0,57
4	3,47	56	711	1258	1969	0,57
5	4,22	46	461	824	1285	0,56
6	5,06	23	353	178	531	1,98

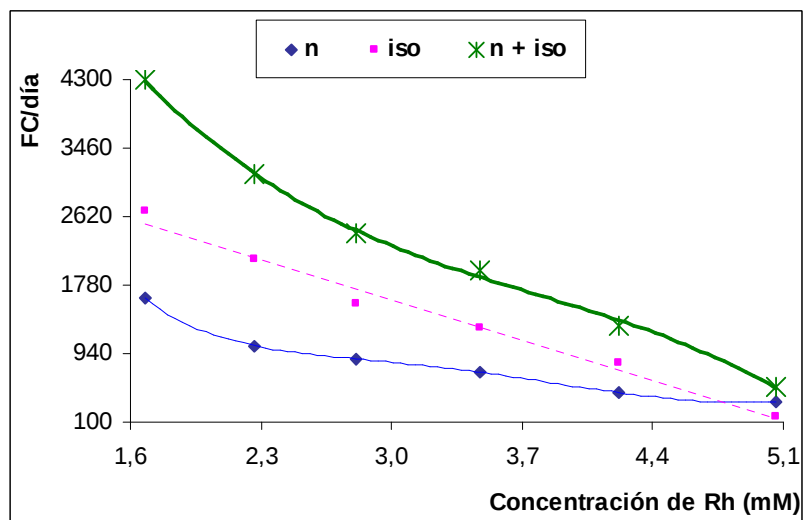
Condiciones: mmol sustrato = 7,95; P/Rh = 4; volumen de tolueno = 15 mL, $\text{P}(\text{CO}/\text{H}_2; 1:1) = 500\text{psi}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 1\text{h}$.

También se observa una disminución progresiva del valor de la frecuencia de conversión (FC) de los productos provenientes de la reacción de hidroformilación al incrementar la concentración molar de Rh (ver gráfica 17).

En la gráfica 17 se ilustra la dependencia existente entre la actividad catalítica del complejo y la concentración molar del mismo. Se observa que no existe una relación lineal de la actividad catalítica (FC) en función de la concentración molar de Rh en el intervalo de estudio [el valor de la regresión lineal para la FC (n+iso) vs [Rh] mM, $r^2 = 0,966$].

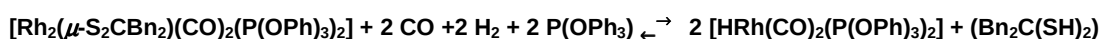


Gráfica 16. Porcentaje de conversión de 1-hexeno en función de la concentración molar de catalizador.



Gráfica 17. Frecuencia de conversión (FC) de aldehídos en función de la concentración molar de catalizador.

La disminución de la FC al incrementar la concentración molar del precursor catalítico dinuclear es consecuencia de la existencia de un equilibrio entre las especies dinucleares y mononucleares, proviniendo estas últimas de la fragmentación del precursor (ec. 1).



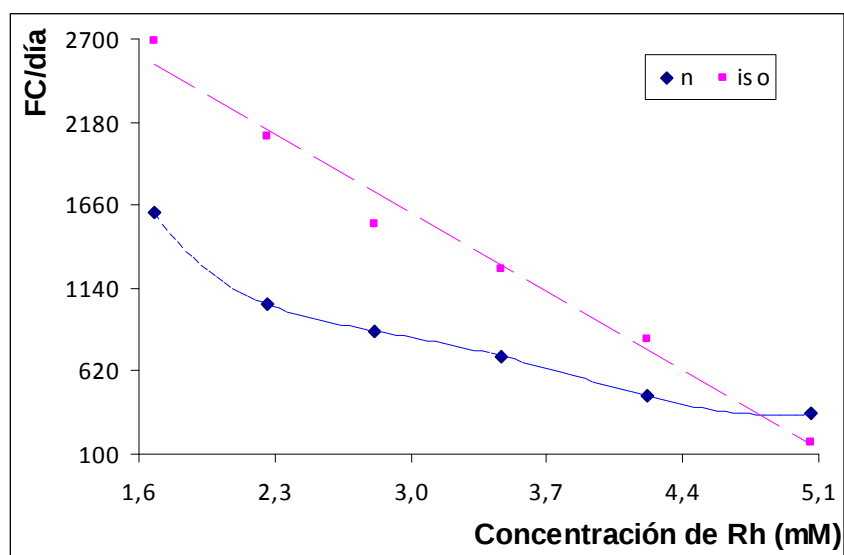
(ec. 1)

A bajas concentraciones molares de precursor dinuclear, el equilibrio se encuentra desplazado hacia la especie responsable de la actividad catalítica, es decir, hacia la especie activa ($[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{CO})_2(\text{P(OPh)}_3)_2]$). En el caso de altas concentraciones (4 veces la concentración inicial) predominan las especies menos activas ($[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{P(OPh)}_3)_2]$).

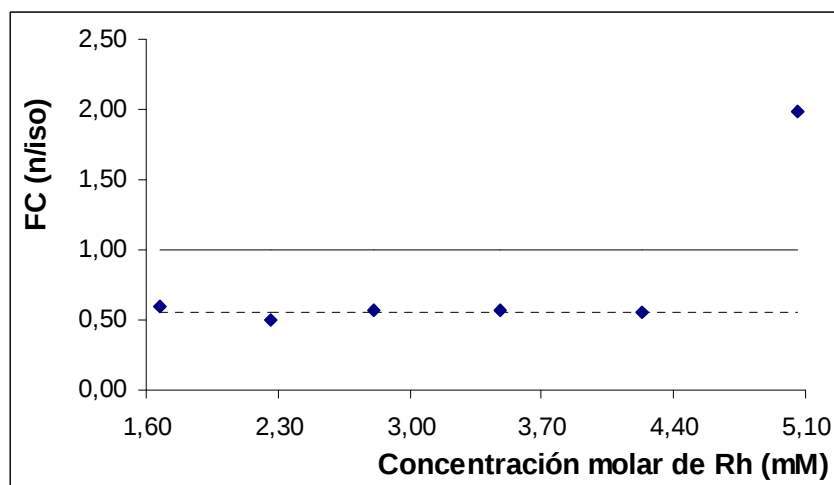
Bajo las condiciones de hidroformilación empleadas, las especies responsables de la actividad catalítica y la regioselectividad obtenida son los complejos dinucleares *gem*-ditiolato de rodio(I).

En la Gráfica 18 se ilustran las FC de cada aldehído (n e iso) en función de la concentración molar de rodio [Rh]. Se observa formación del aldehído ramificado (iso) preferentemente sobre el aldehído lineal (n) para las concentraciones molares comprendidas en el subintervalo (1,68 - 4,22)mM de Rh. En este sentido, la regioselectividad con respecto a la formación del aldehído *iso* se mantiene constante con el incremento de la concentración molar de catalizador en el subintervalo (1,68 - 4,22)mM. La relación de FC (n/i) se mantiene alrededor de $(0,56 \pm 0,04)$ hasta una concentración molar de Rh inferior a 4,22mM, favoreciendo la formación del aldehído lineal respecto al ramificado para la concentración molar con magnitud 5,06mM (ver gráfica 19). Es conveniente acotar que, para este último ensayo se evidencia la formación de 2-hexeno proveniente de la reacción de isomerización del

1-hexeno en cantidad significativa; sin embargo, no puede cuantificarse debido a su solapamiento con el sustrato.



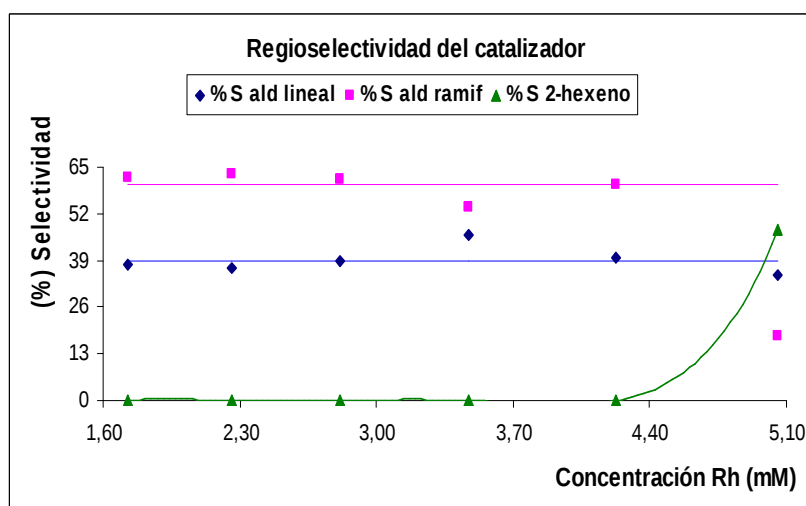
Gráfica 18. Frecuencia de conversión (FC) de aldehído (n + iso) en función de la concentración molar de catalizador.



Gráfica 19. Relación de la FC (n/iso) en función de la concentración molar de catalizador.

En la gráfica 20 se ilustra el efecto de la variación de la concentración de precursor sobre el (%) porcentaje de selectividad (quimioselectividad).

La quimioselectividad se mantiene constante hacia la formación de aldehídos en el intervalo (1,68 - 4,22)mM. Para 5,06mM de catalizador se pierde la quimioselectividad debido a la formación de 2-hexeno proveniente de la reacción de isomerización.



Gráfica 20. Porcentaje de selectividad en función de la concentración molar de catalizador.

Con los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de hidroformilación de 1-hexeno en presencia de gas de síntesis, se propone el siguiente mecanismo de reacción:

- Sustitución de los ligandos 1,5-ciclooctadieno del precursor catalítico (COD) por ligandos monóxido de carbono (CO) para generar la especie tetracarbonilada.
- Coordinación de ligandos fósforo-dadores en sustitución de dos ligandos monóxido de carbono.
- Adición oxidativa del hidrógeno molecular a un centro metálico.
- Coordinación de la olefina al centro metálico.
- Migración del hidruro a la olefina.
- Migración del grupo alquilo al carbonilo coordinado, asistido por la coordinación de otro ligando carbonilo.
- Migración del hidruro restante para favorecer la eliminación reductiva, formándose el aldehído y la especie activa, cerrando el ciclo catalítico.

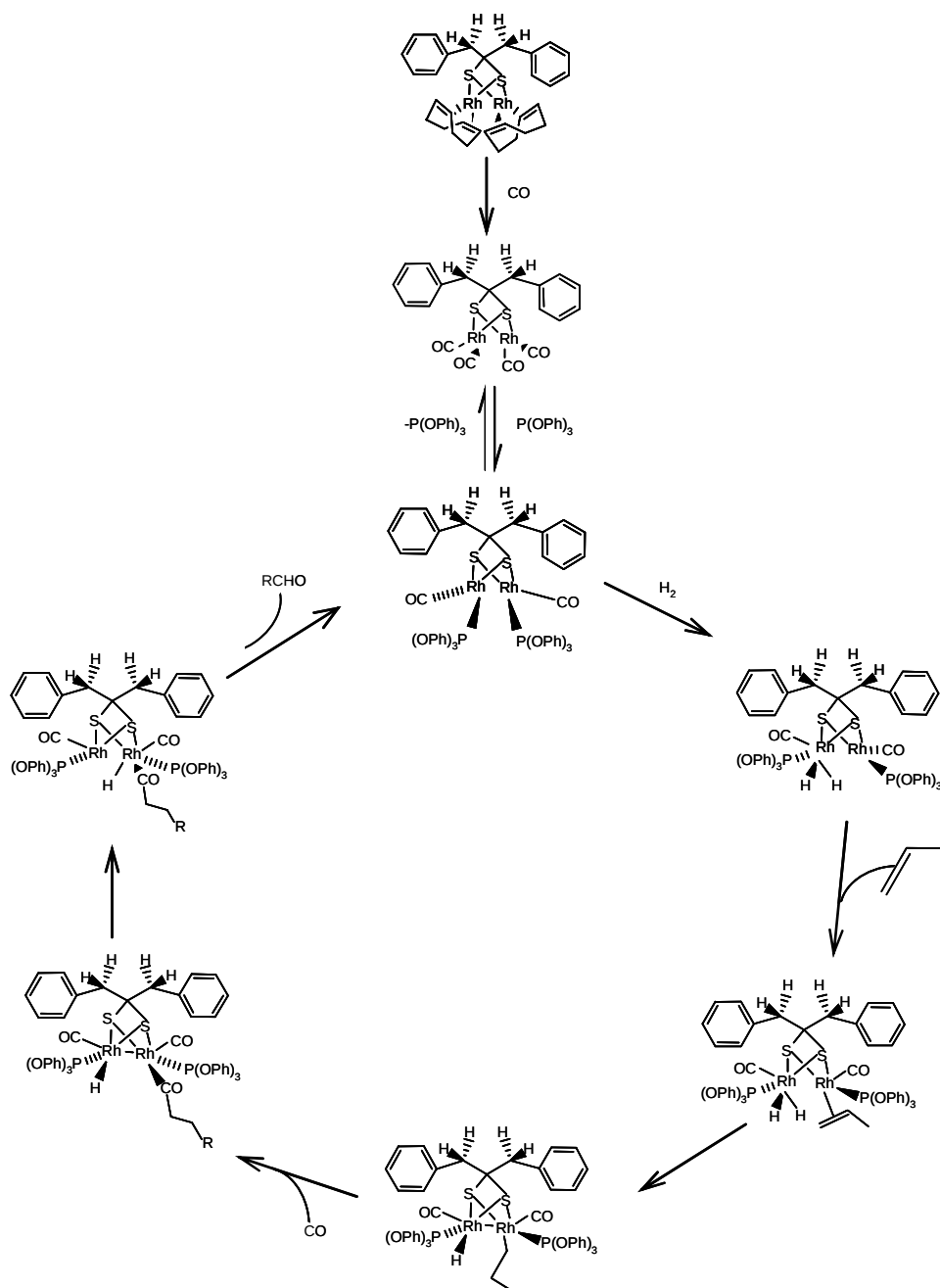


Figura 15. Ciclo catalítico propuesto para la hidroformilación de 1-hexeno con el complejo dinuclear *gem*-ditiolato de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.

VI. Conclusiones.

De los resultados obtenidos en los estudios cinéticos y la actividad catalítica para la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo dinuclear *gem*-ditiolato de rodio(I) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]/\text{P}(\text{OPh})_3$, se concluye:

La actividad catalítica presentó una dependencia no lineal con respecto a la variación de la presión de gas de síntesis en el intervalo 100 psi (7atm) - 500 psi (34atm).

La actividad catalítica presentó una dependencia lineal con respecto a la variación de la temperatura en el intervalo (63 °C (336 K) – 79 °C (352 K)).

Para temperaturas comprendidas en el intervalo (63 °C (336 K) – 79 °C (352 K)), la energía de activación observada de la reacción de hidroformilación es 8,55 mJ/mol.

La actividad catalítica presentó una dependencia lineal de primer orden con respecto a la variación de la relación molar sustrato/catalizador en el intervalo 280 – 780. Este resultado indica que la coordinación de la olefina al centro metálico se lleva a cabo irreversiblemente.

La actividad catalítica presentó una dependencia no lineal con respecto a la concentración molar del catalizador en el intervalo (1,67 – 5,05) mM. Esta dependencia fue explicada suponiendo la presencia de especies con diferentes nuclearidad.

VII. Bibliografía.

- [¹] L. Crespi Serrano en "*Hidroformilación asimétrica de olefinas con catalizadores de rodio(I) difosfitos metalocrocílicos.*" Tesis Doctoral; Universitat Autònoma de Barcelona (2007).
- [²] R.A: van Santen y P.W.N.M. van Leeuwen en "*Catálisis: an Integrated Approach,*" eds. J.A. Moulin y B.A. Averill, (2000), pág. 5.
- [³] J.C. Bayón en "*Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea,*" eds. L. Oro y E. Sola, CYTED, Reproducciones S.A. Zaragoza, (2000), pág. 11.
- [⁴] B. Cornils y W.A: Herrman en *Applied Homogeneous Catálisis with Organometallic Compounds*, VCH, (1996), pág, 19; A.M. Trzeciak, J.J. Ziolkowski, *Coosd. Chem. Rev.*, (1999), 883,190; C. Botteghi, M. Marchetti y S. Paganelli en *Transition metals for Organic Synthesis*, eds. M. Beller y Bole, Wiley-VCH, (1998), 1, pág. 25; S. Castillón y E. Fernández en *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, eds. P.W.N. van Leeuwen y C. Claver, Kluwer Academia Publisher, 2000, pág. 145.
- [⁵] A. Otero en "*El hidrógeno en procesos catalíticos*" UCLM. Puertollano, Julio (2007).
- [⁶] J. A. Brito Castro en "*Estudio de la actividad catalítica de los complejos de rodio [Rh(COD)(amina)₂]PF₆. Inmovilizado en poli-(4-vinilpiridina), para la hidrogenación y/o hidroformilación de 1-hexeno y 1-octeno bajo las condiciones de la RDGA.*" TEG-UCV (2000).
- [⁷] F. Hung-Low, G. C. Uzcátegui, J. Álvarez, M. Ortega, A. J. Pardey, C. Longo, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **84**, 87 (2005). F. Hung-Low, G. C. Uzcátegui, M. Ortega, A. B. Rivas, J. E. Yáñez, J. Álvarez, A. J. Pardey, C. Longo, *Catal. Today.*, **107-108**, 273 (2005).
- [⁸] T. L. Brown, H. E. LeMary, B. E. Bursten en "*Química la Ciencia Central*", 5^{ta} ed., Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A., México, p. 565 (1993).
- [⁹] 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 en "*Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*", Zaragoza, cap. 1 (2000).

- [10] A.B. Rivas, et al., J. Mol. Catal. A: Chemical. En Prensa (2008).
- [11] R. Sánchez-Delgado en *“Organometallic Chemistry: Basis for Catalysis”*.IVIC (1991)
- [12] D. Marcano; L. Cortés. *“Fundamentos de Química Orgánica”*, Ediciones Vicerrectorado Académico-UCV (SADPRO), Venezuela, Capítulo 7 (1998).
- [13] <http://organical.org/2007>.
- [14] C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner y H. W. Bohnen en *“Applied Homogeneous Catálisis with Organometallic Compounds,”* eds. B. Cornils y W. Altermann, Wiley-VCH, (2002), 2, pág, 31.
- [15] R. Davis; G. Corles. *J. Chem. Ed.* **19** (1982) 48.
- [16] A. García Sánchez en *“Isomerización de Epóxidos lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos.”* Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos, (2005).
- [17] R. I. Pruett. *J. Chem. Ed.* **63** (1986) 196.
- [18] L.H. Slaugh, R.D. Mullineaux, *US Patent por Shell Oil*, 3, 239, 569, (1966), 260632000. L.H. Slaugh, R.D. Mullineaux, *US Patent por Shell Oil*, 3, 239, 570, (1966), 260632000. L.H. Slaugh, R.D. Mullineaux, *J. Organomet. Chem.*, (1968), 13, 469.
- [19] J. A. Osborn, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Commun*, (1965), 17.
- [20] A. B. Rivas, J. M. Gascón, F. J. Lahoz, A. J. Pardey, L. A. Oro, J. J. Pérez-Torrente. *Inorg. Chem.* En prensa (2008).
- [21] Proceedings de las Jornadas de Investigación de la Facultad de Ciencias, Caracas, (2008)
- [22] M. A. F. Hernandez-Gruel, G. Gracia-Arruego, A. B. Rivas, I. T. Dobrinovich, F. J. Lahoz, A. J. Pardey, L. A. Oro, J. J. Pérez-Torrente, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5677-5683 (2007).
- [23] D. Little en *“Catalytic Reforming”*, Pem Wel Publishing, (1958).
- [24] M. Rosa-Brussin, F. Avendaño en *“Catalizadores-Procesos: Curso Básico, Material de Apoyo”*, Caracas, (2004).

- [²⁵] J. F. Le Page en "*Applied Heterogeneous Catalysis*", Technip, Paris, Cap. 9, (1987).
- [²⁶] Suárez José D., *Hidroformilación de olefinas por el complejo gem-ditiolato de rodio* $[Rh_2(\mu-S_2CBn_2)(cod)_2]$. Tesis de Maestría, Universidad Central de Venezuela, Caracas, (2009).
- [^A] Robinson, Robinson en "*Análisis Instrumental*". Prentice Hill; 2001
- [^B] D. Skoog, J. Holler, C. West en "*Química Analítica*", 7^{ma} Edición, McGraw-Hill. (2001)
- [^C] D. Skoog, J. Holler, T. Nieman en "*Principios de Análisis Instrumental*", 5ta Edición, McGraw-Hill, España, 2001.
- [^D] H. Walton en "*Análisis Químico e Instrumental Moderno*". Editorial Reverté, España. (1978).
- [^E] G.W. Parshall y S.D. Ittel en "*Homogeneous Catálisis*," Wiley Interscience, (1992), pág. 2; 11.
- [^F] B. Cornils y W.A. Herrman en "*Applied Homogeneous Catálisis with Organometallic Compounds*," VCH, 1996, pág, 19; A.M. Trzeciak, J.J. Ziolkowski, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 883,190.
- [^G] I. Guo, B. E. Hanson, I. Toth, I. Toth, M. E. Davis. *J. Organomet. Chem.* **403** (1991) 221.
- [^H] P. Kalck, Eds. A. de Meijere, H Tom Dick en "*Organometallics in Organic Synthesis*." Springer Verlag, Weinheim. (1987) 297, (b) P. Kalck. *Polyhedron*. **7** (1998) 2441.
- [^I] N. Gunnar en "*Enciclopedia de salud y Seguridad en el trabajo: metales: propiedades químicas y toxicidad*", www.mtas.es/insht/EncOIT/pdf/tomo2/63.pdf.2007.
- [^J] A. Dedieu, P. Escaffre, J.M. Frances, P. Kalck. *New. J. Chim.* **10** (1986) 631
- [^K] R. Davis, J.W. Epton, T.G. Southern. *J. Mol. Catal.* **77** (1992) 159.
- [^L] R. H. Gao, R.J. Angelici. *Organometallics* **17** (1998) 3063.
- [^M] J. Balue, J.C. Bayón. *J. Mol. Catal. A.* **137** (1999) 193

[N] P Escaffre, A. Thorez, Ph. Kalck, B. Benson, R. Perron, Y. Colleuille.
J. Organomet. Chem. **C17** (1986) 302. P. Kalck, Y. Peres, R. Queau, J. Molinier,
P Escaffre, E. L. Oliveira, B. Peyrille. *J. Organomet. Chem.* **C16** (1992) 426.

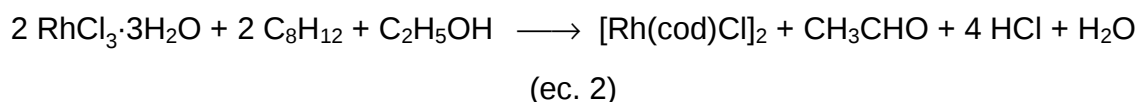
VIII. Anexos.

**Apéndice 1. Descripción del método de preparación del precursor catalítico.
(complejo dinuclear *gem*-ditiolato de rodio (I)) $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.**

La síntesis del complejo $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$ se realiza en tres pasos. Primero se realiza la síntesis sucesiva de dos dímeros de rodio el $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ y $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{cod})]_2$ y a partir de este último se prepara el complejo dinuclear $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$. A continuación se describen en detalle la preparación de estos complejos de rodio. Todos los complejos sintetizados deben caracterizarse por espectroscopía infrarroja (IR) en KBr.

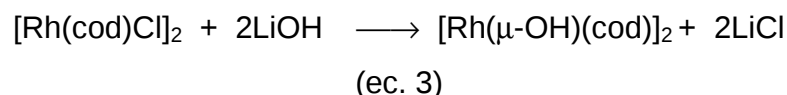
♠ Síntesis de di- μ -cloro-bis-(1,5-ciclooctadieno)rodio(I), $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

La reacción entre el $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el 1,5-ciclooctadieno en etanol bajo reflujo durante 3 horas, da como resultado un sólido de color amarillo naranja. La ecuación estequiométrica que describe la reacción es la siguiente:



♠ Síntesis de di- μ -hidroxi-bis-(cod)rodio(I), $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{cod})]_2$.

La reacción entre el dímero de rodio $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ y el hidróxido de litio, da como resultado un sólido de color amarillo. La reacción es la siguiente:



♠ **Síntesis de 1,3-difenil-2,2-dimercaptopropano, $\text{Bn}_2\text{C}(\text{SH})_2$**

La reacción de 1,3-difenil-2-propanona con H_2S (g) a -55°C en ácido clorhídrico gaseoso (cloruro de hidrógeno) durante 4 horas, da lugar al 1,3-difenil-2,2-dimercaptopropano (figura 16), $\text{Bn}_2\text{C}(\text{SH})_2$ (rendimiento cercano al 80%). El producto es un sólido rosado claro.

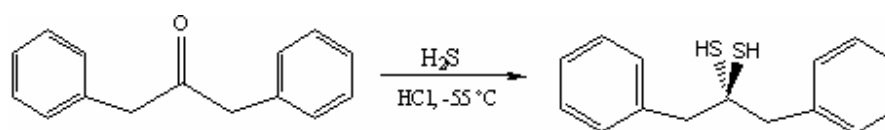
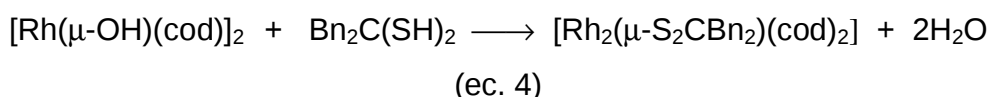


Figura 16. Síntesis de 1,3-difenil-2,2-dimercaptopropano.

♠ **Preparación de $[\text{Rh}_2(\mu\text{-S}_2\text{CBn}_2)(\text{cod})_2]$.**

La reacción equimolar entre el dímero de rodio $[\text{Rh}(\mu\text{-OH})(\text{cod})]_2$ y el ligando 1,3-difenil-2,2-dimercaptopropano $\text{Bn}_2\text{C}(\text{SH})_2$ en diclorometano, bajo atmósfera inerte y a temperatura ambiente, da lugar a una solución de color rojo-naranja, de la cual se produce la precipitación de un sólido del mismo color al agregarle etanol. La reacción es la siguiente:



Apéndice 2. Cromatograma modelo de las muestras líquidas obtenidas en la elaboración de los patrones de las curvas y de los productos de reacción.

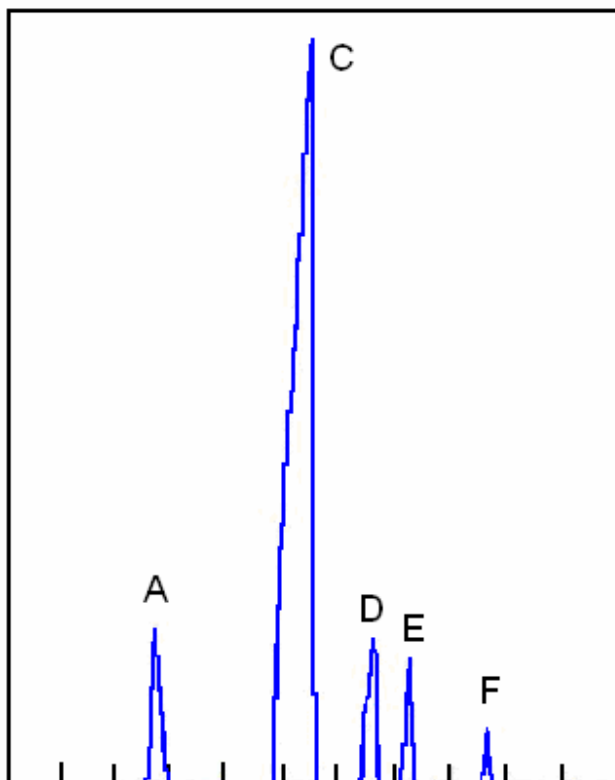


Figura 17. Cromatograma del producto de reacción sin estándar interno.

- A: 1-hexeno (tiempo de retención 1,700)
- C: tolueno (tiempo de retención 4,416)
- D: 2-metilhexanal (tiempo de retención 5,450)
- E: heptanal (tiempo de retención 6,130)
- F: trifenilfosfito (tiempo de retención 7,580)

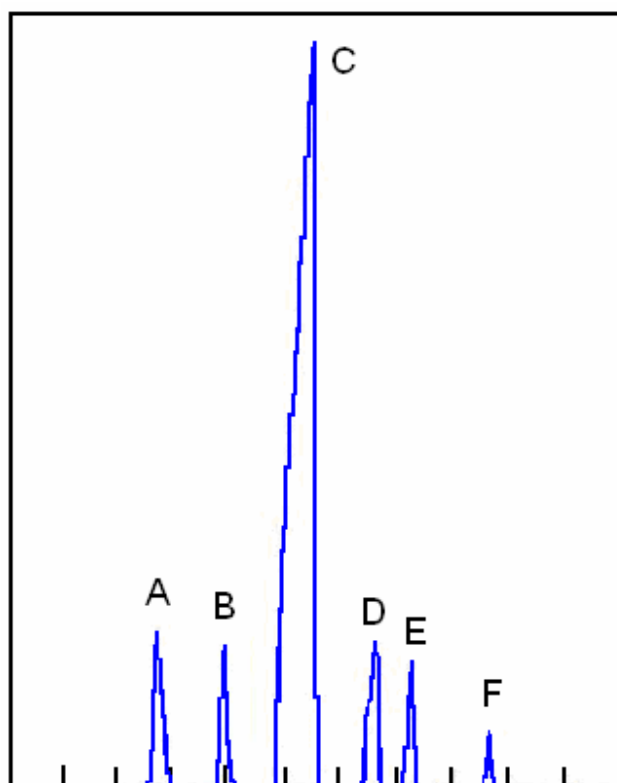


Figura 18. Cromatograma del producto de reacción con estándar interno (heptano).

- A: 1-hexeno (tiempo de retención 1,700)
- B: heptano (tiempo de retención 2,930)
- C: tolueno (tiempo de retención 4,416)
- D: 2-metilhexanal (tiempo de retención 5,450)
- E: heptanal (tiempo de retención 6,130)
- F: trifenilfosfito (tiempo de retención 7,580)

Apéndice 3. Análisis mediante espectrometría de masas.

Una vez llevada a cabo la reacción de hidroformilación de 1-hexeno, la mezcla de reacción fue analizada por un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas para identificar los productos de reacción. La tabla 10 presenta los productos obtenidos y la selectividad. Es de hacer notar que también se detectaron productos de isomerización pero en baja proporción (< 3 %) y no son reportados en la tabla.

Tabla 10. Productos obtenidos en la hidroformilación de 1-hexeno.

Olefina	Productos	Selectividad ^b (%)
1-hexeno	heptanal	75
	2-metil-hexanal	22

Condiciones: moles de precursor = $1,7 \times 10^{-5}$ mol (11,6 mg), moles de olefina = 1×10^{-2} moles, Olefina/rodio = 300, $P(\text{OPh})_3 = 1,36 \times 10^{-4}$ mol, $P(\text{OPh})_3/\text{Rh} = 4$, tolueno = 16 mL, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 100$ psi (6,8 bar), $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$, $T = 80$ °C. Tiempo 2 horas.

Selectividad= (área del productos $i/\sum$ áreas de todo los productos) $\times 100$

La reacción que se lleva a cabo en la hidroformilación de 1-hexeno es la siguiente:

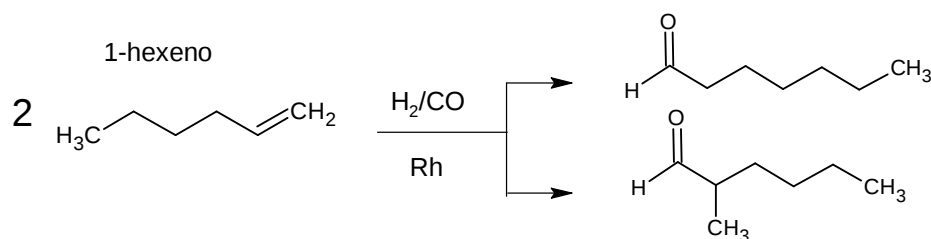
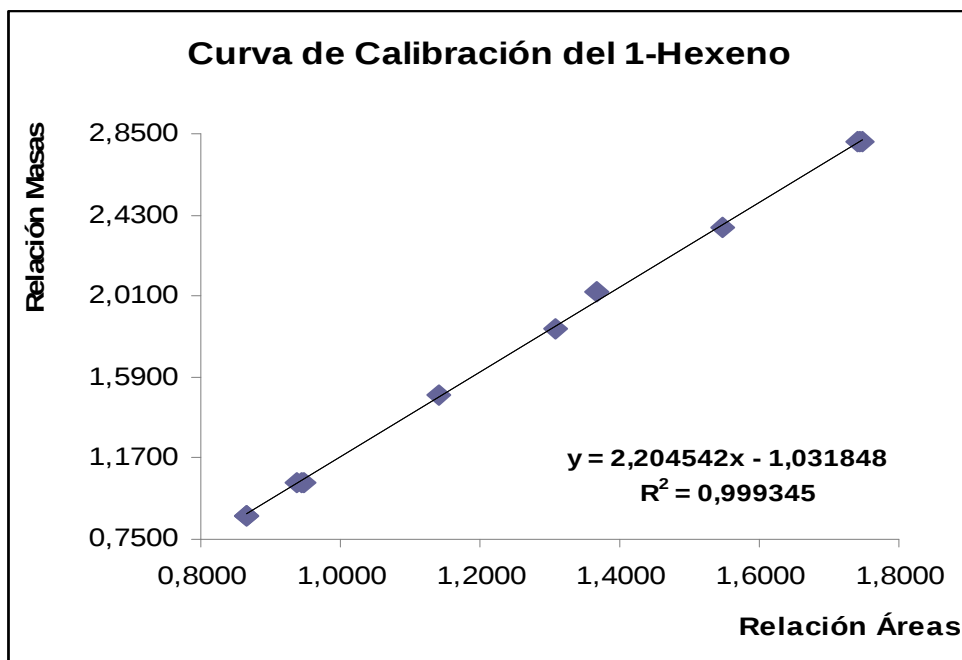
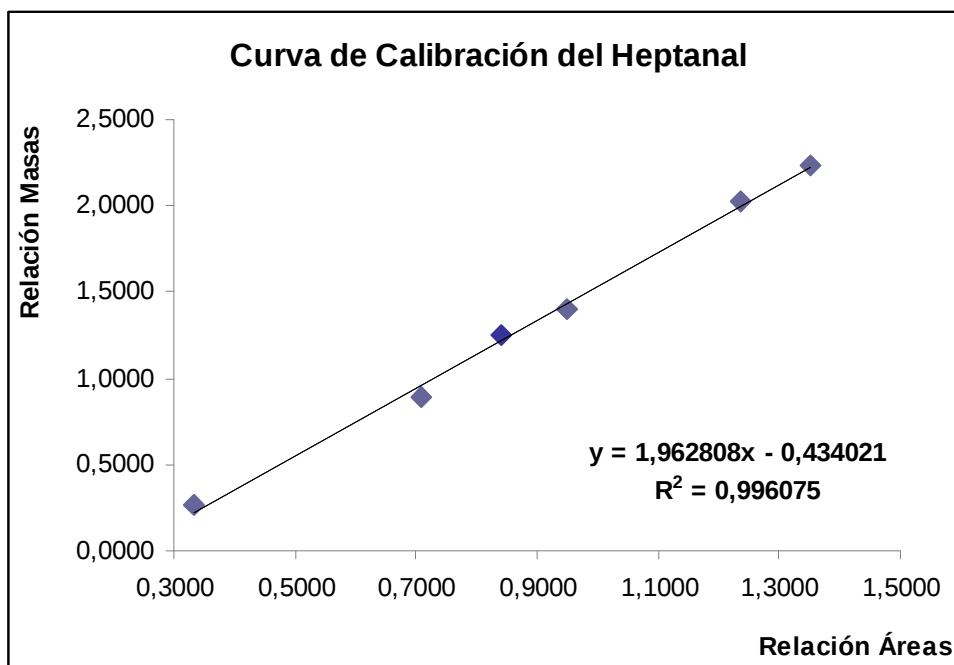


Figura 19. Productos obtenidos al hidroformilar 1-hexeno en condiciones de gas de síntesis.

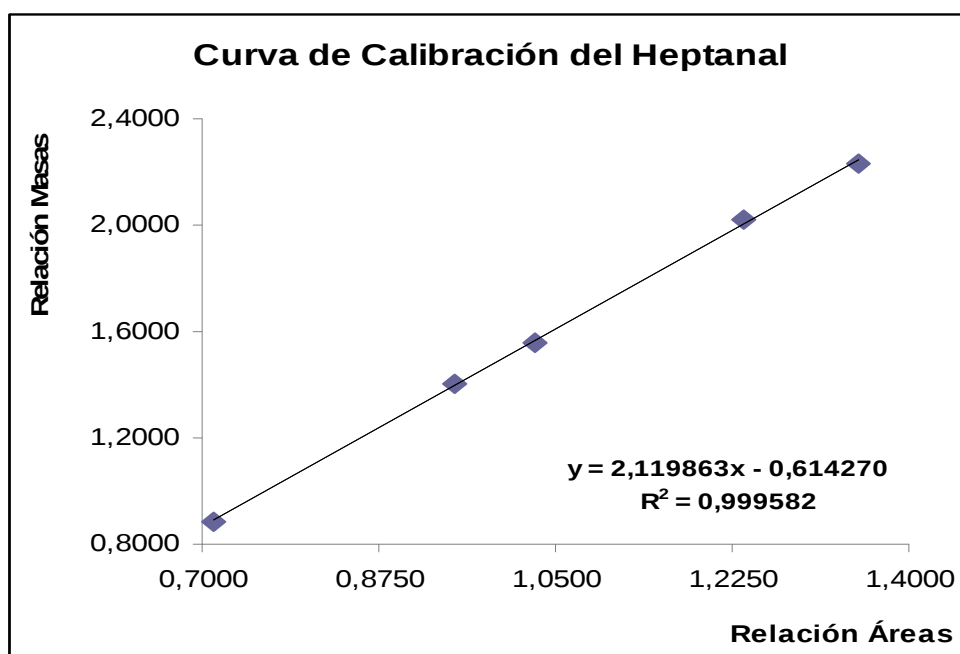
Apéndice 4. Curvas de Calibración.



Gráfica 21. Curva de calibración de 1-hexeno (2010).



Gráfica 22. Curva de calibración de heptanal (2010).



Gráfica 23. Curva de calibración de heptanal (2009).

Apéndice 5. Energía de activación.

Ecuación de Arrhenius

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

donde K es la constante de velocidad de la reacción.

k_0 es el factor preexponencial o de frecuencia.

E_a es la energía de activación de la reacción.

R es la constante de los gases ideales, 8,314 J/mol K

T es la temperatura de la reacción en kelvin.

Al aplicar el Logaritmo Neperiano a esa ecuación obtenemos:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right)$$

En la gráfica 9 se ilustró el gráfico tipo Arrhenius, el cual se obtuvo al graficar $\ln (FC)$ vs. $1000/T$. Al realizar una regresión lineal se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 11,387 - 1,0286x$$

donde y es el valor de $\ln (FC)$.

El punto de corte (11,387) se corresponde con el factor preexponencial.

La pendiente (-1,0286) es proporcional al valor de **E_a/R** .

X es el valor de (1000/T).

Despejando y resolviendo E_a .

$$-E_a/R = -1,0286 \times 1000$$

$$E_a = 8,55 \text{ KJ/mol.}$$