

REACCIONES DE CARBONILACION Y DESCARBONILACION  
CATALIZADAS EN FASE HOMOGENEA POR  
COMPLEJOS DE RODIO

Tesis que presenta

NOE ROSAS ESPINOSA

Para la obtención del grado de Doctor en Ciencias

Octubre de 1988

**U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA**

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA  
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

0429 ca

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL LABORATORIO DE CATALISIS DE LA UNIVER-  
SIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA, Y EN EL LABORATORIO  
1-5 DEL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE  
MEXICO.

DIRECTOR DE LA TESIS:

DR. RICARDO GOMEZ ROMERO

ESTE TRABAJO FUE REALIZADO GRACIAS  
AL CONVENIO OEA-CONACYT PROCYT 86-87.

## CONTENIDO

## RESUMEN

## INTRODUCCION

1

## PRIMERA PARTE

I	METALES DE TRANSICION Y CATALISIS	5
	Formas de enlaces en los metales de transición	6
	Estados de oxidación e insaturación coordinativa	8
II	REACCIONES ORGANOMETALICAS DE IMPORTANCIA EN CATALISIS	10
	Asociación directa del substrato	
	Disociación de ligantes	
	Adiciones oxidativas	11
	Eliminación reductiva	12
	Reacciones de inserción	12
III	PRINCIPALES REACCIONES CATALIZADAS EN FASE HOMOGENEA	
	Hydrogenación (mecanismos de activación de H <sub>2</sub> y del substrato)	14
	Reacciones de carbonilación	21
	Reacciones de descarbonilación	23
IV	CATALISIS HOMOGENEA Y SUS APLICACIONES INDUSTRIALES	25
V	DESCARBONILACION CATALITICA EN FASE HOMOGENEA DE BENZALDEHIDOS POR COMPLEJOS DE RODIO: RELACIONES DE ENERGIA LIBRE	28
	Relación $\sigma$ de Hammett	29

## PARTE EXPERIMENTAL

VI	SINTESIS DE LIGANTES FOSFINICOS	31
	Preparación de complejos mononucleares de rodio	33
	Pruebas de actividad catalítica de los complejos, en las reacciones de descarbonilación	33
VII	RESULTADOS Y DISCUSION	34

## SEGUNDA PARTE

I	QUIMICA DE LOS CUMULOS MOLECULARES DE METALES DE TRANSICION	45
	Enlaces químicos en cúmulos moleculares	46
	Enlace metal-metal (Regla de los 18 electrones)	
	Teoría de los pares electrónicos del esqueleto poliédrico	51
	Enlace metal-ligante (diversos tipos de enlace)	53
	Reactividad de los cúmulos moleculares	54
	Ataque electrofílico	55
	Adición nucleofílica sobre el esqueleto metálico	55
	Adición nucleofílica sobre los ligantes	56
	Adición oxidativa	57
II	CATALISIS HOMOGENEA POR CUMULOS MOLECULARES	59
III	HIDROFORMILACION DE OLEFINAS CON CUMULOS CARBONILOS DE RODIO	64

IV	PARTE EXPERIMENTAL	
	Síntesis y Caracterización de Cúmulos de Rodio	67
	Síntesis de $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$	67
	Síntesis de $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	69
	Síntesis de $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	70
	Caracterización de los cúmulos	71
V	REACCIONES DE HIDROFORMILACION DE CICLOHEXENO	76
	Pruebas de actividad catalítica	
VI	RESULTADOS	77
	Efecto de la temperatura	78
	Determinación de órdenes de reacción para $\text{H}_2$ y CO	80
	Determinación del orden de reacción para el ciclohexeno	90
	Determinación del orden de reacción para el catalizador	94
	Cálculo de la energía de activación	97
VII	CONCLUSIONES Y DISCUSION	102
	PUBLICACIONES	
	BIBLIOGRAFIA	

## RESUMEN

Las reacciones de descarbonilación catalizadas en fase homogénea por diversos complejos de metales de transición, han sido de gran importancia en los últimos años, esto es debido a que en estas reacciones se inducen excesos en los productos enantioméricos apreciables los cuales son de importancia obvia para la llamada química fina. Por otra parte, las reacciones de carbonilación (Proceso Oxo) son de importancia vital dentro de la Industria Petroquímica y Química en general.

En este trabajo se describen las reacciones de descarbonilación de diferentes aldehídos aromáticos por complejos fosfínicos de rodio, se analiza la influencia electrónica de los sustituyentes tanto en el sustrato como en las fosfinas usadas como ligantes, estableciéndose las correspondientes relaciones lineales de energía libre. Asimismo, se dan a conocer los resultados obtenidos en la hidroformilación catalítica en fase homogénea de ciclohexeno empleando cúmulos carbonílicos de rodio del tipo  $Rh_6(CO)_{16}$  y  $Rh_4(CO)_{12}$  y el complejo  $Rh_2(CO)_4Cl_2$  como entidades catalíticas, el estudio cinético de esta reacción (al usar dodecacarboniltetRARodio como precursor) conduce a establecer un ciclo catalítico que no incluye la disociación del cúmulo en cuestión, encontrándose por lo tanto, una buena correlación que permite sugerir un mecanismo que transcurre sin degradación del cúmulo.

INTRODUCCION

## INTRODUCCION

CATALISIS. Se define como catalizador a una substancia que altera la velocidad de una reacción química sin que ésta aparezca en los productos de reacción. De una manera general, la catálisis se clasifica en: - catálisis heterogénea, catálisis homogénea y catálisis enzimática.<sup>1</sup>

En la catálisis heterogénea, el catalizador, que es por lo general un metal de transición o su óxido metálico, es insoluble en los sistemas químicos en los que se provoca la transformación, constituyendo una fase sólida distinta, creando casi siempre dos fases y una superficie de contacto, llevándose a cabo la reacción en esa interfase. En este tipo de reacciones por lo menos uno de los reactivos, gas o líquido, debe estar en contacto con la superficie del catalizador (fenómeno de adsorción) y el proceso catalítico, se induce por el campo de fuerza del sólido que se limita a corta distancia en Angstroms.

En los procesos homogéneos, los reactivos y el catalizador forman una sola fase, en estas condiciones se encuentran homogéneamente distribuidos, las entidades presentes se conocen perfectamente bien, las velocidades de reacción son fácilmente controlables debido a las condiciones -- suaves de las mismas, por lo que es posible realizar estudios cinéticos -- que conducen finalmente a conocer perfectamente bien los mecanismos de -- reacción.

Estas ventajas de los sistemas homogéneos lo hacen proferible con respecto a la catálisis heterogénea, no obstante que ésta última es la -- más utilizada industrialmente<sup>2-6</sup> debido a que su desarrollo tecnológico --

comenzó mucho antes que los procesos catalíticos homogéneos. Sin embargo, en las últimas 2 décadas se han llevado a cabo implementaciones industriales empleando catálisis homogéneas<sup>7-13,16</sup> en la producción de - - substancias químicas de gran demanda.

El creciente interés en los últimos años de estos 2 fenómenos catalíticos, ha sido con la finalidad de conciliar las ventajas que ofrecen tanto los procesos catalíticos homogéneos como los heterogéneos. Para esto se ha venido implementando el uso de cúmulos metálicos como cúmulos catalíticos,<sup>14,15</sup> en cualquiera de sus formas (ya sea como cúmulos disueltos, dispersos en el medio de reacción o depositados en algún soporte inerte), que podría combinar la especificidad de los catalizadores homogéneos con la actividad de las superficies heterogéneas. Además, el uso de estos compuestos como catalizadores puede servir como modelo para aclarar algunos aspectos de tipo mecanístico de la catálisis heterogénea, basado en la premisa de que es posible explicar la participación de los catalizadores heterogéneos usando cúmulos metálicos como catalizadores homogéneos, dado a que en ambos procesos intervienen varios átomos o sitios metálicos activos.<sup>19</sup>

Por otro lado, uno de los inconvenientes al emplear estos compuestos como entidades catalíticas activas, es el cambio de nuclearidad del cúmulo en solución, ya sea por ruptura de alguna unión metal-metal para producir especies mononucleares, las cuales de acuerdo a algunos autores, son las especies catalíticas activas o pueden formar por colisión agregados moleculares con actividad catalítica diferente al cúmulo original, - dependiendo ésto de las condiciones de reacción y de la naturaleza es- -

tructural del compuesto en cuestión.

Una forma de prevenir el cambio en la nuclearidad en los cúmulos, es depositarlos en algún soporte inerte,<sup>17</sup> como sílice, magnesia o alúmina, de esta manera no solo se evita la disociación o agregación sino que también se prevee una posible interacción entre el cúmulo catalítico y el disolvente o algún agente extraño, sin perderse la selectividad catalítica.<sup>18</sup>

Los cúmulos así depositados forman agregados atómicos,<sup>20</sup> los cuales son cristales de varios tamaños y estructuras que dependen principalmente de la manera en que es preparado el soporte y la forma en que se efectúa la deposición física del cúmulo. El tamaño de estos cristales (conocidos en el área de catálisis sobre soportes, como "pequeños cristallitos"), está íntimamente relacionado con la actividad catalítica de tal manera que este hecho hace posible un estudio comparativo entre la catálisis homogénea cuando se emplea como catalizador un cúmulo metálico -- C.M., con la contraparte de ésta que es la catálisis heterogénea, en donde las entidades activas son agregados metálicos o pequeños cristallitos -- P.C., depositados en superficies inertes. De modo que estas dos técnicas catalíticas pueden estar relacionadas desde un punto de vista teórico por una disociación reversible de ligantes, lo cual permitirá diseñar



catalizadores en los cuales se puedan controlar el tamaño de la partícula o bien el número de átomos que conforman el sitio activo. En el presente trabajo de investigación se estudian los procesos homogéneos de car

bonilación y descarbonilación con complejos polinucleares y mononucleares de rodio. Con el fin de conocer la influencia electrónica y estructural de dichos compuestos y relacionar la misma con su actividad como precursores catalíticos, se prepararon complejos mononucleares de rodio conteniendo fosfinas sustituidas como ligantes, para usarlos como catalizadores homogéneos en las reacciones de descarbonilación de aldehídos aromáticos sustituidos, para después establecer relaciones lineales de energía libre.

Asimismo, se prepararon y caracterizaron los cúmulos carbonilos de rodio  $Rh_4(CO)_{12}$ ,  $Rh_6(CO)_{16}$  y el dímero  $Rh_2(CO)_4Cl_2$  y usados como catalizadores homogéneos en las reacciones de hidroformilación del ciclohexeno. Se hicieron estudios cinéticos de esta reacción y en base a esto se propone al final la ecuación de velocidad y un mecanismo de reacción.

Antes de analizar los resultados experimentales se considera importante dar algunos principios generales que gobiernan a la catálisis homogénea, además de describir algunos ejemplos de importancia industrial.

PRIMERA PARTE

**METALES DE TRANSICION  
Y CATALISIS**

## METALES DE TRANSICION Y CATALISIS

Los catalizadores tradicionalmente usados en catálisis homogénea son aquellos compuestos conocidos como compuestos de coordinación o compuestos organometálicos,<sup>21</sup> que están formados por un metal de transición rodeado de un cierto número de moléculas afines conocidas como ligantes. Asimismo se ha aceptado que en la mayor parte de las reacciones catalíticas homogéneas se forman compuestos organometálicos, esto es, compuestos en donde existen enlaces coordinados entre el metal y los átomos de carbono del sustrato como entidades intermediarias. Este tipo de interacción produce cambios en la estructura original de la molécula que va a reaccionar y esto a su vez, propicia su transformación.

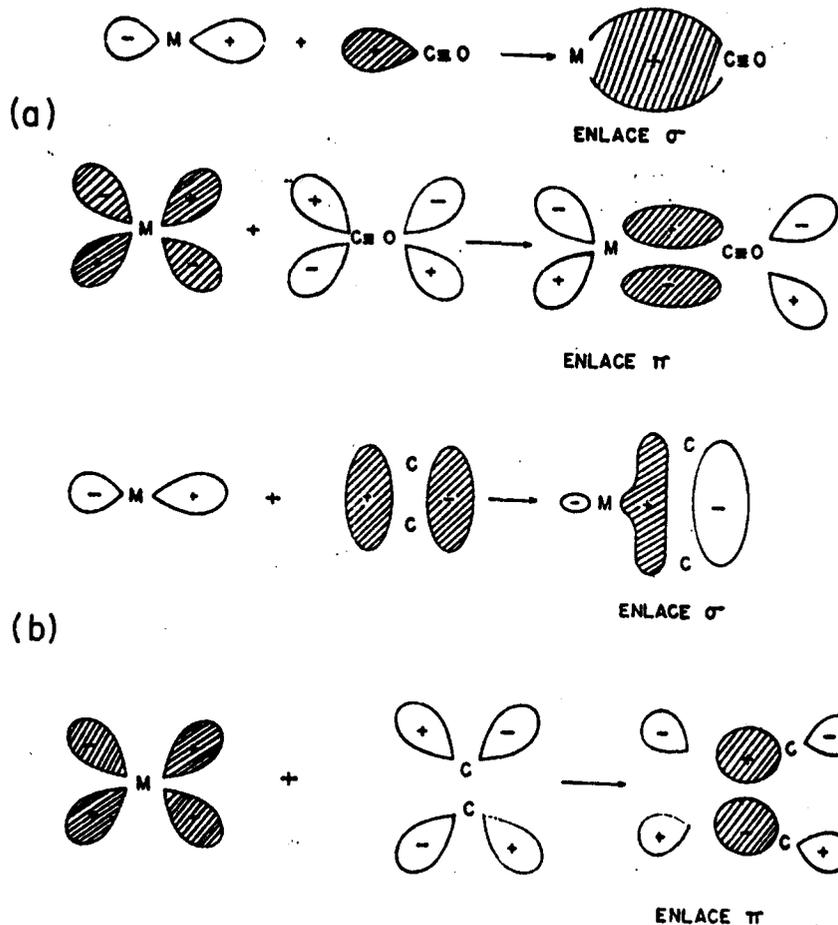
Ahora bien, ya que la actividad catalítica en fase homogénea es una propiedad de los compuestos de coordinación, es necesario conocer algunos aspectos generales acerca de sus propiedades con el fin de comprender, de manera racional, la interacción de estos compuestos con otras moléculas. Dentro de estas propiedades destacan:

- Capacidad para la formación de diferentes enlaces covalentes coordinados del metal con los ligantes.
- Diferentes estados de oxidación, así como la existencia de diferentes números de coordinación estables del metal de transición.

FORMAS DE ENLACE DE LOS METALES DE TRANSICION.<sup>22</sup>

En los metales de transición "la capa de valencia" responsable de los múltiples enlaces que pueden formar con otros elementos, está constituida por los orbitales ns, np, y (n-1) d, la existencia de orbitales d parcialmente ocupados permite la formación de enlaces coordinados entre moléculas neutras con el átomo metálico central en un compuesto de coordinación. Como la mayoría de los substratos que interactúan con estos compuestos son moléculas neutras: olefinas, monóxido de carbono, hidrógeno etc., es evidente que este tipo de enlace sea la parte medular en los diferentes procesos catalíticos homogéneos existentes.

De tal manera que moléculas como olefinas, y monóxido de carbono, conocidas como ligantes  $\pi$  aceptores, son capaces de formar enlaces sinérgicos mediante la donación de densidad electrónica del ligante al metal a través de orbitales de simetría  $\pi$ . Lo anterior trae como consecuencia una estabilidad en el complejo y en una debilitación en la fuerza enlace carbono-oxígeno o carbono-carbono. Esto hace al substrato más susceptible para reaccionar con otro substrato presente en el medio. A este fenómeno se le conoce como activación del substrato mediante coordinación al metal de transición, a continuación se describe este tipo de interacción.



Formación de enlaces metal-carbonilo (a)  
y metal-olefina (b)

Además de los enlaces  $\pi$ , los metales de transición forman uniones  $\sigma$  covalentes estables con grupos alquilo, hidrógeno y otros, dando lugar a complejos del tipo metal-alquilo, metal-hidruro. Ahora bien, los compuestos formados exclusivamente por enlaces  $\sigma$ , son comparativamente menos estables que los formados por coordinaciones  $d\pi$ . Sin embargo, la formación de uniones de coordinación  $\sigma$ , es considerada como esencial en todo ciclo catalítico.

ESTADOS DE OXIDACION E INSATURACION COORDINATIVA.<sup>23</sup>

Se define como estado de oxidación formal (EOF) de un metal en un complejo, la carga que restaría en el metal después de eliminar a todos los ligantes de su configuración electrónica normal y el estado de oxidación formal este asociado a su vez a una configuración electrónica  $d^n$  en donde  $n$  es igual al número de electrones, contenidos en esos orbitales. Por ejemplo, en el ferroceno  $C_5H_5FeC_5H_5$ , el hierro se encuentra de acuerdo a este formalismo con un EOF Fe (II), que corresponde a una configuración  $d^6$ , al  $RhCl(PPh_3)_3$  se le asigna un estado de oxidación formal de Rh(I) con una configuración electrónica  $d^8$ .

Por otro lado se define como número de electrones de valencia (NEV) del complejo la suma de los electrones del metal ( $d^n$ ) más los electrones con los que contribuyen los ligantes. Estos formalismos que no siempre corresponden a la realidad física son, sin embargo, de gran utilidad en la clasificación y sistematización de los complejos organometálicos y sus reacciones. De esta manera se ha demostrado, en forma empírica, que los compuestos complejos de metales de transición diamagnéticos existen en concentraciones significativas estables y detectables a temperaturas moderadas, si la capa de valencia del metal cumple con la regla de 16 y 18 electrones. De tal manera, que las reacciones en donde intervienen estos compuestos como entidades catalíticas, proceden a través de intermediarios con 16 y 18 electrones. Estos postulados se conocen como la regla de los 16 y 18 electrones dados a conocer por Tolman<sup>24</sup> su aplicación dentro de la catálisis homogénea

resulta, en general, muy conveniente.

En complejos con 18 electrones todos los sitios de coordinación están ocupados, es decir el complejo está coordinativamente saturado. Ahora bien, como se había mencionado anteriormente, es condición necesaria para la activación de cualquier substrato, que éste se encuentre unido directamente al metal por medio de enlaces coordinados es decir, que deben existir sitios vacantes en la esfera de coordinación del mismo, para acomodar el o los substratos. De aquí se deduce que una de las propiedades más importantes de un complejo que actúa como entidad catalítica homogénea es la existencia de sitios vacantes en la esfera de coordinación. Esta propiedad se conoce como insaturación coordinativa, la cual puede ser inherente al complejo, o puede llegarse a ésta mediante disociación térmica o fotoquímica de uno ó más ligantes de una especie coordinativamente saturada.

REACCIONES ORGANOMETALICAS DE  
IMPORTANCIA EN CATALISIS

## PRINCIPALES REACCIONES ORGANOMETALICAS DE IMPORTANCIA EN CATALISIS.

Dependiendo del grado de saturación coordinativa del complejo, se distinguen 2 mecanismos fundamentales acerca de coordinación del substrato durante el ciclo catalítico.

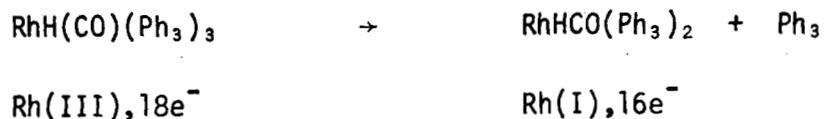
1.- Asociación directa del sustrato.<sup>25</sup>

Esta edición del sustrato a la esfera de coordinación del metal de transición en un complejo, sólo sucede en aquellas entidades coordinativamente insaturadas (NEV=16).

2.- Disociación de ligantes.<sup>26</sup>

La disociación de ligantes ocurre en complejos con 18 electrones (el complejo está coordinativamente saturado) para llegar a especies coordinativamente insaturadas, capaces de interactuar con el subtrato.

La importancia de esta disociación se ejemplifica al considerar el caso del complejo hidrurocarboniltris (trifenilfosfina) de rodio (I),  $\text{RhH(CO)(Ph}_3\text{)}_3$ , este complejo cataliza las reacciones de hidrogenación de olefinas a 25°C, y a pesar que este está coordinativamente saturado se ha encontrado que a esa temperatura en solución, el complejo disocia un ligante fosfínico que conduce a un intermediario activo a 16 electrones.



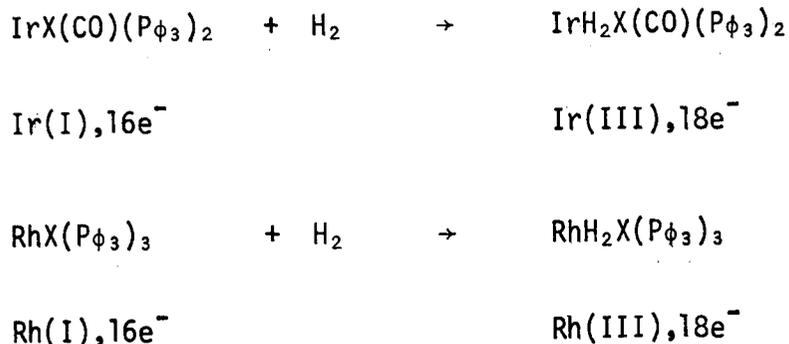
Existen complejos análogos al de rodio, tales como hidruro carboniltris (trifenilfosfina) de iridio (I)  $\text{IrH(CO)(P}\phi_3)_3$  que no se disocia a temperatura ambiente y por lo tanto no es una especie catalíticamente activa en las reacciones de hidrogenación en esas condiciones, pero a elevadas temperaturas la disociación se produce y por tanto la reacción catalítica de hidrogenación procede.

#### ADICIONES OXIDATIVAS (A.O.)<sup>27-28</sup>



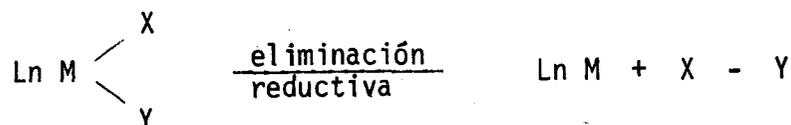
La adición oxidativa se define como una reacción en la que un aumento en el estado de oxidación va acompañado por un aumento en el número de coordinación del metal, por ejemplo en el caso de complejo de platino (II)  $\text{PtX}_2\text{L}_2$  con una estructura cuadrado, adiciona una molécula de halógeno para dar el complejo  $\text{PtX}_4\text{L}_2$  con un estado de oxidación para el platino de (IV), de estructura octahédrica.

Este proceso es de gran importancia en las reacciones de activación de hidrógeno molecular, ya que da lugar a la formación de dos nuevos enlaces  $\sigma$  covalentes. Esto se hace evidente en los ejemplos siguientes.



### ELIMINACION REDUCTIVA (E.R.)<sup>29</sup>

En todo ciclo catalítico, cuando existe adición oxidativa, ésta - casi siempre (aunque no de manera general) va acompañada de un proceso - reversible que se conoce como eliminación reductiva.



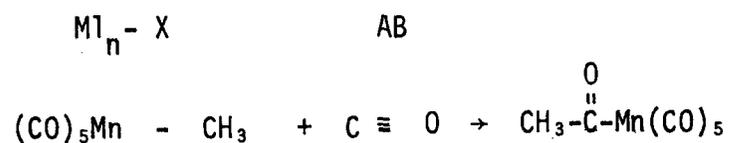
### REACCIONES DE INSERCIÓN (R.I.)<sup>30-31</sup>

Las reacciones de inserción son muy importantes en catálisis homogénea. En algunos casos, la manera en la que se lleva a cabo ésta, depende del producto de reacción obtenido. Durante este proceso el grupo entrante se inserta entre un enlace metal-ligante.



Existe una gran variedad de reacciones de inserción para un gru-

po también grande de moléculas. Un ejemplo se da a continuación:



Hasta aquí se han mencionado los mecanismos de interacción entre los substratos y los compuestos de coordinación u organometálicos que se llevan a cabo en cualquier proceso catalizado en fase homogénea. En la siguiente sección se harán evidentes esas reacciones a través de algunos ejemplos.

PRINCIPALES REACCIONES CATALIZADAS  
EN FASE HOMOGENEA

## PRINCIPALES REACCIONES CATALIZADAS EN FASE HOMOGENEA

## HIDROGENACION

La primera reacción de hidrogenación catalizada en fase homogénea fue dada a conocer por Calvin,<sup>32</sup> quien efectuó la hidrogenación de quinolina usando acetatocúprico como catalizador. Sin embargo, fue hasta 1965 cuando el grupo de Wilkinson<sup>33</sup> dió un impulso grande a estas reacciones al implementar el uso del clorotris(trifenilfosfina) de rodio (I)  $\text{RhCl}(\text{P}\phi_3)_3$  como catalizador. De esa época a la actual se han desarrollado varios compuestos de coordinación y se sabe a la fecha que prácticamente todos los metales del bloque d de la tabla periódica de los elementos tienen cierta actividad catalítica en la reducción de substratos orgánicos.

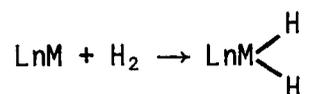
Una de las ventajas (tal vez la de mayor importancia) primordiales de los complejos de metales de transición como catalizadores de las reacciones de hidrogenación, son la selectividad y estereoespecificidad en comparación con los sistemas catalíticos heterogéneos. El proceso de hidrogenación homogéneo incluye etapas importantes en la activación del hidrógeno molecular. Esta activación procede a través de complejos hidruros metálicos como intermediarios, que se forman fácilmente con metales de transición que poseen configuraciones electrónicas de  $d^6 \rightarrow d^8$ . Ahora bien el o los enlaces metal-hidrógeno formados durante el ciclo catalítico, debe ser estable, esta estabilidad puede ser controlada cambiando el metal, el disolvente, ligante, etc., de tal manera que no retarde o inhiba la transferencia de hidrógeno al substrato. La forma o

mecanismo de activación del hidrógeno molecular se clasifica de una manera general como sigue:

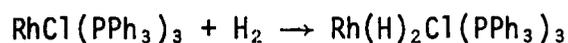
#### MECANISMO DE ACTIVACION DE HIDROGENO MOLECULAR.<sup>34</sup>

Se conocen tres formas de activación para la molécula de hidrógeno, con sus correspondientes mecanismos de hidrogenación:

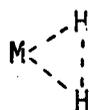
##### 1. Activación por adición oxidativa de H<sub>2</sub> al complejo<sup>35</sup>



Esta activación es una de las más comunes en catálisis homogénea, ejemplificado por complejos de rodio,



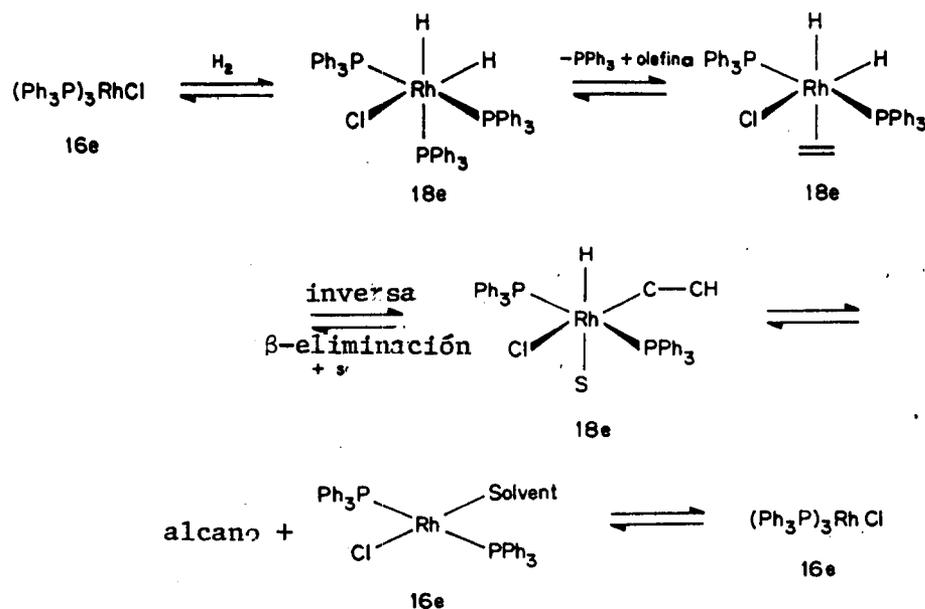
por estudios teóricos realizados, se conoce que existe una interacción de los orbitales  $\sigma$  llenos de la molécula de H<sub>2</sub> con los orbitales d vacíos del metal en el complejo, formándose una especie intermediaria a tres centros.



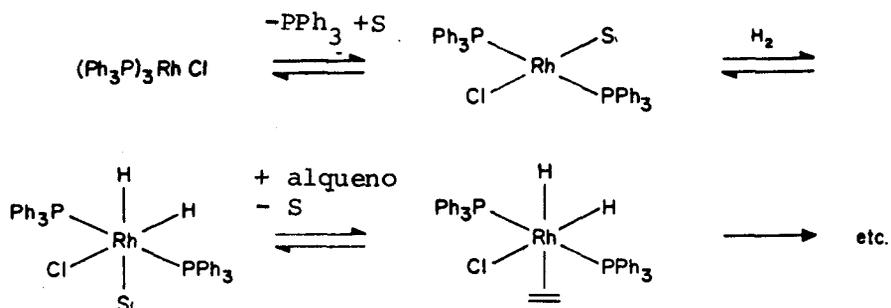
cuando se utiliza el complejo cloro tris (trifenilfosfina) rodio (I),  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  conocido como catalizador de Wilkinson<sup>36</sup> muy soluble en diferentes disolventes orgánicos, las reacciones de hidrogenación se lle-

van a cabo en condiciones suaves de presión, temperatura, ahora bien, desde un punto de vista mecanístico el disolvente forma parte importante del proceso ya sea que se incorpore al final o al inicio de reacción y esto depende de la naturaleza del mismo:

a) Incorporación del disolvente (S) en la etapa final de reacción



b) Participación del disolvente (S) en la etapa inicial

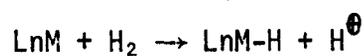


como se puede apreciar, en todo el proceso catalítico están involucradas dos ó tres fosfinas triarílicas como ligantes que por su volumen hace al complejo estéricamente susceptible a la estructura de la molécula por hidrogenar, de manera que la interacción complejo-substrato será siempre por el lado menos impedido. Este hecho coloca a los complejos de rodio como los mejores precursores catalíticos en la reducción estereoselectiva de dobles ligaduras carbono-carbono.

#### ACTIVACION POR ADICION HETEROLITICA DE H<sub>2</sub>.<sup>37-38</sup>

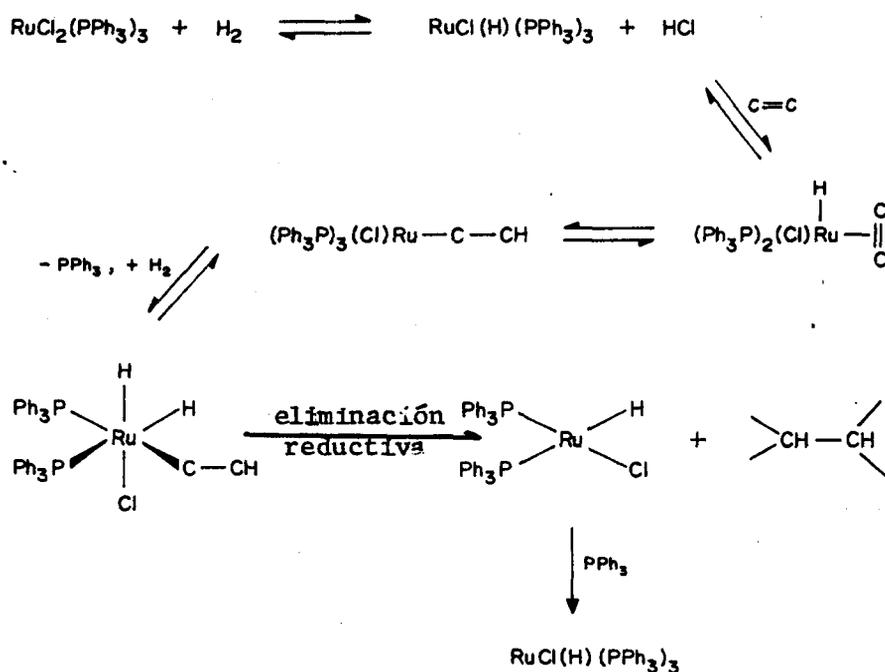
Este mecanismo se lleva a cabo en presencia de una base orgánica. Se emplean catalizadores a base de rutenio de tipo IrH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ó

$\text{HRu}(\text{PPh}_3)_3\text{X}$ . Se conoce a este proceso también como hidrogenación por monohidruros. Esta reacción se caracteriza por la incorporación de un átomo de hidrógeno como anión a la esfera de coordinación del complejo por medio de una adición oxidativa seguida por la eliminación de un anión protonado:



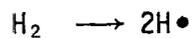
Este proceso es particularmente útil para la hidrogenación de olefinas conjugadas cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, reducción de dienos esteroidales, a continuación se describe el mecanismo de hidrogenación.

#### Mecanismo de hidrogenación heterolítica

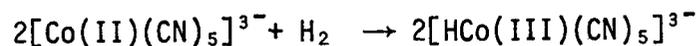


MECANISMO DE ACTIVACION HOMOLITICOS DE HIDROGENO.<sup>39-40</sup>

Este mecanismo es vía formación de radicales libres.

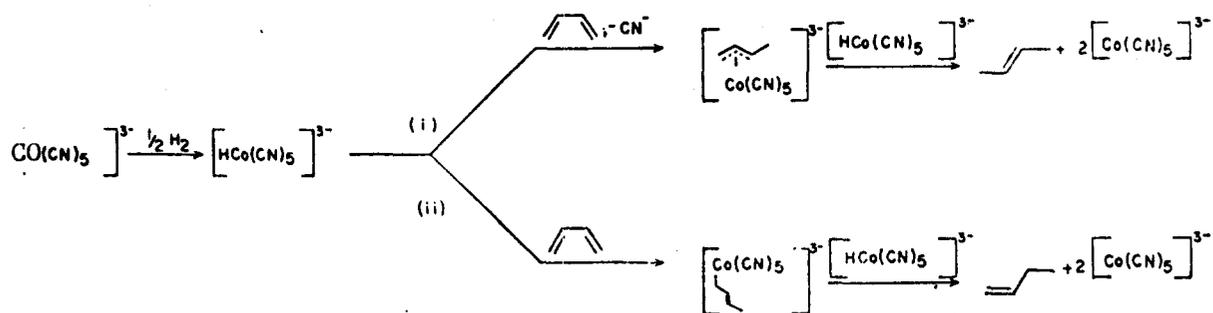


El caso más común en este tipo de activación se presenta con el ión pentaciano cobaltado (II).



A continuación se describe el mecanismo en detalle.

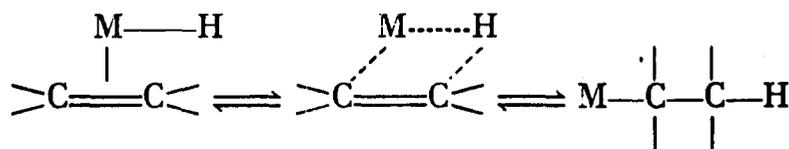
## Mecanismo de reacción homolítico



Mecanismo de la hidrogenación del 1,3-butadieno catalizada por  $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ .

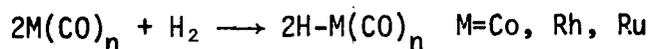
### ACTIVACION DEL SUBSTRATO A HIDROGENAR.<sup>41</sup>

En la activación del sustrato por hidrogenar, es necesario incluir al mismo dentro de la esfera de coordinación del metal. El proceso se realiza a través de complejos  $d-\pi$ , entre el complejo y los sustratos generalmente olefinas, acetilenos. Esta interacción trae como consecuencia inmediata una disminución en el orden de enlace entre los átomos de carbono y al mismo tiempo coloca a la olefina en una posición bien definida (ésto de acuerdo a la estructura original de la misma) para la posterior interacción con los hidrógenos.

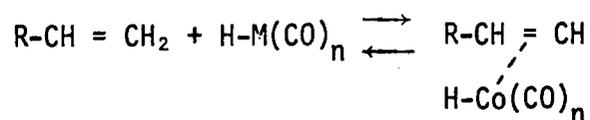


Posteriormente hay transferencia de hidrógeno a la olefina por medio de una reacción de inserción a través de intermediarios tetracéntricos, lo que produce una especie del tipo metal-alquilo, para que finalmente, por un proceso de eliminación reductiva, se libere el producto hidrogenado.

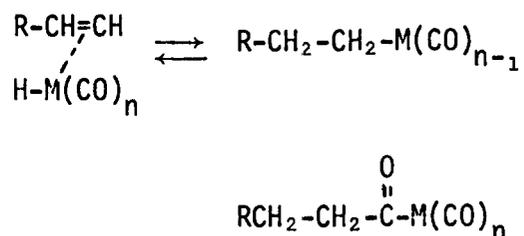




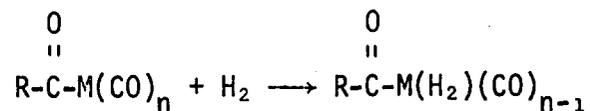
2. Coordinación de la olefina a la especie catalíticamente activa:



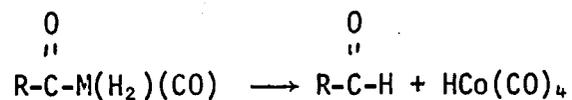
3. Inserción de la olefina coordinada entre la unión M-H para formar una unión M-alquilo seguida de una reacción de inserción de CO entre M-C, produciéndose un intermediario metal-acilo, en atmósfera de CO.



4. Adición oxidativa de H<sub>2</sub> a la especie acilo-complejo



5. Eliminación reductiva, con producción del aldehído con regeneración del catalizador original

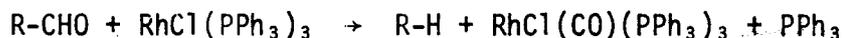


REACCIONES DE DESCARBONILACION.<sup>45-46</sup>

Se designan como reacciones de descarbonilación, a todo proceso químico por medio del cual se elimina una molécula de monóxido de carbono de algún compuesto carbonílico, ya sea, aldehído, cetona ó cloruro de ácido.

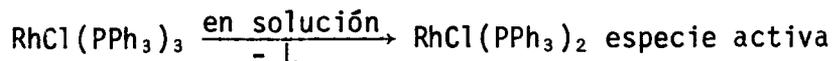
Ahora bién, si las reacciones de carbonilación son muy importantes dentro de la industria petroquímica. Las reacciones inversas es decir, las reacciones de descarbonilación catalizadas en fase homogénea - por complejos de metales de transición son importantes dentro de la industria farmacéutica. Esto se debe a que en esta reacción se crean centros quirales necesarios en la actividad biológica de compuestos usados como medicamentos.<sup>47</sup>

Las reacciones de descarbonilación catalítica, se llevan a cabo por calentamiento del compuesto carbonílico, en presencia de algún compuesto de coordinación que hace las veces de catalizador. En este tipo de reacciones el catalizador más comúnmente empleado es el de Wilkinson  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , que es un reactivo que actúa como un poderoso sustrayente de CO. La reacción queda descrita en forma general:

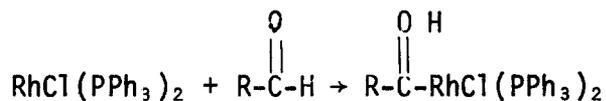


Por estudios hechos de la cinética de la reacción y por marcación isotópica<sup>63</sup> de la misma, se infiere que el mecanismo de reacción es el siguiente:

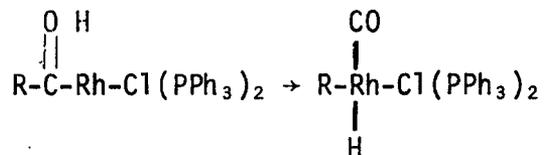
10. La disociación de un ligante del complejo para la formación de la entidad activa, coordinativamente insaturar



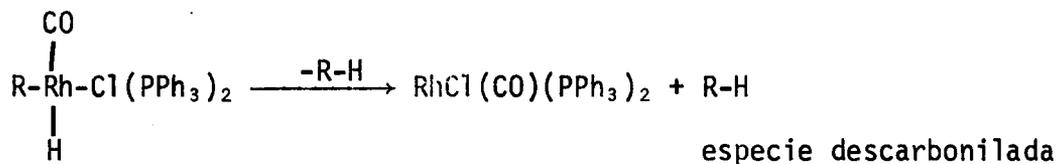
2o. Coordinación entre la especie activa y el sustrato



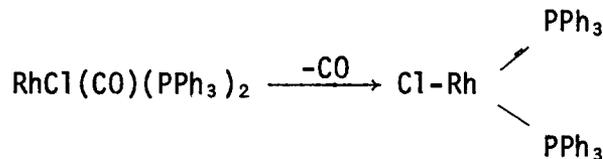
3o. Reacciones de inserción dentro de la esfera de coordinación del metal



4o. Eliminación intermolecular de R-H, dentro de la esfera de coordinación

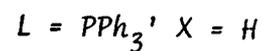
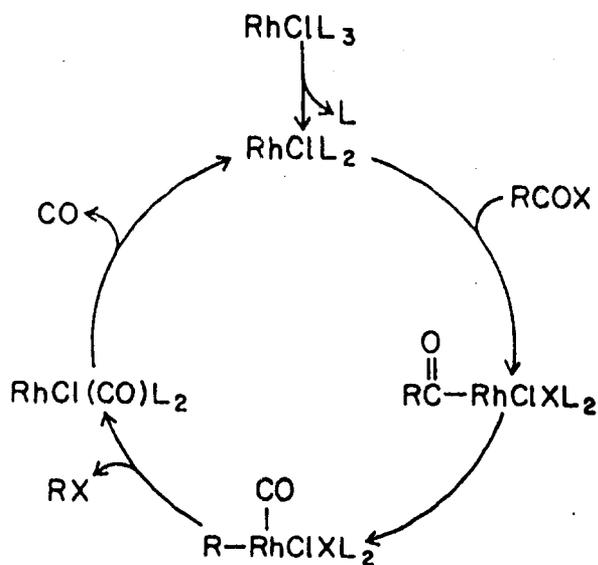


5o. Eliminación de la esfera de coordinación de CO y recuperación de la especie activa.



Todos estos pasos están resumidos en el siguiente ciclo catalítico.

## Esquema Simplificado para la Descarbonilación Catalítica



De acuerdo al mecanismo anteriormente descrito, debe esperarse que la reacción de descarbonilación proceda sin cambio en la estereoquímica del átomo unido directamente al grupo aldehído, de aquí que el proceso se efectúa con un alto grado de estereoselectividad con una total retención de la configuración.<sup>48-49</sup>

CATALISIS HOMOGENEA  
Y SUS APLICACIONES INDUSTRIALES

CATALISIS HOMOGENEA Y SUS APLICACIONES INDUSTRIALES.<sup>50</sup>

La implementación de la catálisis homogénea a diversos procesos industriales en las últimas dos décadas, le ha dado un gran impulso a la industria química. De tal manera que por sus efectivas y selectivas transformaciones del proceso, se espera que para el año 1990 la efectividad o actividad sea mayor de 300 turnover  $h^{-1}$  y las selectividades de los diversos procesos alcancen un 99.0%. Con el fin de resaltar la importancia aplicativa industrial del proceso en la Tabla I, se resumen las más importantes.

TABLA I  
PRINCIPALES APLICACIONES INDUSTRIALES DE LA CATALISIS

Producción de:	Nombre del Proceso	Referencia
Anhidrido Acético $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CO} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Proceso "Halcón"	51
Acetaldehido $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{PdCl} / \text{CuCl} / \text{HCL}} \text{CH}_3\text{CHO}$	Proceso Wacker	52
Polímeros $\text{M}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R} \xrightarrow{\text{RCH} \text{ CH}_2} \text{M}-\text{CH}_2\text{CH} \text{ CH}$	Proceso Ziegler-Natta	53
Acido Adípico $\text{CH}_2\text{CHCH} \text{ CH}_2 + 2\text{CO} + 2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{Acido Adípico}$	Proceso BASF	54
Aldehidos $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	Proceso "Oxo"	55
Oxalato de dietilo $2\text{EtONO} + 2\text{CO} \longrightarrow (\text{CO}_2\text{Et})_2 + 2\text{NO}$	- - - - -	56
Acidos Orgánicos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Homologación de alcoholes	57
Acetato de Vinilo $2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + 2\text{CO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{CHO}_2\text{CCH}_3$	Proceso Halcón-SD	58
Acido Acético $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Carbonilación de Metanol	59
Adiponitrilo $\text{CH}_2 \text{ CHCH} \text{ CH}_2 + 2\text{HCN} \longrightarrow \text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$	Hidrocianación	60
Etilen-glicol $2\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Industrialización de Gas Síntesis	
Acido Piválico Isobutileno $\longrightarrow$ Acido Piválico	- - - - -	61
Hidrogenación Asimétrica L-DOPA	MONSANTO	62

DESCARBONILACION CATALITICA EN FASE HOMOGNEA  
DE BENZALDEHIDOS SUSTITUIDOS POR COMPLEJOS DE  
RODIO: RELACIONES DE ENERGIA LIBRE.

DESCARBONILACION CATALITICA DE BENZALDEHIDOS SUSTITUIDOS EN  
FASE HOMOGENEA POR COMPLEJOS DE RODIO.

INTRODUCCION

Posiblemente una de las reacciones más empleadas dentro de la síntesis orgánica sea la reacción de descarbonificación catalítica en fase homogénea de aldehidos y haluros de acilo empleando como catalizadores complejos de metales de transición, esto se debe a que a través de una descarbonilación se pueden obtener fácilmente moléculas con centros quirales a partir de compuestos carbonílicos. Es por ello que esta clase de reacción ha sido objeto de diversos tipos de estudio.

En este trabajo se analiza la influencia del sustituyente en la reacción de descarbonilación de benzaldehidos sustituidos en las posiciones meta y para ( $X = H, CH_3, OCH_3, OH$  y  $NO_2$ ), usando como catalizadores complejos de rodio del tipo  $RhCIL_3$  en donde  $L$  es trifenil fosfina Rh-1, tri-meta-tolil fosfina Rh-2, tri-para-tolil fosfina Rh-3, tri-meta-anisil fosfina Rh-4 y tri-para-anisil fosfina Rh5. También se analizó el efecto del sustituyente insertado en el ligante y su relación con el porcentaje de conversión.

Se establecieron relaciones de energía libre aceptables, al trazar la constante del sustituyente  $\sigma$  de Hammett ante la diferencia del porcentaje de conversión del compuesto sustituido menos el del no sustituido,  $\Delta X$ . Se observa una dependencia entre la pendiente de las rectas y el efecto

electrodonador del sustituyente en el ligante.

Para realizar estos estudios, se prepararon 5 fosfinas triarílicas usadas como ligantes y sus correspondientes complejos de rodio descritas en la parte experimental. Los aldehidos usados como substratos por descarbonilar fueron: hidroxibenzaldehído, metoxibenzaldehído, metil benzaldehído y nitrobenzaldehído, sustituidos ya sea en la posición "*meta*" ó "*para*" además del benzaldehído sin sustituir.

Antes de analizar detalladamente los resultados de estos estudios, se describirá brevemente la constante  $\sigma$  de Hammett y la relación de ésta en las reacciones de descarbonilación.

#### RELACION $\sigma$ DE HAMMETT.<sup>63</sup>

Una de las ecuaciones extratermodinámicas que relacionan el equilibrio o velocidad de reacción con la estructura del reactivo es la ecuación de Hammett. Esta ecuación relaciona el efecto de un sustituyente "*meta*" o "*para*" sobre las constantes de velocidad o de equilibrio en reacciones de derivados bencénicos. Partiendo del hecho de que a medida que se varía el sustituyente, los logaritmos de las constantes de velocidad o de equilibrio (para un gran número de reacciones de cadena lateral en compuestos aromáticos) están relacionados linealmente.

Si  $k$  y  $k_0$  son las constantes de velocidad para alguna reacción específica de compuestos sustituidos y no respectivamente, la ecuación de Hammett puede escribirse de la siguiente manera:

$$\log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho$$

en donde por definición, la constante del sustituyente  $\sigma$  es característico y dependiente de la naturaleza del sustituyente e independiente de la reacción, mide a la vez el efecto del sustituyente sobre la posición de equilibrio. Un valor de  $\sigma$  positivo indica que  $k > k_0$ . Esto quiere decir que el sustituyente X hace que el equilibrio se desplace hacia productos. Inversamente cuando  $k < k_0$  el efecto del sustituyente es reducir la cantidad del producto. Resumiendo, cuando  $\sigma$  es positiva el sustituyente favorece la formación del producto y tiene un poder electroatrayente más poderoso que el hidrógeno, un valor negativo indica que el sustituyente tiene un poder electrodonador mayor que el hidrógeno reduciendo la formación del producto.

El parámetro  $\rho$  es una característica de la reacción que se está analizando, se considera como una medida en la sensibilidad de la reacción, se puede calcular conociendo  $\sigma$ , y si se desconoce el valor de ésta, se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$\sigma = \log \frac{k_{ix}}{k_i}$$

En donde  $k_{ix}$  y  $k_i$  son las constantes de ionización para los ácidos benzóicos sustituidos y no, respectivamente.

El tratamiento de Hammett puede ser aplicado a muchas reacciones además de correlacionar una gran cantidad de grupos funcionales en diferentes tipos de reacciones.

091022

PARTE EXPERIMENTAL

## PARTE EXPERIMENTAL

## SINTESIS DE LIGANTES

Las fosfinas empleadas como ligantes fueron sintetizadas de acuerdo con el método descrito por Mann y Chaplin<sup>64</sup> que se describe a continuación:

## TRIMETAANISILFOSFINA

Una solución de meta bromanisil magnesio, que se obtuvo a partir de 3.6 g de Mg y 25 g de meta bromo anisol en 60 ml de éter anhidro, se enfrió y agitó bajo atmósfera de N<sub>2</sub>; se agregó una solución de 4.2 g de PCl<sub>3</sub> en 35 ml de éter anhidro durante veinte minutos; al término de la adición se hidrolizó la mezcla de reacción con una solución acuosa al 30% de NH<sub>4</sub>Cl, y se obtuvo un precipitado que fue filtrado, lavado con agua, secado y recristalizado de etanol. Fueron obtenidos 11.5 g del producto con un P.F. de 203°C.

## TRIPARAANISILFOSFINA

Se hizo un reactivo de Grignard a partir de 3.54 g de Mg y 25 g de parabromoanisol. El compuesto resultante fue colocado en un matraz con burbujeador y se le adicionó lentamente, con agitación y bajo corriente de nitrógeno, 5 g de PCl<sub>3</sub> disueltos en 35 ml de éter anhidro; al término de la adición, la mezcla de reacción fue enfriada e hidrolizada con una solución al 30% de NH<sub>4</sub>Cl, se separó la capa etérea, se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an-

hidro; el disolvente se separó por destilación (todas las operaciones fueron realizadas en corriente de nitrógeno) el residuo final se cristalizó con etanol y dio el producto de P.F. 131°C.

#### TRIMETATOLILFOSFINA

Se hizo el reactivo de Grignard a partir de 22 g de metabromotolueno con 3.6 g de Mg en 60 ml de éter anhidro; el compuesto resultante se puso en un matraz con burbujeador y se adicionó lentamente con agitación y bajo corriente de nitrógeno 5 g de  $\text{PCl}_3$  disuelto en 40 ml de éter anhidro; al término de la adición, la mezcla resultante fue enfriada con hielo e hidrolizada con una solución de HCl diluido; se separó la fase etérea de la acuosa, se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se eliminó el disolvente por destilación y el residuo fue tratado con etanol para obtener el producto de P. F. 122°C.

#### TRIPARATOLILFOSFINA

Se disolvieron 50 g de parabromotolueno en 200 ml de éter anhidro y se le agregaron 30 g de Na cortado en alambre, 20 g de  $\text{PCl}_3$  y se calentó la mezcla a reflujo por espacio de 48 horas. Inmediatamente después de ese tiempo empezó la reacción, se dejó el calentamiento durante 6 horas más, con agitación, al término de las cuales se decantó un líquido de color rojo oscuro; se eliminó el disolvente por destilación, cristalizándose de etanol 12.5 g del producto con P. F. de 146°C.

### PREPARACION DE LOS COMPLEJOS DE RODIO

Las entidades catalíticas fueron sintetizadas a partir de tri-cloruro de rodio trihidratado;  $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  y la fosfina correspondiente de acuerdo a las técnicas descritas previamente,<sup>65</sup> la cual se describe brevemente a continuación:

A una solución (12 g en 350 ml de etanol) de fosfina previamente recristalizada, fue adicionada lentamente por un embudo de adición a otra solución (2 g en 70 ml de etanol) de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , cuando la adición es completa se calienta a ebullición durante 5 minutos, tiempo al cual se enfría, precipitando cristales que corresponden al complejo en cuestión. Para nuestros propósitos y con el fin de manejar rápida y en forma adecuada nuestros resultados y conclusiones, hemos marcado con la siguiente nomenclatura a los diferentes complejos de rodio:

Clave:	Ligante:	Complejo:
Rh-1	trifenilfosfina (TFF)	$\text{RhCl} (\text{TFF})_3$
Rh-2	tri-p-tolilfosfina (TPTF)	$\text{RhCl} (\text{TPTF})_3$
Rh-3	tri-m-tolilfosfina (TMTF)	$\text{RhCl} (\text{TMTF})_3$
Rh-4	tri-m-anisilfosfina (TMAF)	$\text{RhCl} (\text{TMAF})_3$
Rh-5	tri-p-anisilfosfina (TPAF)	$\text{RhCl} (\text{TPAF})_3$

### PRUEBAS CATALITICAS

Las pruebas de la actividad catalítica de los diferentes compuestos complejos de rodio empleados en las reacciones de descarbonilación de aldehídos aromáticos, se efectuaron en las mismas condiciones de reacción para cada caso. A continuación se describe un experimento tipo:

---

## RESULTADOS Y DISCUSION

---

En un reactor de vidrio con capacidad de 500 ml, provisto con agitación magnética y control automático de temperatura, se coloca el sustrato y el catalizador en una relación molar de  $1:1 \times 10^{-4}$ , respectivamente, con tolueno o benceno como disolvente, la mezcla es calentada a temperatura de reflujo durante un lapso de tres horas, al cabo de lo cual la mezcla de la reacción se lleva a la temperatura ambiente. El análisis de los productos de reacción se efectuó por resonancia magnética nuclear, según la técnica descrita por D.P. Hollis<sup>66</sup> en un espectrómetro Varian A-60 en DCl usando TMS como referencia externa.

#### RESULTADOS Y DISCUSION<sup>67</sup>

En la Tabla II se presenta la constante del sustituyente  $\sigma$  de Hammett y los porcentos de conversión obtenidos con los diferentes catalizadores en 3 horas de reacción, en ella se observa:

a. En la reacción de descarbonilación de benzaldehídos sustituidos, utilizando un catalizador dado, se ve que conforme aumenta el poder electrodonador del sustituyente en el sustrato disminuye el porcentaje de conversión y al crecer el efecto electroatrayente del sustituyente aumenta el porcentaje de conversión del producto descarbonilado. Así, se nota que la menor conversión se encuentra cuando el sustituyente es el p-OH ( $\sigma = -0.357$ ) y que el mayor porcentaje corresponde cuando el sustituyente es el p-NO<sub>2</sub> ( $\sigma = 0.778$ ). Es decir el efecto del sustituyente sobre el centro de reacción es, en el caso de un sustituyente electroatrayente, debilitar el enlace C del anillo -C del carbonilo, haciéndose electrode-

TABLA II

% DE CONVERSION DEL BENZALDEHIDO SUSTITUIDO AL CORRESPONDIENTE  
 COMPUESTO DESCARBONILADO DESPUES DE TRES HORAS DE REACCION; CON  
 LOS CINCO CATALIZADORES DE RODIO.

Benzaldehído sustituído en:	Rh-1	Rh-2	Rh-3	Rh-4	Rh-5
p-OH	5.1	14.8	35.1	38.2	57.6
p-OCH <sub>3</sub>	17.6	24.6	41.9	43.1	55.8
p-CH <sub>3</sub>	43.8	27.8	43.5	48.0	62.8
m-CH <sub>3</sub>	35.2	32.0	44.8	46.1	60.1
m-OH	28.1	24.9	50.6	46.0	59.4
H	35.1	39.8	45.1	48.1	72.6
m-OCH <sub>3</sub>	32.6	38.7	45.9	48.2	61.5
m-NO <sub>2</sub>	77.2	61.9	63.2	50.6	69.7
p-NO <sub>2</sub>	84.3	59.6	65.5	53.1	87.7

Rh-1 ligante: trifenilfosfina

Rh-2 ligante: tri-p-tolilfosfina

Rh-3 ligante: tri-m-tolilfosfina

Rh-4 ligante: tri-m-anisilfosfina

Rh-5 ligante: tri-p-anisilfosfina

ficiente este último átomo y de esta manera se propicia la interacción entre la especie activa tricoordinada en solución del catalizador, que es rica en electrones debido a los orbitales  $dz^2$  llenos, por lo que actúa como nucleófilo sobre los orbitales  $\pi$  de antiunión vacantes del grupo carbonilo facilitando de esta manera la reacción de descarbonilación. En el caso contrario, un sustituyente electrodonador, aumenta la población electrónica del enlace y del átomo precitado dificultando la reacción.

b. También es evidente el efecto del sustituyente en los grupos ligantes en la actuación del catalizador, ya que se observa que de los cinco complejos de rodio utilizados el Rh-5 es el que produce una mayor conversión, independientemente del sustrato usado. Con excepción del catalizador Rh-4 ( $\sigma_{m-CHO_3} + 0.115$ ), se ve en todos los casos que para un mismo sustrato conforme aumenta el efecto electrodonador del sustituyente en los ligantes del catalizador aumenta el porcentaje de conversión. Esto se puede explicar de acuerdo al mecanismo de reacción propuesto, que establece que la reacción de descarbonilación se lleva a cabo con mayor facilidad cuando se propicia la disociación del complejo de rodio, es decir, cuando pasa de un estado de coordinación cuatro a uno de tres, manteniendo su mismo estado oxidación.



El efecto electrodonador del grupo metoxi en la posición "para"

facilita dicha disociación, ya que origina el aumento de la densidad en el centro de reacción debilitando el enlace P-Rh y por ende, una fácil disociación de uno de los ligantes para formar la especie activa tricoordinada de rodio. En el caso del catalizador Rh-4 posiblemente predomina el efecto inductivo a corta distancia sobre el centro de reacción,  $\sigma'_{m-OCH_3} + 0.230$ , de aquí que el porcentaje de conversión que se obtiene con éste, sea similar al de otros catalizadores.

Como consecuencia de los puntos antes expuestos se trató de establecer relaciones de energía libre trazando la constante del sustituyente  $\sigma$  de Hammett ante la diferencia del porcentaje de conversión del benzaldehído sustituido menos el porcentaje de conversión del benzaldehído sin sustituir,  $\Delta X$  (Tabla III) en las figuras 1-5 se muestran dichos trazos, en los que se presenta la ecuación de la recta obtenida por mínimos cuadrados y sus respectivo coeficiente de correlación.

En estas figuras se observa que se obtienen relaciones lineales aceptables para las reacciones en que intervienen los catalizadores Rh-1, Rh-2 y Rh-3 y que en los casos de Rh-4 y Rh-5 es menor la correlación. Probablemente esto se deba a que en estos casos se hace ostensible el efecto combinado del sustituyente en el sustrato y el sustituyente en el catalizador, de aquí que la relación de energía libre sea más compleja.

Por otra parte, con excepción de la reacción en que interviene el catalizador Rh-4, se vé que las pendientes de las líneas disminuyen conforme crece el efecto electrodonador del sustituyente en los ligantes del catalizador.

TABLA III

ΔX DIFERENCIA DE LOS % DE CONVERSION DEL ALDEHIDO  
 AROMATICO SUSTITUIDO Y SIN SUSTITUIR Y SU RELACION  
 CON LA  $\sigma$  DE HAMMETT.

SUSTITUYENTE	$\sigma$	Rh-1	Rh-2	Rh-3	Rh-4	Rh-5
p-OH	-0.357	-30.0	-25.0	-10.0	-9.9	5.0
p-OCH <sub>3</sub>	-0.268	-17.5	-15.2	-3.2	-5.0	3.2
p-CH <sub>3</sub>	-0.170	8.7	-12.0	-1.6	-0.1	10.2
m-CH <sub>3</sub>	-0.069	0.1	-7.8	-0.3	-2.0	7.5
m-OH	-0.002	-7.0	-14.9	5.5	-2.1	6.8
H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
m-OCH <sub>3</sub>	0.115	-2.5	-1.1	0.8	0.1	8.9
m-NO <sub>2</sub>	0.710	42.1	22.1	18.1	2.5	17.1
p-NO <sub>2</sub>	0.778	49.2	19.8	20.4	5.0	15.1

Figura 1

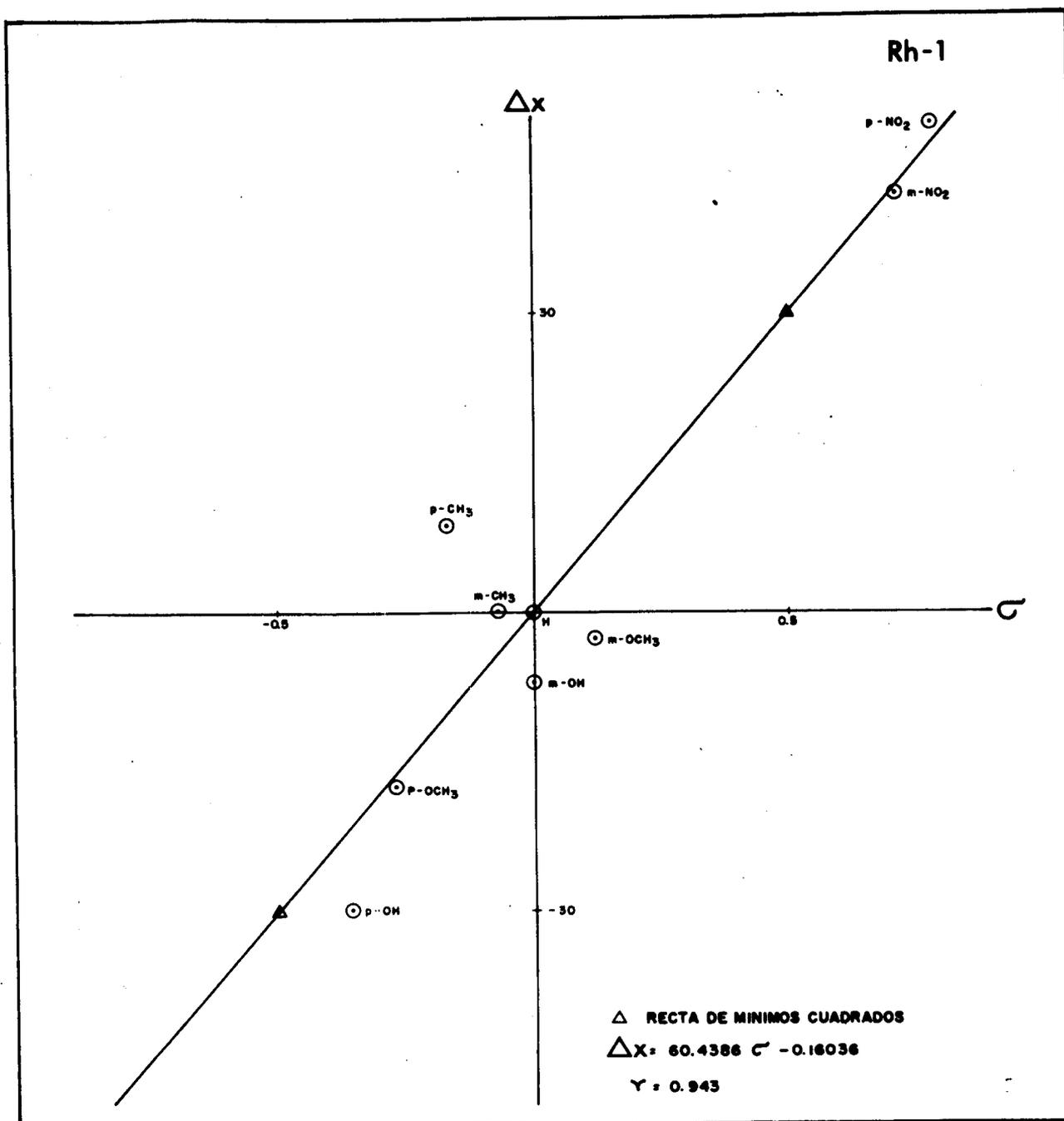
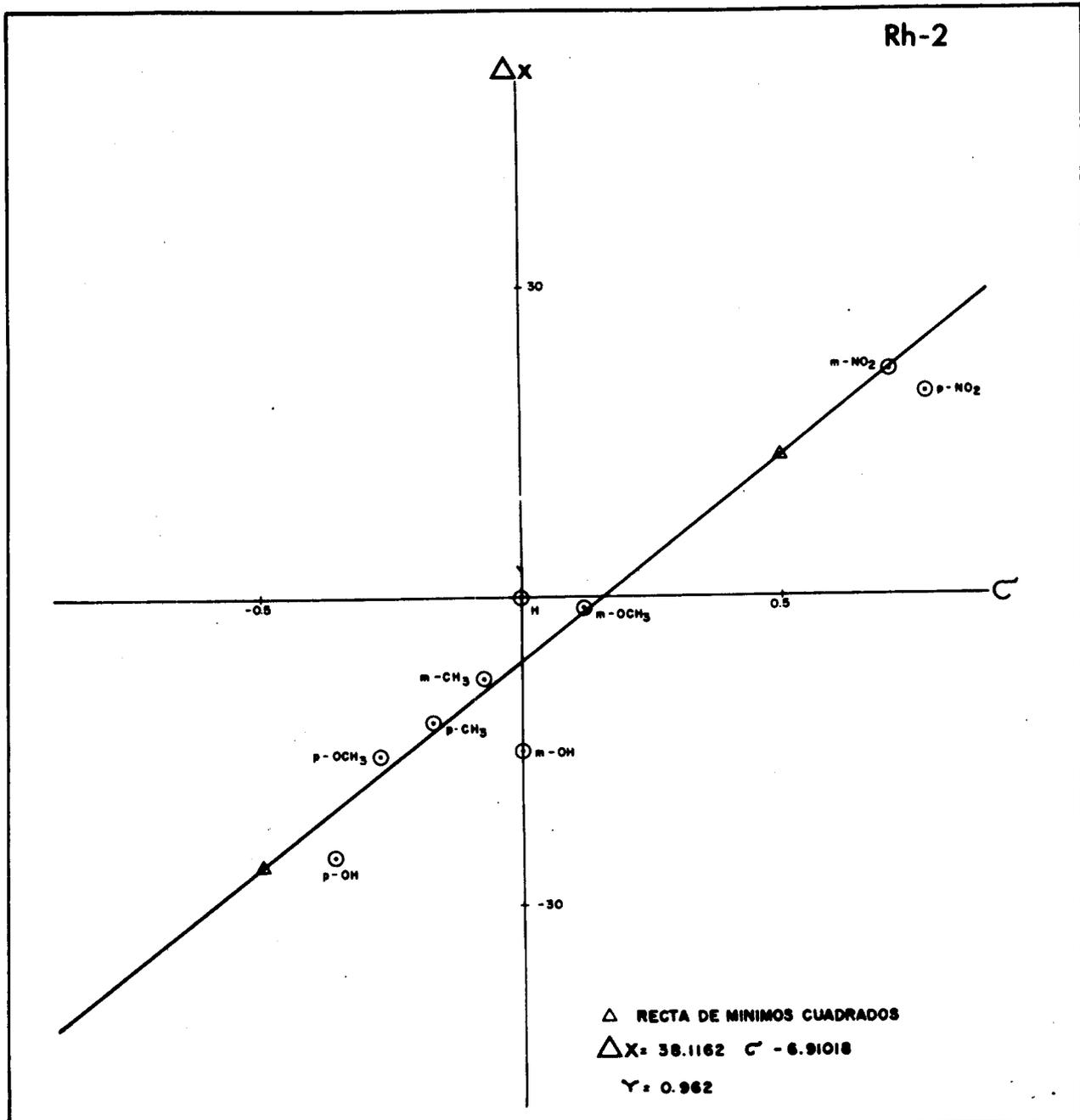


Figura 2



091022

Figura 3

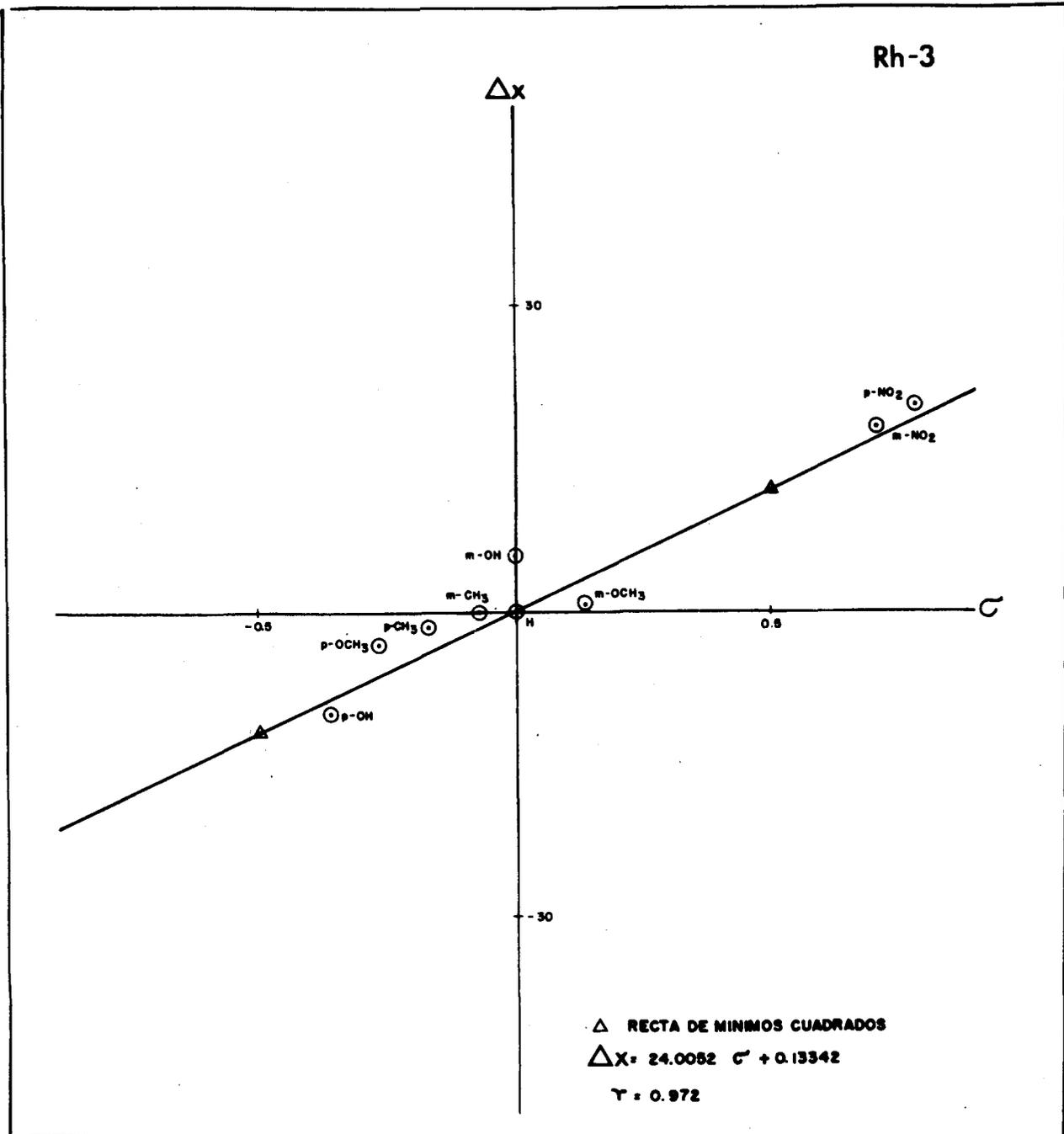


Figura 4

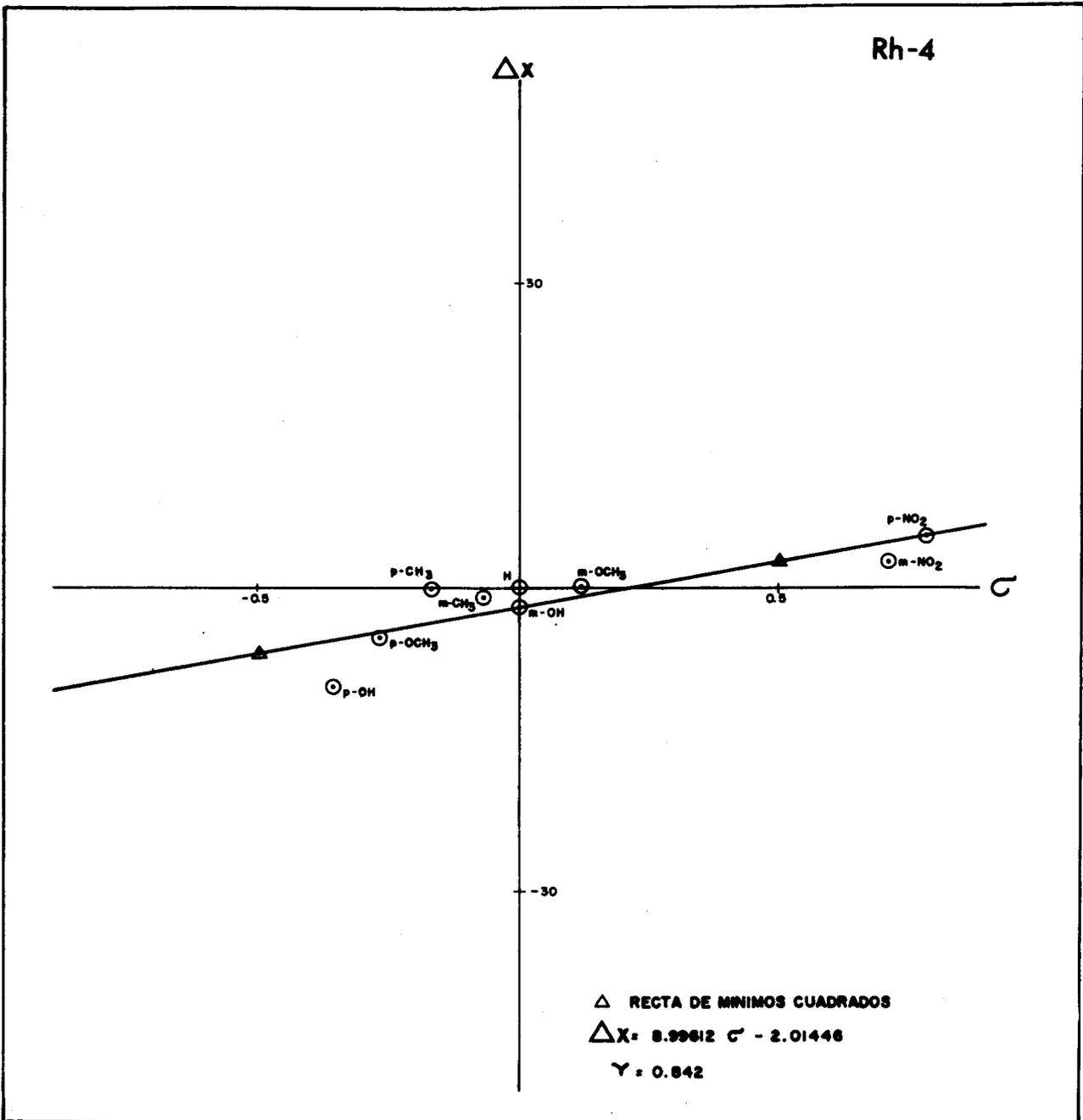
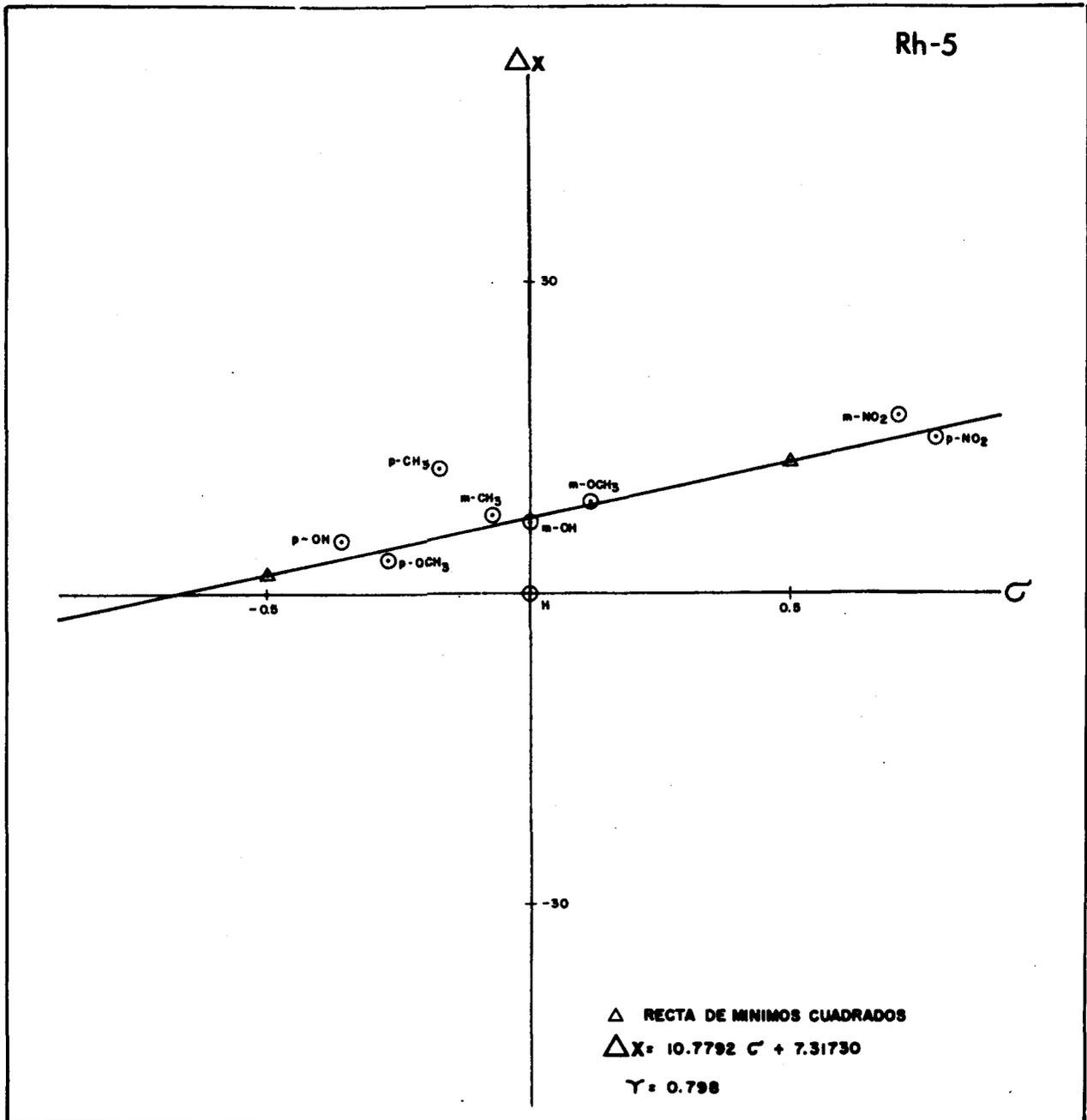


Figura 5



## CONCLUSIONES

a. Se efectuó la reacción de descarbonilación catalítica de benzaldehídos sustituidos con complejos de rodio, determinándose el porcentaje de conversión en tres horas de reacción. Los mejores rendimientos se obtuvieron con sustituyentes electrodonadores en los ligantes del catalizador (Rh-5, L = tri-para-anisil fosfina) y con sustituyentes electroatrayentes en el sustrato (m-NO<sub>2</sub> y p-NO<sub>2</sub>).

b. Se establecieron relaciones de energía libre aceptables, al trazar la constante del sustituyente  $\sigma$  de Hammett ante la diferencia del porcentaje de conversión del compuesto sustituido menos el del no sustituido ( $\Delta X$ ), observándose una dependencia entre la pendiente de las rectas y el efecto electronodador del sustituyente en el ligante.

SEGUNDA PARTE

---

QUIMICA DE LOS CUMULOS  
MOLECULARES DE METALES DE TRANSICION

## QUINICA DE LOS CUMULOS MOLECULARES DE METALES DE TRANSICION

El interés por la química de los cúmulos metálicos de transición, especialmente por aquellos en los que el metal está unido a ligantes tales como: carbonilos, hidruros, fosfinas o halógenos, se ha visto incrementada de manera impresionante en los últimos diez años. Debido principalmente a los resultados obtenidos en su participación como catalizadores homogéneos como heterogéneos.<sup>68-75</sup> Con el fin de comprender su intervención como entidades catalíticas, es necesario conocer algunos aspectos importantes acerca de su constitución y su interacción con otras moléculas.

## DEFINICION

Se define como cúmulos moleculares de metales de transición, aquellos compuestos polinucleares que contienen al menos una unión Metal-Metal, rodeado de moléculas pequeñas que actúen como ligantes. Dependiendo del número de átomos metálicos y ligantes, estos compuestos forman estructuras de diferentes formas geométricas. Los átomos que entran a formar parte en este compuesto están unidos entre sí de manera multicientrada

Existen diferentes clases de cúmulos moleculares.<sup>76</sup> En este trabajo se consideran sólo aquellos cúmulos de metales de transición que tiene por fórmula general  $M_xL_y$ , en donde: "M" representa el metal de transición, "x" es un número entero, "y" es un número entero siempre mayor que x (generalmente 2 ó 3 veces más grande, "L" es el ligante que puede ser: monóxido de carbono, NO,  $R_3P$ , hidrógeno, halógeno, etc.

ENLACES QUIMICOS EN CUMULOS MOLECULARES.<sup>77</sup>

Enlace Metal-Metal. Para explicar la existencia de la unión metal-metal en los cúmulos metálicos, es necesario tomar en cuenta la regla de los 18 electrones y la teoría de los pares electrónicos del esqueleto base del poliedro (TPEEP).

Regla de los 18 electrones. Esta regla se aplica de manera general a cúmulos de baja nuclearidad y en donde se acepta que los átomos metálicos que estructuran la geometría original del cúmulo están unidos por una red de pares de electrones; un par de electrones por cada dos centros enlazados (2 e/2 centros), además cada átomo metálico individual del cúmulo utiliza sus nueve orbitales de valencia para acomodar tanto los electrones de valencia de otros metales, como los pares de electrones de los ligantes, así como también para formar los enlaces Metal-Metal.

Cada metal de transición puede acomodar un total de 18 electrones, debido a que posee nueve orbitales de valencia (un orbital s, tres orbitales p y cinco orbitales d).

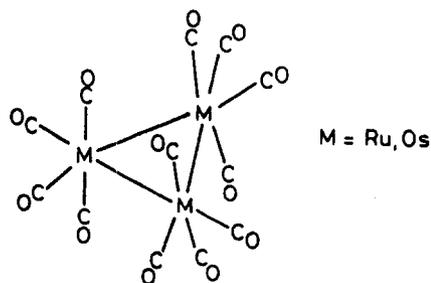
La gran mayoría de compuestos organometálicos obedecen a esta regla, aunque como tal, existen sus excepciones. A continuación se exponen algunos ejemplos en donde se ve claramente la aplicación de esta regla: En el  $Mn_2(CO)_{10}$ , cada átomo de Mn tiene siete electrones de valencia y cada ligante CO, cede dos electrones. El número total de electrones disponibles será:

$$Mn \quad 2 \times 7 = 14$$

$$CO \quad 10 \times 2 = \underline{20}$$

Es decir, el número total de electrones disponibles es 34; el número de electrones necesarios para llenar los 18 orbitales de valencia de los 2 Mn:  $2 \times 18 = 36$ , la diferencia en el número de electrones es de  $36 - 34 = 2$ . Ahora bien, si hay 2 e/2 centros metálicos enlazados, el número de uniones entre los dos átomos de manganeso será de uno, y por tanto la estructura correspondiente será lineal.

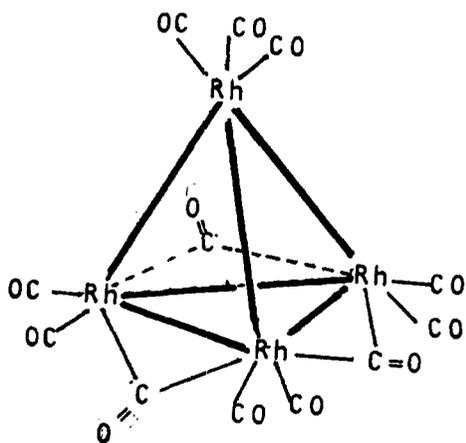
En el caso de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , el Ru tiene ocho electrones de valencia por tres rutenios, lo que hace un total de 24 electrones de valencia más los 24 de los monóxidos (2 x cada uno), hacen un total de 48 electrones de valencia, acomodados en 27 orbitales de los rutenios (9 x cada átomo de Ru), número de electrones necesarios ( $2 \times 27 = 54$ ), diferencia en el número de electrones  $54 - 48 = 6$ , número de enlaces Ru-Ru  $6/2 = 3$ , es decir al complejo le corresponde una estructura triangular:



Para un cúmulo del tipo  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ , cada Rh tiene nueve electrones de valencia más 24 (2 x cada monóxido), da un total de:

Rh	4 x 9	= 36
CO	2 x 12	= 24
Número total de electrones		= 60
Número de orbitales de valencia 4 x 9		= 36
Diferencia en el número de electrones		
72 - 60		= 12

Número de enlaces Rh-Rh:  $12/2 = 6$ , que corresponde a una estructura tetraédrica:

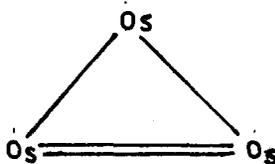


Para el  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ :

Cada Os tiene 8 electrones de valencia.

Os:	$3 \times 8 = 24$
CO:	$2 \times 10 = 20$
H:	$2 \times 1 = 2$
Número total de electrones disponibles	$= 46$
Número de orbitales de valencia	$3 \times 9 = 27$
Número de electrones necesarios	$2 \times 27 = 54$
Diferencia en el número de electrones	$54 - 46 = 8$

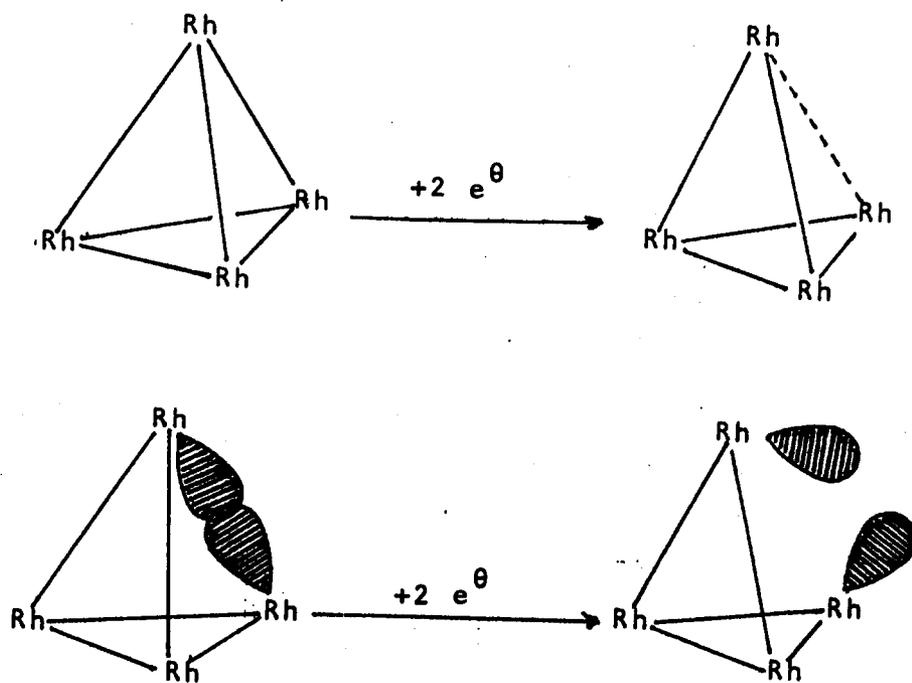
Número de enlaces Os-Os:  $8/2 = 4$ , que corresponde a una estructura triangular con un enlace doble.



De lo anterior, se deduce que la adición de un par de electrones a un poliedro que respeta esta regla, puede originar un rompimiento del enlace Metal-Metal, como es el caso de los tetraedros (60 electrones), que después de la adición de un par de electrones toman un arreglo del tipo mariposa, debido a que dos de los orbitales atómicos que estaban implicados en el enlace Metal-Metal son ocupados por los electrones adicionales.<sup>78</sup> Inversamente, la pérdida de un par de electrones, conduce a la

formación de un enlace adicional Metal-Metal.

(e.g.  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  y  $\text{H}_2\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$ ).



Modificación de la estructura tetraédrica  
por la adición de un par de electrones.

La aplicación de la regla de los 18 electrones a los cúmulos de alta nuclearidad, es limitada. Por ejemplo, en el caso del  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ :

Cada Rh posee 9 electrones de valencia

Rh:  $6 \times 9 = 54$

CO:  $2 \times 16 = 32$

Número total de electrones disponibles = 86

Número de orbitales de valencia	$6 \times 9 = 54$
Número de electrones necesarios	$2 \times 54 = 108$
Diferencia en el número de electrones	$108 - 86 = 22$

De acuerdo a la regla de los 18 electrones, el número de enlaces sería de  $22/2 = 11$ , que no corresponde a la estructura octaédrica (12 enlaces) del cúmulo en cuestión. La incapacidad de esta regla para explicar las estructuras de cúmulos de alta nuclearidad, ha conducido al empleo de la teoría de los pares electrónicos del esqueleto poliédrico.

#### TEORIA DE LOS PARES ELECTRONICOS DEL ESQUELETO POLIEDRICO.<sup>77</sup> (TPEEP)

Esta teoría está inspirada en los resultados obtenidos en los cálculos de orbitales moleculares en hidroboranos y trata a los cúmulos metálicos en forma análoga a los boranos poliédricos. Esta teoría acepta que cada átomo metálico utiliza sus nueve orbitales atómicos de valencia, tres orbitales atómicos por átomo de metal son utilizados en la unión del esqueleto metálico y los seis restantes serán utilizados en la formación de orbitales moleculares de enlace y antienlace en las uniones metal-ligante.

Del cálculo del número de pares electrónicos que están involucrados en esqueleto, se deduce la estructura del cúmulo metálico, de tal manera que en el número de pares electrónicos del esqueleto poliédrico es  $14/2 = 7$ , de acuerdo a la Tabla II-1 prevista por la teoría, le corresponde una estructura octaédrica.

TABLA II-1

ESTRUCTURA CORRESPONDIENTE A LOS DIFERENTES VALORES DE  
PARES DE ELECTRONES DEL ESQUELETO POLIEDRICO

<u>Número de TPEEP</u>	<u>Poliedro correspondiente</u>
6	Bipirámide trigonal
7	Octaedro
8	Bipirámide pentagonal
9	Dodecaedro
10	Prisma trigonal tetragonal
11	Antiprisma cuadrado
12	Octadecaedro
13	Icosaedro

Un ejemplo de la aplicación de la TPEEP es la siguiente:



Cada Rh tiene 9 electrones de valencia.

Rh:	6 x 9 = 54
CO:	2 x 16 = 32
Número total de electrones disponibles	= 86
Número de orbitales empleados en los enlaces Rh-CO	6 x 6 = 36
Número de electrones necesarios para llenar los 36 orbitales	= 72
Diferencia en el número de electrones	86 - 72 = 14

Enlace metal-ligante. Un buen conocimiento acerca de la unión metal-ligante es importante para comprender la movilidad y la reactividad de los ligantes que conforman la estructura del cúmulo. En este caso, se considerará únicamente el ligante CO, que es el ligante más comúnmente observado en cúmulos de bajo número de oxidación, además de que se puede unir a uno, dos, tres o cuatro átomos metálicos del cúmulo, coordinándose por el lado del átomo de carbono o por el oxígeno.

Las principales formas en que el CO se puede coordinar a los átomos metálicos, son las siguientes:

a) Unión terminal por un enlace lineal o cuasi-lineal, con ángulos de unión de M-C-O entre 165 y 180°.

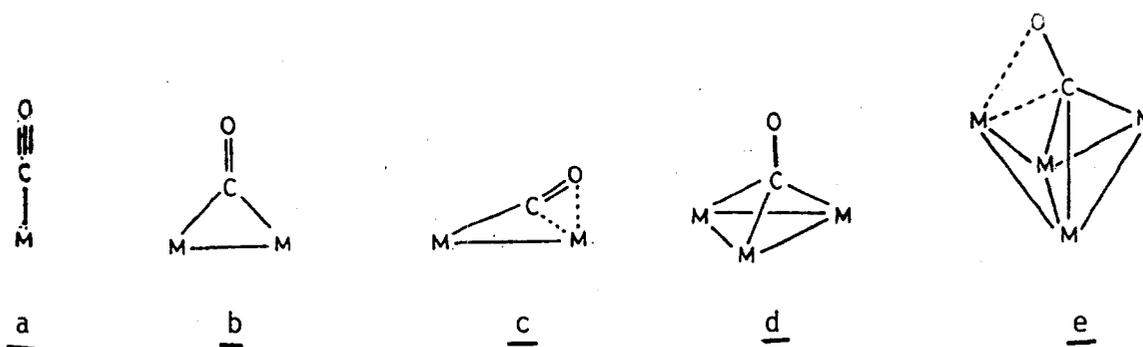
b) Enlace doblemente puenteado entre dos átomos de metal a través del átomo de carbono.

c) Enlace doblemente puenteado, no simétrico, implicando una coordinación di-hapto a uno de los átomos del metal con un enlace débil

M····O.

d) Enlace triplemente puenteado ( $\mu_3$ ) entre 3 átomos de metal, siendo el eje del enlace C-O perpendicular o casi perpendicular al plano  $M_3$ .

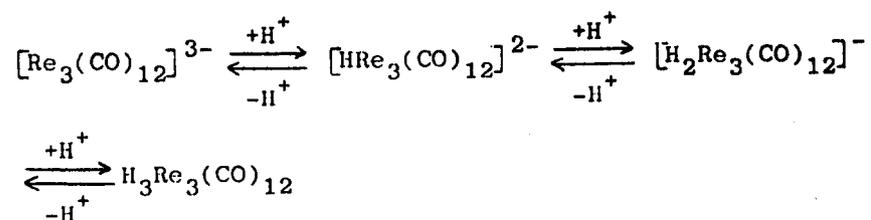
e) Enlace triplemente puenteado ( $\mu_3$ ) entre tres átomos de metal y una coordinación di-hapto a un cuarto átomo metálico. Todas estas formas de enlace están representadas en la figura II-1.



#### REACTIVIDAD DE LOS CUMULOS MOLECULARES

Un estudio hecho por Deeming,<sup>79</sup> considera un detalle y de un modo muy comprensible el amplio campo de la reactividad de los cúmulos moleculares. Se pueden clasificar las reacciones de los cúmulos moleculares en dos áreas, dependiendo del hecho de si hay o no modificación del esqueleto metálico. Otra clasificación es aquella que está en función de la naturaleza de la reacción: ataque electrofílico, nucleofílico, adición oxidativa, etc.

Ataque electrofílico.<sup>80</sup> El ataque electrofílico se presenta sobre el centro metálico, debido a que los metales tienen generalmente densidad electrónica alta y por lo mismo son fácilmente protonables. En la mayoría de los casos el ligante hidruro ocupa una posición puenteada.



Adición nucleofílica. La adición nucleofílica puede presentarse sobre el esqueleto metálico o sobre los ligantes.

Adición nucleofílica sobre el esqueleto metálico.<sup>81</sup> Este tipo de adición, incrementa el número de electrones asociados al cúmulo. Como resultado, se tiene una modificación de la geometría o de la nuclearidad del mismo. Sin embargo, existen algunos cúmulos como el  $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$  deficientes en electrones, en los cuales la adición de un par electrónico no modifica su geometría. En la figura II-2 se dan ejemplos de adición nucleofílica con y sin modificación de la geometría del esqueleto metálico.

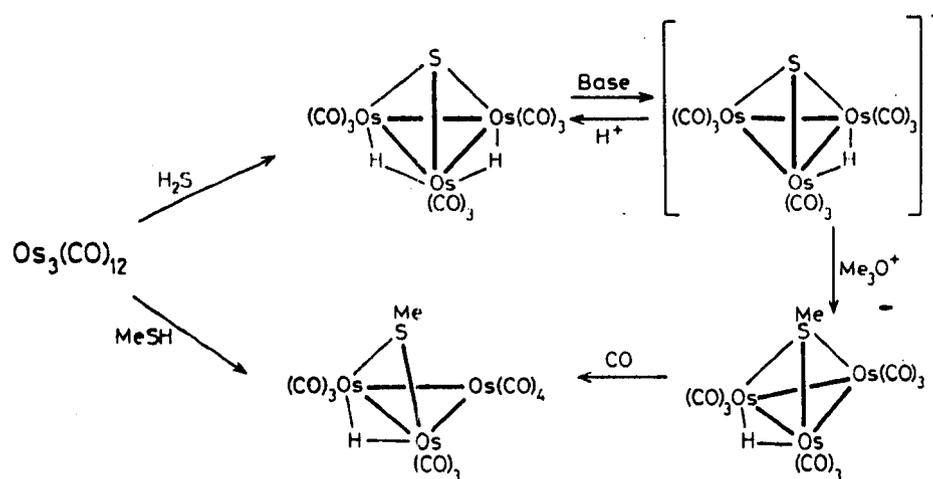
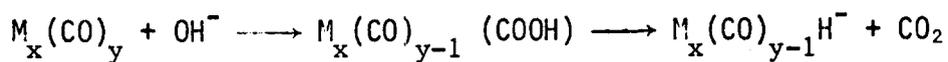


Figura II-2. Adición nucleofílica sobre el esqueleto metálico con:  
a) conservación y b) modificación del mismo.

Adición nucleofílica sobre los ligantes. Generalmente este tipo de adición se lleva a cabo sobre el átomo de carbono de un carbonilo lineal. Por ejemplo, el ataque nucleofílico de un grupo  $\text{OH}^-$  sobre un CO coordinado, forma a través de una eliminación  $\beta$ -H, un cúmulo hidruro aniónico.



Esta forma de adición se encuentra frecuentemente en las reacciones de desplazamiento agua-gas catalizadas por cúmulos moleculares.

La adición nucleofílica también se puede presentar en los cúmulos carburo, donde el carbonilo puede estar coordinado al átomo de carbono superficial. En la Figura II-3 se muestran algunos ejemplos de este tipo de ataque, donde el agente nucleofílico puede ser un alcohol, una amina o un hidruro.

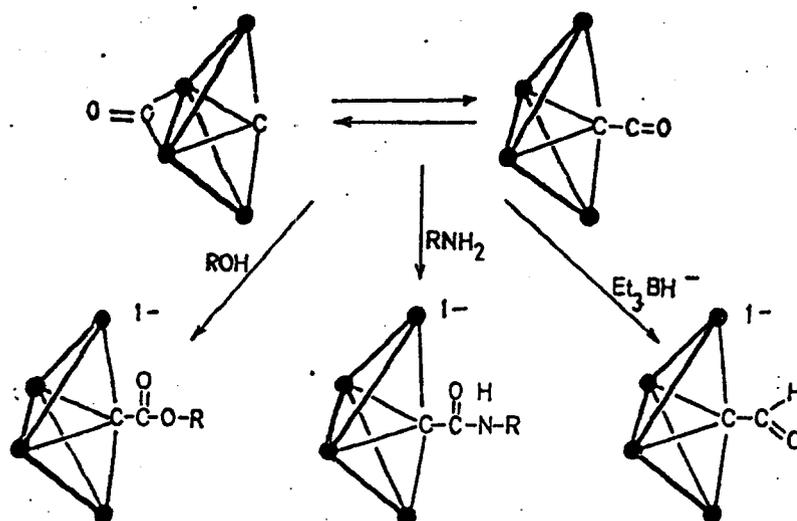
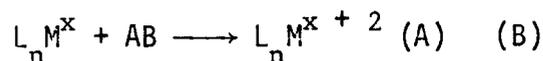


Figura II-3. Adición nucleofílica sobre un CO coordinado al átomo de carbono superficial.

Adición oxidativa.<sup>82</sup> Para el caso de complejos mononucleares,

se define la adición oxidativa como una reacción en la que un aumento en el estado de oxidación formal del metal va acompañado por un aumento en el número de coordinación del mismo.



En esta adición, el enlace A-B se rompe y los dos ligantes ocupan dos sitios de coordinación. Cuando la adición oxidativa se lleva a cabo con cúmulos moleculares, participa más de un átomo metálico.

La adición oxidativa se presenta con facilidad en los enlaces H-H, C-H de los compuestos olefínicos y acetilénicos y varios tipos de ligantes.

Una de las características de los cúmulos moleculares en la adición oxidativa, es su capacidad de rompimiento de enlaces próximos al punto de ataque del ligante; así, la primera adición oxidativa del etileno sobre el  $Os_3(CO)_{12}$ , es tal como se representa en la figura II-4 A y la de la piridina como la representada en B. En C, D, E, y F se representan otros tipos de activación del enlace vinílico C-H.<sup>83</sup>

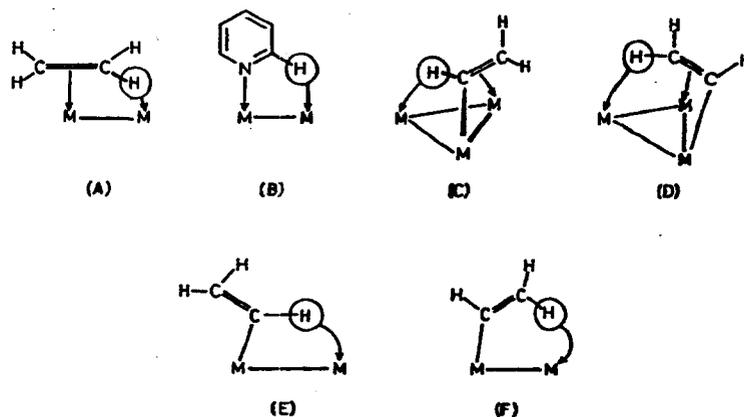


Figura II-4. Adición Oxidativa sobre  $Os_3(CO)_{10}$

---

CATALISIS HOMOGENEA POR  
CUMULOS MOLECULARES

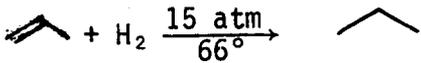
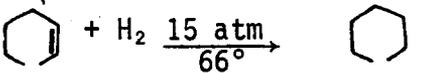
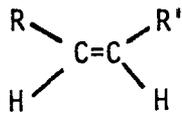
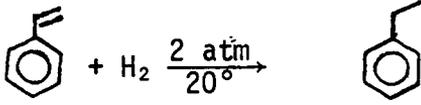
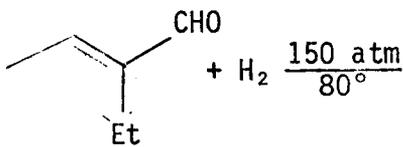
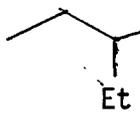
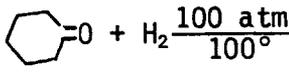
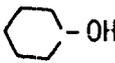
---

## CATALISIS HOMOGENEA POR CUMULOS MOLECULARES

A pesar del rápido crecimiento de la catálisis en fase homogénea, los complejos más comúnmente empleados como catalizadores homogéneos han sido complejos mononucleares<sup>83-85</sup> (compuestos organometálicos o de coordinación que contienen un sólo átomo metálico por molécula). En cambio, los compuestos con más de dos átomos metálicos, ya sea bimetálicos o cúmulos de metales de transición, no han recibido la atención debida en su implementación como catalizadores homogéneos.

Sin embargo, en investigaciones<sup>86-87</sup> recientes se ha encontrado que estos cúmulos son potencialmente más activos que los complejos mononucleares en algunas reacciones químicas en donde se requiere: rupturas o formación de uniones carbono-carbono, reducción de grupos nitro a aminas, reacciones de desplazamiento agua-gas, reducción de monóxido de carbono, activación de uniones carbono-hidrógeno de hidrocarburos saturados, etc., ahora bien, si se toma en cuenta que los cúmulos metálicos forman una gran familia de compuestos, la posibilidad que ofrecen de ser usados como cúmulos catalíticos es infinita, por lo que a continuación se enlistan una serie de reacciones químicas en las que intervienen cúmulos moleculares como especies catalíticas homogéneas, solamente se analiza de una manera más descriptiva las reacciones de hidroformilación de olefinas con cúmulos carbonilos de rodio.

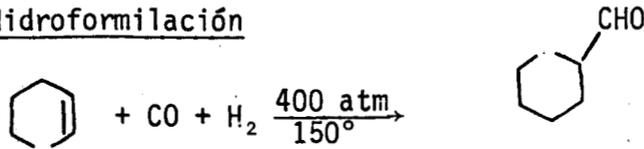
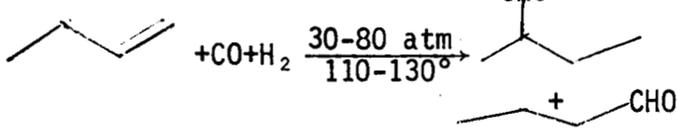
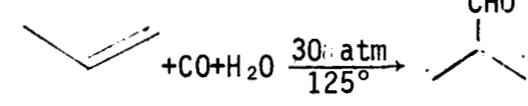
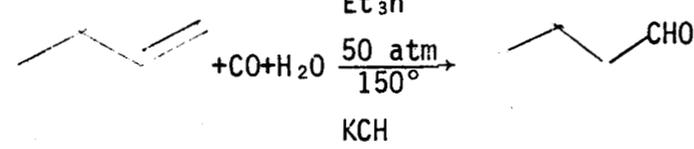
HIDROGENACION DE GRUPOS >C=C<, -C≡C- y >C=O EN PRESENCIA DE  
COMPUESTOS DE CUMULOS METALICOS.

Reacción	Cúmulo Precursor	Ref.
<u>Reducción de &gt;C=C&lt; y -C≡C-</u>		
 + H <sub>2</sub> $\xrightarrow[66^\circ]{15 \text{ atm}}$ 	[Co(CO) <sub>2</sub> PBu <sup>n</sup> <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	88
 + H <sub>2</sub> $\xrightarrow[66^\circ]{15 \text{ atm}}$ 		
RCH=CHCOR' + CO + H <sub>2</sub> O $\xrightarrow[130^\circ]{100 \text{ atm}}$ RCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COR' + CO <sub>2</sub>	Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub>	89
RC≡CR' + H <sub>2</sub> $\xrightarrow[20^\circ]{3 \text{ atm}}$ 	Ni <sub>4</sub> (CNR) <sub>7</sub>	90
 + H <sub>2</sub> $\xrightarrow[20^\circ]{2 \text{ atm}}$ 	Co <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> (CO) <sub>12</sub> Co <sub>3</sub> Rh(CO) <sub>12</sub>	91
	H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>8</sub> (DIOP) <sub>2</sub>	92
<u>Reducción de &gt;C=O</u>		
RCHO + H <sub>2</sub> $\xrightarrow[160^\circ]{80 \text{ atm}}$ RCH <sub>2</sub> OH	Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub>	93
 + H <sub>2</sub> $\xrightarrow[80^\circ]{150 \text{ atm}}$ 	[Co(CO) <sub>2</sub> PBu <sup>n</sup> <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	88
 + H <sub>2</sub> $\xrightarrow[100^\circ]{100 \text{ atm}}$ 	H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> or H <sub>4</sub> Ru <sub>4</sub> (CO) <sub>12-x</sub> L <sub>x</sub>	94

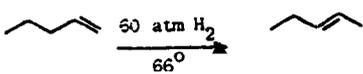
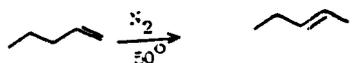
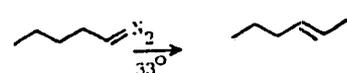
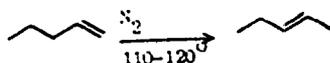
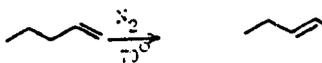
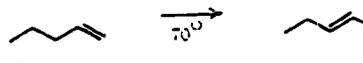
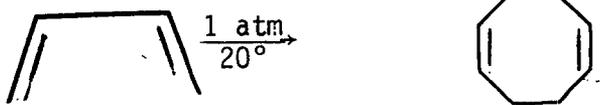
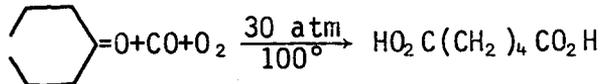
HIDROGENACION DE GRUPOS  $-C\equiv O$ ,  $N\equiv C$ ,  $-C\equiv N$  y  $-NO_2$  EN PRESENCIA  
DE COMPUESTOS DE CUMULOS METALICOS.

Reacción	Cúmulo Precursor	Ref.
<u>Reducción de <math>-C\equiv O</math></u>		
$2CO + 3H_2 \xrightarrow[200-240^\circ]{1000-3000 \text{ atm}}$ $\begin{array}{c} CH_2CH \\   \\ CH_2OH \end{array}$	$M_2[Rh_{12}(CO)_{30}]$	95
$CO + H_2 \xrightarrow[140^\circ]{2 \text{ atm}}$ $CH_4$	$Os_3(CO)_{12}$ $Ir_4(CO)_{12}$	96
$CO + H_2 \xrightarrow[180^\circ]{1-2 \text{ atm}}$ $CH_4 + C_2H_6$	$Ir_4(CO)_{12}$ $NaCl \cdot 2AlCl_3$	97
$CO + H_2 \xrightarrow[300^\circ]{100 \text{ atm}}$ $C_n H_{2n+2}$ ( $n=1-30$ )	$Ru_3(CO)_{12}$ $Os_3(CO)_{12}$ $Ir_4(CO)_{12}$	98
<u>Reacción de <math>-N\equiv C</math> y <math>-C\equiv N</math></u>		
$RNC + H_2 \xrightarrow[90^\circ]{1-3 \text{ atm}}$ $RNHCH_3 + RNH_2$	$Ni_4(CNR)_7$ $Ni(CNR)_4$ (1:10)	99
$CH_3CN + H_2 \xrightarrow[90^\circ]{} CH_3CH_2NH_2 + RNHCH_3$	$Ni_4(CNR)_7$	
<u>Reducción de <math>-NO_2</math></u>		
$PhNO_2 + 2CO + H_2 \xrightarrow[160^\circ]{200 \text{ atm}}$ $PhNH_2 + 2CO_2$	$Ru_3(CO)_{12}$	100, 101
$PhNO_2 + 3CO + H_2O \xrightarrow[50^\circ]{50 \text{ atm NMP}}$ $PhNH_2 + 3CO_2$	$Rh_6(CO)_{16}$	102
$PhNO_2 + 3CO + H_2O \xrightarrow[125-180^\circ]{35 \text{ atm}}$ $PhNH_2 + 3CO_2$	$Rh_6(CO)_{16}$ $Ir_4(CO)_{12}$ $Os_3(CO)_{12}$ $H_2Os_3(CO)_{10}$ $H_4Os_4(CO)_{12}$	100

REACCIONES DE HIDROFORMILACION Y DE DESPLAZAMIENTO AGUA-GAS EN  
PRESENCIA DE CUMULOS METALICOS

Reacción	Cúmulo Precursor	Ref.
<u>Hidroformilación</u>		
	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	103
$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[75^\circ]{100 \text{ atm}} \text{RHC}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ + $\text{RCH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CHO}$	$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	104
$\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[150^\circ]{100-150 \text{ atm}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ + $\text{RCH}_2\text{CH}_3$	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	105
	$\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CPh}$ $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PPh})_2$	106
	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	107
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	108
<u>Desplazamiento Agua-Gas</u>		
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[100^\circ]{1 \text{ atm}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{KOH}$ $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}/\text{KOH}$	109
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[100-150^\circ]{25 \text{ atm}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$	110
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[135-150^\circ]{50 \text{ atm}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{KOH}$ $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{KOH}$	111

## ISOMERIZACION, CICLIZACION Y OXIDACION EN PRESENCIA DE CUMULOS METALICOS

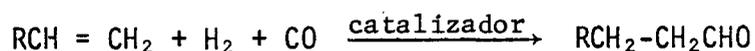
Reacción	Cúmulo Precursor	Ref.
<u>Isomerización</u>		
	$[\text{Co}(\text{CO})_2\text{PBU}^{\text{N}}_3]_3$	88
	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	112
	$\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$	113
	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	114
	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	115
	$\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$	116
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH} \xrightarrow{\text{CO}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	94
$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CH} \xrightarrow{\text{N}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$	113
<u>Ciclización</u>		
$2\text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[200^\circ]{120 \text{ atm CO}, 10 \text{ atm H}_2} \text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	117
$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[25^\circ]{1 \text{ atm}} \text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Ni}_4(\text{CNR})_7$	118
	$\text{Ni}_4(\text{CHR})_7$	90
<u>Oxidación</u>		
$\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow[100^\circ]{34 \text{ atm}} \text{CO}_2$	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	119
		
$\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow[25^\circ]{1 \text{ atm}} \text{CO}_2$	$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	120

HIDROFORMILACION DE OLEFINAS  
CON CUMULOS CARBONILOS DE RODIO

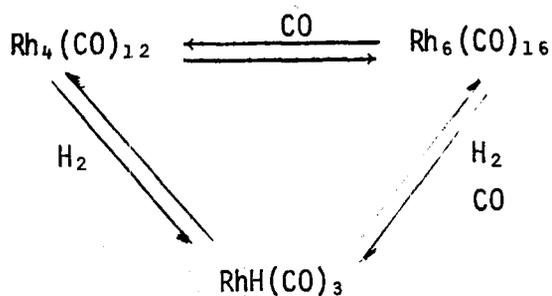
## HIDROFORMILACION DE OLEFINAS CON CUMULOS CARBONILOS DE RODIO:



Se conoce con el nombre de reacciones de hidroformilación a la adición de hidrógeno y monóxido de carbono a olefinas en presencia de un catalizador, para producir un aldehído



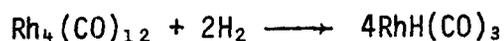
En los primeros estudios de hidroformilación se emplearon como catalizadores homogéneos complejos mononucleares de rodio y cobalto con buenos resultados, posteriormente el desarrollo de cúmulos metálicos y su implementación como cúmulos catalíticos ha permitido combinar la especificidad de los catalizadores homogéneos con la actividad de las superficies heterogéneas<sup>121</sup> incrementando de esta forma su uso como catalizadores. Sin embargo, existen algunos aspectos de tipo mecanístico aún no dilucidados debido al probable cambio en la nuclearidad del cúmulo produciendo rupturas metal-metal dando lugar a especies mononucleares que según algunos autores son las especies catalíticas activas<sup>122</sup> o bien pueden formar por colisión agregados moleculares, con una actividad catalítica diferente al del cúmulo original de acuerdo a otro grupo de autores. Por ejemplo, cuando se usa dodecacarboniltetrarodio  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  como precursor en este tipo de reacciones, se ha sugerido el siguiente equilibrio entre el cúmulo original-especie mononuclear-cúmulo de mayor nuclearidad.<sup>123</sup>



Ahora bien, la cinética y mecanismo para la reacción de hidroformilación de algunas olefinas, fue reportada previamente por L. Marko<sup>124</sup> y colaboradores a una temperatura de 75°C y 150 atmósferas de presión, usando  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  como catalizador, concluyendo que en esas condiciones de reacción la expresión cinética es la siguiente:

$$\frac{d[\text{aldehído}]}{dt} = k [\text{olefina}][\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]^{1/4}[\text{PH}_2]^{1/2}[\text{PCO}]^0$$

El orden de reacción de  $\frac{1}{4}$  para el  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  y de  $\frac{1}{2}$  para el hidrógeno, supone un mecanismo de reacción en donde la especie activa sea el  $\text{RhH}(\text{CO})_3$  que se produce por disociación del  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  de acuerdo a la estequiometría



Por otro lado, existen evidencias<sup>125</sup> experimentales de que a presiones elevadas de CO, el orden de reacción con respecto a este reactivo es de -1 lo que sugiere la formación de  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  y que además se detecta al final de la reacción en cantidades considerables.

Con el fin de establecer bases firmes acerca del mecanismo de hidroformilación de olefinas, cuando se usan cúmulos catalíticos, en la parte experimental de este trabajo se describe la preparación de algunos cúmulos carbonilos de rodio, el uso de  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  como precursor en la hidroformilación de ciclohexeno, los resultados conducen a una expresión cinética diferente a las hasta ahora propuestas y en consecuencia, a establecer un ciclo catalítico sencillo, en el cual no se incluye la disociación del cúmulo metálico.

PARTE EXPERIMENTAL

## PARTE EXPERIMENTAL

Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases en un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo Sigma con detector de ionización de flama, utilizando una columna de vidrio empacada con 5% de OV-101, temperatura del inyector y del detector 120°C, temperatura del horno 60°C y un flujo de gas acarreador de 25 ml/min.

Los espectros en el Infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet FT-5X de un sólo haz ó en un Perkin-Elmer 283-B, de doble haz, en pastilla de bromuro de potasio para los complejos y en película para los líquidos. Los espectros de masas (EM) se efectuaron en un espectrómetro Hewlett-Packard modelo 5985-B.

## TECNICAS EXPERIMENTALES

## SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CUMULOS DE RODIO

Se prepararon de acuerdo a los métodos reportados por McCleverty, G. Wilkinson, Chini y Martinengo.

Síntesis de  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ .<sup>126</sup> Existen varias formas de preparar el di- $\mu$ -cloro-tetracarbonil dirodio (I). El método aquí empleado fué parecido al reportado por Chini y Martinengo usando bajas temperaturas y presión atmosférica, en un aparato similar al presentado en la figura IV-1. Se colocan en la superficie del vidrio poroso 11.0 gr (0.42 moles) de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , pulverizado. Se sumerge en un baño de aceite a una temperatura constante entre 80-90°C, se pasa una corriente de monóxido de carbono

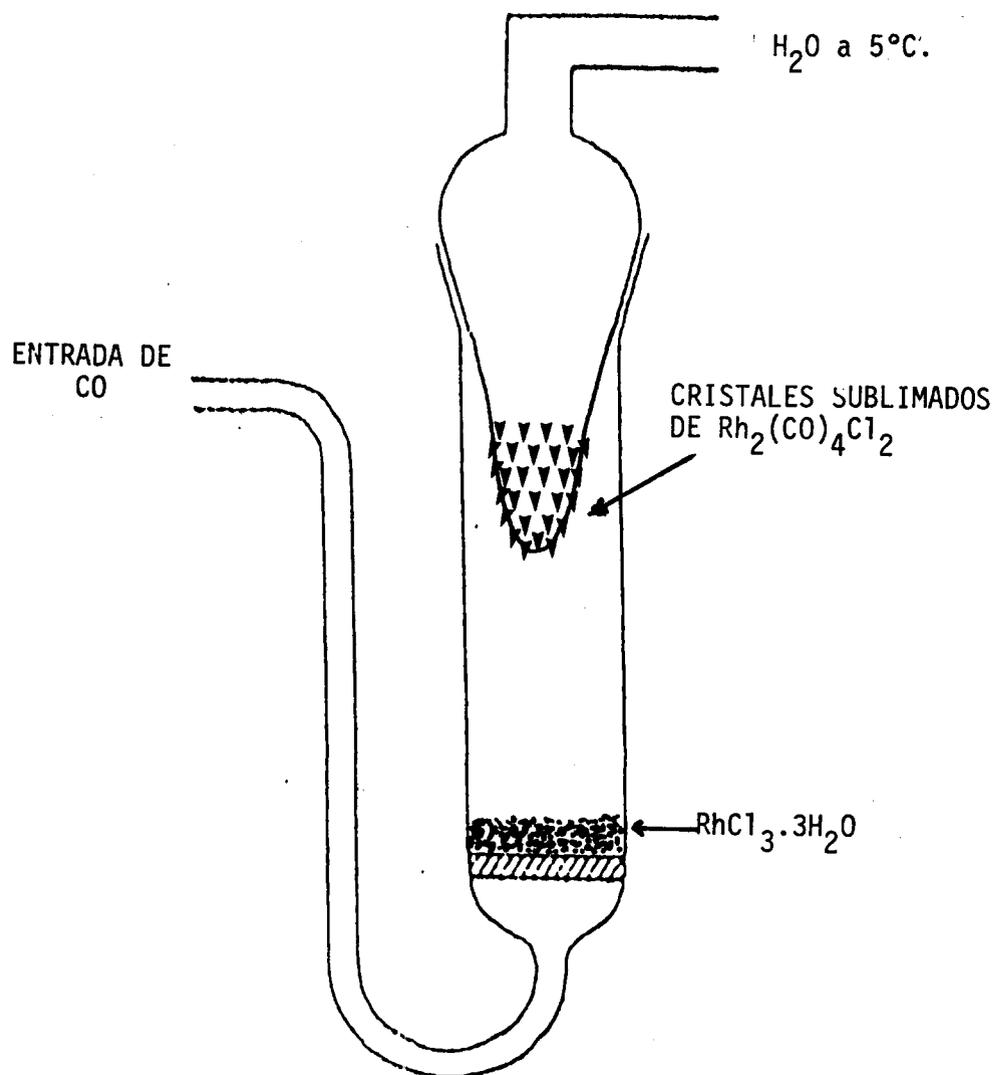


Figura IV-1

no a esa T° con un flujo de entre 4 y 5 litros de CO por hora, los cristales de  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  subliman en la superficie de un refrigerante concéntrico por el cual circula agua a 4°C. Después de dos horas de reacción y cuando la mayor parte del  $\text{RhCl}_3$  ha reaccionado, los cristales son extraídos pesados 8.3 gramos (rendimiento del 96%) y recristalizados en hexano o por sublimación a 86°C a una presión de 0.1 mm de Hg, obteniéndose cristales de color rojo naranja, estables al aire. El compuesto es caracterizado por pf, masas y espectroscopia en el IR.

El análisis elemental es congruente con la estructura esperada, análisis calculado para  $\text{C}_4\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Rh}_2$ : C, 12.37; Cl, 18.04; Rh, 53.09; encontrado: C, 12.29; Cl, 17.95; Rh, 52.92.

Síntesis de  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ .<sup>127</sup> El dodecacarbonil-tetrarodio  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  se obtiene por reducción del dimero  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  con monóxido de carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica: En un matraz de 500 ml provisto de agitación magnética se colocan 2.07 g de  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  (0.005 moles) en 200 ml de n-hexano junto con 1.1 g de  $\text{NaHCO}_3$ , la mezcla de reacción se agita antes de pasar monóxido de carbono por barboteo a través de la solución, aproximadamente tres litros de CO por hora durante 20 horas, después de ese lapso el residuo sólido se elimina por filtración, se lava con 100 ml de n-pentano. El filtrado enfriado a -70°C precipitando a esta temperatura, el  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ . Se elimina el exceso de disolvente, primero por decantación y posteriormente al alto vacío, obteniéndose 1.65 g de  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ , rendimiento del 85%. El producto es caracterizado por espectroscopia en el IR, p.f. y análisis elemental: Calculado para  $\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{Rh}_4$ : C, 19.25; Rh, 55.08; encontrado: C, 19.20; Rh, 54.95.

SINTESIS DE HEXADECACARBONILHEXARODIO  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ .<sup>128</sup>

En metanol y en presencia de una base: En un matraz de 100 ml provisto de entrada lateral para burbujear CO, se colocan 510 mg de  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  (1.31 moles) disueltos en 25 ml de metanol, con agitación constante se le agrega lentamente por medio de un embudo de adición, una solución 0.2 N de KOH (13.1 ml, 2.62 moles). Cuando la adición de potasa es completa se barbotea monóxido de carbono durante 40 horas a presión atmosférica y temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo el  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$  formado, se filtra y se cristaliza de isopropanol, obteniéndose cristales café oscuros con p. f. 238°C. Se caracteriza por espectroscopía en el IR y análisis elemental.

El inconveniente al emplear condiciones suaves de reacción es que se obtiene una mezcla de  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  y  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{12}$  si no se dosifica la cantidad de agua presente en los disolventes orgánicos. Sin embargo, controlando el agua presente en disolventes orgánicos como metanol, acetona tetrahydrofurano, etc., se puede dirigir el producto deseado de la reacción. La Tabla IV-1 nos da una idea acerca de los productos de reacción obtenidos en función de la cantidad de agua presente en el seno de la reacción. Análisis calculado para  $\text{C}_{16}\text{O}_{16}\text{Rh}_6$ : C, 18.04; Rh, 57.95; encontrado: C, 17.88; Rh, 57.70.

Los espectros en el IR así como las constantes físicas de estos compuestos están reportadas en las Figuras IV-1, IV-2 y IV-3 y en la Tabla IV-2.

TABLA IV-1  
 Reducción de  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$   
 (1 mol) en metanol acuoso a presión atmosférica y temperatura ambiente  
 Tiempo de Reacción 20 horas

% Agua	Rendimiento de $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	Rendimiento de $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	Rendimiento de $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12} + \text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$
2	0	19.5	19.5
5	0	30.0	30.0
10	29.0	13.0	42.0
20	49.0	4.0	53.0
100	61.0	Trazas	61.0

TABLA IV-2

Nombre del Cúmulo	Constantes físicas y fórmula química	Usado como catalizador en las reacciones de:
Bis(dicarbonilclororodio)	$Rh_2(CO)_4Cl_2$ Cristales rojo-naranja, p.f. 124-125°, solubles.	Rearreglo de hidrocarburos, hidroformilación de olefinas, homologación de alcoholes.
Dodecacarboniltettrarodio	$Rh_4(CO)_{12}$ Cristales rojo-oscuro, descompone a 130-140°, solubles.	Hidrogenación e hidroformilación de olefinas Fischer-Trops, reacciones de desplazamiento agua-gas, hidrosilación.
Hexadecacarbonilhexarodio	$Rh_6(CO)_{16}$ Cristales. P. F. 240°.	Hidroformilación reacciones de desplazamiento agua-gas, Fischer-Trops

FIGURA IV-1

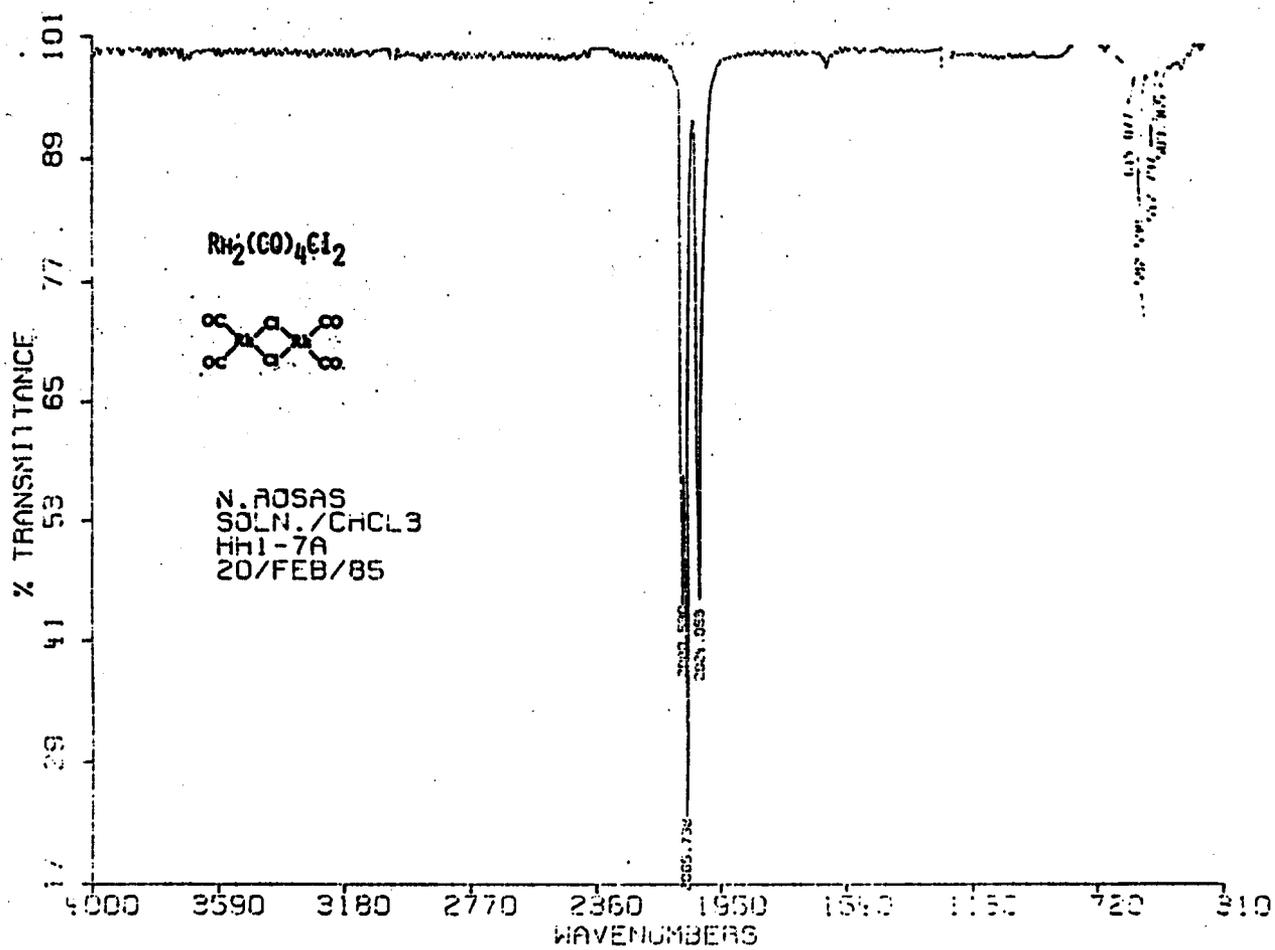


FIGURA IV-2

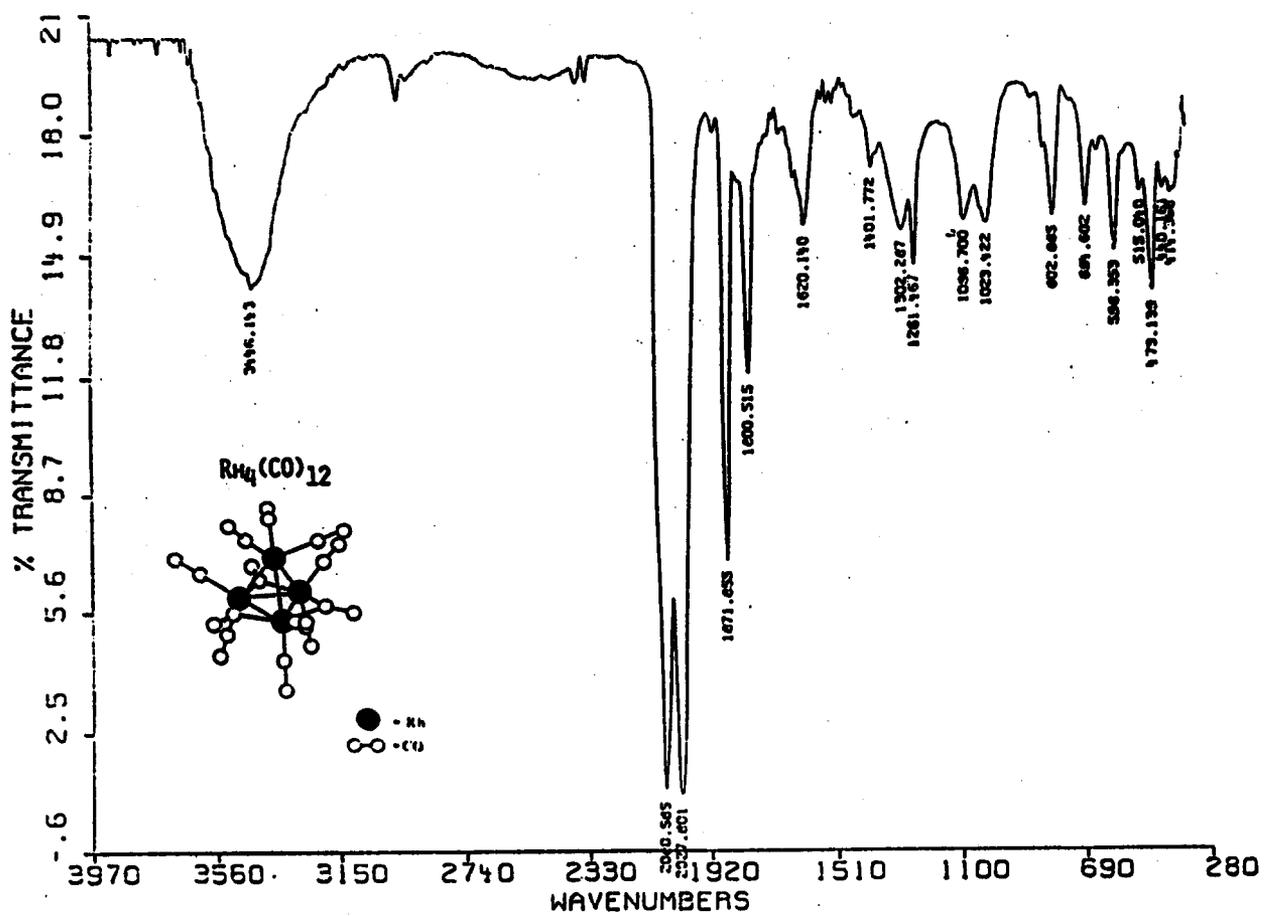
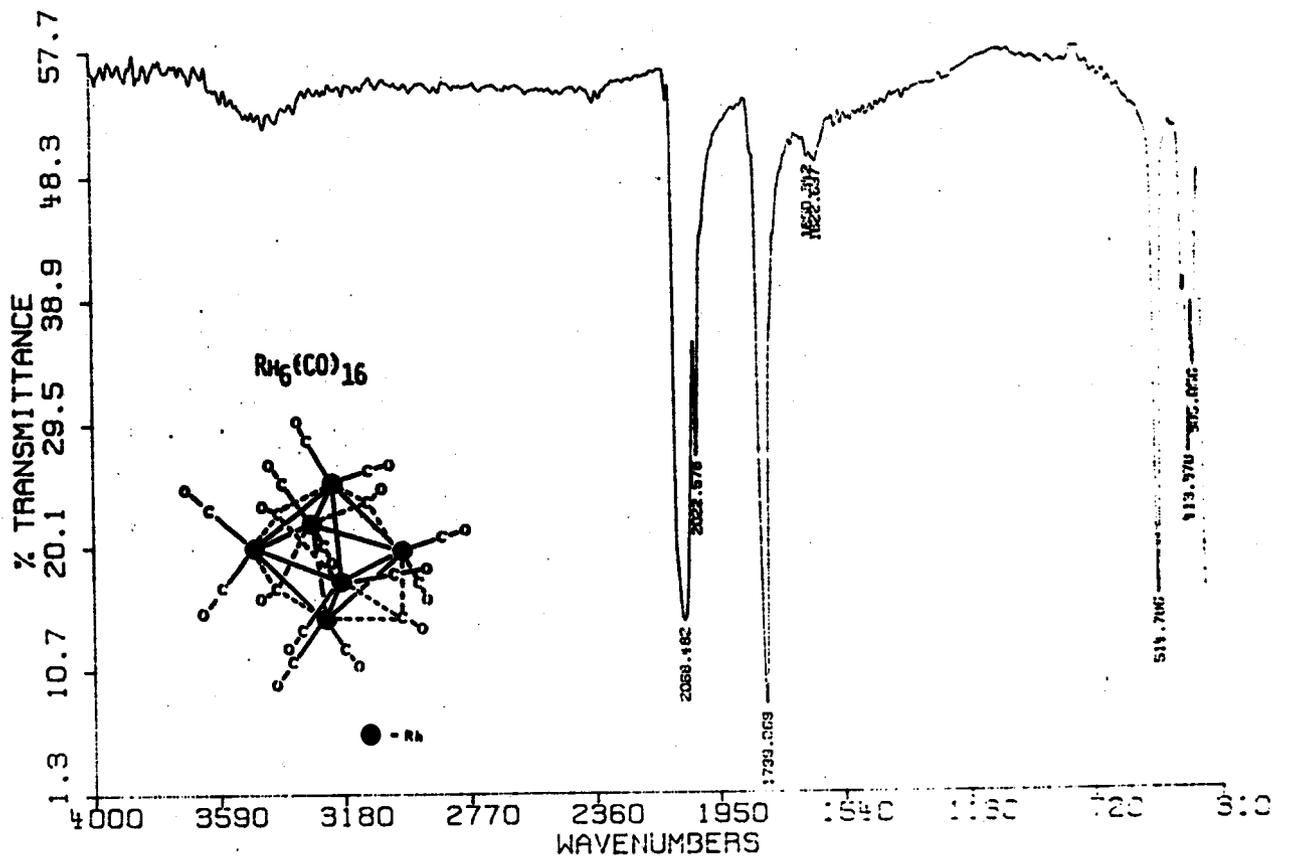


FIGURA IV-3

N. ROSAS N-III-91 RH6 PAST./KBR 15/AGOSTO, 86 RV:



REACCIONES DE HIDROFORMILACION  
DE CICLOHEXENO

## LAS REACCIONES DE HIDROFORMILACION DEL CICLOHEXENO

Las reacciones de hidroformilación se llevaron a cabo en un reactor Parr de alta presión, equipado con agitación mecánica y control automático de temperatura. El ciclohexeno sustrato por hidroformilar fue obtenido por deshidratación del ciclohexanol y purificado por destilaciones sucesivas en  $MgSO_4$ . Al final se usó destilación fraccionada en una columna de banda de temperatura programada, recibiendo el ciclohexano en malla molecular de 4 Å. El disolvente empleado n-hexano, fue grado reactivo de alta pureza.

Se analizó el efecto de:

- la presión parcial de hidrógeno (a 13.61, 20.41 y 27.21 atm) en la velocidad de reacción, manteniendo constante la presión parcial de monóxido de carbono (27.21 atm) y la temperatura;
- la presión parcial de monóxido de carbono (a 13.61, 20.41 y 27.21 atm) en la velocidad de reacción, manteniendo constante la presión parcial de hidrógeno (27.21 atm) y la temperatura;
- la presión total (a 27.21, 40.82 y 54.42 atm) en la velocidad de reacción manteniendo constante la temperatura;
- la cinética de la reacción fue seguida por medidas en la absorción de monóxido de carbono e hidrógeno, por técnicas manométricas;
- la influencia con respecto a la concentración del catalizador, también fue determinada por cambios en la presión de  $H_2 + CO(1:1)$ ;
- cambios en la concentración de ciclohexeno, medida por muestreo de la mezcla de reacción a diferentes tiempos;

- se efectuaron también reacciones de hidroformilación a presiones totales de  $H_2 + CO$  de 40.82 atm (1:1) a 75, 96, 116, 123 y 126°C, con el fin de obtener los datos necesarios y poder calcular la energía de activación de esta reacción.

A continuación se describe un experimento típico:

El catalizador ( $3 \times 10^{-5}$  moles) disuelto en n-hexano (100 ml), junto con el ciclohexeno 20 ml (0.1978 moles) fueron colocados en el reactor, después de cerrarlo herméticamente fue purgado 2 ó 3 veces con una mezcla de  $CO + H_2$  (1:1) a 30 atm de presión. Posteriormente se llevó a la presión deseada con la misma mezcla de gases a diferentes presiones parciales y se calentó a la temperatura previamente programada. El tiempo cero fue considerado como aquel en el cual la temperatura deseada se mantiene constante, y el final al tiempo deseado, según la experiencia a realizar.

## RESULTADOS

Los resultados obtenidos al emplear  $Rh_2(CO)_4Cl_2$ ,  $Rh_4(CO)_{12}$  y  $Rh_6(CO)_{16}$  como entidades catalíticas, están dadas en la Tabla VI-1.

Se observó en todos los casos porcentos de conversión elevados cuando se usa el  $Rh_4(CO)_{12}$  como catalizador, por lo que el estudio cinético: determinación de órdenes de reacción, ecuación de velocidad y determinación de energía de activación, se realizó usando este cúmulo como catalizador homogéneo.

## RESULTADOS

## EFECTO DE LA TEMPERATURA

Se estudió el efecto de la temperatura en un intervalo de 20 a 160°C. Los resultados se reportan en la Tabla VI-2.

En la Tabla VI-1 se observa que se consiguen mejores rendimientos con el catalizador  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ , por lo que el estudio cinético: determinación de órdenes de reacción, ecuación de velocidad, energía de activación y mecanismo de reacción, se hizo utilizando únicamente este cúmulo.

Tabla VI-2

## EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL RENDIMIENTO DE REACCION

Moles de cat.  $1.5 \times 10^{-5}$ Cat.  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ Presión  $\text{CO} + \text{H}_2 = 40 \text{ atm (1:1)}$ 

Temperatura °C	Rendimiento %
160	75.0
140	93.0
116	91.0
96	79.6
75	51.6
40	7.0
20	7.0

En esta tabla se observa que conforme aumenta la temperatura de la reacción, se obtienen mejores rendimientos, alcanzándose los más altos

Tabla VI-1

PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALITICA  
EN LA HIDROFORMILACION DE CICLOHEXENO A 160°C

CATALIZADOR	MOLES DE CATALIZADOR	MOLES DE CHE CICLOHEXENO	PRESION H <sub>2</sub>	ATM CO	DISOLVENTE n-hexano	RENDIMIENTO* PORCENTAJE
Rh <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1.0 x 10 <sup>-4</sup>	0.1978	20.4	20.4	90	45.0
Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	0.5 x 10 <sup>-4</sup>	"	"	"	"	72.5
Rh <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub>	0.25 x 10 <sup>-4</sup>	"	"	"	"	22.4

\* Valor promedio obtenido de 10 pruebas de actividad catalítica.

a temperaturas comprendidas entre 120 y 140°C, y disminuyendo a temperaturas superiores. Esto último, probablemente sea debido a la descomposición del catalizador, ya que en las reacciones efectuadas a 160°C se encontró como producto, un complejo polimérico que contiene rodio y un ciclotrimero del formilciclohexano. Por lo anterior, se optó trabajar en el intervalo de temperatura comprendido entre 120 y 140°C.

Al igual que en el caso de la hidrogenación, la selectividad a las temperaturas de trabajo fue muy cercana al 100%, ya que el análisis hecho por cromatografía de gases reportó señales muy pequeñas para compuestos diferentes al ciclohexeno y al formilciclohexano.

#### DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION PARA H<sub>2</sub> y CO.

La determinación de los órdenes de reacción tanto para el hidrógeno como para el monóxido de carbono en la hidroformilación de ciclohexeno, se hizo partiendo de la ecuación:

$$v = K [CO]^a [H_2]^b \quad (1)$$

donde K es una constante que incluye, tanto el valor de la constante específica de velocidad de reacción como las concentraciones de ciclohexeno y de catalizador, las cuales se mantuvieron constantes en las reacciones efectuadas. a y b representan los órdenes de reacción para el CO y para el H<sub>2</sub>, respectivamente.

Manteniendo constante la presión parcial de hidrógeno, la ecuación (1) toma la forma:

$$v = K' [CO]^a \quad (2)$$

donde

$$K' = K[H_2]^b$$

Tomando logaritmos base 10, la ecuación (2) se puede expresar de la siguiente manera:

$$\log V_o = \log K' + a \log [CO] \quad (3)$$

La ecuación (3) es la ecuación de una recta de pendiente  $a$ , por lo que conociendo la velocidad de reacción a diferentes concentraciones de CO y graficando  $\log V_o$  vs  $\log CO$ , se obtiene una recta cuya pendiente es el orden de reacción para el CO.

La velocidad de reacción a diferentes concentraciones de CO se determinó manteniendo constante la presión parcial de hidrógeno, la temperatura y las cantidades de ciclohexeno, catalizador y disolvente, variando únicamente la presión parcial de monóxido de carbono.

En la Tabla VI-3 se muestra la variación de la presión parcial de CO con respecto al tiempo de reacción en cada una de estas pruebas, para 0.1978 moles de ciclohexeno,  $2.0 \times 10^{-5}$  moles de  $Rh_4(CO)_{12}$  y 90 ml de n-hexano.

Graficando los valores de presión contra los tiempos reportados en la Tabla VI-3, se obtienen las curvas de velocidad representadas por la Figura VI-1, siendo la velocidad de reacción en el tiempo  $t$  igual a la pendiente de la curva en ese tiempo.

La pendiente a cada una de estas curvas en el tiempo cero, repre-

Tabla VI-3

VARIACION DE LA PRESION DE CO CON RESPECTO AL TIEMPO  
PARA UNA PRESION CONSTANTE DE HIDROGENO DE 17.5 ATM.

EXPERIENCIA	PRESIONES INICIALES DE CO: Atm.				TIEMPO MINUTOS	TEMPERATURA °C
	1	2	3	4		
14.4	18.57	21.86	32.48	0	125	
14.16	18.28	21.55	32.04	1	"	
13.96	18.00	21.28	- - -	2	"	
13.76	- - -	- - -	31.24	3	"	
- - -	17.47	20.80	- - -	4	"	
13.38	- - -	- - -	30.71	5	"	
- - -	17.00	20.36	- - -	6	"	
13.04	- - -	- - -	30.24	7	"	
- - -	- - -	19.99	- - -	8	"	

## VARIACION DE LA PRESION DE CO CON RESPECTO AL TIEMPO

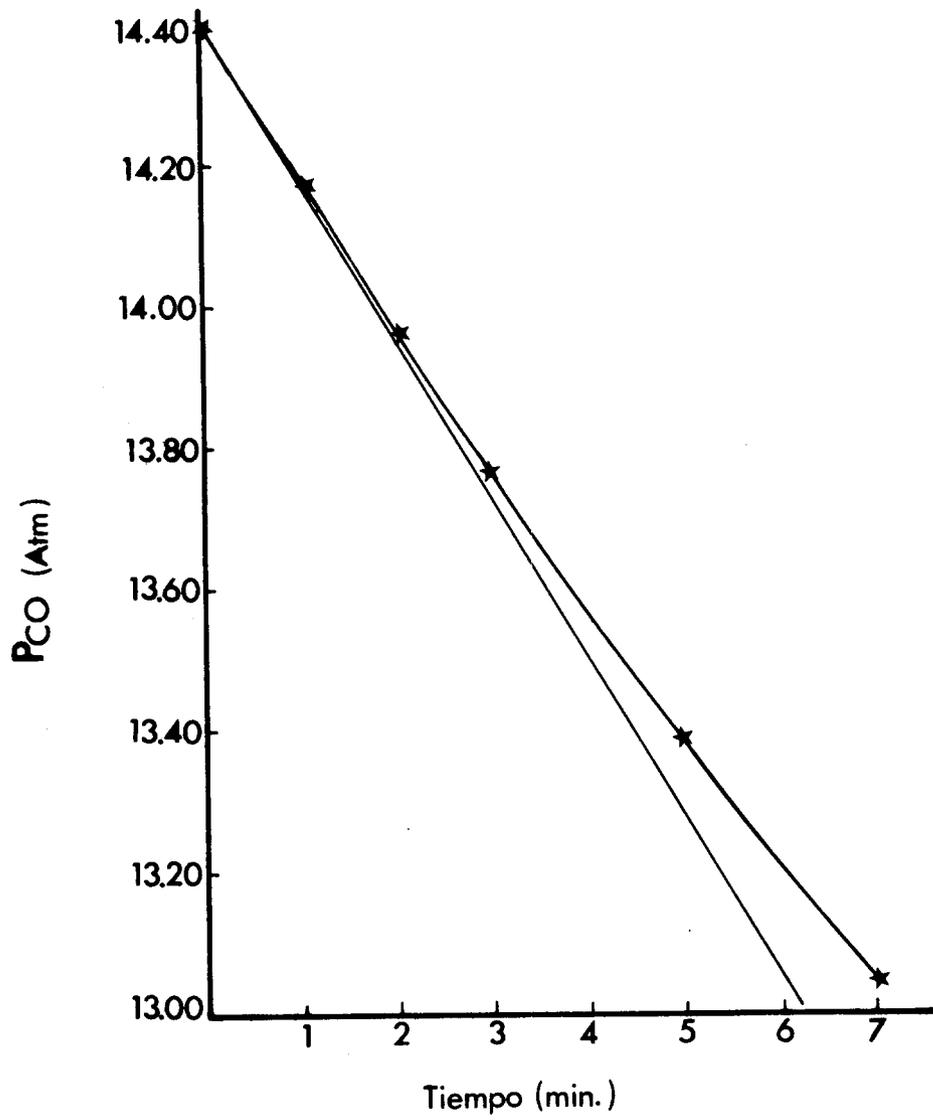


FIGURA VI-1

## ORDEN DE REACCION PARA EL CO

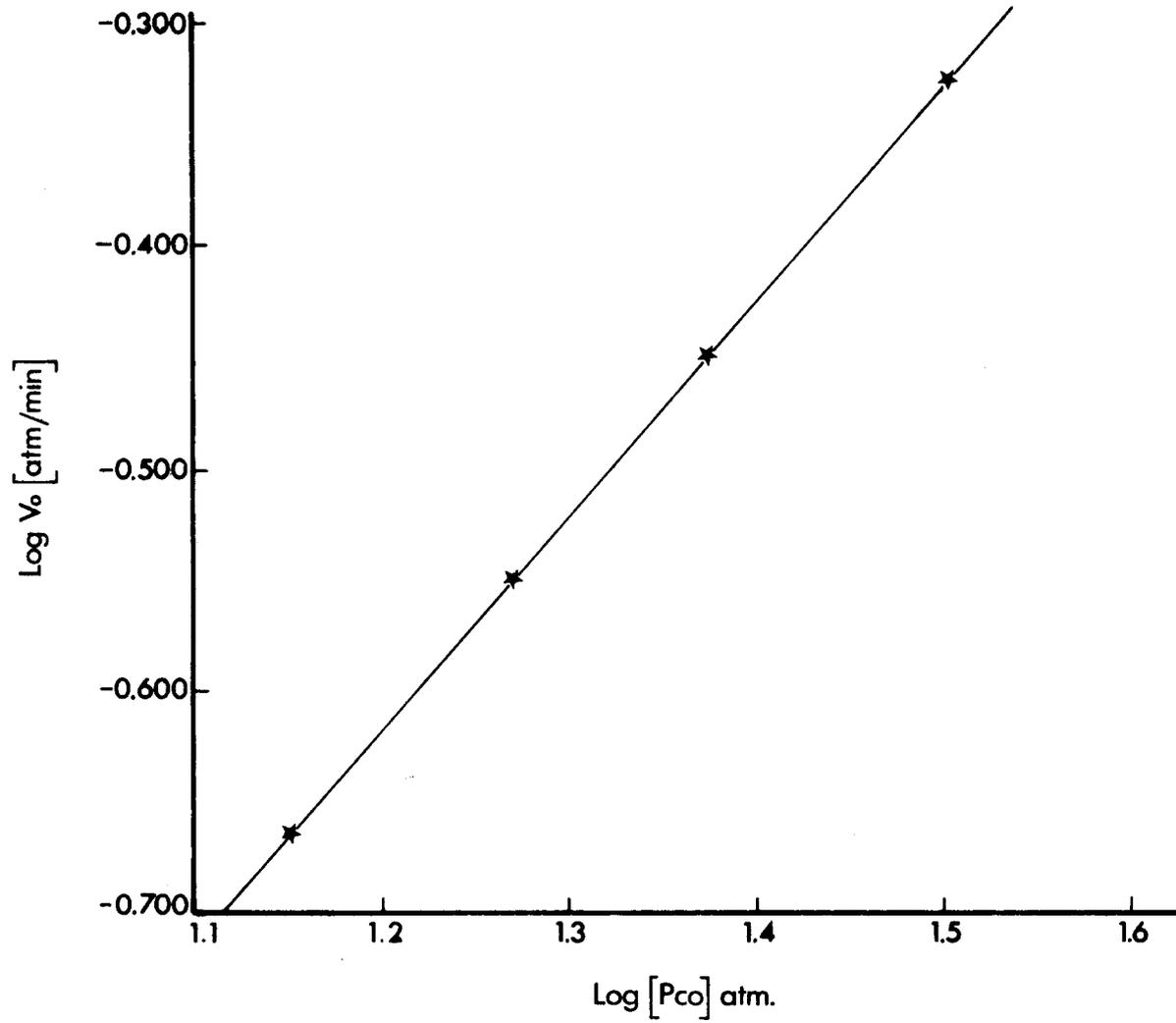


FIGURA VI-2

senta la velocidad de reacción inicial (expresada en unidades de presión/ unidad de tiempo), correspondiente a la presión parcial de CO a dicho tiempo. Los valores de velocidad obtenidos en estas curvas, se indican en la Tabla VI-4.

Tabla VI-4  
VELOCIDADES INICIALES DE REACCION DETERMINADAS  
A PARTIR DE LAS CURVAS DE VELOCIDAD

$V_o$ (atm/min)	$\log V_o$	$P_{CO}$ (atm)	$\log P_{CO}$
0.2177	-0.662	14.40	1.158
0.3204	-0.550	18.57	1.269
0.3548	-0.450	23.71	1.375
0.4721	-0.326	32.48	1.510

Finalmente, graficando los valores de  $\log V_o$  y  $\log P_{CO}$  encontrados en la Tabla VI-4, se obtiene una recta (Figura VI-2) de pendiente 0.9545, que de acuerdo con la ecuación (3) representa el orden de reacción para el CO.

Siguiendo un procedimiento similar, pero ahora manteniendo constante la presión parcial inicial de CO, además de la temperatura y cantidades de ciclohexeno, catalizador, disolvente y variando la presión de  $H_2$ , se determina el orden de reacción para el hidrógeno.

En la Tabla VI-5 y en la figura VI-3, se indican los datos cinéticos obtenidos, determinándose un orden de reacción para este reactivo

de 0.926 (Figura VI-4).

Tabla VI-5

VARIACION DE LA PRESION DE H<sub>2</sub> CON RESPECTO AL TIEMPO  
PARA UNA PRESION CONSTANTE DE CO DE 17.5 ATMOSFERAS.

PRESIONES INICIALES DE H <sub>2</sub> EN LA ATM SEGUN LA EXPERIENCIA:				TIEMPO (MIN)	TEMP. °C
1	2	3	4		
14.143	18.30	23.347	32.483	0	125
13.939	18.01	23.041	32.041	1	"
13.735	17.72	22.741	- - -	2	"
- -	17.46	- -	31.293	3	"
13.429	- -	22.265	- -	4	"
- -	16.96	- -	30.714	5	"
13.156	- -	21.918	- -	6	"
- -	16.750	- -	30.238	7	"

Tabla VI-6

VELOCIDADES INICIALES DE REACCION DETERMINADAS EN  
LAS CURVAS DE VELOCIDAD: FIGURAS VI-6 A LA VI-9

$V_0$ (atm/min)	$\log V_0$	$P_{H_2}$ (atm)	$\log P_{H_2}$
0.21	-0.67	14.143	1.150
0.28	-0.54	18.300	1.262
0.34	-0.32	32.483	1.511

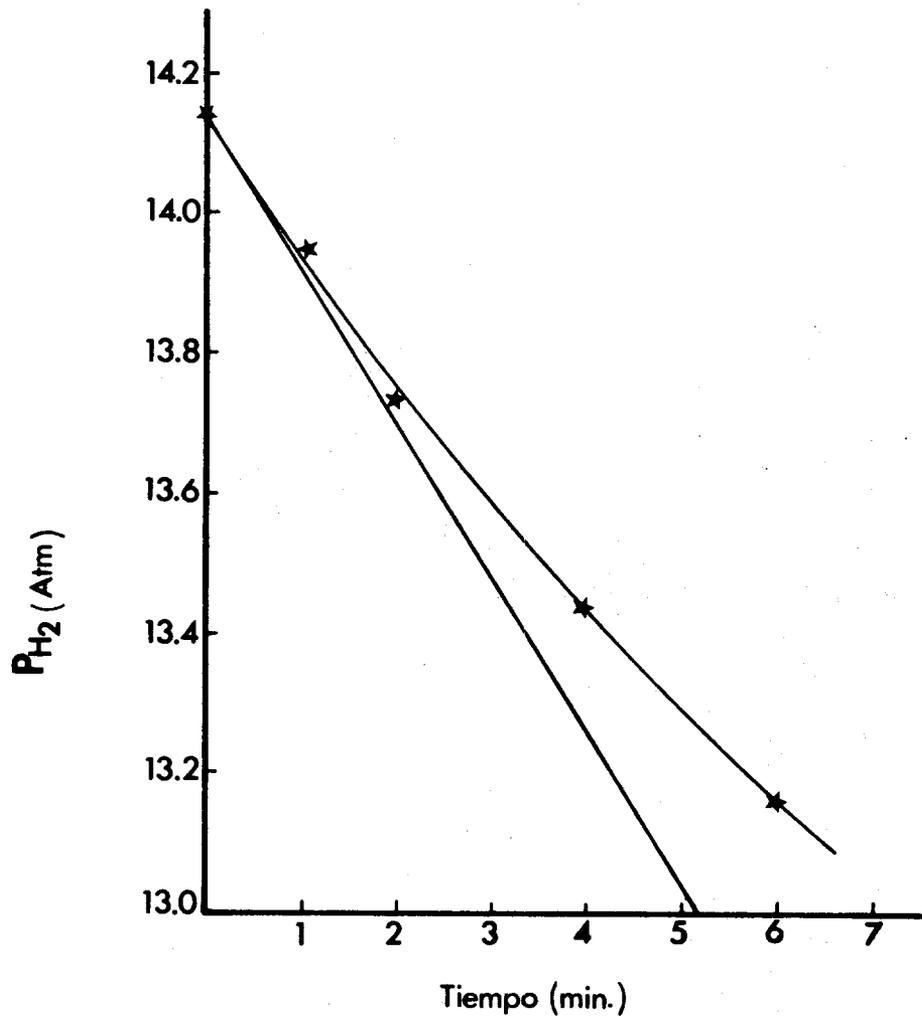
VARIACION DE LA PRESION DE H<sub>2</sub> CON RESPECTO AL TIEMPO

FIGURA VI-3

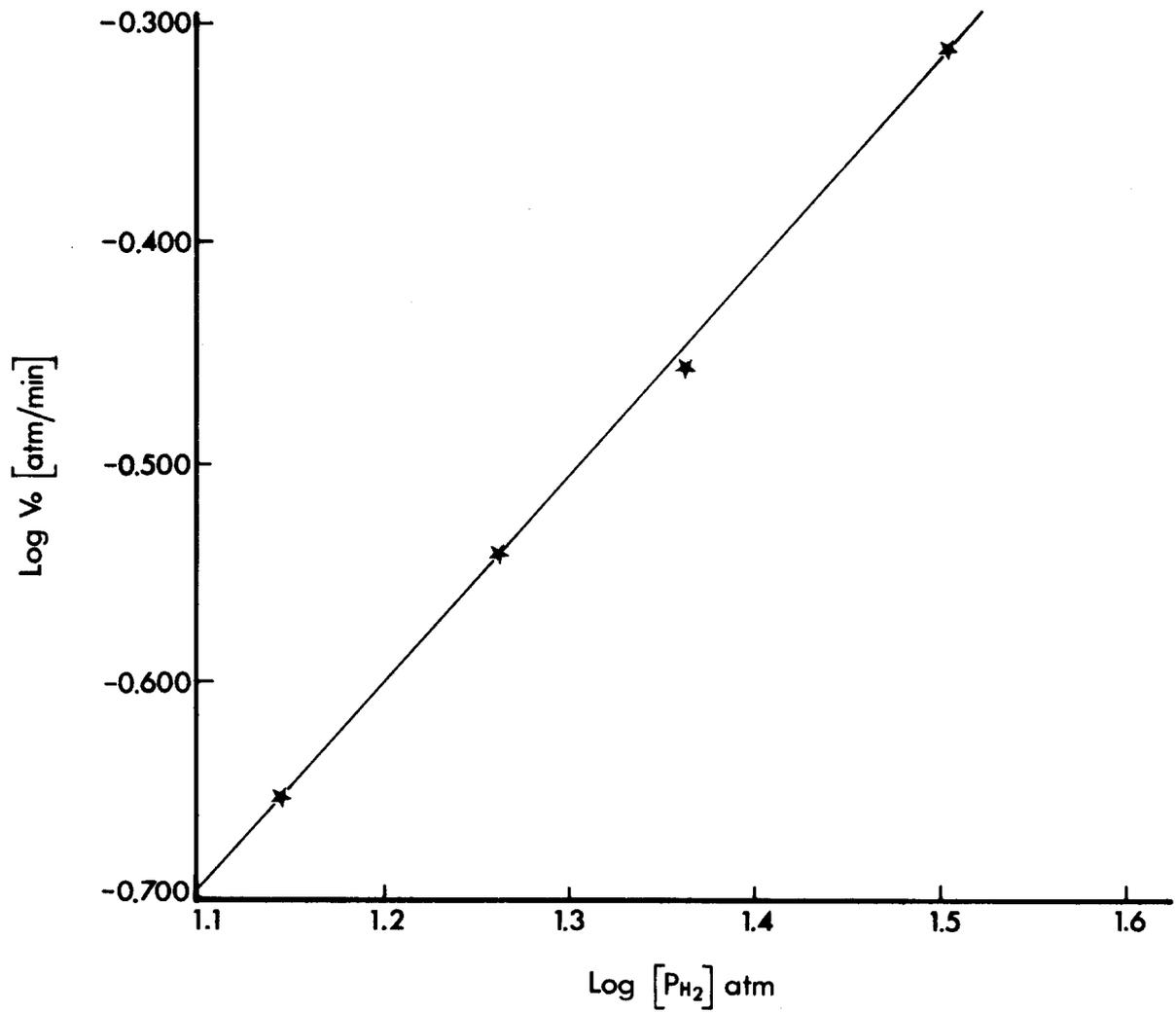
ORDEN DE REACCION PARA H<sub>2</sub>

FIGURA VI-4

## DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION CON RESPECTO AL CICLOHEXENO.

De la misma manera en que se determinó el orden con respecto al  $H_2$  y  $CO$ , en la determinación del orden con respecto a la olefina, se llevan a cabo varias reacciones a diferentes concentraciones de ciclohexeno, manteniendo constante la presión  $CO + H_2$  (1:1) 34 atmósferas, la temperatura  $125^\circ C$ , la concentración del catalizador  $2.0 \times 10^{-5}$  moles. Los resultados obtenidos al trabajar en estas condiciones están dados en la siguiente tabla:

Tabla VI-7

VARIACION EN LA CONCENTRACION DE CHE CON RESPECTO AL TIEMPO.  
PRESION DE  $H_2/CO = 34.00$  ATM., TEMP.  $125^\circ C$ ,  
CONCENTRACION DEL CATALIZADOR  $2.0 \times 10^{-5}$  MOLES.

TIEMPO MINUTOS $t = 0$	CONCENTRACIONES INICIALES DE CICLOHEXENO (MILIMOLES)				
	295	246	197	148	128
5	205	211	168	120	104
10	173	188	138	100	87
15	133	173	117	77	-
20	110	145	-	61	49
25	079	129	71	-	-
30	055	98	-	29	26
35	047	70	-	-	-
40	030	49	-	-	-

Graficando los diferentes valores en concentración contra los tiempos reportados en la Tabla VI-7, se obtienen las curvas de velocidad representadas por la Figura VI-5, siendo la velocidad de reacción en el tiempo 5 igual a la pendiente de la curva en ese tiempo. La pendiente a cada una de estas curvas en el tiempo cero, representa la velocidad de reacción inicial (expresado en unidades de moles/unidad de tiempo), correspondiente a la concentración de ciclohexeno en ese tiempo. Los valores de velocidad obtenidos en esas curvas se representan en la Tabla VI-8:

Tabla VI-8

VELOCIDADES INICIALES DE REACCION OBTENIDAS A PARTIR DE LA TABLA VI-7

mM Ciclohexeno	log [Olefina]	V <sub>o</sub> Milimoles/Min	log V <sub>o</sub>
128	2.107	5.00	0.698
148	2.170	6.10	0.785
197	2.294	8.20	0.913
246	2.390	10.30	1.012
296	2.471	13.00	1.113

Graficando los valores log V<sub>o</sub> vs log CHE, se obtiene una recta, Figura VI-6, pendiente 1.04, que representa el orden de reacción con respecto al ciclohexeno.

VARIACION EN LA CONCENTRACION DE CICLOHEXENO  
(CHE) CON RESPECTO AL TIEMPO

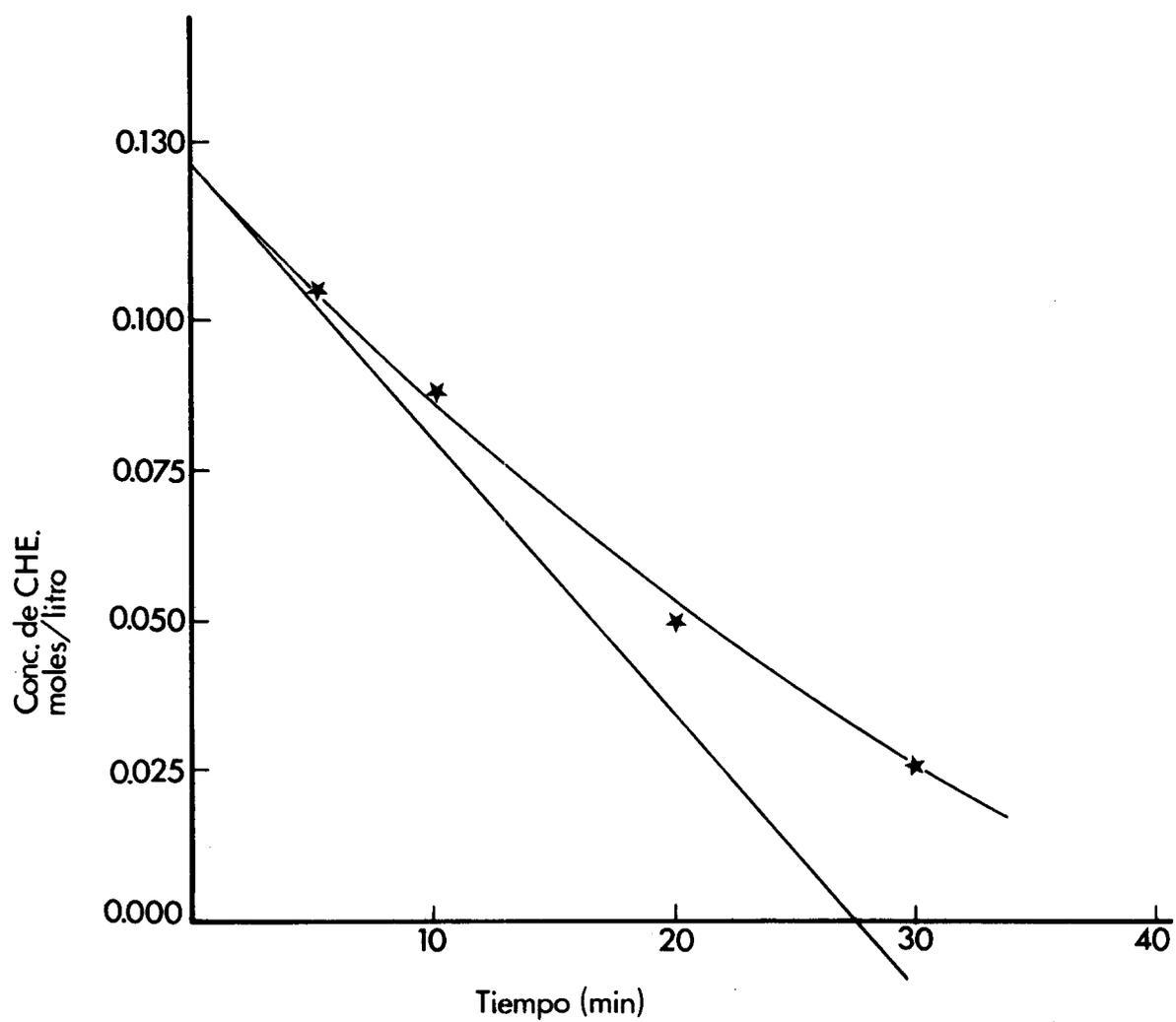


FIGURA VI-5

## ORDEN DE REACCION PARA EL CICLOHEXENE

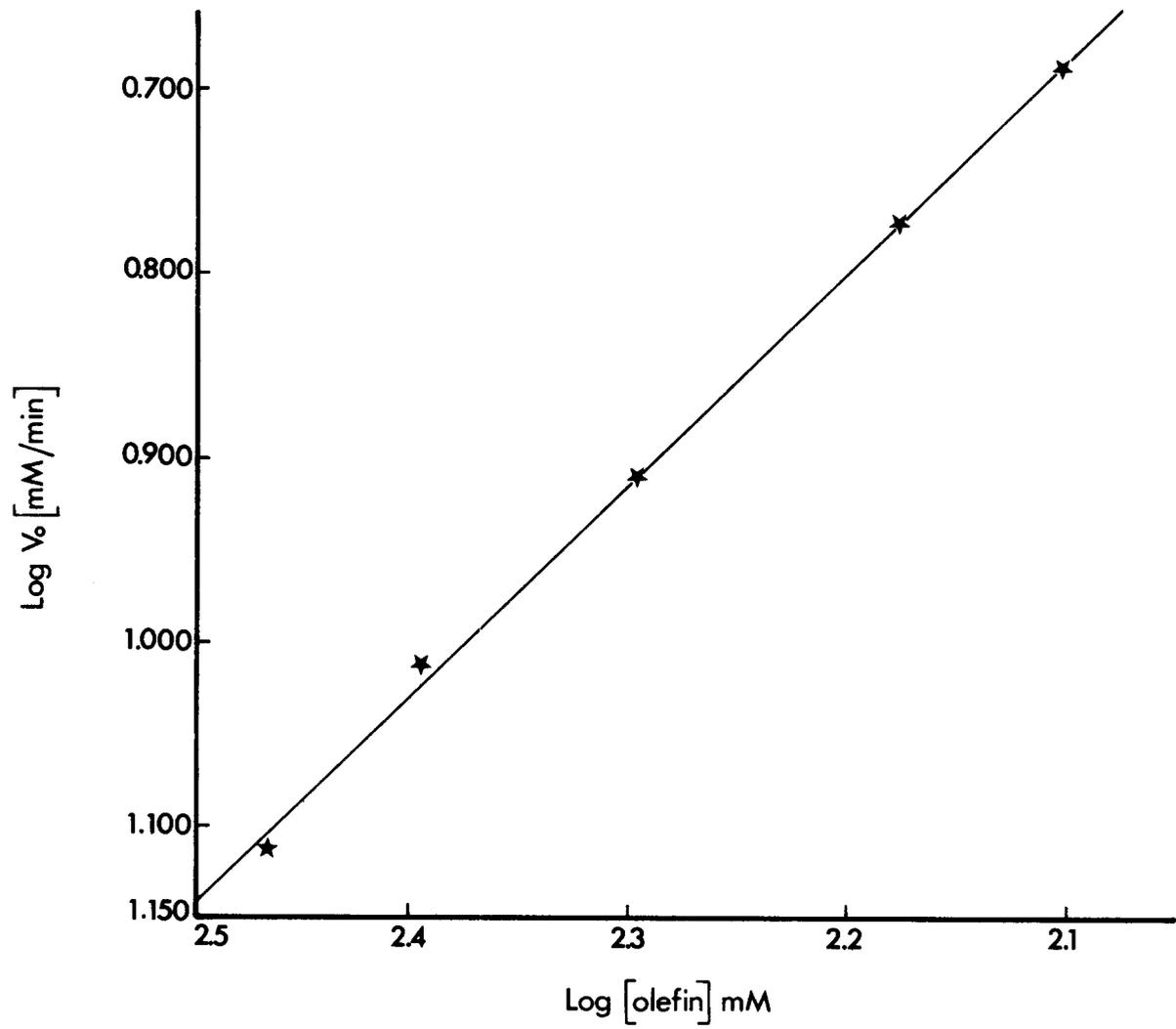


FIGURA VI-6

## DETERMINACION DEL ORDEN DE REACCION PARA EL CATALIZADOR.

En la determinación del orden de reacción con respecto al catalizador, se usaron concentraciones variables de  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  ( $8.0 \times 10^{-6}$  a  $2.4 \times 10^{-5}$  moles) a una presión constante de  $\text{H}_2 + \text{CO}$  (1:1)  $\approx 34.0$  atm. a una temperatura de  $125^\circ\text{C}$  y concentración constante de ciclohexeno 16.2 g (0.1978 moles). La velocidad de reacción fue seguida por absorción de  $\text{CO}$   $\text{H}_2$  usando técnicas manométricas. Los resultados obtenidos están dados en la siguiente tabla:

Tabla VI-9  
VARIACION DE LA PRESION DE  $\text{CO} + \text{H}_2$  CON EL TIEMPO A DIFERENTES  
CONCENTRACIONES DE CATALIZADOR

CONC. DEL CAT. MOLES	VARIACION DE LA PRESION DE $\text{CO} + \text{H}_2$ EN ATMOSFERAS AL TIEMPO: MINUTOS)								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$8.0 \times 10^{-6}$	34.40	34.11	33.81	33.51	33.25	33.10	32.86	32.68	32.52
$1.2 \times 10^{-5}$	34.70	34.25	33.81	33.37	32.79	32.62	32.32	32.05	31.82
$1.6 \times 10^{-5}$	34.76	32.20	33.63	33.30	32.91	32.60	33.21	32.08	- -
$2.0 \times 10^{-5}$	34.79	34.05	33.57	33.03	32.51	32.13	31.80	31.45	- -
$2.4 \times 10^{-5}$	34.80	33.88	33.35	32.75	32.23	31.77	31.50	- -	- -

Graficando los diferentes valores de presión contra los tiempos reportados en la Tabla anterior, se obtienen las curvas de velocidad representadas en la Figura VI-7, siendo la velocidad de reacción en el tiempo  $t$  igual a la pendiente de la curva en ese tiempo. La pendiente en cada una de esas curvas en el tiempo cero, representa la velocidad de reacción inicial (expresada en atm/min).

VARIACION DE LA PRESION H<sub>2</sub> + CO (1:1) CON RESPECTO AL TIEMPO CONCENTRACION DE CATALIZADOR  $1.2 \times 10^{-5}$  MOLES

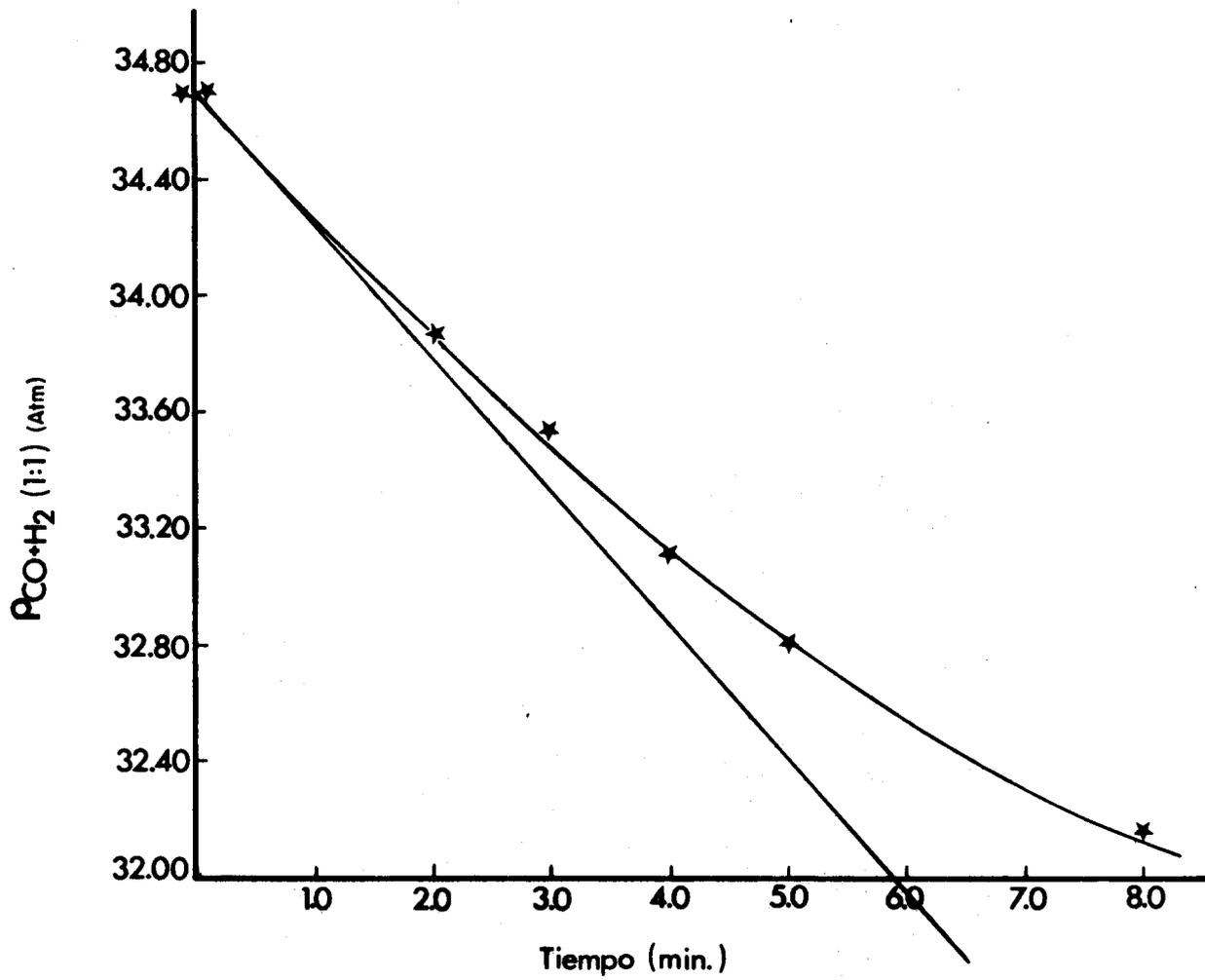


FIGURA VI-7

## ORDEN DE REACCION PARA EL CATALIZADOR

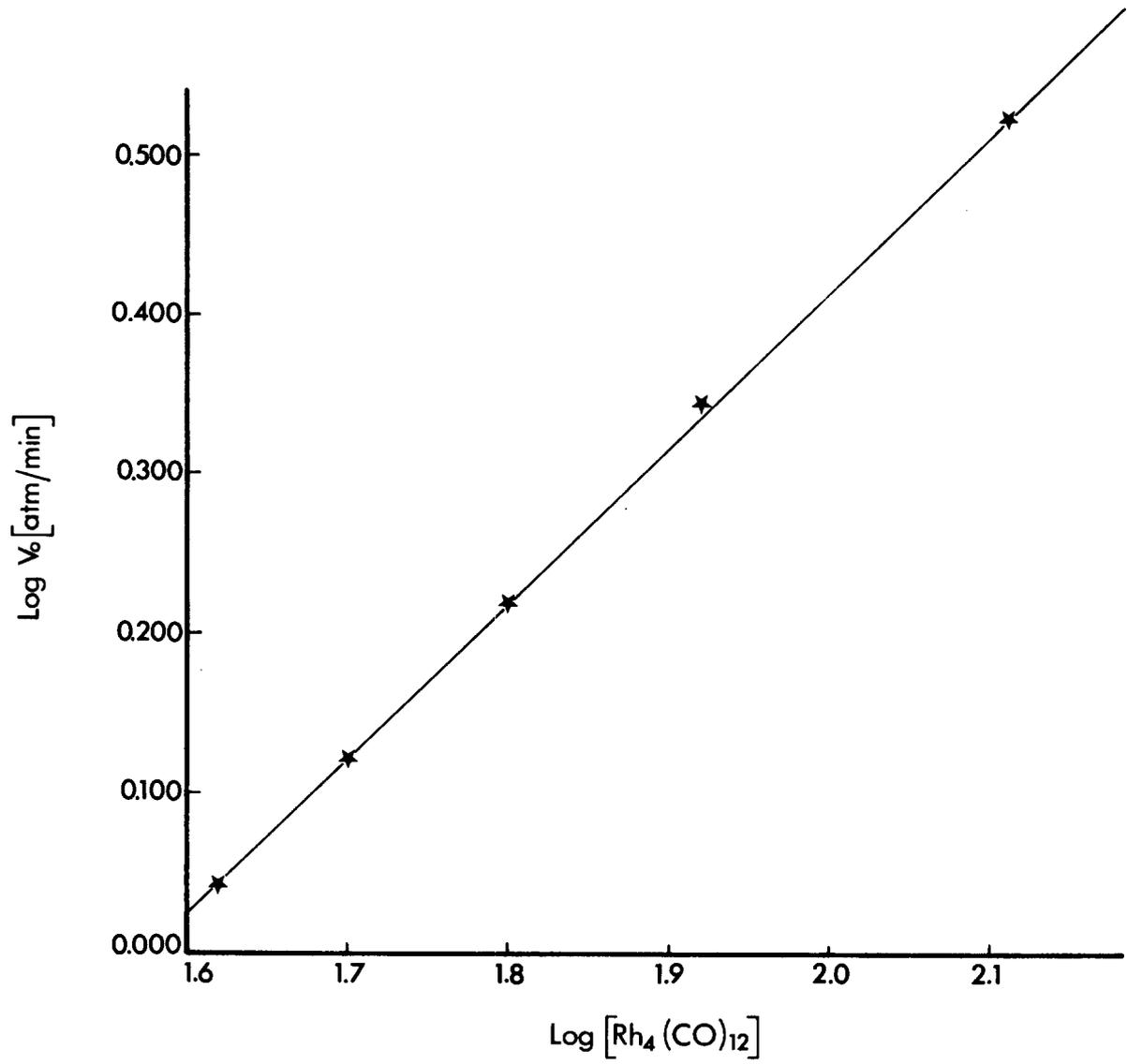


FIGURA VI-8

sados en unidades de presión/unidad de tiempo). Los valores de velocidad obtenidos de estas curvas se reportan en la Tabla VI-10.

Graficando los valores  $\log V_0$  vs  $\log[\text{cat}]$  se obtiene una recta, Figura VI-8, de pendiente 0.998 que corresponde al orden de reacción con respecto al catalizador.

Tabla VI-10  
VELOCIDADES INICIALES DE REACCION, OBTENIDAS A PARTIR DE  
LOS DATOS DE LA TABLA VI-9.

CONCENTRACION DEL CAT. mM.	CATALIZADOR	$V_0$ (atm/min)	$\ln V_0$
0.024	-1.619	0.900	-0.045
0.020	-1.698	0.748	-0.126
0.016	-1.795	0.595	-0.225
0.012	-1.920	0.447	-0.349
0.008	-2.096	0.300	-0.522

#### DETERMINACION DE ENERGIA DE ACTIVACION

Se efectuaron reacciones a diferentes temperaturas con un intervalo de 75 a 126°C, en las cuales se determinó la velocidad inicial de reacción en base a la variación de la presión parcial de CO con respecto al tiempo para las concentraciones de reactivos indicados en la Tabla VI-11, y en la Tabla VI-12 se indican los valores de  $P_{CO}$  con respecto al tiempo a una temperatura dada.

Tabla VI-11  
 CONCENTRACIONES INICIALES DE CHE, H<sub>2</sub> Y CO EMPLEADAS EN LAS  
 REACCIONES REALIZADAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

CHE (mol/l)	H <sub>2</sub> (mol/l)	CO (mol/l)	Temperatura °C
0.1518	0.8924	0.8024	75
0.1252	0.7758	0.7758	96
0.0896	0.7402	0.7402	116
0.0672	0.9723	0.4350	123
0.0577	0.9911	0.1401	126

Tabla VI-12  
 VARIACION DE LA PRESION DE CO CON RESPECTO AL TIEMPO  
 A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCION

Pco(atm) 75°C	Pco(atm) 96°C	Pco(atm) 116°C	Pco(atm) 123°C	Pco(atm) 126°C	Tiempo (min)
22.925	23.503	22.639	14.143	14.4	0
-	-	-	13.939	14.16	1
22.789	23.184	23.299	13.735	13.96	2
-	-	-	-	13.76	3
-	22.912	22.993	13.429	-	4
-	-	-	-	13.38	5
22.517	22.639	22.721	13.156	-	6
-	-	-	-	13.04	7
-	22.381	22.449	-	-	8
22.279	22.143	22.211	-	-	10
22.041	-	21.769	-	-	14
21.816	-	-	-	-	18

Con los valores de la Tabla VI-12 se obtienen las velocidades iniciales de reacción reportados a continuación.

Tabla VI-13  
VELOCIDADES INICIALES  
A DIFERENTES TEMPERATURAS DE REACCIÓN

Temp. °C	$V_o$ (atm/min)	$V_o$ (mol l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
75	0.0642	$2.2467 \times 10^{-3}$
96	0.1434	$4.7325 \times 10^{-3}$
116	0.1513	$4.7372 \times 10^{-3}$
123	0.2214	$6.8097 \times 10^{-3}$
126	0.2177	$6.6450 \times 10^{-3}$

Las concentraciones de reactivos dadas en la Tabla VI-11 y las velocidades iniciales de reacción dadas en la Tabla VI-13, se utilizan en la determinación del valor de K a diferentes temperaturas, aceptando un orden de reacción de uno para el ciclohexeno.

$$V = K[\text{CHE}][\text{H}_2][\text{CO}]$$

donde K es una constante que incluye tanto el valor de la constante específica de velocidad de reacción como la concentración del catalizador que fue la misma en todas las reacciones efectuadas. Los valores calculados se reportan en la Tabla VI-14.

Tabla VI-14

## VALORES DETERMINADOS PARA K A DIFERENTES TEMPERATURAS

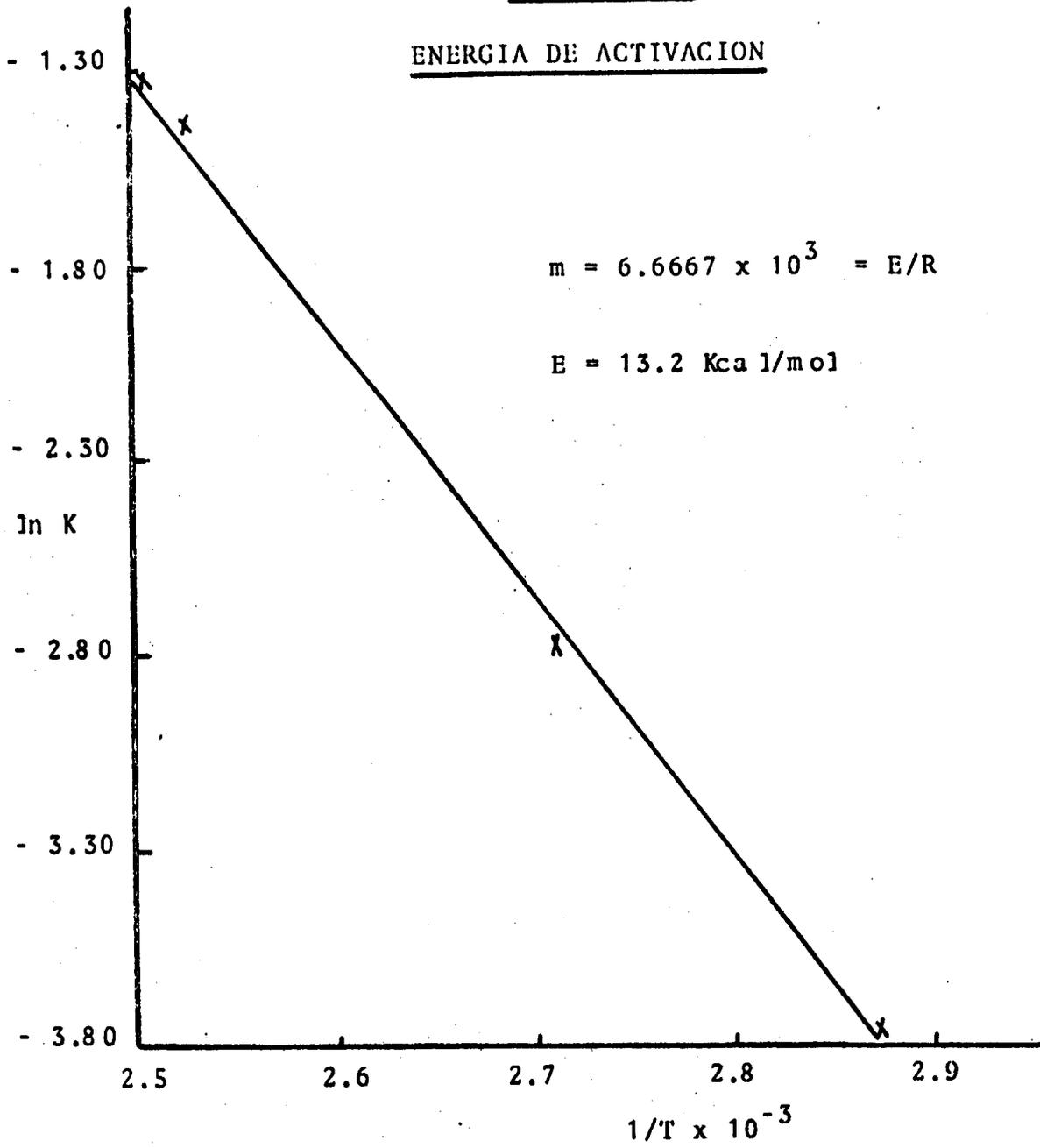
K	ln K	Temperatura		$\frac{1}{T}$
0.2643	- 1.33	126°C	399°K	$2.506 \times 10^{-3}$
0.2396	- 1.4288	123 "	396 "	$2.525 \times 10^{-3}$
0.0965	- 2.3382	116 "	389 "	$2.5707 \times 10^{-3}$
0.0628	- 2.7678	96 "	369 "	$2.710 \times 10^{-3}$
0.0230	- 3.7727	75 "	348 "	$2.8736 \times 10^{-3}$

Finalmente, graficando los valores de ln K vs 1/T reportados en la Tabla VI-14, se obtiene una recta (Figura VI-9) de pendiente  $-6.667 \times 10^{-3}$ , que de acuerdo con la ecuación (6) es igual a  $-E/R$ , por lo que la energía de activación en la reacción de hidroformilación de ciclohexeno resulta ser:

$$E = 6.667 \times 10^3 \times R$$

$$E = 13.2 \text{ Kcal/mol}$$

FIGURA VI-6

ENERGIA DE ACTIVACION

---

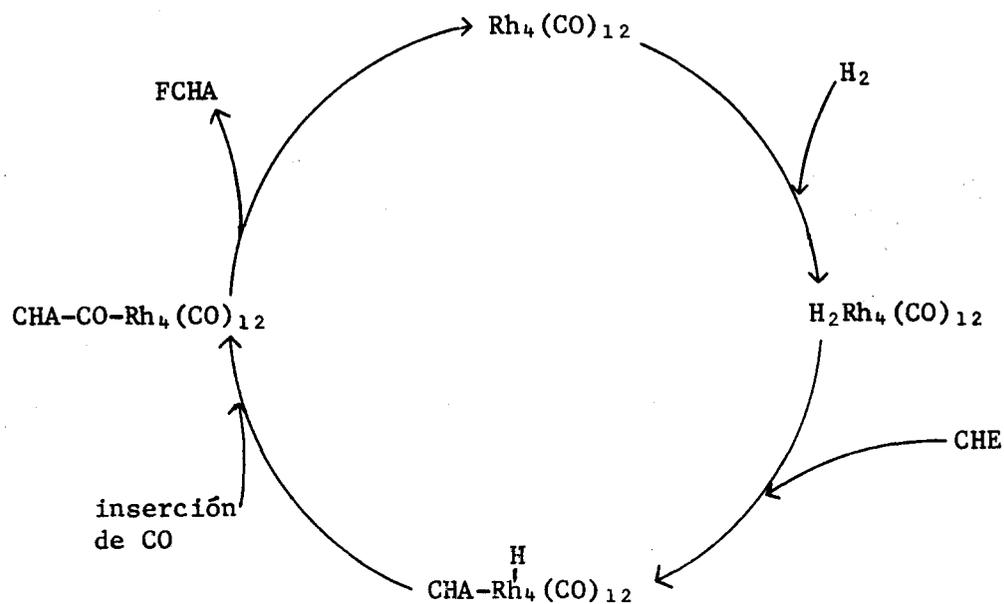
## CONCLUSIONES Y DISCUSION

## CONCLUSIONES

De los resultados experimentales anteriormente expuestos, se propone la siguiente expresión cinética:

$$\frac{d(\text{aldehído})}{dt} = K_{\text{obs}} \cdot [\text{CHE}] \cdot [\text{Rh}] \cdot [\text{Pco}] \cdot [\text{PH}_2]$$

Con base a esta expresión, se sugiere un ciclo catalítico para la reacción de hidroformilación del ciclohexano en fase homogénea, usando como cúmulo catalítico el dodecacarboniltetrarodio ( $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ ).

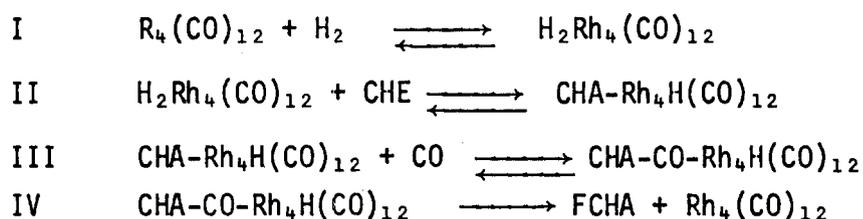


En donde: CHE = Ciclohexeno  
 CHA = Ciclohexano  
 FCHA = Formilciclohexano

Esquema 1

Los intermediarios expuestos en el Esquema 1 se muestran en detalle en el Esquema II. Estos se proponen teniendo en cuenta las siguientes consideraciones: El proceso catalítico inicial, implica una adición oxidativa de hidrógeno sobre uno de los átomos de rodio de cúmulo  $Rh_4(CO)_{12}$ . Esta adición oxidativa está de acuerdo con la Teoría de los Pares Electrónicos del Esqueleto Poliédrico además de que el orden de reacción uno para el  $H_2$ , sugiere una apertura de una estructura "nido cúmulo" a un cúmulo de estructura arácnido, para posteriormente, adicional al ciclohexeno, formar un hidruro-complejo, seguido de una reacción de inserción para captura de una molécula de CO (orden uno para el CO) y finalmente se recupere la unión rodio-rodio por una eliminación reductiva bimetalica con la obtención de formil ciclohexano como único producto de reacción.

Ahora bien, desde un punto de vista cinético, las ecuaciones son las siguientes:

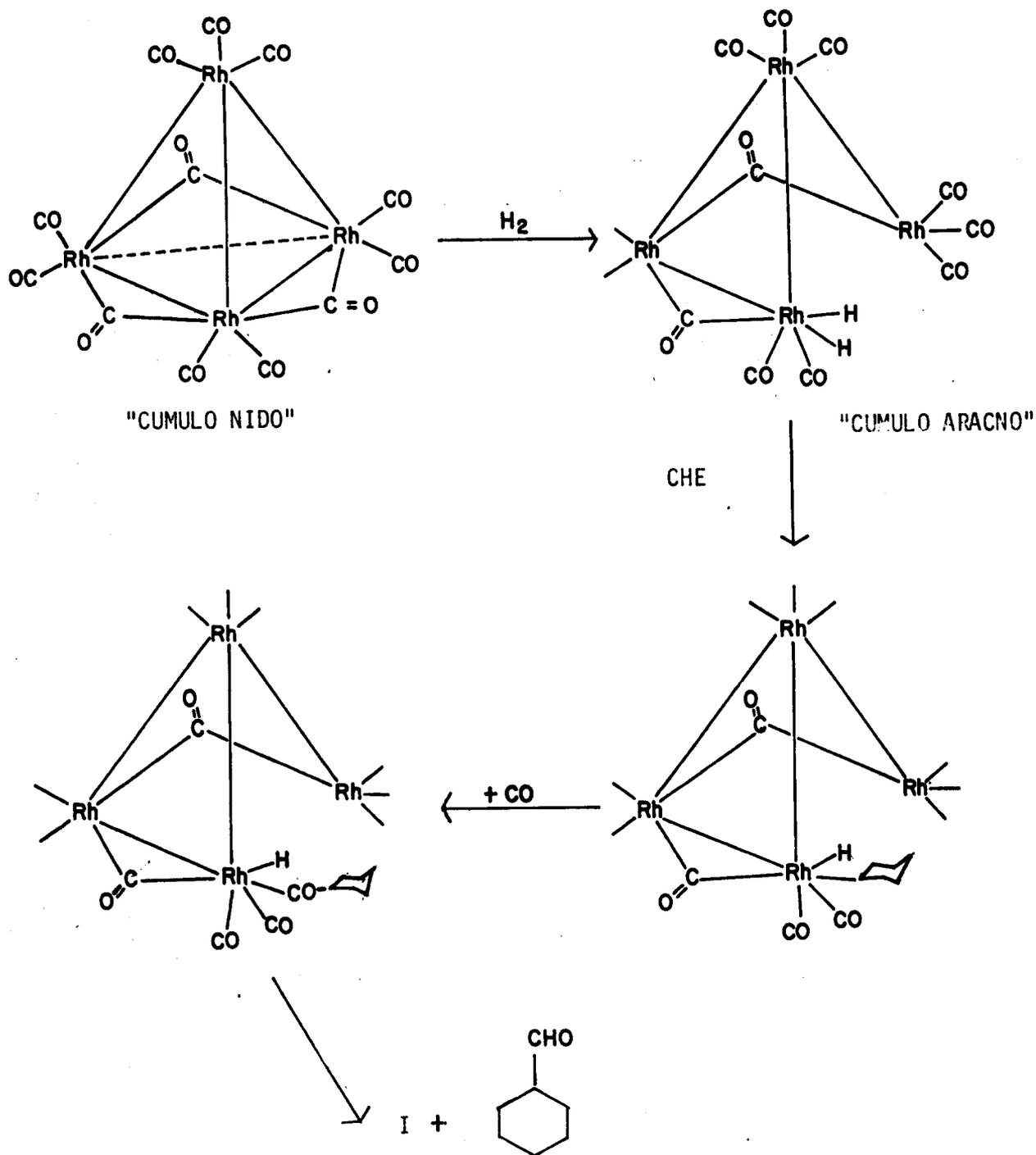


Ya que se acepta que la etapa IV es la determinante en la velocidad de reacción, entonces:

$$\text{V} \quad V_{FCHA} = K_4[CHA-CO-Rh_4H(CO)_{12}]$$

Puesto que en las etapas intermedias se asume que existe un equilibrio,

## ESQUEMA II



$$\text{de III } [\text{CHA-CO-Rh}_4\text{H(CO)}_{12}] = K_{\text{eq}_3} [\text{CHA-Rh}_4\text{H(CO)}_{12}] [\text{CO}]$$

$$\text{de II } [\text{CHA-Rh}_4\text{H(CO)}_{12}] = K_{\text{eq}_2} [\text{H}_2\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}] [\text{CHE}]$$

$$\text{de I } [\text{H}_2\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}] = K_{\text{eq}_1} [\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}] [\text{H}_2]$$

Substituyendo III, II y I en V

$$V_{\text{FCHA}} = K_4 K_{\text{eq}_3} [\text{CO}] K_{\text{eq}_2} [\text{CHE}] K_{\text{eq}_1} [\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}] [\text{H}_2]$$

por lo que:

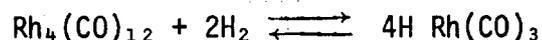
$$V_{\text{FCHA}} = K [\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}] [\text{CHE}] [\text{CO}] [\text{H}_2]$$

donde:

$$K = K_4 K_{\text{eq}_3} K_{\text{eq}_2} K_{\text{eq}_1}$$

Como se podrá observar, el ciclo catalítico propuesto está de acuerdo con la ecuación cinética encontrada experimentalmente en este trabajo.

Antecedentes de esta reacción, usando altas presiones de hidrógeno y monóxido de carbono<sup>129</sup>, dan a conocer un orden de reacción de  $\frac{1}{2}$  para el catalizador y orden de  $\frac{1}{2}$  para el hidrógeno lo que indica una disociación del cúmulo metálico de acuerdo a la reacción:



Sin embargo en nuestro caso, a presiones inferiores a 40 atmósferas, esta disociación no es observada.

Evidencias adicionales que apoyan la anterior aseveración se dan a

continuación:

1. La reacción muestra un orden CERO con respecto a la concentración total del catalizador (Figura VII-1). De acuerdo al criterio cinético propuesto por Laine<sup>130</sup>, se presentan dos alternativas a analizar:

a) El cúmulo permanece intacto y la activación en la reacción resulta por desplazamiento de ligantes, o bien una reestructuración interna del cúmulo en cuestión.

b) El cúmulo metálico se fragmenta completamente en diversas especies mononucleares.

Ahora bién, estudios acerca de la molecularidad de la reacción con respecto al catalizador, muestran que el logaritmo de diferentes concentraciones del precursor contra el logaritmo de la velocidad de formación del producto de reacción (formil-ciclohexano) se obtiene una línea recta cuya pendiente representa la molecularidad (uno) de la reacción en términos del catalizador (Figura VII-2) que apoyan la alternativa a).

2. El color amarillo de la solución debido al precursor  $Rh_4(CO)_{12}$  disuelto en n-hexano permanece constante durante el tiempo que dura la reacción, además los espectros comparativos en el IR, antes y después de la reacción son idénticos, no mostrando bandas de absorción diferentes debido a las C-O longitudinales del carbonilo metálico.

3. La cuantificación espectrofotométrica de  $Rh_4(CO)_{12}$  fue del 92% al final de cada prueba catalítica y la cuantificación gravimétrica (promedio de 10 eventos catalíticos) fue del 88%.

4. Se llevaron a cabo varias pruebas catalíticas usando tempera-

NUMERO DE CICLOS : FORMILCICLOHEXANO FORMADO A  
DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CATALIZADOR EN  
FUNCION DEL TIEMPO, 125°C, 34 ATM.  $H_2/CO=1$

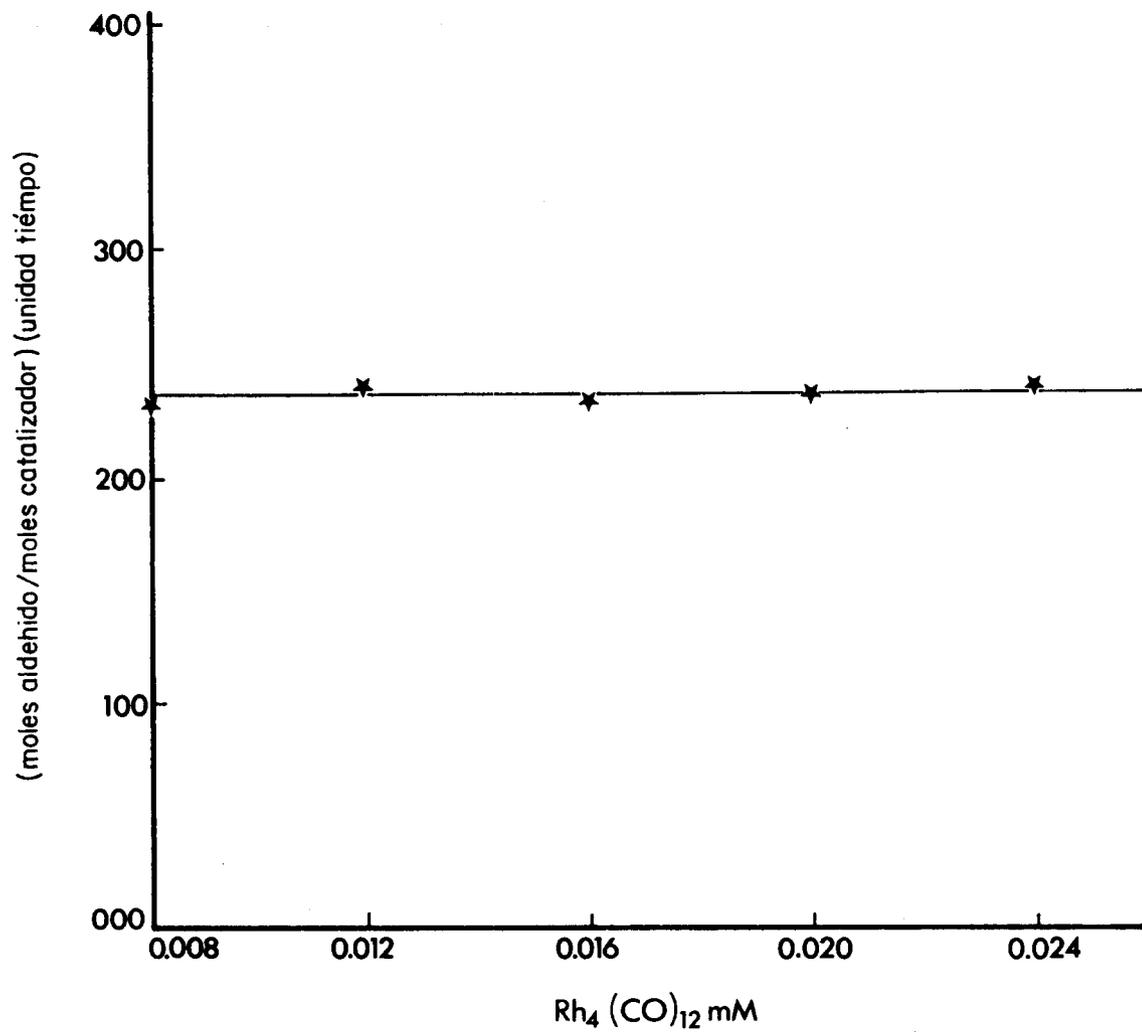


FIGURA VII-1

MOLECULARIDAD DE LA REACCION CON RESPECTO  
A LA CONCENTRACION DEL CATALIZADOR

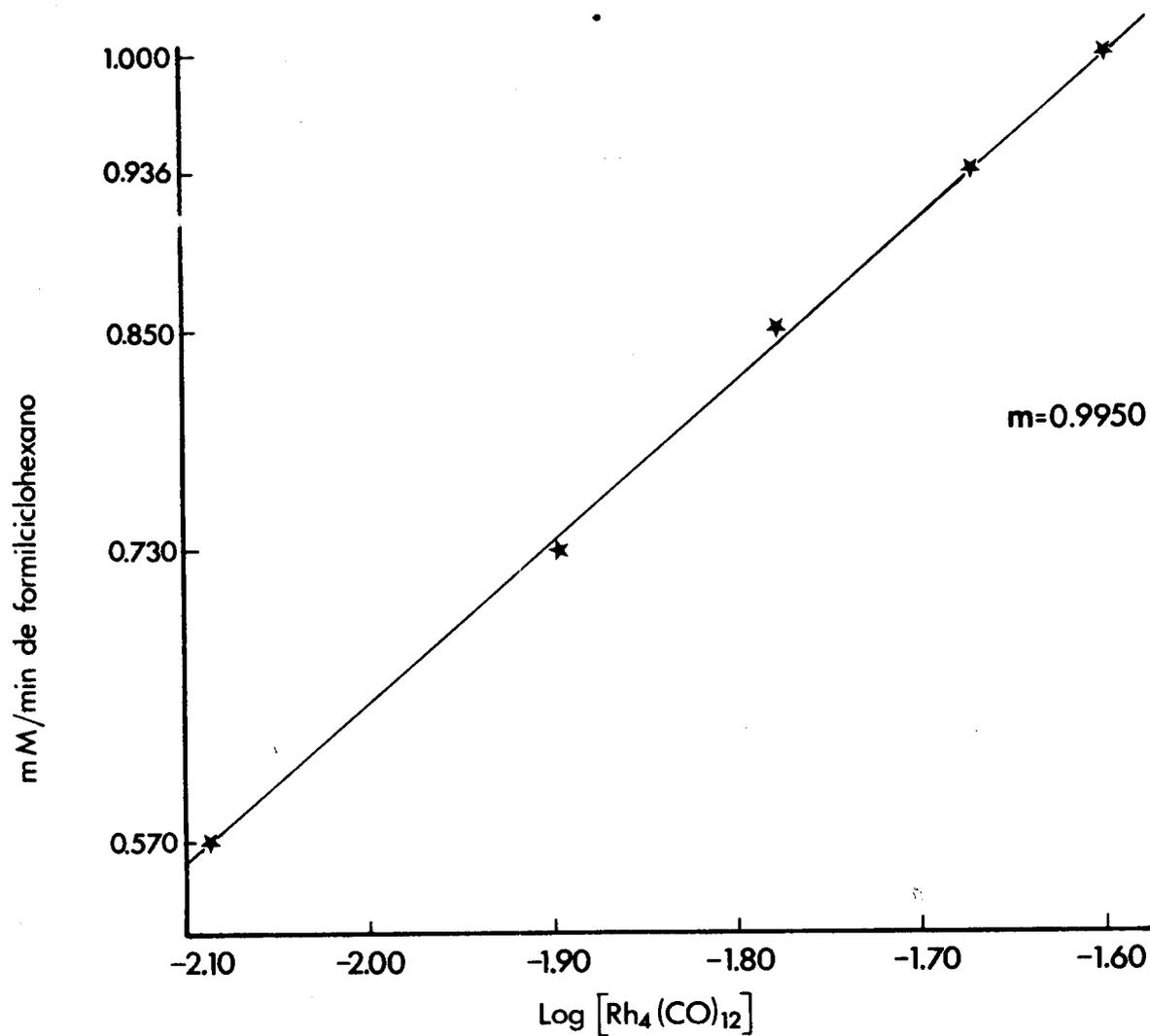


FIGURA VII-2

turas de 20 a 160°C. Los resultados presentados en la Tabla VII-1 muestran un aumento en la formación de FCHA cuando se trabaja a un intervalo de temperaturas de 20 a 120°C. Excediendo esta temperatura se observa una caída drástica en la producción de FCHA, obteniéndose a la vez un nuevo producto cristalino que es separado, purificado y caracterizado por espectroscopía I.R., R.M.N. y rayos-X<sup>131</sup> como 2,4,6-triciclohexil-1,3,5-trioxano. Este compuesto fue anteriormente descrito por Hidai y colaboradores<sup>132</sup> como producto de la trimerización de formilciclohexano al hidroformilar CHE con el par de cúmulos:  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .

La entidad catalíticamente activa de la reacción de hidroformilación fue detectada espectroscópicamente por Vidal y colaboradores<sup>133</sup> como la especie mononuclear de  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ .

Por lo anteriormente expuesto podemos concluir que en las reacciones de hidroformilación, cuando se usan cúmulos carbonilmetálicos como precursores, si se trabaja a presiones moderadas de hidrógeno y CO, la especie activa es el cúmulo en cuestión,<sup>134</sup> y a presiones superiores a 50 atmósferas, el cúmulo metálico se fragmenta dando especies mononucleares que son las entidades catalíticamente activas. Además en este trabajo de investigación se elucida un problema que hasta ahora no había podido ser resuelto con respecto al conocimiento de la especie activa cuando se usan complejos metálicos polinucleares como catalizadores.

Tabla VII-1

HIDROFORMILACION DE CICLOHEXENO A DIFERENTES TEMPERATURAS: CONC. DE CAT.  
 $2.0 \times 10^{-2}$  mM; CONC. OLEFINA 198 mM, PRESION CO + H<sub>2</sub> (1:1) 34 ATM,  
 TIEMPO DE REACCION 60 MIN.

TEMPERATURA °C	20	40	60	80	100	120	140	160
% DE FORMILCICLOHEXANO	6.9	7.1	51.6	79.6	91.0	93.1	72.5	60.5

Hydroformylation of Cyclohexene  
Linde Low Pressure Unit Rhodium  
Carbonyl Clusters: Mechanism

117711051100

has been accepted for publication in

**Journal of Molecular Catalysis**

Dr. Enrique G. Ramirez  
Department of Chemistry  
Universidad Nacional de Mexico  
Iztapalapa  
A.P. Postal 55-584  
MEXICO 06700 D.F.

**Copyright Transfer Notice**

Formal written transfer of copyright from the author(s) to the publisher is required for each article. This transfer enables the publisher to provide for the widest possible dissemination of the article through activities such as distribution of reprints; authorization of reprints; translation or photocopies by others; production of microfilm editions and authorization of indexing and abstracting services in print and data base formats. Without this transfer of copyright, such activities on the part of the publisher and the corresponding spread of information are limited.

We therefore ask that you complete and return the attached form promptly.  
Your cooperation is essential and appreciated.



**ELSEVIER SEQUOIA S.A.**

P.O. Box 851  
CH-1001 Lausanne 1  
Switzerland

The Editor  
*Charles Pittman*

HYDROFORMYLATION OF CYCLOHEXENE UNDER LOW PRESSURE WITH  
 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ : EVIDENCE IN FAVOR OF HOMOGENEOUS  
CLUSTER CATALYSIS

N. Rosas, C. Márquez, H. Hernández and R. Gómez.\*  
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,  
Departamento de Química, P. O. Box 55-534  
09340 México, D. F.

SUMMARY

The hydroformylation of cyclohexene at low pressure (34 atm. CO/H = 1) and temperature of 125°C has been studied using  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  cluster as catalyst. The kinetic study supports the rate equation:

$$\frac{d(\text{aldehyde})}{dt} = k \exp. [\text{olefin}] [\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}] [P_{\text{CO}}] [P_{\text{H}_2}]$$

The order of the reaction found for the catalyst suggests that no fragmentation of carbonyl cluster to lower nuclearity, as well as mononuclear species, occurs. A cyclic mechanism and intermediate arachno cluster species, based on  $\text{H}_2\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  are proposed to explain the experimental results.

---

\* Author to whom correspondence should be addressed.

## INTRODUCTION

Catalytic hydroformylation reactions in homogenous phase, also known as "oxo reactions", have aroused great interest [1-3], mainly due to their wide industrial use in the production of aldehydes, alcohols and organic acids [4].

The initial hydroformylation studies were made employing mononuclear rhodium and cobalt complexes as homogeneous catalysts [5]. More recently, the development of metallic clusters with more than one metal atom provides researchers with the opportunity to test clusters as novel catalysts in homogenous catalysis [6].

Unfortunately, this attempt has not progressed, since it is well known that the metallic clusters are unstable at temperatures and pressures at which the catalytic processes occur: The metal cluster fragments frequently to lower nuclearity cluster as well as mononuclear species [7]. Nevertheless, there are some reactions in which the original metal cluster are defined as the active catalysts [8,9,10,11].

In the aim to demonstrate that the intact clusters could be responsible for the observed catalytic activity, the present work is devoted to study the hydroformylation of cyclohexene employing  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  cluster as a catalyst under mild conditions to avoid its fragmentation.

This reaction was chosen, since: i) there is an

important kinetic study concerning this reaction [12] in which the  $\text{HRh}(\text{CO})_3$  mononuclear intermediate is proposed as the "active species", and ii) the formation of species such as  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  has been observed by infrared spectroscopy [13] under conditions typical for hydroformylation (i.e., high pressures and temperatures). Nevertheless, no data about this reaction at low pressure was available; therefore it was considered necessary to obtain data under moderate pressure and temperature.

#### EXPERIMENTAL

All solvents were appropriately dried, rhodium complexes were prepared according to a published procedure [14] and characterized by infrared spectroscopy [15].

The kinetic study was performed in a 1000 ml Parr reactor; the effect of  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  and charged cluster concentration on the reaction rate was determined following the changes in pressure as function of time. The reaction orders were calculated from the value obtained by plotting the log of the initial rate vs. the log of the reactant concentration. To study the effect of the cyclohexene concentration on the reaction rate and the molecularity of the reaction in terms of metal-catalyst concentration, samples of the reaction mixture at different times were analyzed by gas chromatography and the reaction order for the cyclohexene was calculated from the value obtained by plotting the log of the initial

rate vs. the log of the reactant concentration. The molecularity of metal-catalyzed reaction was calculated by plotting the log of the total metal concentration vs. the log of the rate of formed product. The reaction products were identified as unrected cyclohexene, formylcyclohexane and 2,4,6-tricyclo-hexyl-1,3,5-trioxane, the latter identified by IR, nmr, mass spectroscopy and X-rays.

A typical experiment was performed as follows: at a temperature of 125°C,  $2.0 \times 10^{-2}$  mM of the catalyst and 198 mM of cyclohexene in n-hexane solution (100 ml) were introduced in a high pressure Parr reactor equipped with mechanical stirring and automatic temperature control. Before introducing the H<sub>2</sub> and CO gaseous mixture at the desired pressure, the system was purged with CO for 2 or 3 times. Total pressure for a CO/H<sub>2</sub> ratio 1:1 was 34.4 atm.

## RESULTS

### Effect of CO and H<sub>2</sub> concentration on the reaction rate.

In order to study the effect of CO concentration on the reaction rate, some experiments were performed at 125°C under CO pressure maintaining constant H<sub>2</sub> pressure, cyclohexane and catalyst concentration. The partial pressure effect of CO was studied in the range of 14.4 to 32.4 atm. The kinetics were followed by manometric technique, plotting the log V<sub>0</sub> vs. log P<sub>CO</sub>. The results reported in Fig. 1 show a straight line with a 0.95 slope that represents a reaction

order of one for the CO.

A similar procedure was applied to study effect of the hydrogen pressure on the reaction rate and the results are given in Fig. 2, where an order of one for hydrogen is obtained.

#### Effect of cyclohexene concentration on the reaction rate.

This measurement was carried out by varying the concentration of cyclohexene from 128 to 296 mM and maintaining constant the concentration of the other reactants. Plotting  $\log V_0$  vs.  $\log$  of the cyclohexene concentration a straight line with 1.1. slope is obtained. These results are shown in Fig. 3.

#### Order of the reaction in terms of catalyst concentration.

The effect of  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  concentration on the rate of hydroformylation of cyclohexene was studied at 125°C. The concentrations of metal-catalyst were varying from  $8 \times 10^{-3}$  to  $2.4 \times 10^{-2}$  mM. The substrate concentration of cyclohexene and  $\text{H}_2 + \text{CO}$  [overall pressure (1:1)] were maintained at constant value. The order of the reaction in terms of catalyst concentration was obtained by plotting the  $\log$  of the initial rate vs. the  $\log$  of catalyst concentration. These results are shown in Fig. 4.

#### DISCUSSION

These results reported above support the kinetic

equation:

$$\frac{d(\text{aldehyde})}{dt} = k_{\text{exp}} [\text{olefin}] [\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}] [P_{\text{CO}}] [P_{\text{H}_2}]$$

In order to explain the kinetic order found for the reactants, we may propose the cyclic process shown in scheme 1, where (CHE), (CHA) and (FCHA) are cyclohexene, cyclohexane and formylcyclohexane, respectively. The reaction intermediates proposed in scheme 1 are shown with detail in scheme 2, according to the following consideration: an initial process that involves a single-site oxidative addition of hydrogen in the tricarbonyl bridged isomer of  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ . This behaviour is in agreement with polyhedral skeletal electron pair (PESP) theory [16,17]. The molecular hydrogen activation order of one for hydrogen suggests an opening of the initial nido cluster to an arachno cluster. (Here  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  may be viewed as originating from a five-vertex trigonal bipyramid). The cyclohexene complexation occurs with the formation of the rhodium-hydride complexes, followed by CO insertion reaction, CO capture (order one for CO) and then a bimetallic reductive elimination which restores the rhodium-rhodium bond with the formation of the formylcyclohexane product.

The kinetic studies of this reaction [7,12] using high pressure of  $\text{H}_2$  and CO report a reaction order of  $\frac{1}{2}$  for the catalyst which indicates a cluster dissociation. However, in our case, at pressures lower than 40 atm this phe-

nomena is not observed.

Additional evidence supporting the intact cluster  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  as the active species in the cyclohexene hydroformylation is given below:

1. The reaction exhibits a zero-order dependence on total metal concentration vs. turnover frequency (see fig. 5). Applying the kinetic criteria as proposed by Laine [11], the following two alternatives can be examined:

- a) The cluster remains intact and the activation results from ligand displacement or cluster reorganization.
- b) The cluster fragments completely into mononuclear species.

The molecularity of the reaction in terms of metal-catalyst could be distinguished between these two possibilities. The results in Fig. 6 support the former alternative, since a value of one for the molecularity is obtained.

2. The pale yellow color of  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  in n-hexane solution remained constant during the reaction. Furthermore, the IR spectrum at the end of the reaction was identical to that of  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  and no additional C-O stretching bands indicative of different metal-carbonyl species were observed.

3. The spectrophotometric quantification of  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  cluster is of 92% at the end of each catalytic run, and the

gravimetric quantification average of the residual catalyst was 88%.

4. The reaction was performed from 20 to 160°C. The results are shown in Table I where an increase is observed in the yield of formylcyclohexane with temperatures up to 120°C, exceeding this temperature a sharp decrease in formylcyclohexane is noticed and a new product was obtained. This was identified by nmr and X-rays [18] as 2,4,6-tricyclohexyl-1,3,5-trioxane. This compound was reported by Hidai et al. [19] as a product of the trimerization of the formylcyclohexane over  $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mixed clusters, and the  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  species were proposed to be the responsible for the trimerization.

It is likely to propose therefore, that the  $\text{HRh}(\text{CO})_4$  hydride compound is the active species in the formation of the ether product. Such species has been observed by Vidal et al. [13] under high pressure. However at low temperatures (125°C) the fragmentation of  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  to the mononuclear rhodium complex is avoided, since the ether compound is not detected on the reaction products at these conditions, as we have already discussed in terms of the kinetic results.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by OEA-CONACYT grant PROCYT 86-87. We also thank to the Institute of Chemistry UNAM for their generous collaboration.

## REFERENCES

1. R. L. Pruet. *Adv. Organometal Chem.*, 17, (1979) 1.
2. B. Cornils, "New Synthesis with Carbon Monoxide", J. Falbe, Ed., Springer-Verlag, Berlin (1980).
3. H. Siegel and W. Himmele, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 178.
4. R. L. Pruet, *J. Chem. Educ.*, 63 (1986) 196.  
G. W. Parshall, *J. Mol. Catal.* 4 (1979) 243.
5. J. A. Osborn, F. Jardine, J. T. Young and G. Wilkinson  
*J. Chem. Soc.*, (A), (1966) 1711.
6. a) E. L. Muetterties and M. J. Krause,  
*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135.  
b) M. G. Richmond, M. Absi-Halabi and C. U. Pittman,  
*J. Mol. Catal.* 22 (1984) 367.  
c) C. U. Pittman and R. C. Ryan, *Chemtech.* (1978) 170.  
d) C. U. Pittman, M. G. Richmond, M. Absi-Halabi, H. Beurich, F. Richter and H. Vahrenkamp,  
*Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.* 21 (1982) 786.
7. G. Csontos, B. Heil, L. Markó and P. Chini  
*Hung. J. Ind. Chem.*, 1 (1973) 53.
8. R. M. Laine, R. G. Rinker and P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 252.
9. Y. Doi, K. Koshizuka and T. Keii,  
*Inorg. Chem.* 21 (1982) 2732.
10. B. R. Cho and R. M. Laine  
*J. Mol. Catal.*, 15, 383 (1982)
11. R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* 14, 137 (1982).

12. G. Csontos, B. Heil and L. Marko  
Ann. N. Y. Acad. 239 (1974) 47.
13. J. L. Vidal and W. E. Walker,  
Inorg. Chem. 20 (1981) 249.
14. P. Chini and S. Martinengo  
Inorg. Chim. Acta., 3 (1969) 315.
15. S. Martinengo, G. Giordano and P. Chini,  
Inorg. Synth. 20 (1980) 209.
16. K. Wade, "Transition Metal Clusters", Johnson B.F.G.,  
Ed. Wiley: N. Y., (1980), chapter 3.
17. D. Michael P. Mingos, Acc. Chem. Res. 17 (1984) 311.
18. Paolo Corradini; Att. Accad. Nazl. Linei Rend. Classe  
Sci. Fiz. Mat. et Nat. 22 (1957) 504.
19. H. Hidai, A. Fukoka, Y. Koyasu and Y. Uchida  
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 516 (1984).

## CAPTION TO FIGURES

- Figure 1. Initial rate of hydroformylation of cyclohexene (198 mM) as a function of CO partial pressure in n-hexane at 125°C and 27 atm H<sub>2</sub> pressure with  $2.0 \times 10^{-2}$  mM Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> catalyst.
- Figure 2. Initial rate of hydroformylation of cyclohexene (198 mM) as a function of H<sub>2</sub> partial pressure in n-hexane at 125°C and 27 atm of CO pressure with  $2.0 \times 10^{-2}$  mM Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> catalyst.
- Figure 3. Initial rate of hydroformylation of cyclohexene as a function of starting olefin concentration in n-hexane at 125°C and 34 atm H<sub>2</sub> + CO pressure (1:1) with  $2.0 \times 10^{-2}$  mM Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> catalyst.
- Figure 4. Initial rate of hydroformylation of cyclohexene (198 mM) as a function of starting Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> catalyst concentration in n-hexane at 125°C and 34 atm H<sub>2</sub> + CO pressure (1:1).
- Figure 5. Formylcyclohexane formed at different catalyst concentration as a function of time. 34 atm H<sub>2</sub> + CO pressure and 125°C.
- Figure 6. Rate of formylcyclohexane formed in the hydroformylation of cyclohexene reaction as a function of different catalyst concentration (34 atm H<sub>2</sub> + CO pressure and 125°C).

# Scheme 1

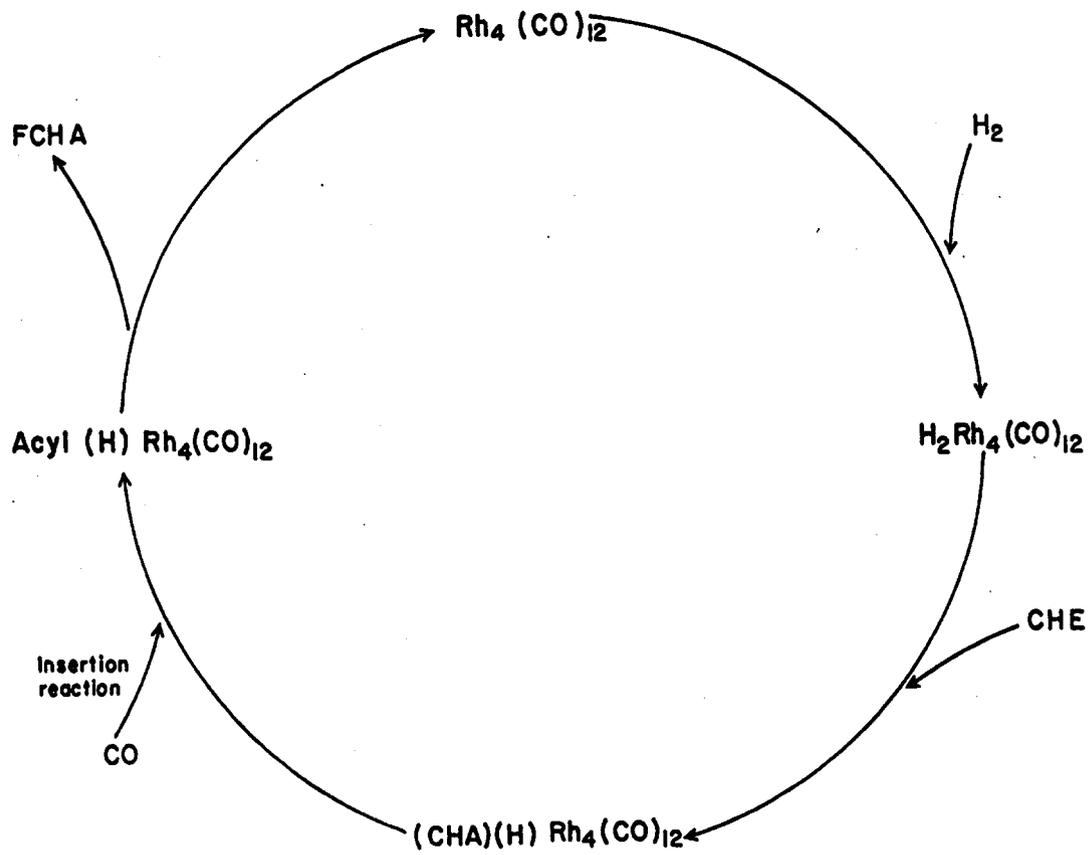


Fig.1

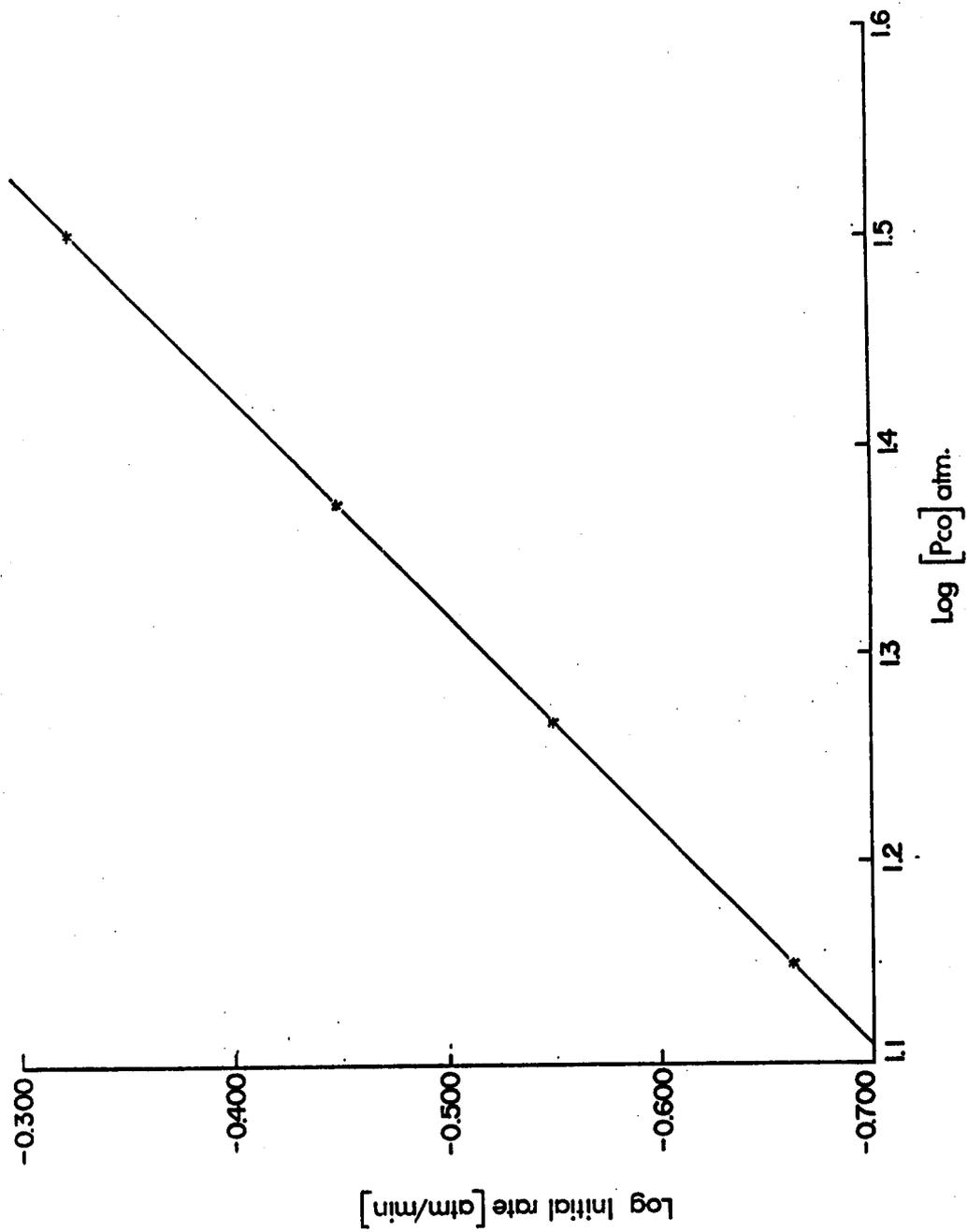


Fig. 2

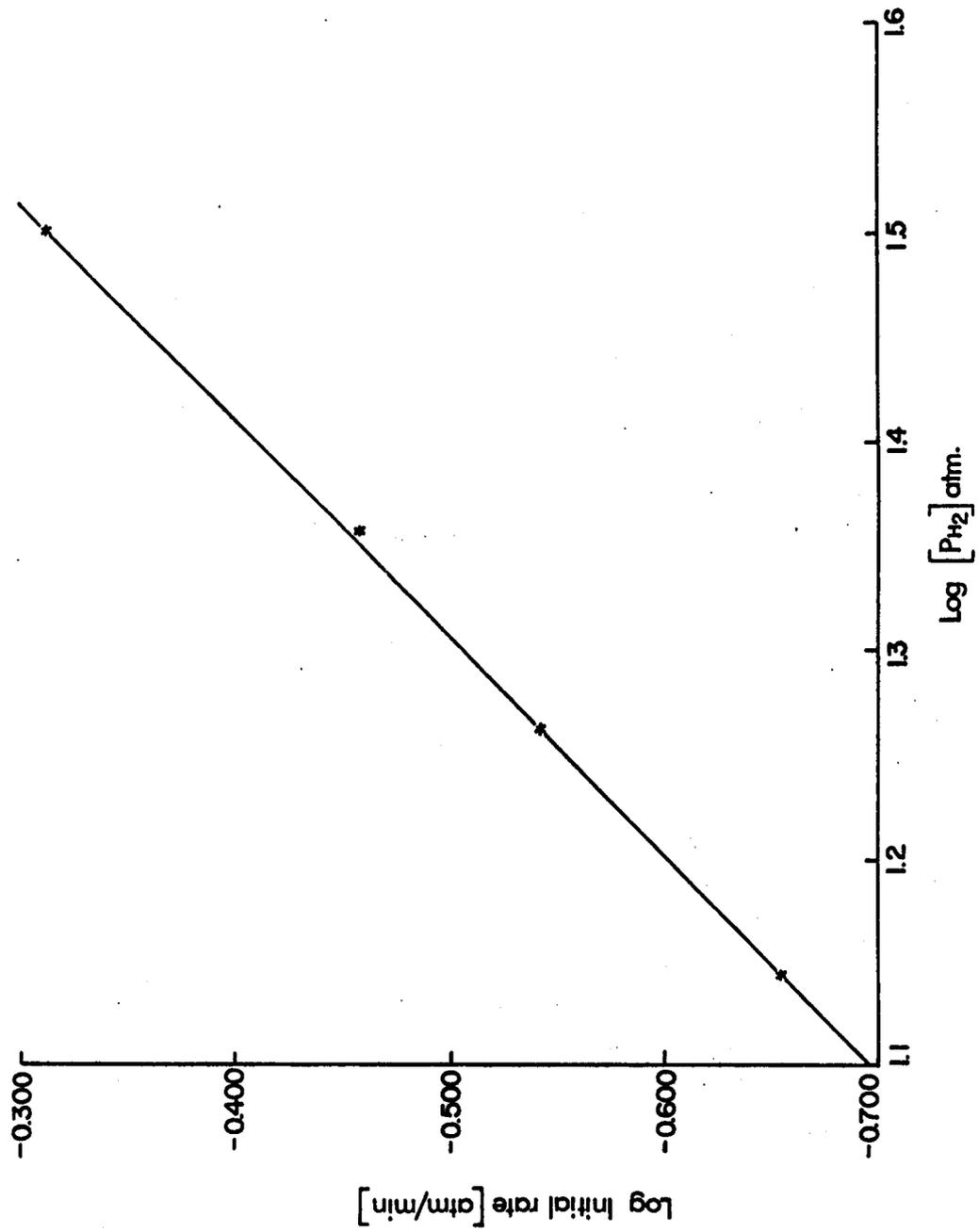


Fig. 3

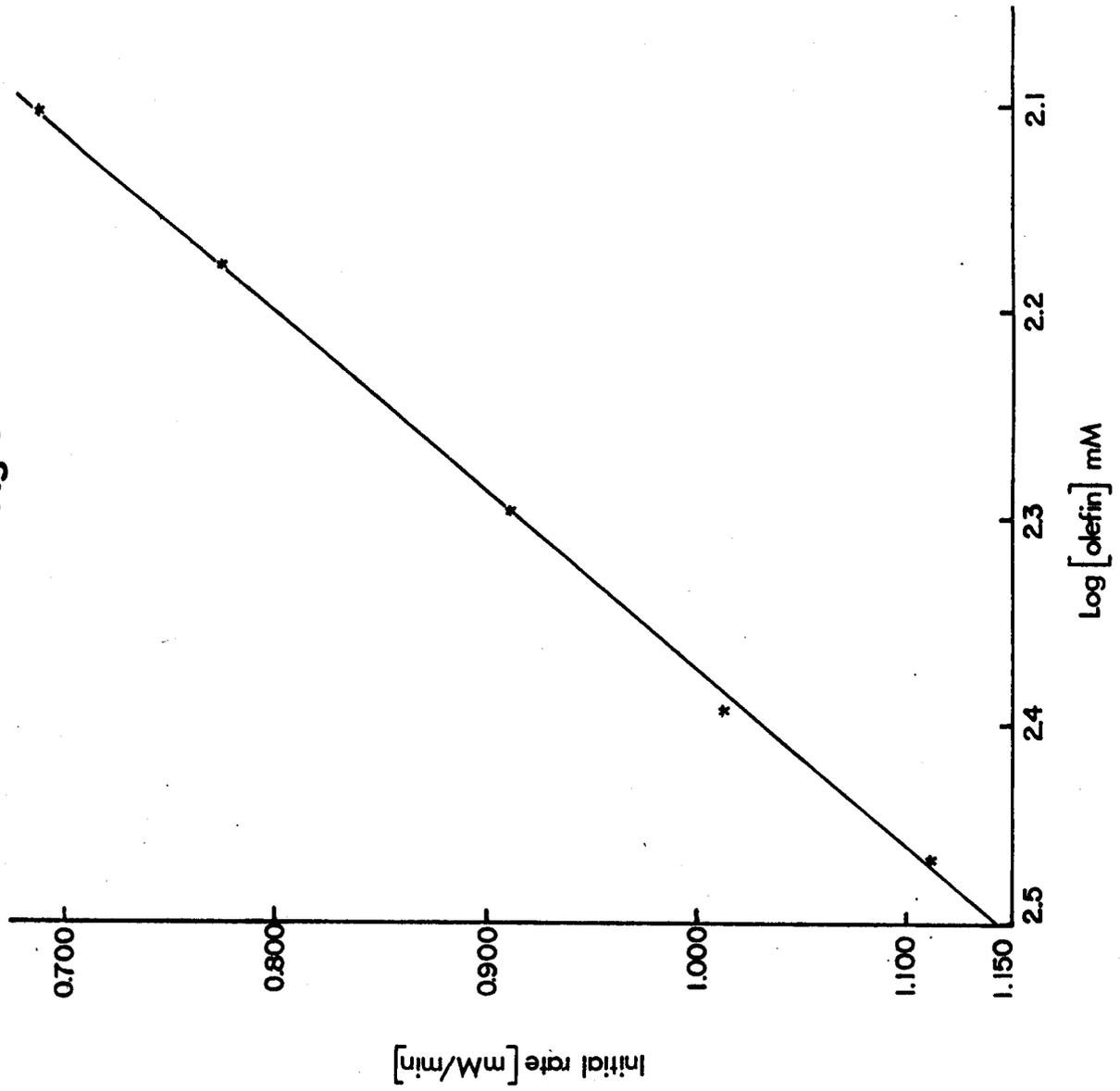


Fig. 4

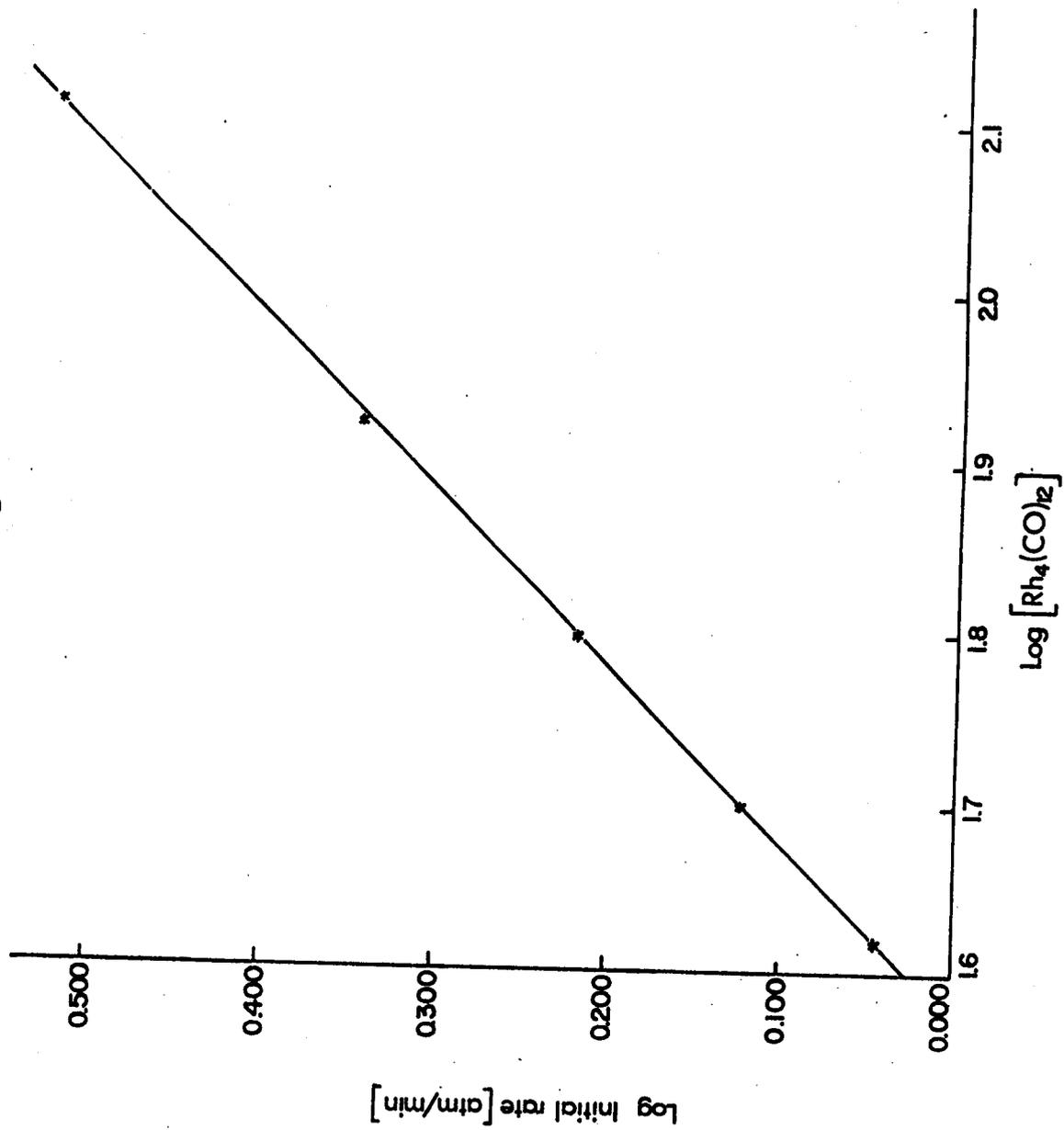


Fig. 5

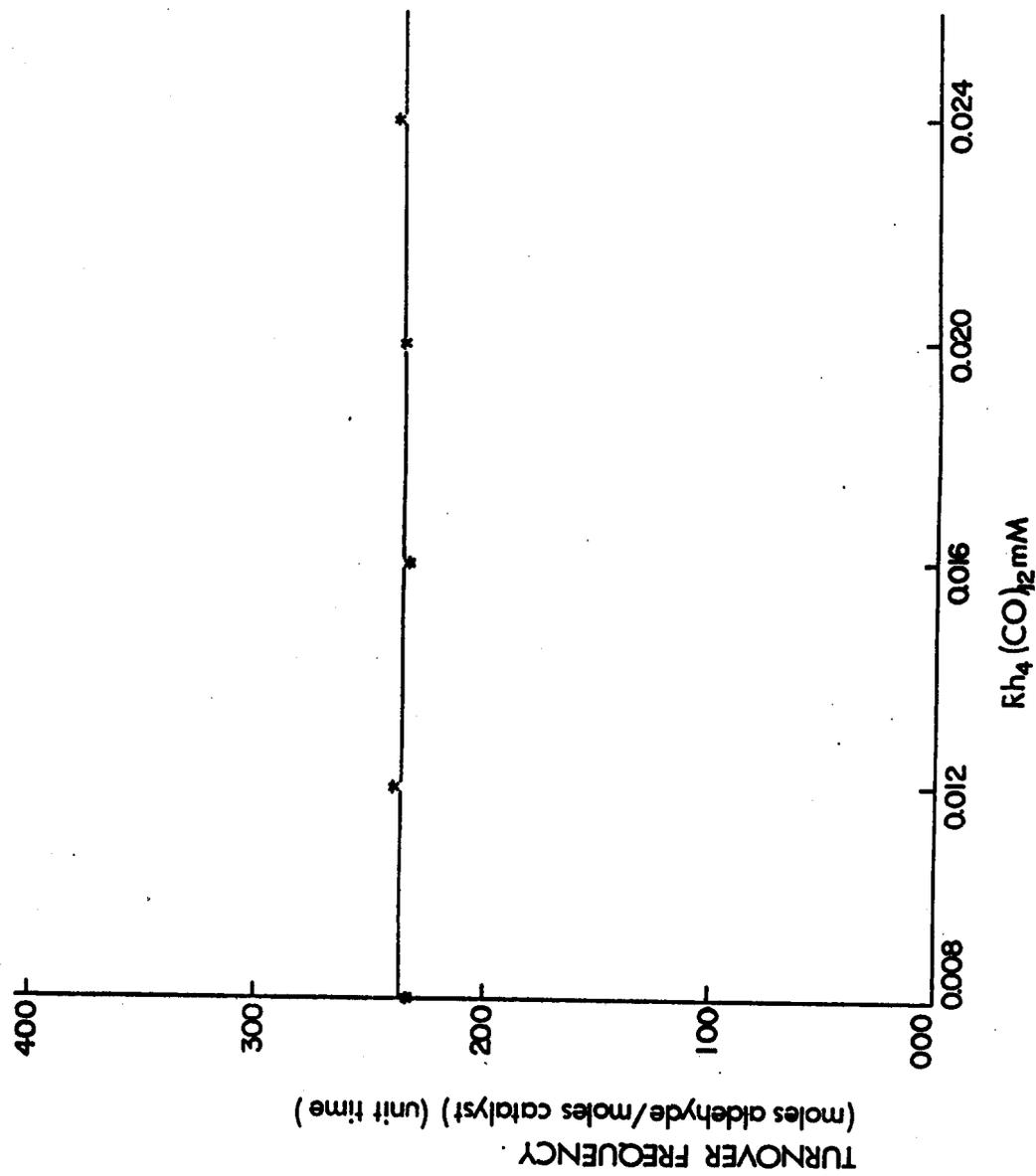
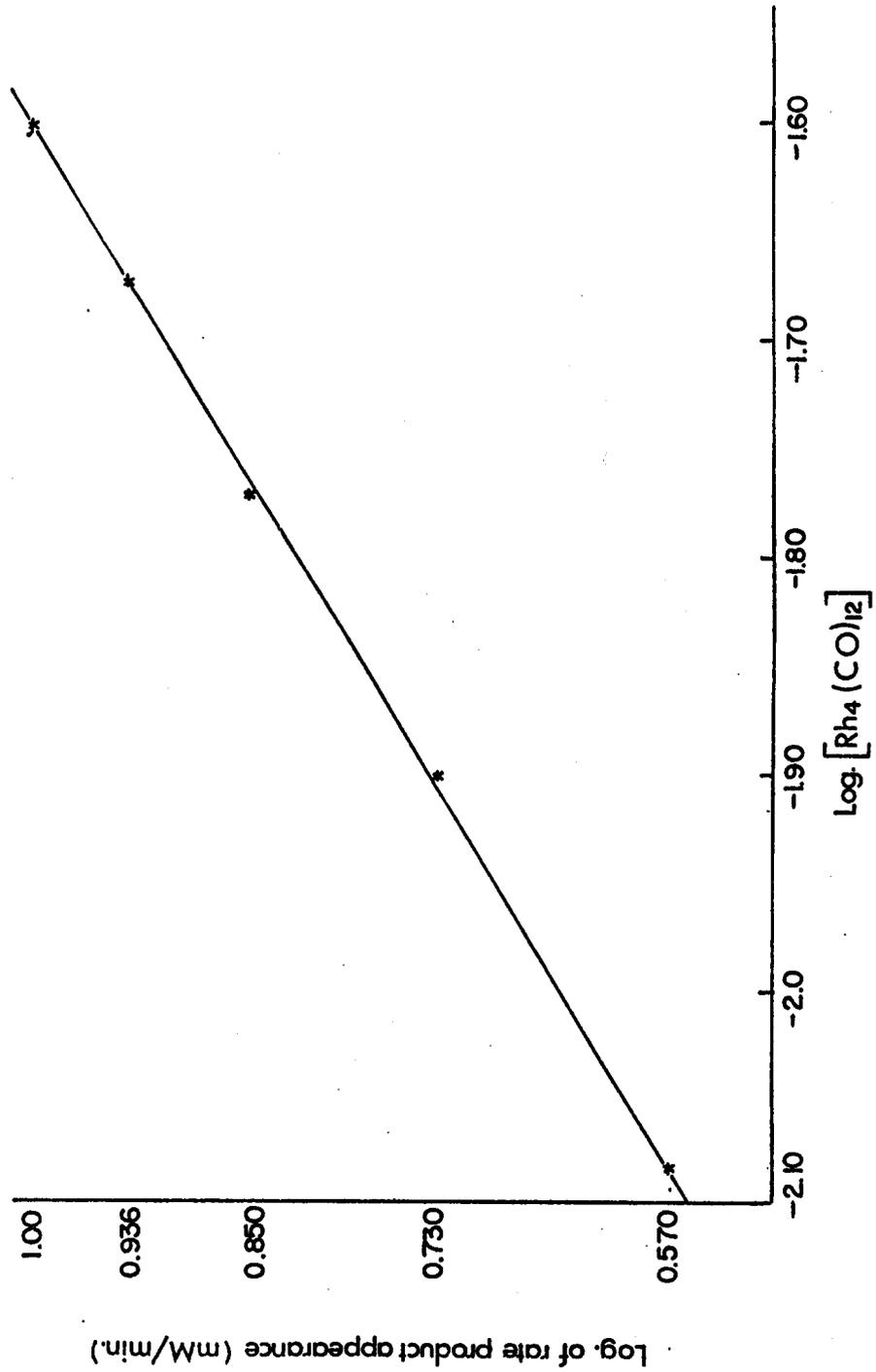


Fig. 6



# Afinidad

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA  
EDITADA POR LA ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

## *Descarbonilación catalítica en fase homogénea de benzaldehidos sustituidos por complejos de rodio: Relaciones de energía libre\**

por N. Rosas y M. Rubio  
Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria,  
Círculo Exterior, Coyoacán, 04510 México, D.F.

# Descarbonilación catalítica en fase homogénea de benzaldehidos sustituidos por complejos de rodio: Relaciones de energía libre\*

por N. Rosas y M. Rubio  
Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria,  
Circuito Exterior, Coyoacán, 04510 México, D.F.

*Catalytic decarbonylation, in homogenous phase, of substituted benzaldehydes with rhodium complexes:  
Free energy relations*

*Descarbonilació catalítica en fase homogènia de benzaldehids substituïts per complexos de Rodi:  
Relacions d'energia lliure*

Recibido: 18-XI-1985

## RESUMEN

Se analiza la influencia electrónica de los sustituyentes, en las reacciones de descarbonilación catalítica en fase homogénea de benzaldehidos sustituidos así como el mismo efecto en las fosfinas presentes como ligandos en complejos de rodio usados como catalizadores. Además se establecen relaciones lineales de energía libre.

## SUMMARY

The electronic influence of substituents is analyzed in the catalytic decarbonylation reactions, in homogeneous phase, of substituted benzaldehydes, as well as the same effect on the phosphines present as ligands in rhodium complexes used as catalyzers. Also, linear relations of free energy are established.

## RESUM

S'analitza la influència electrònica dels substituïents, en les reaccions de descarbonilació catalítica en fase homogènia de benzaldehids substituïts, i també el mateix efecte a les fosfines presents com a ligands en complexos de Rodi emprats com a catalitzadors. Ademés s'estableixen relacions lineals d'energia lliure.

## INTRODUCCION

Posiblemente una de las reacciones más empleadas dentro de la síntesis orgánica sea la reacción de descarbonilación catalítica en fase homogénea de aldehidos y haluros de acilo empleando como catalizadores complejos de metales de transición<sup>(1,2)</sup>, esto se debe a que a través de una descarbonilación se pueden obtener fácilmente moléculas con centros quirales a partir de compuestos carbonílicos<sup>(3)</sup>. Es por ello que esta clase de reacción ha sido objeto de diversos tipos de estudio<sup>(4)</sup>.

En este trabajo se analiza la influencia del sustituyente en la reacción de descarbonilación de benzaldehidos sustituidos en las posiciones meta y para ( $X = H, CH_3, OCH_3, OH$  y  $NO_2$ ), usando como catalizadores complejos de rodio del tipo  $RhClL_2$ , en donde L es trifenil fosfina Rh-1, tri-meta-tolil fosfi-

na Rh-2, tri-para-tolil fosfina Rh-3, tri-meta-anisil fosfina Rh-4 y tri-para-anisil fosfina Rh-5. También se analizó el efecto del sustituyente insertado en el ligante y su relación con el porcentaje de conversión.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las fosfinas utilizadas como ligandos fueron sintetizadas de acuerdo con el método descrito por Mann y Chaplin<sup>(5)</sup>, los complejos de rodio<sup>(6)</sup> se prepararon a partir de  $RhCl_3 \cdot 3H_2O$  y la fosfina correspondiente, los benzaldehidos fueron suministrados por Merck, R.A., los cuales se purificaron por cristalización o destilación fraccionada antes de ser usados, los productos de reacción fueron caracterizados y cuantificados por cromatografía de gases, empleando muestras puras como patrones de comparación, en un cromatógrafo Perkin-Elmer modelo Sigma con detector de ionización de flama utilizando una columna de vidrio empacada con 5% de OV-101. Temperatura del inyector y del detector 180°C, temperatura del horno 130° en reflujo de 25 ml/min. En algunos casos fue necesario emplear las técnicas de RMN, IR y espectrometría de masas.

A continuación se describe un experimento tipo:

En un reactor de vidrio con capacidad de 500 ml, provisto con agitación magnética y control automático de temperatura, se coloca el sustrato y el catalizador en una relación molar de  $1:1 \times 10^{-3}$  respectivamente, con tolueno o benceno como disolvente, la mezcla es calentada a 180°C a presión atmosférica durante un lapso de 3 horas, al cabo de este tiempo la reacción se lleva a temperatura ambiente para su análisis posterior.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla I se presenta la constante del sustituyente  $\rho$  de Hammett<sup>(7)</sup> y los porcentajes de conversión obtenidos con los diferentes catalizadores en 3h de reacción, en ella se observa:

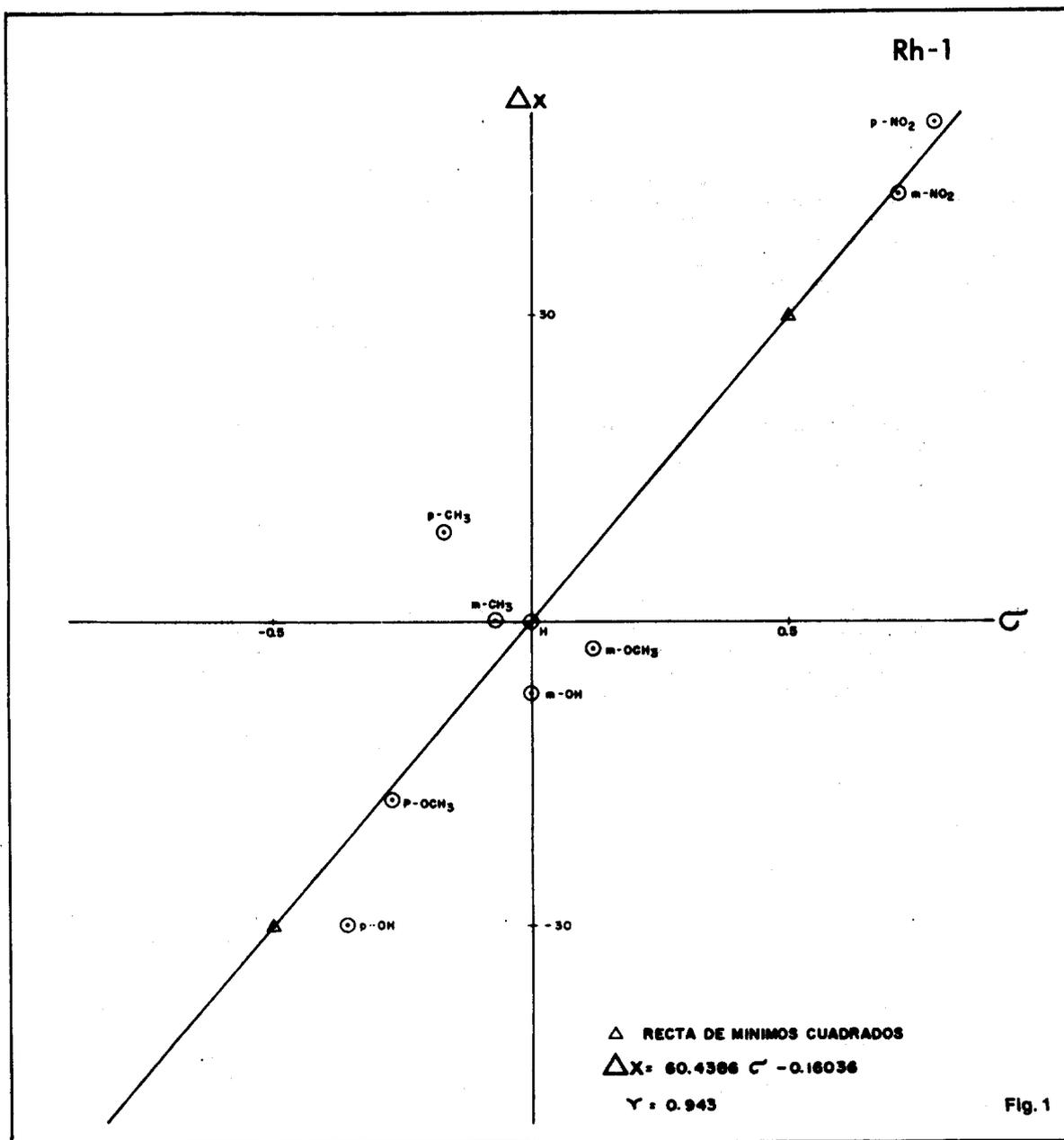
a. En la reacción de descarbonilación de benzaldehidos sustituidos, utilizando un catalizador dado, se ve que conforme aumenta el poder electrodonador del sustituyente en el sustrato disminuye el porcentaje de conversión y al crecer el efecto electroatrayente del sustituyente aumenta el porcen-

\* Contribución N° 805 del Instituto de Química. UNAM

**TABLA I**

% de conversión en 3H de reacción

SUSTITUYENTE	$\sigma$	Rh-1	Rh-2	Rh-3	Rh-4	Rh-5
p-OH	-0.357	5.1	14.8	35.1	38.2	57.6
p-OCH <sub>3</sub>	-0.268	17.6	24.6	41.9	43.1	55.8
p-CH <sub>3</sub>	-0.170	43.8	27.8	43.5	48.0	62.8
m-CH <sub>3</sub>	-0.069	35.2	32.0	44.8	46.1	60.1
m-OH	-0.002	28.1	24.9	50.6	46.0	59.4
H	0.0	35.1	39.8	45.1	48.1	52.6
m-OCH <sub>3</sub>	0.115	32.6	38.7	45.9	48.2	61.5
m-NO <sub>2</sub>	0.710	77.2	61.9	63.2	50.6	69.7
p-NO <sub>2</sub>	0.778	84.3	59.6	65.5	53.1	67.7



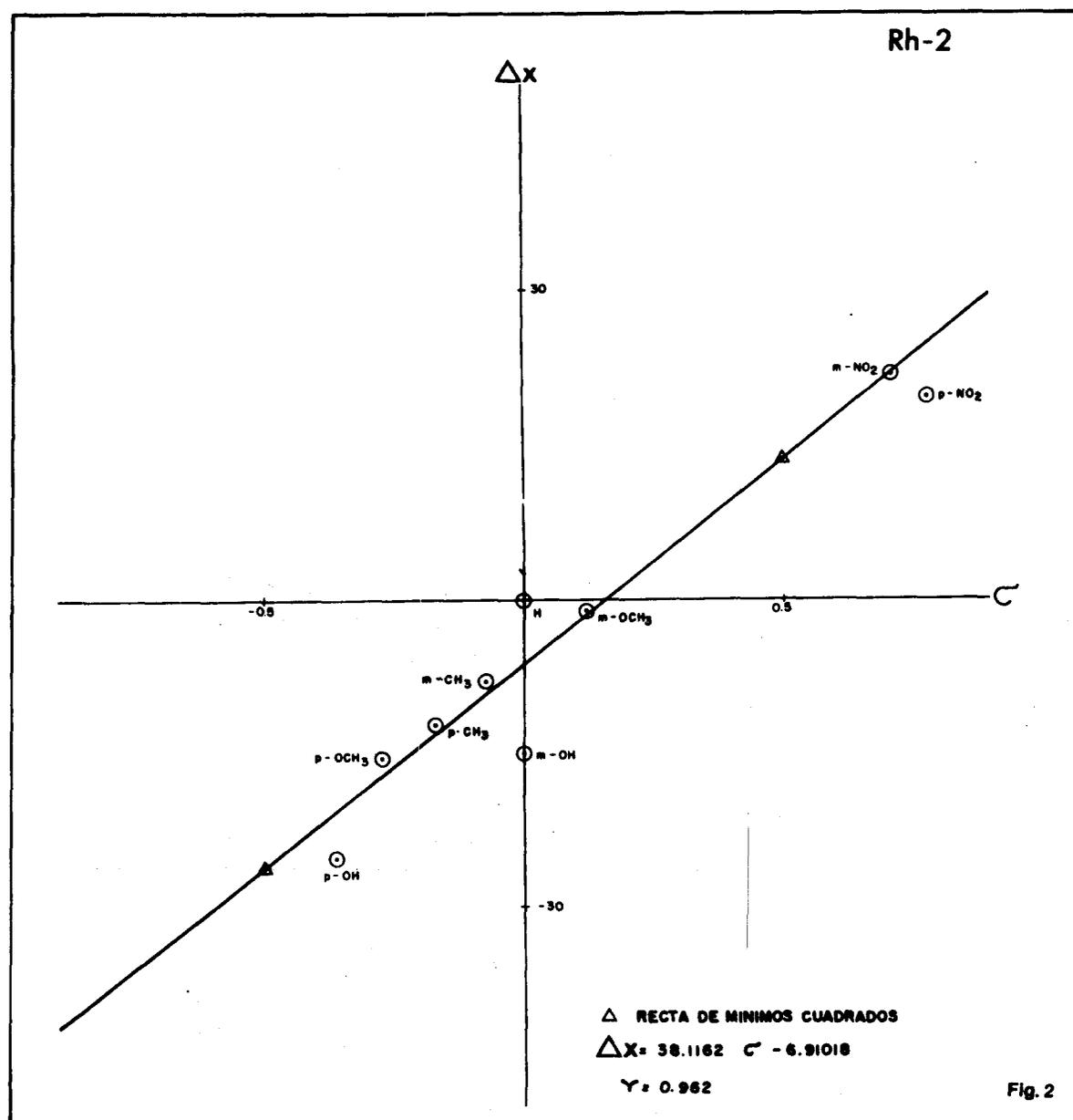
taje de conversión del producto descarboxilado. Así, se nota que la menor conversión se encuentra cuando el sustituyente es el p-OH ( $\sigma = -0.357$ ) y que el mayor porcentaje corresponde cuando el sustituyente es el p-NO<sub>2</sub> ( $\sigma = 0.778$ ). Es decir el efecto del sustituyente sobre el centro de reacción es, en el caso de un sustituyente electroatrayente, debilitar el enlace C del anillo -C del carbonilo, haciéndose electrodeficiente este último átomo y de esta manera se propicia la interacción entre la especie activa tricoordinada en solución del catalizador<sup>(9)</sup>, que es rica en electrones debido a los orbitales dz<sup>2</sup> llenos, por lo que actúa como nucleófilo sobre los orbitales  $\pi$  de antiunión vacantes del grupo carbonilo<sup>(9)</sup> facilitando de esta manera la reacción de descarboxilación. En el caso contrario, un sustituyente electrodonador, aumenta la densidad electrónica del enlace y del átomo precipitado dificultando la reacción.

b. También es evidente el efecto del sustituyente en los grupos ligantes en la actuación del catalizador, ya que se observa que de los cinco complejos de rodio utilizados el Rh-5 es el que produce una mayor conversión, independiente-

mente del sustrato usado. Con excepción del catalizador Rh-4 ( $\sigma_{m-OCH_3} = +0.115$ ), se ve en varios casos que para un mismo sustrato conforme aumenta el efecto electrodonador del sustituyente en los ligantes del catalizador aumenta el porcentaje de conversión. Esto se puede explicar de acuerdo al mecanismo de reacción propuesto<sup>(10)</sup>, que establece que la reacción de descarboxilación se lleva a cabo con mayor facilidad cuando se propicia la disociación del complejo de rodio, es decir cuando pasa de un estado de coordinación cuatro a uno de tres, manteniendo su mismo estado de oxidación.

RhCl<sub>3</sub> - RhCl<sub>2</sub> especie activa solvatada

El efecto electrodonador del grupo metoxi en la posición «para» facilita dicha disociación, ya que origina el aumento de la densidad en el centro de reacción debilitando el enlace P-Rh y por ende una fácil disociación de uno de los ligantes para formar la especie activa tricoordinada de rodio. En el caso del catalizador Rh-4 posiblemente predomina el efecto



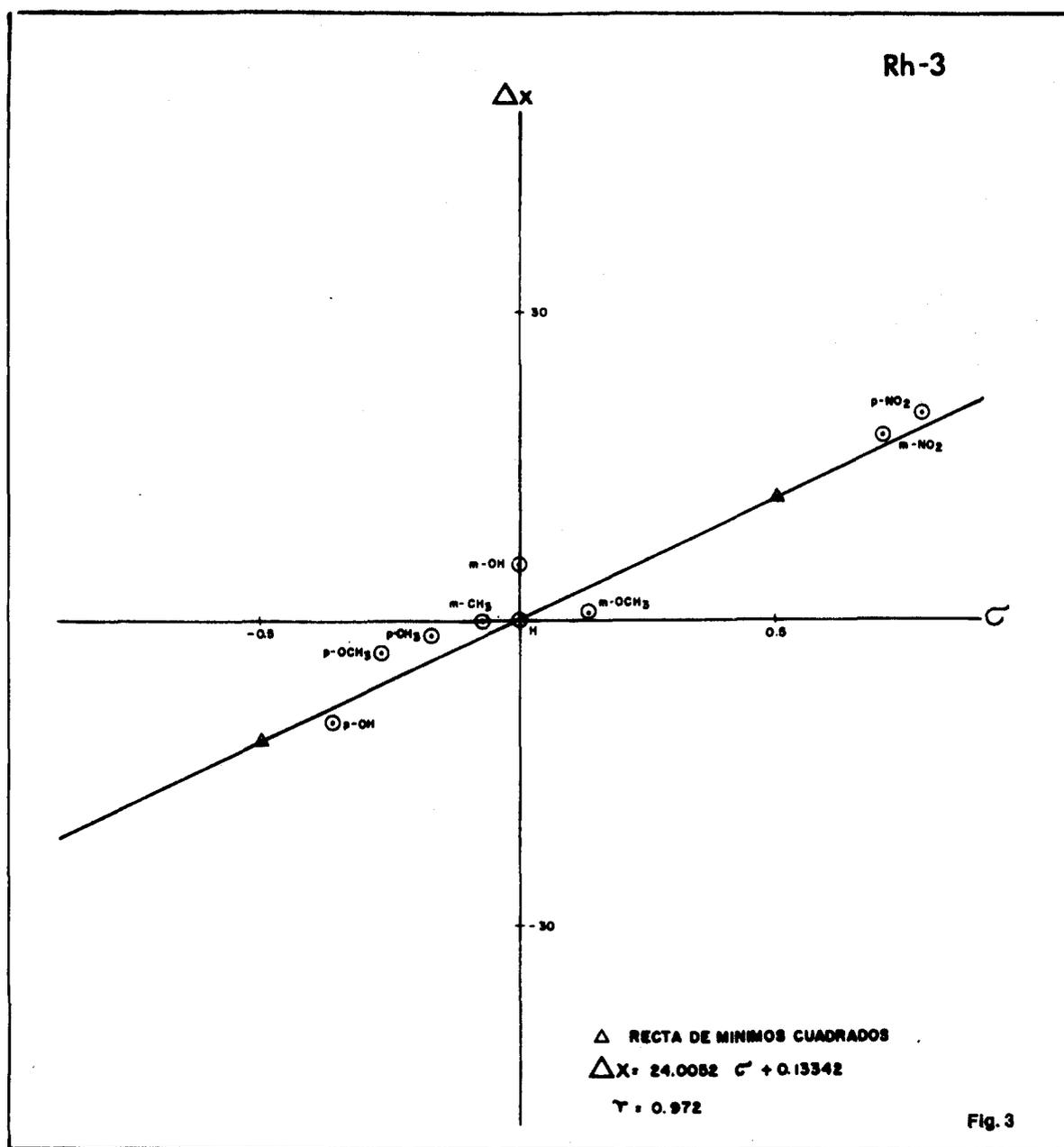
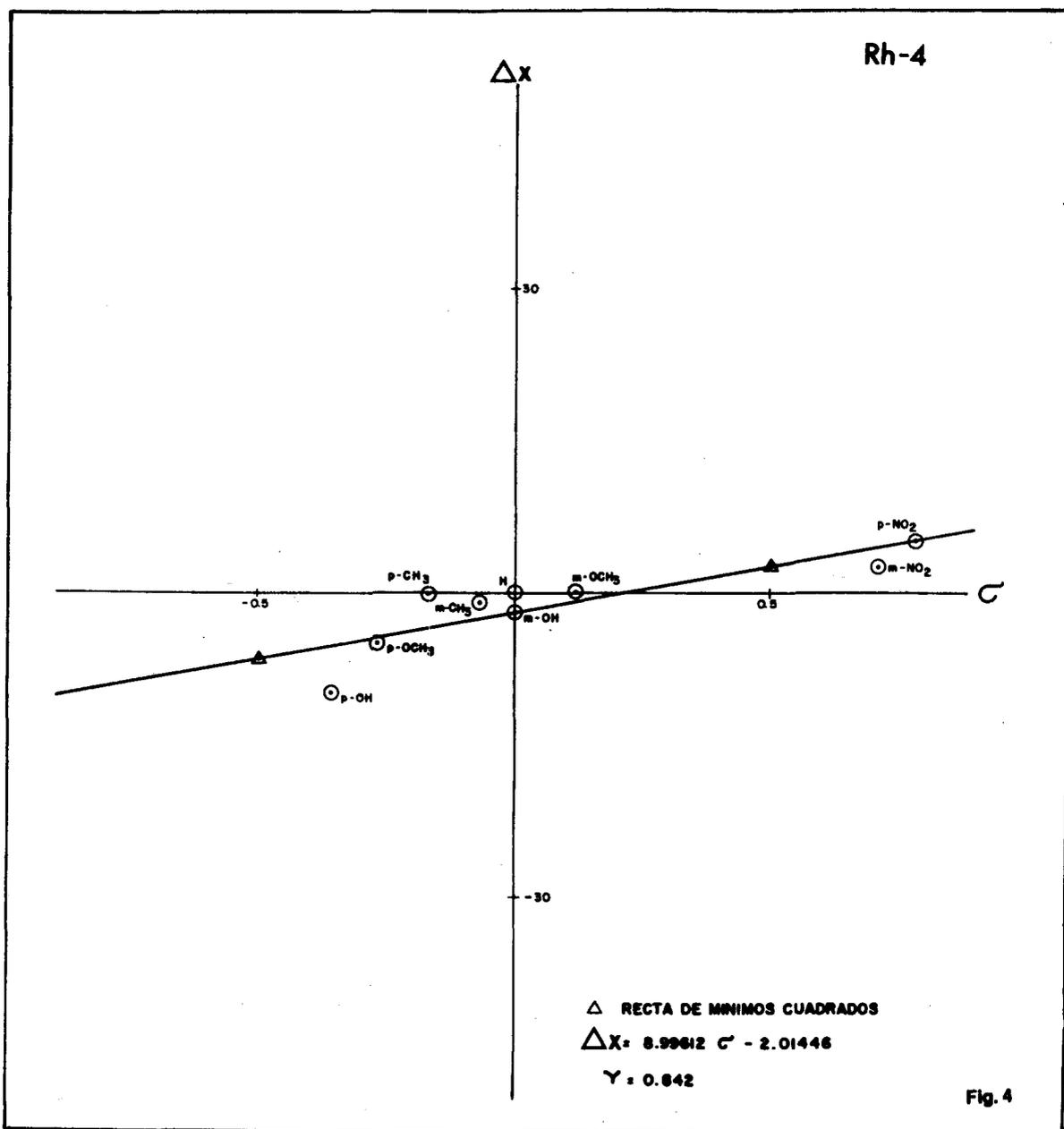


TABLA II

$\Delta X$  diferencia de los % de conversión del aldehído aromático sustituido y sin sustituir

SUSTITUYENTE	$\sigma$	Rh-1	Rh-2	Rh-3	Rh-4	Rh-5
p-OH	-0.357	-30.0	-25.0	-10.0	-9.9	5.0
p-OCH <sub>3</sub>	-0.268	-17.5	-15.2	-3.2	-5.0	3.2
p-CH <sub>3</sub>	-0.170	8.7	-12.0	-1.8	-0.1	10.2
m-CH <sub>3</sub>	-0.069	0.1	-7.8	-0.3	-2.0	7.5
m-OH	-0.002	-7.0	-14.9	5.5	-2.1	6.8
H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
m-OCH <sub>3</sub>	0.115	-2.5	-1.1	0.8	0.1	8.9
m-NO <sub>2</sub>	0.710	42.1	22.1	18.1	2.5	17.1
p-NO <sub>2</sub>	0.778	49.2	19.8	20.4	5.0	15.1



inductivo a corta distancia sobre el centro de reacción,  $\sigma_{m-OCH_3} = +230^{(11)}$ , de aquí que el porcentaje de conversión que se obtiene con este, sea similar al de otros catalizadores.

Como consecuencia de los puntos antes expuestos se trató de establecer relaciones de energía libre<sup>(12)</sup> trazando la constante del sustituyente  $\sigma$  Hammett ante la diferencia del porcentaje de conversión del benzaldehído sustituido menos el porcentaje de conversión del benzaldehído sin sustituir,  $\Delta X$  (Tabla I); en las figuras 1-5 se muestran dichos trazos, en los que se presenta la ecuación de la recta obtenida por mínimos cuadrados y su respectivo coeficiente de correlación.

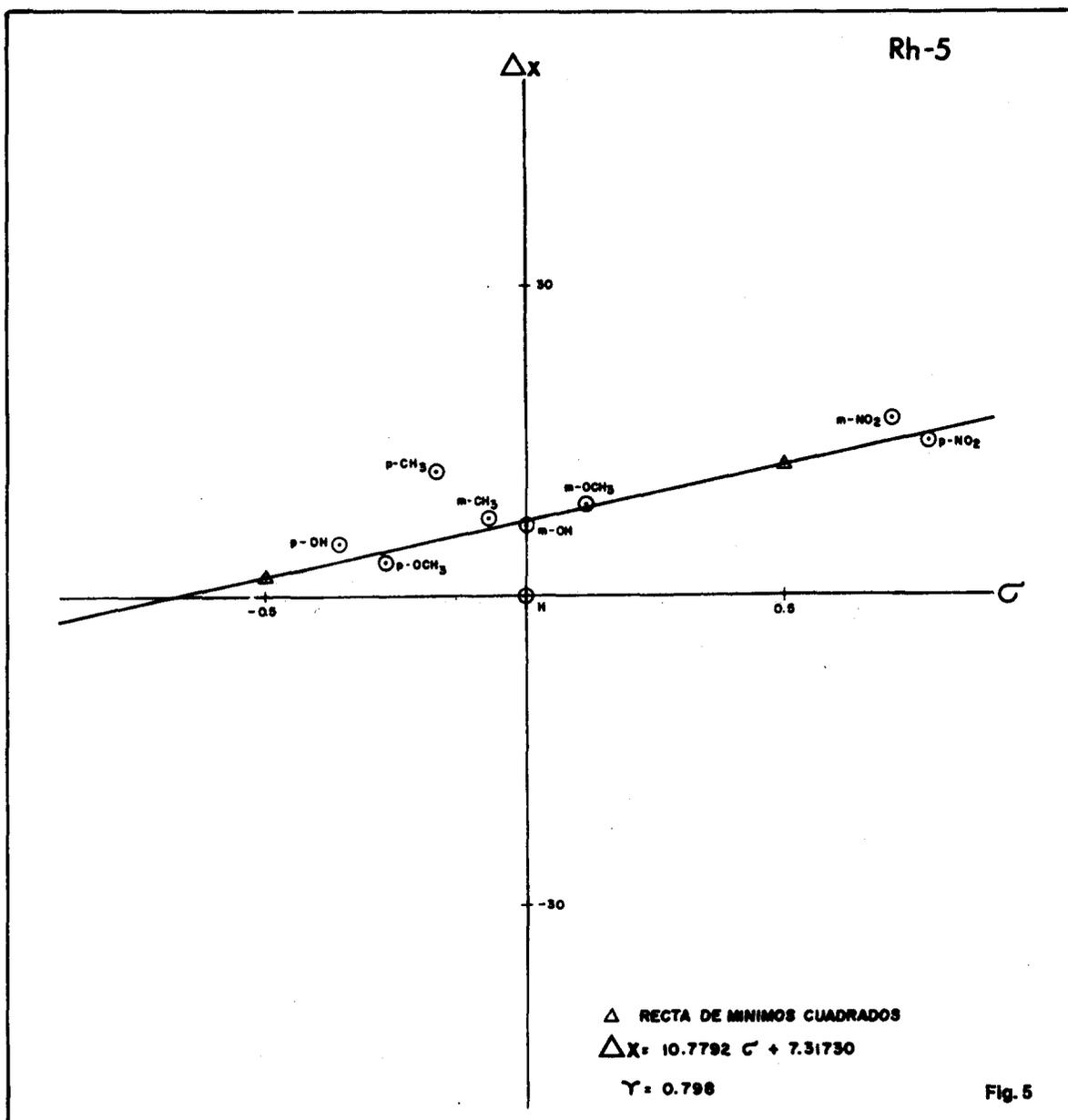
En estas figuras se observa que se obtienen relaciones lineales aceptables para las reacciones en que intervienen los catalizadores Rh-1, Rh-2 y Rh-3 y que en los casos de Rh-4 y Rh-5 es menor la correlación. Probablemente esto se deba a que en estos casos se hace ostensible el efecto combinado del sustituyente en el sustrato y el sustituyente en el

catalizador, de aquí que la relación de energía libre sea más compleja.

Por otra parte, con excepción de la reacción en que interviene el catalizador Rh-4, se ve que las pendientes de las líneas disminuyen conforme crece el efecto electrodonador del sustituyente en los ligantes del catalizador.

## CONCLUSIONES

a. Se efectuó la reacción de descarbonilación catalítica de benzaldehídos sustituidos con complejos de rodio, determinándose el porcentaje de conversión en 3 horas de reacción. Los mejores rendimientos se obtuvieron con sustituyentes electrodonadores en los ligantes del catalizador (Rh-5, L = tri-para-anilil fosfina) y con sustituyentes electroatrayentes en el sustrato (m-NO<sub>2</sub> y p-NO<sub>2</sub>).



b. Se establecieron relaciones de energía libre aceptables, al trazar la constante del sustituyente  $\sigma$  de Hammett ante la diferencia del porcentaje de conversión del compuesto sustituido menos el del no sustituido,  $\Delta X$ . Se observa una dependencia entre la pendiente de las rectas y el efecto electrodonador del sustituyente en el ligante.

### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Ricardo Gómez las sugerencias hechas en la realización de este trabajo.

### BIBLIOGRAFIA

- (1). Hegedus, L.S., *J. Organometallic Chem.*, **283**, 1, (1985).
- (2). Wenden, I., Pino, P., *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*. John Wiley and Sons. Vol. 2, (1977).

- (3). Kozikowski, Wetter, H.F., *Synthesis* 561, (1976).
- (4). Baird, M.C. in Patai Editor, S., *The Chemistry of acid derivatives*. Wiley, New York, Supplement B. Part. 2, pp. 825-857, (1979).
- (5). Mann, F.G., Chaplin, E.J., *J. Chem. Soc.*, 527, (1967).
- (6). Evans, D., Osborn, J.A., Wilkinson, G., *Inorg. Chem.*, **11**, 99, (1968).
- (7). Jaffé, H.H., *Chem. Revs.*, **53**, 191, (1953).
- (8). Furukawa, J., Kawabata, N., *Adv. Organometal Chem.* **12**, 83, (1974).
- (9). Baird, M.C., Mague, J.T., Osborn, J.A., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)* 1347 (1967).
- (10). Heidelberg, N.Y. *New Syntheses with Carbon Monoxide*. Edited by J. Falbe. Springer-Verlag Berlin. (1980).
- (11). Taft, R.W. Jr., Edited by Newman. *Steric effects in organic chemistry*. J. Wiley and Sons. New York (1956).
- (12). Cetina, R., Rubio, M., Escobar, A. y Ríos, T., *Rev. Latinoam. Quím.* **4**, 77, (1973).

## BIBLIOGRAFIA

1. Bender M.L., Brubacher L.J.  
Catalysis and Enzyme Action. McGraw-Hill Book Company 1973  
The Chemistry of Enzyme Action. Publ., Amsterdam Elsevier 1984
2. Grasseli R. K.  
J. Chem. Ed., 1986 63 216
3. Anderson J. R. y Boudart M.  
Catalyst, Science and Technology, Springer-Verlag 1981
4. Storch, H. H., Galumbic H., Anderson R. B.  
"The Fisher-Tropsch and Related Syntheses", Wiley New York, N. Y. 1951
5. Moskovits M.  
Acc. Chem. Res. 1979 12 229
6. Yates J. T.  
Chem. Eng. News 1974 52 19
7. Hartley F. R.  
J. Chem. Ed. 1972 50 263
8. Falbe J. y Barhman H.  
J. Chem. Ed. 1984 61 961
9. Seidel W. C., Tolman C. A.  
Ann. N. Y. Acad. Sci. 1983 415 201
10. Pruet R. L.  
J. Chem. Ed. 1986 63 196
11. Dombek B. D.  
Adv. Catal. 1983 32 326

12. Dombek B. D. y Harrison A. M.  
J. Amer. Chem. Soc. 1983 105 2485
13. Knowles W. S.  
J. Chem. Ed. 1986 62 222
14. Ceriotti, A., Garlaschel L., Longoni G., Malatesta M., Strumulo D.  
J. Mol. Catal. 1984 24 309
15. Ugo R.  
Catal. Rev. 1975 11 225
16. Waller F. J.  
J. Mol. Catal. 1985 31 123
17. Gates B. C., Lieto J.  
Chem. Tech. 1980 195
18. Bailey D. C., Lauger S. H.  
Chem. Rev. 1981 81 110
19. Keister J. R., Shapley J. R.  
J. Amer. Chem. Soc. 1976 98 1056
20. Anderson J. R.  
Structure of Metallic Catalysis, Academic Press, London, New York  
1984 6 227
21. Cotton F. A., Wilkinson G.  
Adv. Inorg. Chemistry, Parte IV, John Wiley and Sons 1980 1049
22. Nakamura A., Tsutsui M.  
Homogeneous Catalysis, Wiley-Interscience Publication 1980
23. Collman J. P.  
Acc. Chem. Research 1968 1 136

24. Tolman C. A.  
Chem. Soc. Rev. 1972 1 337
25. Vaska L.  
Acc. Chem. Research 1968 1 335
26. Graham J. R. y Angelici R. J.  
Inorg. Chem. 1967 6 2082
27. Halpern J.  
Acc. Chem. Research 1970 3 386
28. Osborn J. A.  
Plenum Press 1975 65
29. Schrock R. R. y Parshall G. W.  
Chem. Rev. 1976 76 243
30. Calderazzo F.  
Angew Chem. Int. Ed. 1977 16 299
31. Osborn J. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G.  
J. Chem. Soc. 1966 A 1711
32. Kalvin M.  
Trans. Faraday Soc. 1938 34 1181
33. Evans D. A., Osborn J. A., Jardine F. H., Wilkinson G.  
Nature 1965 208 1203
34. Harmon R. E., Gupta S. K., Brown D. J.  
Chem. Rev. 1973 73 21
35. Masters C.  
Homogeneous Transition Metal Catalysis, Chaptman and Hall Ed. London  
1981

36. O'Conors C., Wilkinson G.  
J. Chem. Soc. 1968 A 2665
37. Young J. F., Osborn J. A., Jardine F. H., Wilkinson G.  
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1965 131
38. Nishimura S., Suzuki H.  
Chem. Lett. 1977 1085
39. James B. R.  
Homogeneous Hydrogenation, Wiley, N. Y. 1973
40. Brieger, G., Nestrie T. J.  
Chem. Rev. 1974 74 567
41. Chatt J., Coffey R. S., Gough A., Thompson D. T.  
J. Chem. Soc. 1968 A 190
42. Foster D., Dekleva T. W.  
J. Chem. Ed. 1986 63 204
43. Orchin M.  
Acc. Chem. Research 1981 14 259
44. Roelen O.  
Angew. Chem. 1948 60 62
45. Kampmeier J. A., Philip J. B., Jr.  
J. Am. Chem. Soc. 1981 103 1847
46. Wojcicki A.  
Adv. Organometal. Chem., 1973 11 105
47. Kozilkowski, W.  
Synthesis 1976 561

48. Hegedus L. S.  
J. Organometal. Chem. 1985 283
49. Baird M. C.  
The Chemistry of Acid Derivatives, Wiley, New York 1979 B-2  
825-857
50. Parshall, G. W., Putscher R. E.  
J. Chem. Ed. 1986 63 189
51. Larkins T. H., Polichnowski S. W.  
U. S. Pat. 4 374 070 1983
52. Smith J., Hafner W., Jira R., Sieber R., Sedlmeier J., Sabel A.  
Angew Chem. 1962 74 93
53. Boor, J.  
Ziegler-Natta Catalysis and Polymerization, Academic, New York 1979
54. Chem. Week July 4 1984 36
55. Jenck J. F., Kunts E.  
187th ACS National Meeting April 8-13 1984 St. Louis MO. Paper 72
56. Nishimura, N., Itatani H.  
U. S. Pat. 4 229 589 1980
57. Spitz P. H.  
Chemtech 1977 7 295
58. Rizkalla N., Winnick C. N.  
Ger. Pat. 2 610 035 1976
59. Roth J. F.  
Platinum Met. Rev. 1975 19 12

60. Tolman C. A., McKinney R. J., Seidel W. C., Stevens W. R.  
Advances in Catalysis, Academic Press, New York 1985 33
61. Falbe J., Barhman H.  
Chemie in Unserer Zeit 1981 15 37
62. Knowles W. S.  
Acc. Chem. Res. 1983 16 106
63. Jaffé H. H.  
Chem. Rev. 1953 53 191
64. Mann F. G., Chaplin E. J.  
J. Chem. Soc. 1957 527
65. Evans D., Osborn J. A., Wilkinson G.  
Inorg. Synth. 1969 XI 99
66. Hollis D. P.  
Anal. Chem. 1962 35 1682
67. Rosas N. y Rubio M.  
Afinidad 1987 410 291
68. Muetterties, E. L.  
Science 1977 196 839
69. Lewis J. y Johnson B. F. G.  
Pure Appl. Chem. 1975 44 43
70. Chini P., Longoni G. y Albano V. G.  
Ad. Organomet. Chem. 1976 14 285
71. Smith A. K. y Basset J. M.  
J. Mol. Catal. 1977 2 279

72. Mingos D. M. P.  
J. Chem. Soc. 1974 A 133
  73. Muetterties E. L.  
Catal. Rev. Sci, Eng. 1981 23 69
  74. Moskovits M.  
Acc. Chem. Res. 1979 12 229
  75. Laine, R. M.  
Prepr. Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc. 1980 25 704
  76. Muetterties E. L.  
La Recherche 1980 117 1364
  77. Wade K.  
"Transition Metal Clusters" Johnson B. F. G. Wiley Publ., N. Y.  
1980 193
  78. Pitman C. U. y Ryan R. C.  
Chem. Tech. 1978 170
  79. Deeming A. J.  
"Transition Metal Cluster", Johnson B. F. G., John Wiley Publ.  
N. Y. 1980 391
  80. Ugo R.  
Catal. Rev. Sci., Eng. 1975 11 225
  81. Collman J. P. y Roper W. R.  
Oxidative Additions Reactions of  $d^8$  Complexes, Adv. Organomet. Chem.  
1968 7 53
  82. Halperr J.  
Oxidative Additions Reactions of Transition Metal Complexes. Acc. Chem.  
Research 1970 3 386
-

83. Ugo R.  
Aspects of Homogeneous Catalysis, Reidel Publishing Company  
1983 1-5
84. Graziani M. y Gionco M.  
Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, Plenum Press, N. Y. 1984
85. Nakamura A. y Tutsui M.  
Principles and Applications of Homogeneous Catalysis, A. Wiley  
Interscience Publ. 1980
86. Basset J. M.  
An Introduction to the Field of Catalysis by Molecular Clusters,  
Congrés de la Société Francaise de Chimie, efectuada en París,  
Francia Septiembre 1986
87. Muetterties E. L., Krause M. J.  
Angew. Chem. 1983 22 135
88. Mirbach M. F.  
J. Organometal. Chem. 1984 265 205  
Pino P., Oldani F., Consiglio G.  
J. Organometal. Chem. 1983 250 491  
Abathjoglou A. G. et al.  
Organometallics 1984 3 923
89. Kitamura T., Sakmoto N., Joh. T.  
Chem. Lett. 1973 379
90. Thomas M. G., Muetterties E. L.  
J. Amer. Chem. Soc. 1977 99 743
91. Labrone D., Poilblanc R.  
J. Mol. Catal. 1977 2 329

92. Bianchi M., Piacenti P., Menchi G., Frediani P., Benedetti E.  
Chim. Ind. (Milan) 1978 60 588
93. Heil B., Marko L.  
Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1968 55 107
94. Frediani P., Piacenti P.  
J. Organometal. Chem. 1978 150 273
95. U. S. Patent (To Union Carbide) 3 833 634 1974
96. Thomas M. G., Muetterties E. L.  
J. Amer. Chem. Soc. 1976 98 1296
97. Dimitras G. C., Muetterties E. L.  
J. Amer. Chem. Soc. 1977 99 2796
98. Ger. Offer. (To Schell) 2 644 185 1977
99. Band E., Pretzer W. R., Muetterties E. L.  
J. Amer. Chem. Soc. 1977 99 7380
100. Eplattenier F. L., Calderazzo F.  
Inorg. Chem. 1970 9 342
101. Cann. K., Cole T. y Petitt R.  
J. Amer. Chem. Soc. 1978 100 3969
102. Igbal A. F. M.  
Tet. Lett. 1971 3385
103. Imyanitov N. S. y Rudkowskii D. M.  
Zh. Prikl. Khim. 1967 39 2020
104. Heil B. y Marko L.  
Chem. Ber. 1968 101 2209

105. Braca G., Sbrana G. y Pino P.  
Chim. Ind. (Milan) 1970 52 1091
106. Ryan R. C., Pittman C. V. y O'Connor J. P.  
J. Amer. Chem. Soc. 1977 99 1986
107. Pittman C. U. y Ryan R. C.  
Chem. Technol. 1978 8 170
108. Calabrese J. C., Chini P., Longoni G. y Martinango S.  
J. Amer. Chem. Soc. 1974 96 2614
109. Laine R. M., Rinker R. G. y Ford P. C.  
J. Amer. Chem. Soc. 1977 99 252
110. Kang H., Mauldin C. H., Cole T., Slegeir W. y Pettit R.  
J. Amer. Chem. Soc. 1977 99 8323
111. Laine R. M.  
J. Amer. Chem. Soc. 1978 100 6451
112. Bingham D., Hudson B. y Wells P. B.  
J. Chem. Soc., Dalton, 1974 1521
113. Deeming A. J. y Hasso S.  
J. Organometal. Chem. 1976 114 313
114. Ferrari R. P. y Vagno G. A.  
Inorg. Chim. 1976 Acta 20 141
115. Castiglioni M., Lone L. M., Osella D., Vaglio G. A. y Valle M.  
Inorg. Chem. 1976 15 394
116. Valle M., Osella D. y Vaglio G. A.  
Inorg. Chim. 1976 Acta 20 213

117. Pino P., Braca G., Brana G. y Cuccuru A.  
Chem. Ind. 1968 1732
118. Day V. W., Day R. O., Kristoff J. S. y Muetterties E. L.  
J. Amer. Chem. Soc. 1975 97 2571
119. Mercer G. D., Shing Shu J., Rauchfuss T. B. y Roundhill D. M.  
J. Amer. Chem. Soc. 1975 97 1967
120. Chin C. S., Sennett M. S. y Vaska L.  
J. Mol. Catal. 1978 4 375
121. Vahrenkamp H.  
Adv. Organomet. Chem. 1983 22 169
122. Heil B., Marko L.  
Chem. Ber. 1971 104 3418
123. Chini P., Martinango S. y Garlaschelli G.  
Chem. Comm. 1973 709
124. Heil B., Marko L.  
Chem. Ber. 1968 101 2209
125. Kwaskowska E. y Ziolkowski J. J.  
Chemia Stosowana 1980 XXIV 433
126. McClaverty J. A. y Wilkinson G.  
Inorg. Synth. 1966 8 211
127. Martinango S., Stromolo D. y Chini P.  
Inorg. Synth. 1977 17 115
128. James B. R., Rempel G. L. and Teo W. K.  
Inorg. Synth. 1976 16 49

129. Csontos G., Heil B. y Marko L.  
Ann. N. Y. Acad. Sci. 1974 239 47
130. Laine R. M.  
J. Mol. Catal. 1982 14 137
131. Corradine P.  
Att. Accad. Nazl. Linei Rend. Classe Sci. Fiz. Mat et Nat.  
1957 22 504
132. Hidai M.  
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1984 516
133. Vidal J. L. y Waker W. E.  
Inorg. Chem. 1981 20 249
134. Rosas N., Hernández H., Márquez C., Gómez R.  
J. Mol. Catal. (en prensa)