

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

POSTGRADO EN QUÍMICA



**Estudio de reacciones de carbonilación de olefinas
catalizadas por complejos de rodio solubles y soportados
sobre 4-polivinilpiridina**

Tesis Doctoral presentada ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela por el
Lic. Doménico Miguel Venuti Rojas para
optar al Título de Doctor en Ciencias,
mención Química.

CARACAS, FEBRERO DE 2017



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



Comisión de Estudios
de Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias y el Consejo de Estudios de Postgrado de la Universidad Central de Venezuela, para examinar la **TESIS DOCTORAL** presentada por: **DOMÉNICO MIGUEL VENUTI ROJAS**, Cédula de identidad N° 14.528.951, bajo el título **ESTUDIO DE REACCIONES DE CARBONILACION DE OLEFINAS CATALIZADAS POR COMPLEJOS DE RODIO SOLUBLES Y SOPORTADOS SOBRE poli(4-vinil)piridina**", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **DOCTOR EN CIENCIAS, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 17 de Febrero de 2017 a la 8:30 AM., para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en el Salón Imulsión, 2° Piso, Escuela de Química, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

Para dar este veredicto, el jurado estimó que el presente trabajo de investigación constituye una contribución al conocimiento en el área del diseño y caracterización de complejos de rodio III inmovilizados sobre poli(4-vinilpiridina) a ser utilizados como catalizadores en reacciones de carbonilación. Los catalizadores

M.O.L.
[Handwritten signatures]

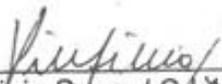
desarrollados en esta tesis doctoral demostraron tener uso potencial para la carbonilación de cortes de naftas ligeras de crudos venezolanos.

Este trabajo contribuye al desarrollo de la línea de investigación de carbonilación de olefinas llevada adelante en el Laboratorio de Catálisis Homogénea, Dr. Orlando Leal de la Escuela de Química de la UCV.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 17 días del mes de Febrero del año 2017. Conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinador del jurado la Dra. Marisol Ortega Cruces.

El presente trabajo fue realizado bajo la dirección de la Dra. Marisol Ortega Cruces.


 Dra. Olga Domínguez / C.I. 6.135.392
 Universidad Central de Venezuela
 Jurado designado por el Consejo
 de la Facultad


 Dra. Virginia Sazo / C.I. 14.202.070
 Universidad Central de Venezuela
 Jurado designado por el Consejo
 de la Facultad


 Dr. Jesús Pastrán / C.I. 12.688.564
 Universidad Simón Bolívar
 Jurado designado por el Consejo
 de Estudios de Postgrado


 Dr. José Ángel Brito / C.I. 12.410.640
 PDVSA - INTEVEP
 Jurado designado por el Consejo
 de Estudios de Postgrado


 Dra. Marisol Ortega Cruces
 Tutor/ C.I. 5.580.105
 UCV

OD/VS/JP/JAB/MOC/ba.-



Resumen

Se prepararon y caracterizaron los sistemas inmovilizados $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m y el $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en rodio, con $\text{P}(4\text{-VP})$ = poli(4-vinilpiridina) entrecruzada con 2% de divinilbenceno. Estos sólidos fueron probados en la reacción de carbonilación catalítica de olefinas en medio alcohólico, a fin de producir compuestos oxigenados como aldehídos, ésteres y acetales que pudieran ser empleados como aditivos en la formulación de combustibles líquidos.

Se estudiaron las condiciones para la inmovilización de los complejos de rodio en el polímero, variando la temperatura y el solvente. Se caracterizaron los sólidos obtenidos antes y luego de reacción por diversas técnicas como el análisis elemental, DSC, TGA, IR-FT, XPS y UV-Vis-RD.

Se establecieron los mejores parámetros de reacción para la carbonilación catalítica en medio alcohólico con el ciclohexeno como molécula modelo, variando parámetros de reacción tales como la temperatura, presión, relación sustrato/catalizador, cantidad de olefina, variación de solventes de reacción, adición de trifenilfosfina, tiempo de reacción y estudio de reciclaje empleando los sistemas inmovilizados como precursores catalíticos. Se estudió además el efecto del agua y la concentración de protones en el medio de reacción.

Ambos sistemas resultaron moderadamente activos y selectivos comparados con otros sistemas reportados en la literatura. Predominó la formación de acetales seguido de los aldehídos con conversiones de 57% para la carbonilación de ciclohexeno en metanol con el sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ y de 78% para el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$. El primer sistema fue activo hasta 3 usos (TON = 1300) y el segundo mantuvo su actividad hasta el quinto uso (TON = 944).

Se realizó la carbonilación de una mezcla de 1-hexeno, 2,3-dimetil-1-buteno y ciclohexeno, (nafta sintética), encontrando que la actividad del catalizador para cada olefina en la mezcla es mayor respecto a la de cada alqueno puro.

Adicionalmente se realizó un estudio de carbonilación de un corte de nafta de la Refinería El Palito, la cual fue caracterizada por grupo funcional, encontrando que estaba constituida por un 70% de aromáticos y de 27% de olefinas. Con ambos sistemas catalíticos se alcanzó una conversión de alrededor de 50%, siendo este tope en la conversión debido a la presencia de olefinas poco reactivas y con tendencia a isomerizar.

Se encontró que luego de la reacción del precursor catalítico $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ hay formación de agregados metálicos, mientras que en el sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ no hay cambios significativos en el complejo soportado.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Resumen.....	iv
Índice de Figuras	xi
Índice de Tablas	xvi
1. INTRODUCCIÓN	20
1.1. Catálisis	21
1.1.1. Catalizadores homogéneos y heterogéneos.....	22
1.1.2. Relación entre catalizadores homogéneos, heterogéneos e inmovilizados en polímeros.....	24
1.2. Soportes e inmovilización de complejos metálicos.	24
1.3. El rodio en catálisis	29
1.3.1. Rodio	29
1.3.1.1. Generalidades en la Química de los Complejos de Rodio	30
1.3.1.2. Nitro-compuestos de rodio (III).....	32
1.3.1.3. Complejos tipo Vaska de Rodio.....	34
1.4. Reacciones de Acetalización	36
1.4.1. Hidroesterificación.....	40
1.5. Reacciones de Hidroformilación- Hidroesterificación Acetalización.....	45
1.6. Motivación del trabajo	48
1.6.1. Aditivos oxigenados no convencionales	48
1.7. Sistema Catalítico Propuesto	51
1.7.1. Sistemas de rodio inmovilizados en 4-polivinilpiridina entrecruzada con divinilbenceno 2%.....	51
1.8. ANTECEDENTES DEL SISTEMA CATALÍTICO PROPUESTO	52
1.9. Sistemas metálicos inmovilizados en poli(4-vinilpiridina) y polímeros análogos.	52
1.9.1. Hidroformilación de olefinas por el complejo $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$ en medio homogéneo y sistemas análogos soportados.....	58
1.9.2. Carbonilación en medio alcohólico.....	64
1.10. Carbonilación de naftas por complejos de rodio en medio homogéneo y bifásico.....	67
2. OBJETIVOS.....	72

2.1. Objetivo general	73
2.2. Objetivos específicos.....	73
3. PARTE EXPERIMENTAL	74
3.1. Aspectos Generales.....	75
3.2. Instrumentación	75
3.3. Inmovilización de los complejos	76
3.3.1. Determinación de condiciones de inmovilización.....	76
3.3.1.1. Sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$	77
3.3.1.2. Preparación del Precursor para los Ensayos Catalíticos	77
3.3.1.3. Sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$	78
3.4. Caracterización de los precursores catalíticos	78
3.4.1. Determinación del contenido metálico de los complejos inmovilizados.....	78
3.4.2. Tratamiento de las muestras	78
3.4.3. Determinación espectrofotométrica del contenido de Rh por el método de acomplejamiento con EDTA.....	79
3.4.4. Análisis Espectroscópicos y Térmicos Realizados a Los Precursores Catalíticos	79
3.5. Pruebas catalíticas	81
3.5.1. Olefina Modelo para la mejora de parámetros de reacción	81
3.6. Procedimiento general para las pruebas catalíticas	81
3.7. Procedimiento para la mejora de las condiciones de reacción.	82
3.8. Experimentos adicionales.....	85
3.8.1.1. Efecto de la variación del solvente.....	85
3.8.1.2. Reciclaje del catalizador	85
3.8.1.3. Efecto de la presencia de agua.....	85
3.8.2. Efecto de la formación de H^+ o sitios de acidez Lewis en el catalizador y su influencia en la actividad y selectividad de la reacción de carbonilación del ciclohexeno.....	86
3.8.2.1. Acidez Brönsted	86
3.8.2.2. Acidez Lewis	86
3.9. Prueba de las condiciones de reacción establecidas con otras olefinas y una mezcla ternaria empleando los sistemas $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ y $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$.	87
3.9.1. Mezcla ternaria	87

3.10. Reacciones en medio homogéneo.....	87
3.10.1. Prueba de la gota de mercurio para la carbonilación con $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ en medio homogéneo.	88
3.11. Procedimiento empleado en el análisis cromatográfico de los productos de reacción	88
3.12. Cálculo de parámetros catalíticos	89
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	90
4.1. Inmovilización de los complejos	91
4.1.1. Estudio de las condiciones para la Inmovilización del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ en P(4-VP)	91
4.1.2. Inmovilización de $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ en la P(4-VP)	93
4.2. Pruebas catalíticas preliminares: carbonilación de ciclohexeno con el precursor	
$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en metanol. Selección del tamaño de partícula y porcentaje de metal. ..	94
4.3. Pruebas catalíticas preliminares: Carbonilación de ciclohexeno con $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$	
2% m/m en metanol. Selección del tamaño de partícula.....	96
4.4. Caracterización de los Sistemas Inmovilizados	97
4.5. Caracterización del Sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,70% m/m en Rh.....	97
4.5.1. Caracterización por XPS e IR del sistema inmovilizado luego de una reacción catalítica.	106
4.6. Caracterización del Sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m	108
4.6.1. Caracterización por XPS e IR del sistema inmovilizado $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ luego de una reacción catalítica.	117
4.7. Carbonilación de olefinas en medio alcohólico con $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh	
.....	119
4.8. Variación de la masa de catalizador y velocidad de agitación.....	119
4.9. Variación de la cantidad de sustrato	121
4.10. Variación de la Temperatura	122
4.11. Variación de la presión e influencia del tiempo de reacción.....	125
4.12. Variación del solvente de reacción.....	127
4.13. Reutilización del catalizador	128
4.14. Presencia de Agua	130

4.15. Efecto de la formación de H ⁺ o presencia de sitios de acidez Lewis en el sistema soportado y su influencia en la actividad y selectividad en la carbonilación del ciclohexeno.	133
4.16. Carbonilación en metanol de una mezcla de olefinas y estudio cualitativo de la carbonilación de una nafta venezolana.	137
4.17. Carbonilación de olefinas en medio alcohólico con Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂ /P(4-VP) 2% m/m en Rh	142
4.18. Variación de la cantidad de sustrato	142
4.19. Efecto de la variación de la temperatura	144
4.20. Efecto de la variación de la Presión	147
4.21. Efecto de la adición de trifenilfosfina	149
4.22. Variación del Tiempo de Reacción	150
4.23. Variación de solvente	152
4.24. Reutilización del catalizador	153
4.25. Efecto de la presencia de agua	155
4.25.1. Comparación del desempeño catalítico del sistema soportado versus RhCl(CO)(PPh ₃) ₂ en solución.	156
.....	157
4.26. Estudio de la reactividad de una serie de olefinas individuales y de una mezcla de tres olefinas (mezcla ternaria).	158
4.26.1. Mezcla Ternaria	160
5. Carbonilación de una nafta de la Refinería “El Palito” por los sistemas soportados Na₃[Rh(NO₂)₆]/P(4-VP) 1,7% m/m Rh y RhCl(CO)(PPh₃)₂/P(4-VP) 2% m/m en Rh bajo las mejores condiciones de reacción	164
5.1. Comparación del desempeño los sistemas catalíticos estudiados con sistemas similares...	167
6. Conclusiones	173
6.1. Sistema Na ₃ [Rh(NO ₂) ₆]/P(4-VP) 1,7% m/m en Rh	174
6.2. Sistema Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂ /P(4-VP) 2% m/m en Rh.....	177

6.3. Carbonilación de una nafta de la Refinería “El Palito” por los sistemas soportados	
Na₃[Rh(NO₂)₆]/P(4-VP) 1,7% m/m Rh y RhCl(CO)(PPh₃)₂/P(4-VP) 2% m/m en Rh bajo las mejores condiciones de reacción.....	179
7. Referencias.....	180

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Interacciones y anclajes. (a) Interacción por puentes de hidrógeno de los grupos silanol con grupos hidroxilo de un complejo. (b) Interacción dativa de los grupos silóxidos con el centro metálico. (c) Interacción covalente entre la molécula orgánica-sílice y coordinativa por el extremo opuesto con el centro metálico. (d) Coordinación entre un grupo funcional fosfinado del polímero y el centro metálico. (e) Apareamiento iónico.....	26
Figura 2: Algunos complejos que derivan del tricloruro de rodio hidratado	30
Figura 3: Algunas reacciones de los complejos de rodio (I)	31
Figura 4: Modos de coordinación del ligando nitro y nitrito.	33
Figura 5: Estructura de rayos x de monocristal del <i>trans</i> -[Rh(NO)(NO ₂) ₂ (Bu ₂ ^t PH) ₂].	34
Figura 6. Intermediario planteado en la reacción acetalización para complejos con ligandos fosfina tridentado.	37
Figura 7: Mecanismo de reacción para la acetalización de cetonas con complejos de paladio con ligando fosfina bidentado [39]	39
Figura 8: Ciclos catalíticos propuestos para la hidroesterificación por complejos de Pd. [46].....	41
Figura 9: Mecanismo de reacción propuesto para la hidroesterificación con el sistema Rh ₄ (CO) ₁₂ / 2-piridilmetanol.	42
Figura 10: Dietil (a) y dibutil (b) acetales del acetaldehído. (c) Solketal®	48
Figura 11: Distribución de los compuestos presentes en las naftas de petróleo	49
Figura 12: Fórmula de la poli(4-vinilpiridina) P(4-VP)	52
Figura 13: Principio básico de los complejos de rodio inmovilizados en la poli(4-vinilpiridina).	53
Figura 14: Estructuras propuesta por Carlini y col. para los complejos de Rh y Ru con ligandos polipiridinicos y poli(trifenilfosfina)	54
Figura 15: Catalizadores de rodio soportados preparados por Yoneda y col.	55

Figura 16: Estructuras de propuestas para la inmovilización del CuCl_2 y $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ en la P(4-VP).....	57
Figura 17: Sistema híbrido polímero orgánico-sílice reportado por Hiromichi.	58
Figura 18: Complejo de rodio inmovilizado en soportes MCM- 41 y MCM-48 funcionalizados con 3-aminopropiltrimetoxisilano y [3-(2-aminoetil)-aminopropil]-trimetoxisilano.	60
Figura 19: Mecanismo de reacción propuesto para la hidroformilación de alquenos para el complejo <i>cis</i> - $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ inmovilizado.....	62
Figura 20: El aducto del producto de la deshidratación aldólica se coordina al Rh envenenando el catalizador. (a, b, c) Variación del impedimento estérico dependiendo del tamaño de la cadena y del tamaño del poro	63
Figura 21: Complejo clorocarbonil-bis[butilfenil(meta-sulfonato-fenil)fosfina]rodio(I)	68
Figura 22: Hidroformilación de nafta Venezolana. Cromatograma inferior: nafta sin reaccionar. Cromatograma superior: Nafta y nuevos picos de los productos señalados por corchetes.	69
Figura 23: Reactor empleado en las pruebas catalíticas	82
Figura 24: Protocolo general para la realización de los experimentos catalíticos.....	84
Figura 25: Rampa de calentamiento empleada para el análisis de los productos de reacción.....	88
Figura 26: Productos que se forman en la carbonilación en medio alcohólico del ciclohexeno.	94
Figura 27: Espectro de IR de (a) $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)]_6$ y (b) sobreposición del espectro de la P(4-VP) en negro y del complejo inmovilizado en rojo, tomados en KBr. Ampliación entre 1800 y 1150 cm^{-1}	98
Figura 28: Microscopia de barrido del polímero P(4-VP) (izquierda) y del complejo inmovilizado en P(4-VP) (derecha).....	100

Figura 29: Espectros de EDX de la P(4-VP) en un área de 2.5 x 2.5 mm (superior). Para el complejo inmovilizado en un área de 2.5 x 2.5 mm (izquierda) y sobre un área de 30x30 μm^2 en una partícula del mismo (derecha).....	100
Figura 30: Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ (rojo), y del complejo inmovilizado (azul).	101
Figura 31: Espectros de XPS con señales contribuyentes para N para la P(4-VP) y del Rh, N y O en el sistema inmovilizado.	103
Figura 32: Análisis TGA y derivada de la P(4-VP) (superior) y del complejo inmovilizado (inferior)	104
Figura 33: Superior: Espectro de IR del precursor catalítico (azul) y catalizador usado (rojo) en la región entre 2100-1750 cm^{-1} . Inferior: Espectros de XPS del precursor catalítico (izquierda) y del catalizador usado (derecha)	107
Figura 34: Espectros de IR de a) $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, b) P(4-VP) y c) Complejo inmovilizado.....	109
Figura 35: Parte superior: Microscopia de barrido del polímero P(4-VP) (izquierda) y del complejo $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ inmovilizado en P(4-VP) (derecha). Parte inferior: Espectros de EDX de un área de 2,5 x 2,5 mm (arriba). Espectro de EDX de la partícula puntual (abajo).....	111
Figura 36: Espectros de XPS con señales contribuyentes para N para la P(4-VP) y del Rh, Cl y P en el sistema inmovilizado.....	113
Figura 37: Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ (superior), $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, (inferior)	114
Figura 38: Análisis TGA (superior) y derivada del $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ (inferior).....	115
Figura 39: Estructura propuesta para el precatalizador $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$	116
Figura 40: Espectros de XPS con señales contribuyentes para Rh 3d para el sistema inmovilizado fresco y usado	117
Figura 41: Variación de la masa del catalizador versus número de ciclos (TON)..	120

Figura 42: Variación de la producción de oxigenados con el cambio de la relación molar sustrato/catalizador	121
Figura 43: Conversión a oxigenados y TON para los productos en función de la temperatura.....	122
Figura 44: Curva de Arrhenius para el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en el intervalo estudiado de temperatura.....	123
Figura 45: Conversión a oxigenados y TON para los productos en función de la presión	125
Figura 46: La formación de un acetal cíclico está favorecido termodinámicamente respecto al del análogo acíclico [102].	128
Figura 47: Producción de oxigenados (TON) vs usos del catalizador	129
Figura 48: Isomerización del 2,3-dimetil-1-buteno.....	138
Figura 49: Distribución de productos global a 42 horas de reacción para la carbonilación de una nafta sintética	140
Figura 50: Número de ciclos (TON) vs relación molar sustrato/catalizador (izquierda) y distribución de productos vs relación molar sustrato/catalizador (derecha)	143
Figura 51: Número de ciclos (TON) vs. Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (izquierda) y distribución de productos (derecha)	145
Figura 52: Curva de Arrhenius para el sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ en el intervalo de temperatura estudiado.	146
Figura 53: Número de ciclos (TON) vs. Presión de CO/H_2 (1:1) (izquierda) y distribución de productos (derecha)	148
Figura 54: Número de ciclos (TON) Vs tiempo (izquierda) y distribución de productos (derecha).....	150
Figura 55: Producción de oxigenados (TON) vs ciclos de uso del catalizador	154
Figura 56: Comparación de la actividad hacia la formación del aldehído, éster y acetal del sistema homogéneo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y el sistema soportado $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ a las 3 horas de reacción.	157

Figura 57: Distribución de productos para la carbonilación de la mezcla ternaria a diferentes tiempos de reacción con $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m Rh (izquierda) y con $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ homogéneo a 3 horas de reacción.	164
Figura 58: Composición porcentual de la nafta de la Refinería El Palito	166
Figura 59: Ligando Xantphos	167

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Rendimiento y distribución de productos para la hidroesterificación de olefinas con el sistema $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ / 2-piridilmetanol.....	43
Tabla 2: Efecto de la variación del precursor en la acetalización de estireno [49]....	46
Tabla 3: Efecto en los parámetros de reacción con la variación del ligando fosforado en el sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -alcohol.....	47
Tabla 4: pKa de las aminas vs. frecuencia de conversión en la producción de H_2 y heptanoato de metilo para el catalizador $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)$	66
Tabla 5: Productos formados y selectividad en la carbonilación de una mezcla de olefinas por el complejo clorocarbonil-bis[butilfenil(meta-sulfonato-fenil)fosfina]rodio(I)	68
Tabla 6: Productos obtenidos de la carbonilación de olefinas catalizada por $[\text{Rh}(4\text{-picolina})_2]/\text{P}(4\text{-VP})$ en una mezcla cuaternaria	70
Tabla 7: Productos obtenidos clasificados por número de átomos de carbono de la olefina de partida.....	71
Tabla 8: Condiciones de anclaje del compuesto $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ en la poli(4-vinilpiridina)	77
Tabla 9: Condiciones de anclaje del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ en la P(4-VP) y contenido de metal en el precursor catalítico.....	91
Tabla 10: Conversión y Frecuencia de conversión en la hidroesterificación-acetalización de ciclohexeno con dos fracciones de diferente tamaño y contenido metálico de $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en metanol.....	95
Tabla 11: Conversión y Frecuencia de conversión en la hidroesterificación-acetalización de ciclohexeno con $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m de dos fracciones granulométricas distintas.	96
Tabla 12: Frecuencias en el infrarrojo ^a y asignación para el sistema soportado y no soportado	97

Tabla 13: Valores de energía de ligadura y asignación de átomos para la P(4-VP) y los sistemas : $K_3[Rh(NO_2)_6]$, $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ /P(4-VP) y $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ /P(4-VP) usado	102
Tabla 14: Desplazamiento de las bandas de IR de la P(4-VP) y el complejo $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$, luego del proceso de inmovilización	108
Tabla 15: Valores de energía de ligadura y asignación de átomos para la P(4-VP) y los sistemas: $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$, $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2/P(4-VP)$ y $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2/P(4-VP)$ usado.....	112
Tabla 16: Actividad Catalítica hacia la formación de productos oxigenados con la variación de la masa de catalizador	119
Tabla 17: Correspondencia entre los moles de sustrato y la relación molar sustrato/catalizador. Actividad hacia la formación de oxigenados expresada en TON.	121
Tabla 18: Dependencia de la conversión y distribución de productos hacia la formación de oxigenados con la temperatura. Valores de TON para la formación de los productos.	122
Tabla 19: Dependencia de la conversión y selectividad hacia la formación de productos oxigenados con la presión de CO/H_2 (1:1). Valores de TON para la formación de los productos	125
Tabla 20: Influencia del tiempo de reacción y la presión en la conversión y selectividad hacia la formación de compuestos oxigenados. Valores de TON para la formación de los productos.	126
Tabla 21: Efecto de la variación del solvente en la conversión y selectividad. Valores de TON para los productos.	128
Tabla 22: Efecto del uso consecutivo de $Na_3[Rh(NO_2)_6]/P(4-VP)$ en el % de conversión, producción de oxigenados y distribución de los productos de reacción.	129

Tabla 23: Efecto de la presencia de agua al inicio de la reacción y trietilortoformiato en la conversión y distribución de los productos bajo las mejores condiciones de reacción.....	131
Tabla 24: Reactividad de tres olefinas aisladas bajo condiciones iniciales y mejoradas de carbonilación empleando $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh como precursor catalítico.	137
Tabla 25: Distribución de productos de tres olefinas aisladas bajo condiciones iniciales y mejoradas de carbonilación empleando $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh como precursor catalítico.....	138
Tabla 26: Conversión y distribución de productos para la mezcla ternaria a las mejores condiciones de carbonilación empleando el $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh como precursor catalítico.....	139
Tabla 27: Correspondencia entre los moles de sustrato y la relación molar sustrato/catalizador. Actividad hacia la formación de oxigenados expresada en TON y distribución de productos.....	142
Tabla 28: Variación de la masa y cantidad de catalizador manteniendo fija la relación molar sustrato/catalizador.	144
Tabla 29: Conversión y distribución de productos con la variación de la temperatura de reacción.....	145
Tabla 30: Efecto de la variación de la presión de CO/H_2 (1:1) en la conversión y distribución de productos oxigenados. Valores de TON para la formación de los productos.....	147
Tabla 31: Efecto del tiempo de reacción en la conversión de ciclohexeno y distribución de productos.....	151
Tabla 32: Efecto de la variación del solvente de reacción en la conversión y distribución de los productos de reacción.	152
Tabla 33: Efecto del uso consecutivo de $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ en el porcentaje de conversión, producción de oxigenados y distribución de los productos de reacción.....	153

Tabla 34: Efecto de la presencia de agua al inicio de la reacción y trietilortoformiato en la conversión y distribución de los productos bajo las mejores condiciones de reacción.....	155
Tabla 35: Comparación de la actividad hacia la formación del aldehído, éster y acetal del sistema homogéneo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y el sistema soportado $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ a diferentes tiempos de reacción	156
Tabla 36: Reactividad de tres olefinas individuales bajo condiciones iniciales y mejoradas de carbonilación empleando el $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh como precursor catalítico.	158
Tabla 37: Distribución de productos de tres olefinas aisladas bajo condiciones no óptimas y óptimas de carbonilación empleando el $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh como precursor catalítico.....	159
Tabla 38: Conversión y distribución de productos a diferentes tiempos de reacción para la mezcla ternaria en condiciones óptimas de carbonilación empleando el $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh como precursor catalítico.....	160
Tabla 39: Conversión y distribución de productos para la mezcla ternaria a mejores condiciones de carbonilación empleando el $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ en medio homogéneo.	163
Tabla 40 : Contenido porcentual de olefinas antes y luego de reacción con los sistemas nitro y tipo Vaska de rodio soportados.	166
Tabla 41: Algunos sistemas de rodio para la carbonilación de olefinas en medio alcohólico	171

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Catálisis

El desarrollo de la industria química moderna y gran parte del desarrollo tecnológico actual en áreas que dependen de sustancias producidas por ella no sería posible sin la acción de la catálisis química. En 1836 J.J. Berzelius distinguió la acción de descomposición que diversos cuerpos ejercen sobre otros con la misma afinidad química, y llamó a la fuerza que actuaba en aquellos casos como “fuerza catalítica” [1]. Comienza así una expansión en esta área que fue crucial en el desarrollo de las industrias de los combustibles, fertilizantes, textiles y fármacos entre otras.

La *catálisis química* se define como la parte de la química que estudia la producción y el comportamiento en el medio de reacción de las sustancias llamadas “catalizadores”, cuya principal característica es lograr incrementar la velocidad de la reacción manteniendo su identidad al finalizar la transformación [2].

Los catalizadores logran su función dado que se unen a los participantes de la reacción de una forma estéricamente favorable (efecto de proximidad) e introducen un camino de reacción alternativo que implica una barrera energética global menor entre el sustrato y el producto. Para lograr esto el catalizador se une a los reactivos generando compuestos intermedios que se reordenan para dar los productos. Estas características redundan en el uso de condiciones de reacción menos drásticas y evitan en algunos casos etapas adicionales, lo que permite reducir costos de producción.

Un buen catalizador debe reunir ciertas propiedades para ser de interés en un proceso químico. Existen diversos parámetros ampliamente utilizados para medir el desempeño catalítico tales como la actividad, la selectividad, la estabilidad y la facilidad de separación del medio de reacción.

La *estabilidad* se suele expresar en términos del número de conversión que se refiere al número de moles de producto obtenidos por mol de catalizador hasta que el catalizador se desactive bajo las condiciones de reacción. La *Actividad* se mide por medio de la frecuencia de conversión que está relacionada con la velocidad de

aparición de un determinado producto y se define como el número de moles de producto formados por unidad de tiempo divididos por el número de moles del catalizador.

La *selectividad* se refiere a la propiedad que tiene el catalizador de favorecer la formación de un determinado producto cuando varios son posibles. Hay diversos tipos de selectividad: quimioselectividad, regioselectividad, enantioselectividad, etc. Escogiendo las condiciones y el catalizador apropiado es posible obtener selectividades de medias a altas, dependiendo de la reacción.

La capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades en el tiempo, en especial la actividad y selectividad se definen como la *estabilidad*. En general un catalizador pierde estas propiedades por alteraciones físicas o químicas durante la reacción. La estabilidad se mide por el tiempo de vida útil del catalizador de acuerdo a la reacción y los detalles involucrados en el proceso.

Adicionalmente un punto de gran importancia es la recuperación del catalizador sobre todo cuando se encuentra constituido por metales costosos como platino o rodio o ligandos de alto coste.

Es posible calibrar estas dos últimas variables a través de la reusabilidad del catalizador.

1.1.1. Catalizadores homogéneos y heterogéneos

Los catalizadores homogéneos se pueden considerar como moléculas localizadas en la misma fase donde se encuentran los reactivos, usualmente en solución. De esta manera todos los centros activos son igualmente accesibles para los reactivos. En el caso que el catalizador sea un complejo de un metal de transición, la reacción ocurre en la esfera de coordinación del metal vía la formación de especies intermediarias con el sustrato, por rearrreglos espaciales de los ligandos y alteraciones electrónicas en el metal. La actividad y selectividad puede ser modificada cambiando el entorno

del metal por medio de los ligandos, aunque de por sí cada metal tiene una reactividad intrínseca que debe ser considerada para la reacción que se desea catalizar.

En la catálisis heterogénea la reacción ocurre en la interfase sustrato-catalizador. La adsorción de los reactivos en la superficie del catalizador es seguida por su activación. Sin embargo, los centros activos localizados en la superficie del catalizador generalmente no son todos equivalentes. Es posible que un conjunto de sitios sean responsables de catalizar la reacción deseada, mientras otros sean inactivos e incluso responsables de reacciones colaterales [3].

La principal ventaja de la catálisis homogénea es que produce altas selectividades y actividades, siendo posible estudiar con relativa facilidad la estructura del centro activo y el mecanismo de reacción. Sin embargo, la separación del catalizador de los productos de reacción es difícil. Los catalizadores heterogéneos son fácilmente separados y normalmente pueden ser regenerados y reciclados.

El hecho de poder recuperar el catalizador homogéneo es especialmente importante en el caso de complejos metálicos muy costosos o tóxicos, y es la razón del por qué son menos usados en la industria química, con la excepción de procesos tan importantes como la polimerización Ziegler-Natta de olefinas y dienos [4-6], el proceso Wacker [7] (oxidación de etileno a acetaldehído) y el proceso Monsanto [8] para la producción de ácido acético, entre otros.

1.1.2. Relación entre catalizadores homogéneos, heterogéneos e inmovilizados en polímeros.

Los catalizadores “homogéneos” inmovilizados, heterogeneizados o anclados [9] consisten en complejos metálicos enlazados a un soporte sólido, bien sea a través de interacciones tipo Van der Waals, electrostáticas o covalentes. Lo más deseable es que la interacción sea lo suficientemente fuerte para reducir la lixiviación del catalizador (pero no tan fuerte como para desactivarlo), por lo que la inmovilización basada en las interacciones covalentes es más preeminente.

El deseo de combinar las ventajas y eliminar los inconvenientes de las catálisis homogénea y heterogénea, ha conducido a la creación de sistemas catalíticos de “fase híbrida”. En este tipo de catálisis, se observa una considerable restricción de la movilidad de los compuestos metálicos (MX_n) por la formación de enlaces con un soporte insoluble en el medio de reacción.

1.2. Soportes e inmovilización de complejos metálicos.

Existe una gran variedad de sustancias que se han empleado como soportes, y en general todo sólido insoluble, relativamente inerte bajo las condiciones de reacción y que provea las interacciones fisicoquímicas necesarias con la sustancia a inmovilizar es un soporte potencial. Sin embargo existe un grupo de materiales que por sus características físico-químicas y de coste han tenido mayor relevancia en su uso como soporte:

- Sólidos inorgánicos como sílica (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), arcillas, etc. que se caracterizan por su altísima resistencia térmica. En general en este tipo de soportes el anclaje se produce a través de la interacción de los grupos $-OH$ que abundan en la superficie de estos sólidos con los ligandos o con el centro metálico. Dado el carácter generalmente ácido de este grupo, las

interacciones soporte- complejo son de carácter iónico o tipo puente de hidrógeno con el ligando, siempre que esta interacción se pueda formar. (Figura 1 (a-b)).

- Sólidos inorgánicos modificados con funciones orgánicas: En particular la sílice es la más sencilla de funcionalizar. Una forma común de obtener sílices modificadas es haciendo reaccionar moléculas orgánicas que contienen grupos alcoxilanos lábiles como el $(\text{EtO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, por ejemplo, con los grupos silanol presentes en la superficie del sólido. Otra alternativa es el conocido proceso sol-gel, usando una función orgánica con grupos alcoxilano como la mostrada anteriormente y un precursor de la sílica como los silicatos. Esta alternativa permite la incorporación de gran cantidad de grupos funcionales orgánicos como tioles, fosfinas, aminas, etc.

En este tipo de soportes el anclaje con el complejo metálico se produce a través de una interacción ácido-base Lewis entre el/los átomo/s donadores de la cadena orgánica con el centro metálico. (Figura 1-c). En otra variante, el átomo terminal de la función orgánica se hace reaccionar con un grupo funcional presente en el ligando para formar un enlace covalente.

- Poliméricos: como la celulosa, el poliestireno, la polivinilpirrolidona, los poliacrilatos, etc. donde hay tres variantes principales para el anclaje; (a) Atrapamiento, donde un precursor catalítico es imbuido en una matriz polimérica, (b) Apareamiento Iónico, donde cationes o aniones se unen a sitios complementarios en una resina y (c) Coordinación, por formación de un enlace de coordinación entre un átomo dador del polímero y el centro metálico del complejo. (Figura 1(e-d)), respectivamente.

Con frecuencia el soporte en la catálisis heterogénea no es solamente un mero portador de la fase o centros activos, sino que puede cumplir también un rol activo dentro del proceso catalítico. Cuando este es el caso se habla de *catalizadores bifuncionales*. Este rol secundario del soporte puede ser de naturaleza física o química y en algunos casos se combinan ambas dependiendo del efecto que se desea obtener.

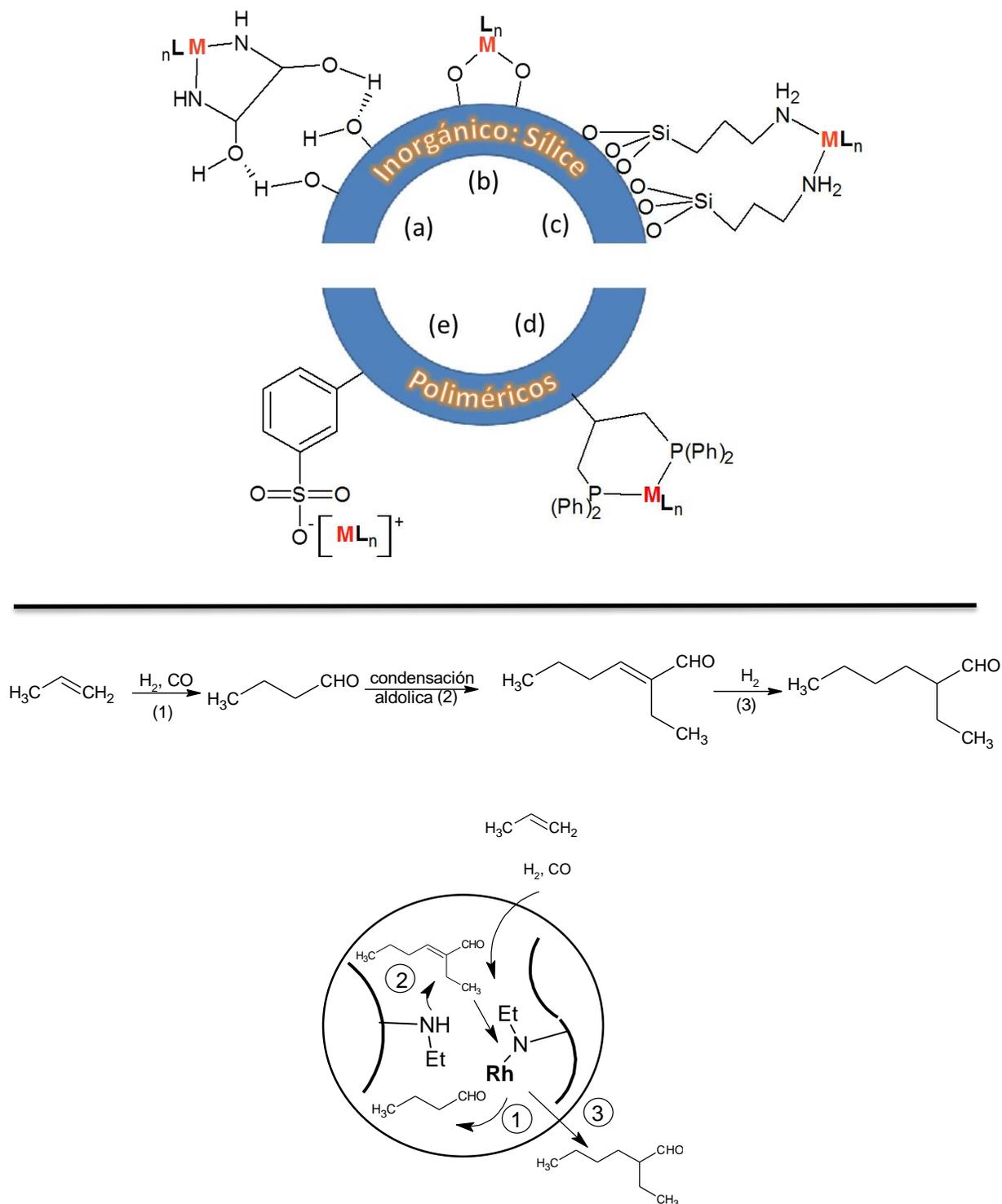


Figura 1: Interacciones y anclajes. (a) Interacción por puentes de hidrógeno de los grupos silanol con grupos hidroxilo de un complejo. (b) Interacción dativa de los grupos silóxidos con el centro metálico. (c) Interacción covalente entre la molécula orgánica-sílice y coordinativa por el extremo opuesto con el centro metálico. (d) Coordinación entre un grupo funcional fosfinado del polímero y el centro metálico. (e) Apareamiento iónico.

Inferior: Catalizador polimérico bifuncional para la preparación de 2-etil-hexanol.

En los sólidos estructurados como las zeolitas y otros tamices moleculares este rol secundario puede venir dado por el tamaño y forma del poro que tienen un efecto importante en la selectividad de los productos, lo que se conoce como selectividad geométrica o de forma [10].

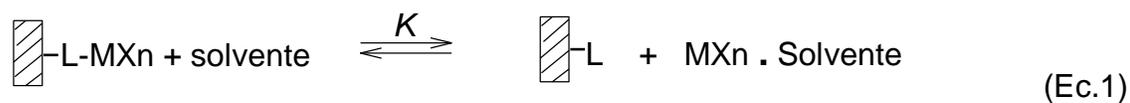
Cuando en un soporte hay presencia de un grupo funcional que puede comportarse como sitio de anclaje para el metal y puede actuar en otra etapa como base por ejemplo, podemos hablar de un catalizador bifuncional. Este es el caso por del complejo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ soportado en un copolímero de divinilbenceno-estireno modificado por grupos aminos secundarios [3]. Este sólido fue utilizado para la síntesis en un solo paso del 2-etilhexanol a partir del propileno y gas de síntesis. El proceso consta de tres etapas: formación del butiraldehído, condensación aldólica catalizada por base (en este caso los grupos aminos libres del soporte) e hidrogenación como último paso (Figura 1 inferior).

En la preparación de catalizadores inmovilizados en polímeros hay dos objetivos principales, los cuales son útiles para el diseño de procesos y desde el punto de vista académico. Estos son (i) síntesis de catalizadores estables y reproducibles que muestren alta actividad y selectividad (como en los sistemas homogéneos) y que sean fácilmente separables de los productos de reacción. (ii) síntesis de catalizadores heterogéneos pero con sitios activos de estructura definida, cuyo mecanismo de acción catalítica pueda ser elucidada. La variación racional del metal y su entorno permitirían optimizar su desempeño.

Sin embargo, los catalizadores inmovilizados en polímeros son similares en su carácter químico a los homogéneos. Su temperatura de operación es cercana a la de los catalizadores homogéneos y su comportamiento químico es parecido al de los complejos metálicos solubles.

La inmovilización de complejos metálicos usualmente incrementa su eficiencia y estabilidad por dos razones principales. Primero, la cantidad de metal soportado en el polímero no está limitada por la solubilidad del complejo. Segundo, el anclaje promueve su estabilidad protegiendo los centros activos del proceso de desactivación.

Entre las desventajas de los catalizadores inmovilizados en polímeros se encuentran la sensibilidad de la matriz polimérica a las altas temperaturas de reacción y la pérdida de metal que experimentan, especialmente cuando son usados solventes capaces de coordinarse al complejo metálico durante la reacción catalítica, tal como se muestra en la ecuación 1. Sin embargo, el efecto quelato ejercido por el macroligando y la alta concentración relativa del grupo L en la vecindad de la especie anclada se opone a la disociación del complejo.



1.3. El rodio en catálisis

El empleo de complejos metálicos de metales de transición es de suma importancia para la obtención de productos específicos a nivel industrial. El rodio es uno de los metales más empleados por sus características de reactividad y selectividad, siendo especialmente efectivo en reacciones de hidrogenación, carbonilación e hidrosilación de alquenos, entre otros procesos.

1.3.1. Rodio

El rodio, Rh, es un metal de la segunda serie de transición de número atómico 45, perteneciente al grupo 9 de la tabla periódica.

La mayor aplicación del rodio es en catálisis, en los convertidores catalíticos utilizados para reducir la cantidad de gases NO_x en los gases de combustión de la gasolina y en el proceso Monsanto para la obtención de ácido acético. También se utiliza como agente de aleación para el endurecimiento y la mejora de la resistencia a la corrosión del platino y el paladio. Como resultado de su resistencia eléctrica baja, alta resistencia al desgaste por contacto, y su estabilidad frente a la corrosión se utiliza como material de contacto eléctrico y en joyería.

Dado el gran incremento en la demanda de este metal y a interrupciones temporales en la producción, el precio del metal ha oscilado notablemente durante la primera década de este siglo, encontrándose para noviembre de 2016 en alrededor de 698 \$ la onza [11].

1.3.1.1. Generalidades en la Química de los Complejos de Rodio

Los estados de oxidación que se encuentran con más frecuencia en los compuestos de rodio son el I y el III, y con menor frecuencia el 0 y el II.

El compuesto más común de rodio es el tricloruro de rodio hidratado ($\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), de color rojo y cristalino, es el precursor de la mayoría de los compuestos de este metal. Como la mayoría de los compuestos de rodio en estado de oxidación (III) tiene geometría octaédrica, es de bajo espín y diamagnético. Se produce disolviendo el óxido Rh_2O_3 en ácido clorhídrico caliente y evaporando.

Algunos iones complejos importantes en este estado de oxidación son: $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. Los complejos neutros y catiónicos generalmente son inertes, mientras que los aniónicos son lábiles.

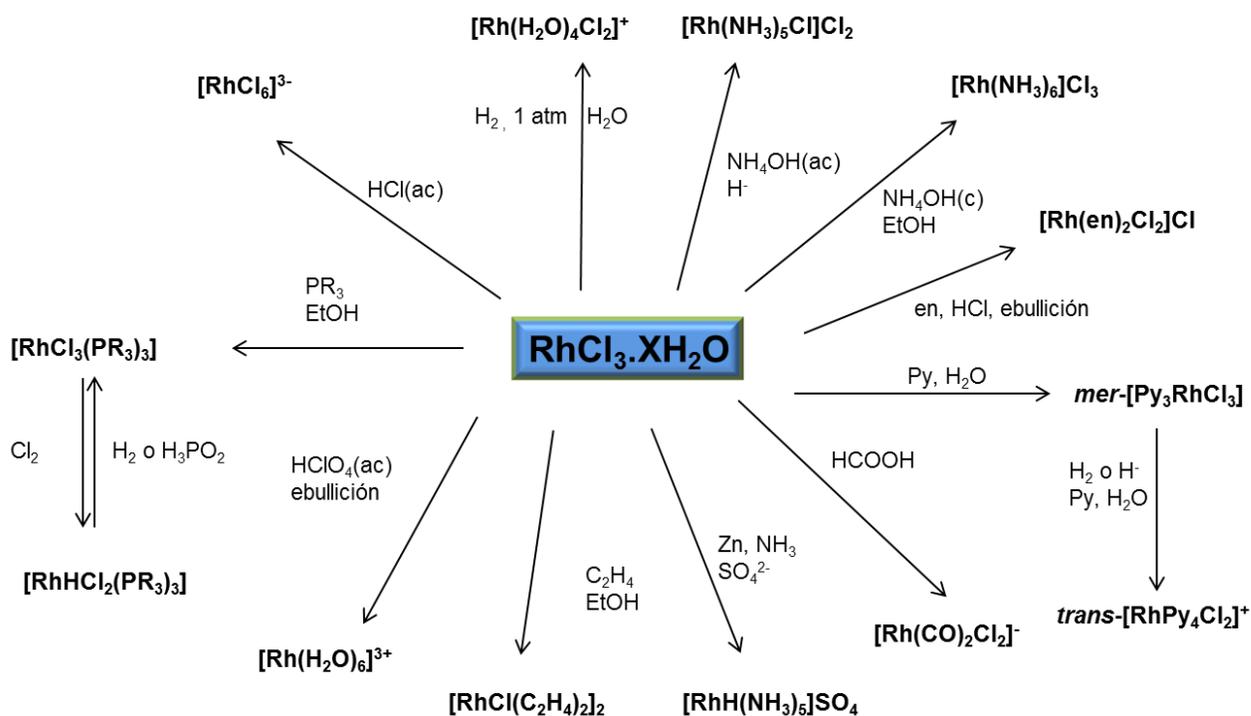


Figura 2: Algunos complejos que derivan del tricloruro de rodio hidratado

Los complejos de rodio (I) se obtienen por reducción de los complejos de rodio (III) y tienen gran importancia en la catálisis, ya que el estado de oxidación menor es el que es capaz de activar enlaces en los sustratos. Para lograr esta reducción se puede hacer uso por ejemplo del cinc metálico, o el etanol cuando se desean formar complejos con olefinas.

La Figura 2 muestra los diversos compuestos que se pueden obtener partiendo del tricloruro de rodio hidratado [12].

La química del Rodio (I) consta generalmente de complejos con ligandos aceptores π como el monóxido de carbono, fosfinas, arenos y alquenos. En la Figura 3 se pueden observar algunas reacciones comunes de los compuestos de rodio (I).

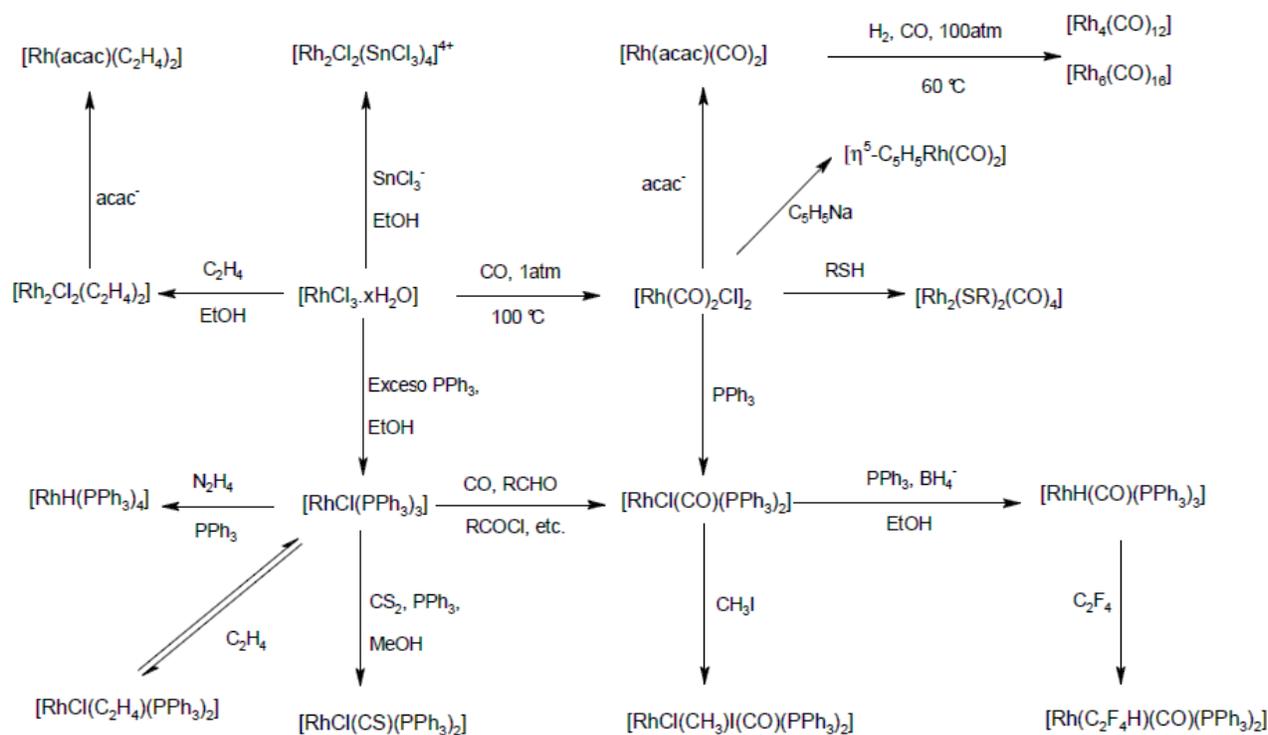


Figura 3: Algunas reacciones de los complejos de rodio (I)

Una de las principales reacciones de los complejos de rodio (I) es la adición oxidativa heterolítica que consiste en la ruptura de un enlace X-Y, quedando el metal con los fragmentos X e Y coordinados, junto con un aumento del estado de oxidación del metal en dos unidades. Un ejemplo típico de adición oxidativa es la reacción de ioduro de metilo con el conocido complejo tipo Vaska de rodio $[\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ para dar $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{CH}_3)\text{I}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.

Se puede producir también la adición oxidativa de dos fragmentos iguales (X=Y), como ocurre con la activación del enlace en el dihidrógeno.

Los compuestos de Rh (III) con ligandos nitro tienen un química sintética desarrollada, sin embargo los reportes del uso de este tipo de compuestos en catálisis son escasos y de allí surge la potencialidad de emplearlo como precursor catalítico.

1.3.1.2. Nitro-compuestos de rodio (III)

El grupo nitro tiene varias formas de coordinación tal como se muestra en la Figura 4, siendo el modo de coordinación más común la forma nitro, en la cual el anión se une al metal por medio del átomo de nitrógeno.

La forma de coordinación monodentada se ha encontrado en diversos compuestos, sin embargo son de particular interés los compuestos de cobalto donde se ha encontrado que conviven en equilibrio isómeros de las especies nitro y nitrito coordinada [13]. La forma bidentada del nitrito en la cual hay interacción de los dos átomos de oxígeno con el metal es mucho menos común.

Cada uno de estos modos de coordinación se puede distinguir fácilmente por espectroscopia infrarroja, observando la frecuencia a la cual aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones N-O.

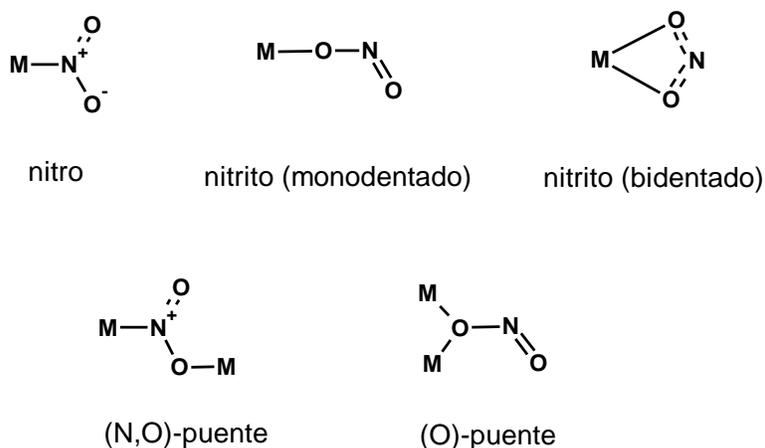


Figura 4: Modos de coordinación del ligando nitro y nitrito.

El ion nitro coordinado no actúa necesariamente como un ligando espectador sino que también se ha encontrado que funciona como agente de transferencia de oxígeno en complejos de Co, Ni, Pd, Re, Mn y Ru, siendo oxidado a NO_3^- o reducido a NO, particularmente en los complejos de cobalto [14].

Uno de los nitro compuestos de rodio más comunes es el hexanitrorodato (III) de sodio ($\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$) el cual se obtiene fácilmente tratando una solución acuosa de $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ con un exceso de nitrito de sodio o potasio. Este compuesto tiene una estructura octaédrica en donde cada grupo nitro se encuentra coordinado por el nitrógeno y ocupa los vértices de un octaedro [15].

Hay ejemplos de complejos de rodio (III) que contienen ligandos nitro asociados con otros grupos sobre todo ligandos fosfina. Böttcher y col. [16] sintetizaron el complejo *trans*- $[\text{Rh}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2(\text{Bu}_2^t\text{PH})_2]$ donde los grupos nitro se encuentran opuestos entre sí y el ligando nitrosilo se encuentra coordinado de forma angular (NO^-) a un átomo de rodio con geometría de pirámide de base cuadrada. (Figura 5). El nitrosilo se produce por una reducción del nitrito de sodio por el exceso de la fosfina libre empleada para la síntesis del complejo.

Se encuentran reportados en la bibliografía nitro complejos de este tipo con ligandos piridina tales como el $\text{Rh}(\text{Py})_3(\text{NO}_2)_3$ y el complejo aniónico $\text{NH}_4[\text{Rh}(\text{Py})_2(\text{NO}_2)_4] \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$, sin embargo la determinación de las estructuras en estos compuestos estuvo

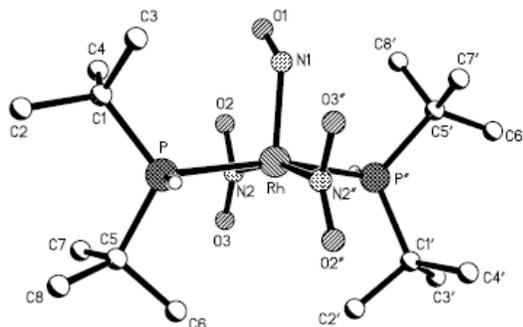


Figura 5: Estructura de rayos x de monocristal del $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{NO})(\text{NO}_2)_2(\text{Bu}_2^t\text{PH})_2]$

basada en el análisis elemental y no en datos espectroscópicos. [17]

Uno de los pocos ejemplos de participación del ligando nitro coordinado en reacciones con olefinas fue reportado por Muccigrosso y col. quienes encontraron que en presencia de oxígeno molecular el ligando nitrosilo en $[(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{RhNO}](\text{PF}_6)_2$ y $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{RhNO}](\text{BF}_4)_2$ es oxidado a nitro. Este ligando coordinado transfiere un átomo de oxígeno al etileno para producir un acetaldehído en presencia de un complejo activador de paladio [18].

1.3.1.3. Complejos tipo Vaska de Rodio

El complejo de iridio $trans\text{-}[\text{IrCOCl}(\text{PR}_3)_2]$ reportado por Di Luzio y Vaska en 1961 [19], es un compuesto que se usó extensamente en el estudio de los mecanismos de adición oxidativa en complejos planares cuadrados. Se obtiene calentando el tricloruro de Iridio en dimetilformamida como fuente de monóxido de carbono y en presencia de trifenilfosfina.

El complejo análogo de rodio, el $trans\text{-}[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ se puede preparar haciendo reaccionar el dímero $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ con la fosfina o arsina de interés, o partiendo del $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, usando monóxido de carbono en soluciones alcohólicas calientes con hidróxido de potasio como agente reductor [20].

Un método más rápido fue desarrollado posteriormente por Evans en el cual se hace reaccionar el $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con trifenilfosfina en alcohol y luego se trata con formaldehído como fuente de monóxido de carbono que se produce por decarboxilación.[21].

Se han obtenido complejos análogos estructurales al complejo de Vaska con diferentes fosfinas, fosfitas, estibinas y arsinas. Un estudio importante realizado por A. Roodt y col. muestra una clara correlación entre la capacidad donadora de los ligandos L en los complejos *trans*- $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{L})_2$ con el estiramiento del enlace C-O del carbonilo coordinado. [22-24]

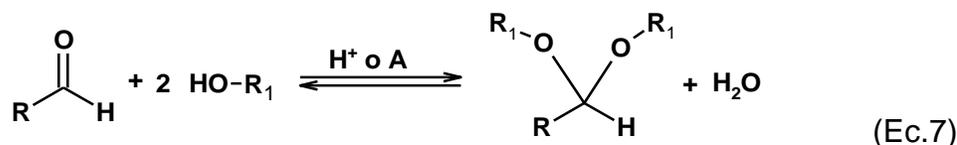
Es de interés en esta tesis doctoral estudiar la reacción catalítica de carbonilación en medio alcohólico de varias olefinas. Estas reacciones involucran la formación de aldehídos, ésteres y acetales.

A continuación se hará una revisión bibliográfica sobre las reacciones de carbonilación empleando como catalizadores complejos de Rh (I) y Rh (III).

1.4. Reacciones de Acetalización

Los acetales son una importante clase de compuestos orgánicos ampliamente usados en la elaboración de perfumes, sabores, fragancias [25, 26], compuestos farmacéuticos [27], aditivos de comidas, bebidas, y como solventes [28, 29]. En la síntesis orgánica son de indispensable uso como agentes protectores del grupo carbonilo [30].

La reacción de formación de acetales a partir de aldehídos es un equilibrio en el cual se produce agua junto con el acetal. Una forma común de desplazar el equilibrio hacia la derecha es remover esta agua formada.



Esta reacción puede ser catalizada por ácidos y no por bases. Puede emplearse catálisis general ácida o ácidos Lewis para tal fin. Ejemplos de este tipo de compuestos son el SbCl_3 [31], y las sales trifato de bismuto, indio, vanadilo y aluminio. [32-35]

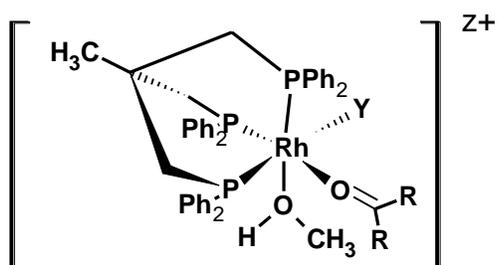
Dentro de los ácidos Lewis también entran los complejos de metales de transición que han sido relativamente poco investigados en esta área específica, y hay ejemplos del uso de compuestos rodio, rutenio e iridio [36] paladio y platino [37].

Se ha reportado el uso de varios complejos de rodio (III) con el ligando tridentado $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPH}_3)_3$, triphos, como catalizadores para la formación de acetales y para la transacetalización [38].

Estudios mecanísticos han determinado que se requieren a) dos sitios “activos” en posiciones *cis* que se puedan generar fácilmente en el complejo, por ejemplo por la

presencia de ligandos débilmente coordinantes y b) que el enlace entre el metal y el átomo de oxígeno del alcohol sea lábil (Figura 6).

Esto debe conducir a un intermediario donde convivan simultáneamente la molécula de alcohol coordinada y el compuesto carbonílico, tal como fue planteado para el compuesto octaédrico que se muestra en la figura inferior.

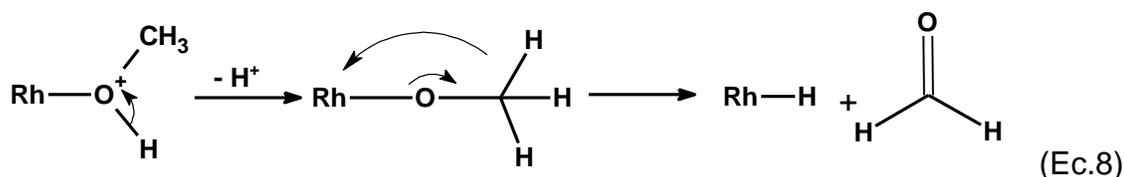


Z= 3 para Y=ligando neutro; z=2 para Y= ligando aniónico

Figura 6. Intermediario planteado en la reacción acetalización para complejos con ligandos fosfina tridentado.

El efecto *trans* de las fosfinas activan las tres posiciones *cis* equivalentemente y se comprueba la importancia del tipo de ligando al sustituir las fosfinas por arseninas que son aceptores π más débiles lo que retarda la velocidad de la reacción.

Adicionalmente se pensaría que podría existir una formación de protones que competirían con el centro metálico en la catálisis, al ser activada una molécula del alcohol empleado para formar el acetal.



Gorla y col. reportaron el uso del complejo $[\text{Rh}(\text{MeOH})_2(\text{PPh}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)][\text{BF}_4]$ con ligandos fosfina bidentada para la reacción de acetalización de aldehídos y

cetonas [37], el cual fue probado con un número muy limitado de sustratos, necesiéndose tiempos largos de reacción comparado con el análogo de paladio.

El mecanismo de reacción que se puede postular para la reacción de acetalización tanto para rodio como para paladio se puede resumir en la Figura 7, donde la transformación del intermediario B en D se postula que ocurre a través de la especie cíclica de seis miembros C, ya que este tipo de estructuras parecen estar favorecidas en reacciones orgánicas. Otro apoyo a la propuesta mecanística es que la formación de enlaces de hidrógeno fuertes entre el alcohol y un alcóxido coordinado al Pd ha sido reportado [39]. Sin embargo, la química de coordinación de especies de Pt para formar complejos con anillos de cuatro miembros (ej: CO_3^{2-} o RCO_2^-) está bien establecida y por tanto no se puede excluir que el intermediario B produzca D por una reacción intermolecular directa.

Se requiere elucidar si el centro metálico está directamente involucrado en el ciclo catalítico tal como se muestra en el esquema superior o simplemente sirve para favorecer la desprotonación del alcohol coordinado y es el protón así liberado el que realiza la catálisis clásica ácida.

Para el caso de la reacción catalizada por Rh (III) en los complejos mostrados, la evidencia para la participación del metal en el ciclo catalítico no tiene lugar a dudas, aunque de forma indirecta. Estas afirmaciones se basan en la siguiente evidencia:

- a) Los catalizadores basados en análogos de platino del $[\text{Rh}(\text{MeOH})_2(\text{PPh}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)][\text{BF}_4]$ efectivamente acetalizan selectivamente sustratos *sensibles a los protones*.
- b) Promueven la reacción en los casos donde los protones no lo hacen. Cuando son utilizados sustratos apropiados se observa una diferencia de selectividad cuando la catálisis se realiza por protones o por el metal.
- c) Estos catalizadores son activos en la reacción de *trans*-acetalización donde los protones no están involucrados.

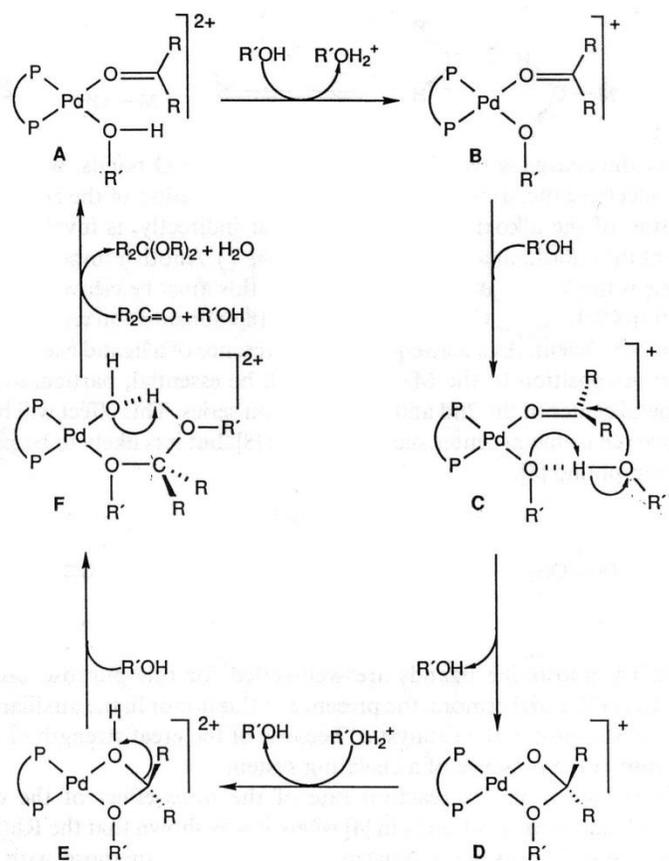
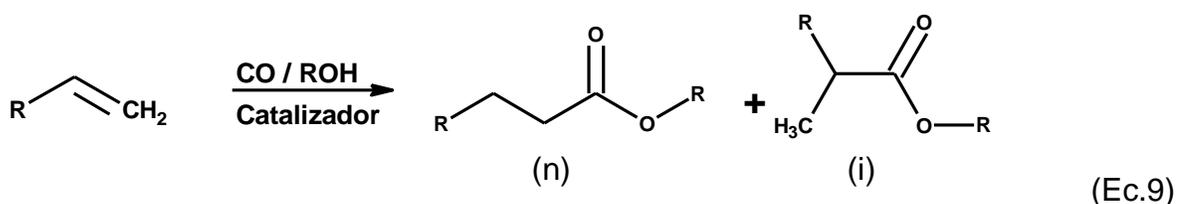


Figura 7: Mecanismo de reacción para la acetalización de cetonas con complejos de paladio con ligando fosfina bidentado [39]

1.4.1. Hidroesterificación

La reacción de hidroesterificación fue descrita por primera vez en 1931 [40] al estudiar la reacción entre alcoholes, olefinas y carbonilos metálicos. Consiste en la adición de monóxido de carbono y un alcohol a una olefina y donde se pueden obtener el isómero lineal (n) y el ramificado (i). Esto sugiere que un paso del mecanismo de reacción para esta transformación es común con el de la hidroformilación.



Esta reacción catalizada por el tetracarbonilo de níquel ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) ha sido empleada en la producción de propanoato de metilo, sustancia empleada como agente aromatizante, solvente y en la producción de metacrilato de metilo. [41]

Se han realizado variadas investigaciones con catalizadores de paladio con vistas a competir con el empleo del tetracarbonilo de níquel.

Los sistemas de paladio empleados en la academia generalmente consisten de un precursor del metal como el $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, un ligando fosfina y un ácido conteniendo un anión poco o no coordinante.

Vavasori y col. [42] realizaron la hidroesterificación de ciclohexeno en metanol usando el catalizador $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$ promovido por ácido paratoluensulfónico (TsOH) que juega un rol importante en el paso de la generación de un hidruro en el ciclo catalítico. Los investigadores determinaron que una cantidad óptima de agua es necesaria para la estabilidad del catalizador.

Como fuente de ácido también se han empleado polímeros de ácidos sulfónicos [43] como promotores y fuentes de hidruro para la reacción de hidroesterificación de estireno, empleando como precursor $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ y fosfinas bidentadas.

El estudio del mecanismo de esta reacción indica que la formación del producto se puede dar a través de dos vías, una de las cuales involucra un intermediario hidruro y la otra un intermediario acilo.

En experimentos posteriores Vavasori, Liu y Col. obtuvieron evidencias de la presencia de la vía hidruro por medio de experimentos de marcaje isotópico por medio de la técnica de RMN multinuclear. Se empleó MeOD como solvente en la reacción y todos los intermediarios fueron identificados [44, 45].

En el ciclo hidruro, la olefina se inserta en el enlace metal-hidruro para dar un alquilo metálico. Ocurre posteriormente la sustitución de una fosfina por un carbonilo y se produce la inserción migratoria para dar el acilo coordinado que es atacado finalmente por una molécula de alcohol para liberar el éster.

En el otro ciclo propuesto se forma inicialmente una especie carboalcoxi coordinada, bien por la inserción migratoria de CO en el enlace alcóxido metálico o por ataque nucleofílico del alcohol sobre un CO coordinado. Ocurre la coordinación e inserción de la olefina en el enlace carboalcoxi y alcoholólisis para liberar el éster.

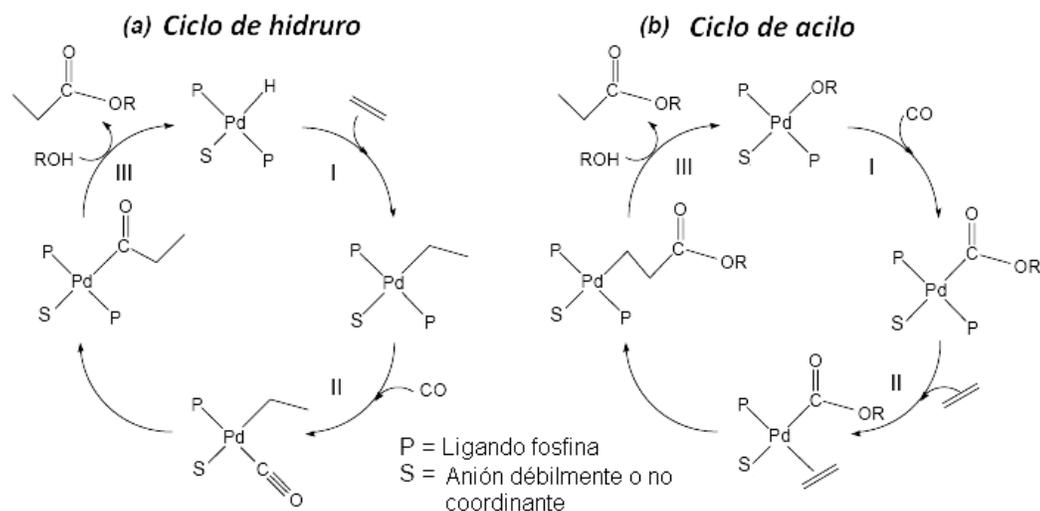


Figura 8: Ciclos catalíticos propuestos para la hidroesterificación por complejos de Pd. [46]

Son escasos los reportes de reacciones de hidroesterificación de olefinas catalizada por rodio y generalmente se obtiene con bajos rendimientos.

En la patente US 3917677 A que lleva por título “Production of carboxylic acid esters by hydroesterification” [47] se describe la producción de ésteres del 1-hexeno entre otros, empleando precursores de rodio como el $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ y tributilfosfina como ligando fosforado. La reacción se lleva a cabo en metanol como solvente y presión de monóxido de carbono (700 psi) a una temperatura de 175 °C. Para el 1-hexeno se produce una conversión de la olefina de 89%, sin embargo la producción de hexanoato de metilo es baja (7%), se obtienen alcoholes y formiato de metilo.

En el año 2003 Yokota y col. describieron la hidroesterificación de alquenos empleando como precatalizador el agregado metálico $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ y como ligando el 2-piridilmetanol [48].

El mecanismo de reacción propuesto por los investigadores para este sistema catalítico se muestra en la Figura 9. El mecanismo es de tipo hidruro donde la coordinación de la piridina permite que se dé la adición oxidativa del enlace O-H para dar un complejo de tipo hidruro. La inserción sucesiva de la olefina y la coordinación de CO producen el complejo acilo que por eliminación reductiva produce el éster.

Los investigadores exploraron el alcance y utilidad de esta reacción para una variedad de alquenos listados en la Tabla 1.

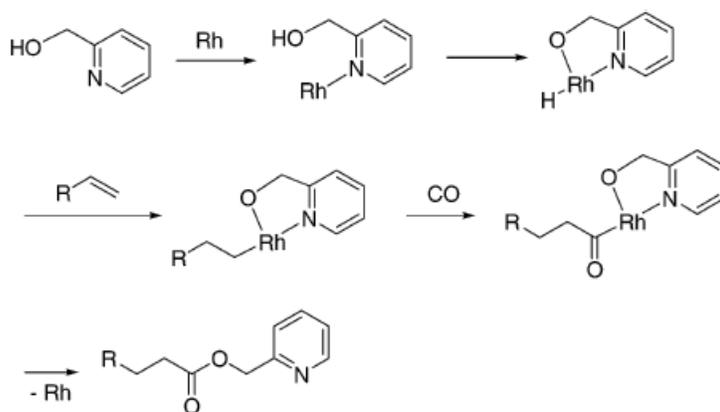
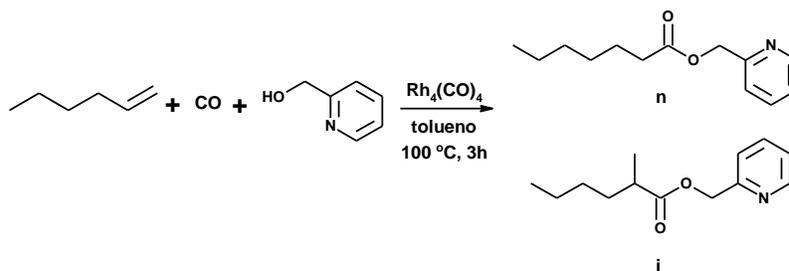


Figura 9: Mecanismo de reacción propuesto para la hidroesterificación con el sistema $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/2$ -piridilmetanol.

Tabla 1: Rendimiento y distribución de productos para la hidroesterificación de olefinas con el sistema $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ / 2-piridilmetanol



Alqueno	Temp. °C	Rendimiento %
	100	87 (86:14) ^b
	100	37 (50:40:10) ^c
	120	64 (61:32:7)
	140	27 (52:39:9)
	140	77 (68:25:7)
	140	86 (67:24:9)
	100	93 (97:3)
	95	95 (>99:1)
	100	42 (83:17)
	100	78 (81:18:1)
	100	69 (70:29:1)
	100	95 (75:25)
	120	65 (>99:1)
	140	98 (>99:1)
	120	83
	120	82

Condiciones de reacción: alqueno (6 mmol), 2-piridilmetanol (2 mmol), $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ (0,04 mmol), tolueno (1 mL), 3 atm de CO por 20 h. *b* relación (n:i) *c* Relación de los 1-, 2-, 3-isómeros. *d* Bajo CO (10 atm) por 40 h.

La reacción de los hexenos internos produce el éster lineal como producto principal junto con los isómeros ramificados. Las temperaturas más altas mejoran la selectividad hacia el producto lineal, indicando que una isomerización rápida ocurre a altas temperaturas. Con el vinilciclohexano y el *tert*-butiletileno se producen selectivamente los ésteres lineales.

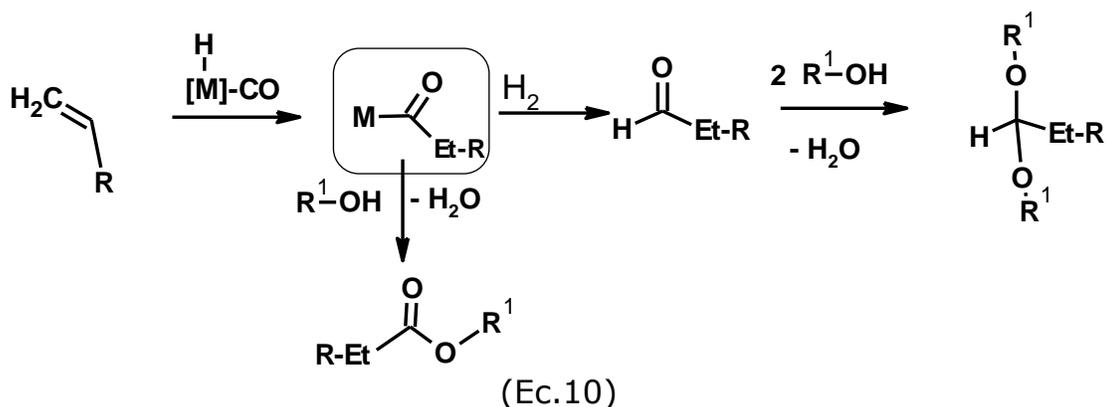
Los resultados del R-metil-estireno muestran que se requiere una presión superior de monóxido de carbono para mantener activo el catalizador a altas temperaturas. Las funciones cetona y ésteres fueron toleradas bajo las condiciones de reacción. La hidroesterificación de estireno a una presión de 5 atm procede suavemente incluso a temperatura ambiente.

1.5. Reacciones de Hidroformilación- Hidroesterificación

Acetalización

Cuando las reacciones de hidroformilación se llevan a cabo en presencia de alcoholes como solventes pueden obtenerse ésteres. Como hay introducción de un grupo formilo estas reacciones se denominan genéricamente como “reacción de carbonilación en medio alcohólico”. Adicionalmente puede ocurrir la formación de acetales debido del ataque del alcohol sobre el carbonilo de los aldehídos producidos. La explicación para la formación de estos productos se basa en la presencia de un intermediario común acilo que puede ser eliminado reductivamente con hidrógeno para dar el aldehído, y una vez formado éste puede ser activado por catálisis ácida metálica para formar el acetal. El intermediario acilo también puede ser atacado nucleofílicamente por una molécula de alcohol para producir el éster.

Normalmente los productos son acetales y no hemiacetales debido a la estabilidad termodinámica de los primeros.



En un estudio bastante completo El Ali y col. estudiaron la hidroformilación-acetalización de derivados de estireno en metanol catalizada por el sistema $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{P}(\text{OPh}_3)$ [49].

El este estudio se probaron diversos precursores comenzando con el agregado $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ (ver Tabla 2) que muestra poca actividad incluso a 100°C , con alta

proporción de aldehídos como producto, sin acetales detectados en la mezcla de reacción. La adición de $P(OPh)_3$ mejora drásticamente la actividad del sistema pero aún se producen únicamente aldehídos. Sorprendentemente el precursor $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, conocido por su baja actividad catalítica en la hidrogenación de alquenos, muestra una actividad relativamente buena en la reacción de acetalización del estireno en metanol al emplearse sin ningún otro aditivo, pero al utilizar $P(OPh)_3$ se obtienen conversiones de hasta 92% y excelente rendimiento en acetales de hasta un 90% a las 6 h de reacción y a 80 °C .

Otro resultado prometedor se obtuvo con el catalizador de Wilkinson, dando alta conversión de estireno con alta selectividad hacia acetales. Sin embargo cuando se emplea la trifenilfosfita ($P(OPh)_3$) los únicos productos observados son los aldehídos.

Tabla 2: Efecto de la variación del precursor en la acetalización de estireno [49]

Entrada	Catalizador (mmol)	$P(OPh)_3$	Conversión (%)	RCHO ^a (%)	RCHO (%)		Eteres (%)	Acetales ^a (%)		Acetales (%)	
					R	L ^b		R	L ^b	R	L ^b
1	$Rh_6(CO)_{16}$ (0.0010)	No	5	100	83	17	0	0	-	-	
2 ^c	$Rh_6(CO)_{16}$ (0.0010)	No	9	100	69	31	0	0	-	-	
3	$Rh_6(CO)_{16}$ (0.0010)	Si	96	100	92	8	0	0	-	-	
4	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.0050)	No	51	2	84	16	4	94	79	21	
5	$RhCl_3 \cdot 3H_2O$ (0.0050)	Si	92	4	92	8	6	90	92	8	
6	$HRh(CO)(PPh_3)_3$ (0.0050)	No	45	100	88	12	0	0	-	-	
7	$HRh(CO)(PPh_3)_3$ (0.0050)	Si	95	100	93	7	0	0	-	-	
8	$RhCl(PPh_3)_3$ (0.0050)	No	72	20	90	10	2	78	84	16	
9	$RhCl(PPh_3)_3$ (0.0050)	Si	98	100	94	6	0	0	-	-	
10	$[Rh(COD)Cl]_2$ (0.0050)	No	58	8	84	16	10	82	80	20	
11	$[Rh(COD)Cl]_2$ (0.0050)	Si	99	100	90	10	0	0	-	-	
12 ^c	$[Rh(COD)Cl]_2$ (0.0050)	Si	99	100	82	18	0	0	-	-	

Condiciones de reacción: $P(OPh)_3$ (0,010 mmol), estireno (5,0 mmol), CH_3OH (5 mL), 600 psi ($CO/H_2 = 1/1$), 80 °C, 6 h.

a Determinado por GC.

b Determinado by GC and 1H RMN; c 100 °C.

Así mismo se realizó una variación de los ligandos fosforados empleados entre fosfinas monodentadas, bidentadas y fosfitas (Tabla 3).

Un resultado importante de este estudio fue que las mezclas de solventes tales como THF, hexano, tolueno y acetonitrilo con metanol, inhiben la reacción de hidroformilación-acetalización de estireno. Un ejemplo de una mezcla de THF y metanol se muestran en la entrada 2.

El uso de fosfinas bidentadas y la trifenilfosfina produce ninguna o poca conversión de la olefina. La triciclohexilfosfina (PCy₃) dio relativamente buenos resultados en términos de conversión y rendimiento de acetales comparada con la trifenilfosfita que se mantiene como el ligando que dio mejores resultados en el estudio, siempre en una relación 2:1 ligando a metal. Este ligando afecta de gran manera el desempeño catalítico del RhCl₃.3H₂O debido posiblemente a efectos electrónicos.

Tabla 3: Efecto en los parámetros de reacción con la variación del ligando fosforado en el sistema RhCl₃.3H₂O-alcohol.

Entrada	Ligando	Conversión (%)	RCHO ^a (%)	RCHO (%)		Eteres (%)	Acetales ^a (%)	Acetales (%)	
				R	L ^b			R	L ^b
1	-	51	2	84	16			79	21
2 ^c	-	5	42	80	20	5	53	82	18
3	dppb	0	-	-	-	0		-	-
4	dppf	9	18	86	14	14	68	84	16
5	PPh ₃	0	-	-	-	-	-	-	--
6	PCy ₃	49	2	98	2	11	87	82	18
7	P(OPh) ₃	92	4	92	8	6	90	92	8
8	P(OMe) ₃	78	4	88	12	11	85	83	17
9	P(OEt) ₃	94	5	88	12	10	85	91	9
10	PO(OBu) ₃	48	1	-	-	13	86	84	16
11 ^c	P(OPh) ₃	25	48	95	5	2	50	81	19

Condiciones de reacción: RhCl₃.3H₂O (0.005 mmol), ligando (0,010 mmol), estireno (5,0 mmol), CH₃OH (5 mL), 600 psi (CO/H₂= 1/1), 80 °C, 6 h. a Determinado por GC. b Determinado por GC y ¹H RMN. c THF (2,5 mL) y CH₃OH (2,5 mL) .

1.6. Motivación del trabajo

1.6.1. Aditivos oxigenados no convencionales

En los últimos años ha habido un interés creciente en la producción de nuevos aditivos oxigenados alternativos para los combustibles líquidos. Entre algunos de estos aditivos que todavía se emplean como antidetonantes en algunos países se encuentran los éteres metílicos del alcohol *tert*-butílico y *tert*-amílico, sin embargo, dado los problemas de contaminación de aguas subterráneas por estas sustancias y su baja biodegradación [50] ha surgido la necesidad de tratar de producir nuevos aditivos ecológicamente amigables.

Los acetales del acetaldehído se han propuesto como aditivos alternativos a los éteres [51, 52]. Por ejemplo el 1,1-dietoxietano ha mostrado propiedades interesantes como la reducción de la formación de particulados en los gases de escape de una formulación de diesel con 10% de acetal. Se han sintetizado también acetales del glicerol, como el solketal y sus derivados, que se forman por la condensación del glicerol y la acetona, así como acetales de aldehídos lineales C₄-C₁₀ con diversos alcoholes, cuya principal ventaja es el bajo costo de los materiales de partida [53, 54]

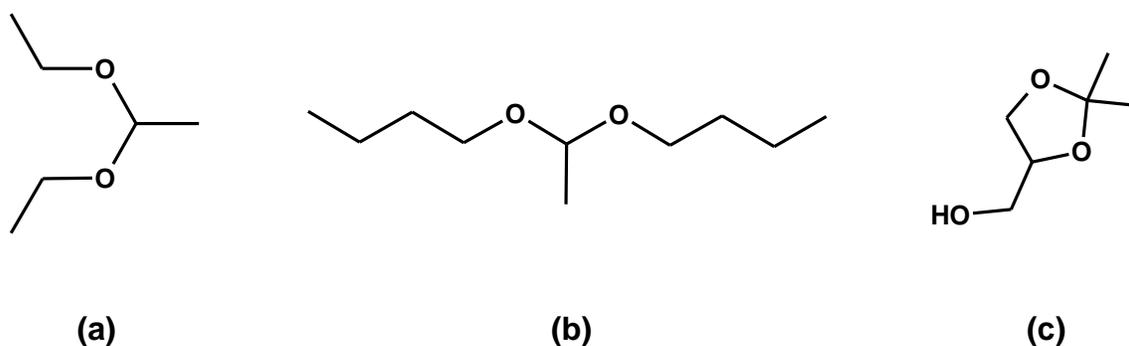


Figura 10: Dietil (a) y dibutil (b) acetales del acetaldehído. (c) Solketal®

Este tipo de compuestos se sintetizan normalmente en presencia de ácidos minerales como el H_2SO_4 o HF , sin embargo su manejo, difícil separación y problemas medioambientales que acarrea su producción ha planteado el desarrollo de sólidos con alta acidez Brönsted tales como resinas sulfonadas, zeolitas y sílices ácidas.

Es de esperarse que si alguno de este tipo de compuestos llegase a producirse a nivel comercial se parta de aldehídos/cetonas y alcoholes abundantes y de bajo costo. De entre los alcoholes los candidatos más probables son el metanol, el etanol, el isopropanol y el glicerol, este último se está obteniendo en grandes cantidades a partir de la producción de biocombustibles.

Las naftas son mezclas de productos que se extraen del petróleo y están formadas por una serie de hidrocarburos saturados e insaturados de cadenas entre cinco y ocho átomos de carbono [55]. Normalmente se considera la nafta a la fracción del petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra aproximadamente entre 28 y 175 °C. A su vez, este subproducto se subdivide en nafta ligera (hasta unos 100 °C) y nafta pesada (el resto). Las naftas livianas, son utilizadas principalmente para formulación de gasolinas. Un ejemplo de la distribución porcentual de los diferentes compuestos presentes en un tipo de nafta venezolana se muestra en la siguiente figura:

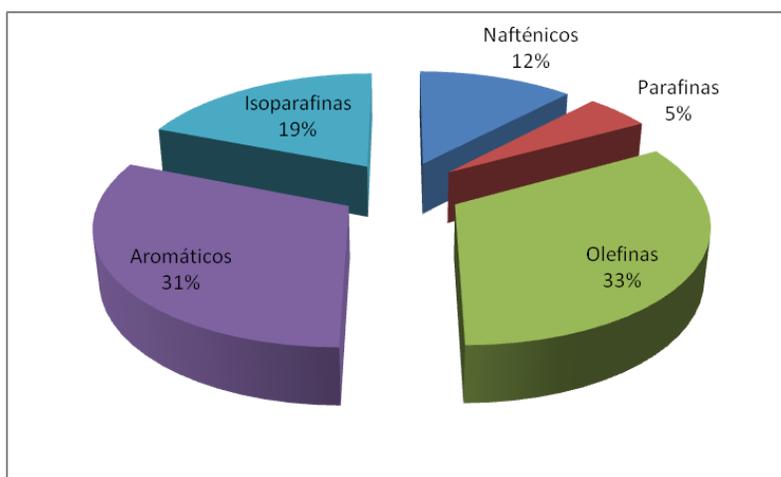


Figura 11: Distribución de los compuestos presentes en las naftas de petróleo

Las olefinas son una fracción importante de las naftas (alrededor de un 33%). Estas deben ser reducidas o eliminadas de la formulación final de la gasolina, a causa de los problemas que genera su polimerización (bloqueo de los inyectores o los carburadores de los motores de los automóviles). Para ello se hidrogenan sobre catalizadores heterogéneos y luego se le adicionan compuestos oxigenados, como los nombrados anteriormente (MTBE y TAME) los cuales funcionan como antidetonantes.

Sin embargo por las desventajas ecológicas expuestas anteriormente de estos aditivos, varios grupos de investigación en Venezuela, Colombia, y China se han planteado su producción "One Pot" o en una etapa partiendo de olefinas abundantes en ciertos cortes de refinería, como mezcla de estas, individualmente o partiendo de aquellas obtenidas por síntesis específicas como el 1-octeno que proviene de la oligomerización de etileno. Lo que se plantea en este posible proceso es que las olefinas se someterían a un proceso de hidroformilación/acetalización en presencia de un alcohol para obtener directamente los acetales, eliminando así las olefinas de las naftas y evitando el uso de los aditivos oxigenados contaminantes (MTBE y TAME).

1.7. Sistema Catalítico Propuesto

1.7.1. Sistemas de rodio inmovilizados en 4-polivinilpiridina entrecruzada con divinilbenceno 2%

Enfocándonos ya en los sistemas de interés en esta tesis doctoral, fue de nuestro interés estudiar sistemas basados en rodio con ligandos nitrogenados de tipo piridina, fosfinas y nitro, y que se encontrasen inmovilizados, lo que facilitaría la separación del catalizador del medio de reacción y facilitaría su reciclaje.

En este sentido nos planteamos trabajar con los complejos $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ y el $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ soportados en la poli(4-vinilpiridina) entrecruzada con 2% divinilbenceno como precursores catalíticos, así como también en fase homogénea, a fin de comparar si el proceso de inmovilización produce un catalizador más o menos activo que su contraparte no inmovilizada, para las reacciones de carbonilación de una mezcla de olefinas en medio alcohólico.

La escogencia del complejo nitrado se debe a la escasa información que se tiene para este tipo de complejos en el área de la carbonilación de olefinas y representa un estudio innovador en el sentido de observar el efecto de los ligandos nitro en la catálisis.

El $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ es un complejo que se ha reportado como activo en reacciones de hidroformilación y que es capaz de formar hidruros con facilidad. En vista de esto también estudiamos su desempeño como catalizador inmovilizado en la P(4-VP) para las reacción nombrada anteriormente.

1.8. ANTECEDENTES DEL SISTEMA CATALÍTICO PROPUESTO

1.9. Sistemas metálicos inmovilizados en poli(4-vinilpiridina) y polímeros análogos.

La poli(4-vinilpiridina) (P(4-VP)) entrecruzada con un 2% de divinilbenceno es un polímero insoluble que contiene grupos piridina accesibles en alta proporción, con la capacidad de unirse covalentemente al rodio. Ha demostrado ser un sistema estable hasta temperaturas máximas de alrededor de 150 °C, no reaccionando normalmente con solventes, reactivos y productos de reacción. Adicionalmente permite una fácil funcionalización, no es higroscópica y está disponible comercialmente [56].

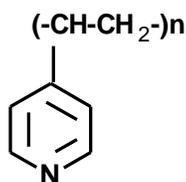


Figura 12: Fórmula de la poli(4-vinilpiridina) P(4-VP)

Al emplearse como soporte el polímero actúa como un ligando insoluble coordinado al centro metálico a través del átomo de nitrógeno dador de los grupos piridínicos. En este sentido, el centro metálico de rodio con sus otros ligandos se encuentra en contacto con el medio de reacción líquido haciéndose accesible a los reactivos (Figura 13). Este tipo de catalizador permite combinar tanto las ventajas de los sistemas homogéneos (alta reactividad y selectividad) y heterogéneos (alta estabilidad térmica y fácil separación del catalizador del medio de reacción).

En este polímero se pueden inmovilizar complejos que contengan diversos ligandos de interés a fin obtener especies con nuevas características electrónicas y estéricas, que pudiesen conducir a especies catalíticas con selectividades y actividades diversas.

Carlini y col. prepararon complejos macromoleculares de rutenio (II) y Rodio (I) con ligandos poliméricos tales como la poli(4-vinilpiridina), la poli(2-vinilpiridina), poli(p-difenilfosfino)estireno y poli(p-difenilfosfino)estireno entrecruzado con estireno [57]. Los polímeros que contenían funciones piridínicas fueron preparados en su forma atáctica, isotáctica y empleando catalizadores Ziegler-Natta, a efectos de estudiar la influencia de la tacticidad en el desempeño catalítico.

La inmovilización de los complejos se obtuvo con un alto rendimiento (80-100%) independientemente de la estereoregularidad y peso molecular del ligando polimérico, partiendo de: $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ y $\text{RuX}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$ (X=Cl, Br).

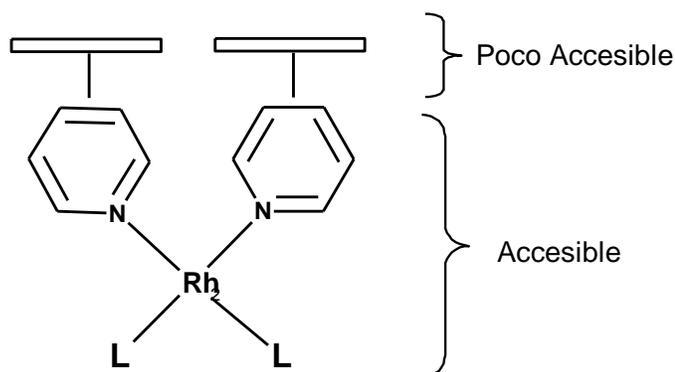


Figura 13: Principio básico de los complejos de rodio inmovilizados en la poli(4-vinilpiridina).

Los análisis por IR mostraron un desplazamiento de las bandas de vibración de la piridina a mayores números de onda indicando su coordinación al metal. Es importante notar que la relación metal a ligando empleada es 1:1 por lo que no se esperaba observar las señales correspondientes a la vibración de los enlaces de la piridina libre, ya que a esta relación se encontrarían todas enlazadas.

En base al análisis elemental y por comparación con sistemas análogos, los investigadores propusieron las estructuras I y II, donde una sola piridina se encuentra coordinada a un átomo de rodio que también se encuentra rodeado de un átomo de Cl y dos carbonilos (Figura 14).

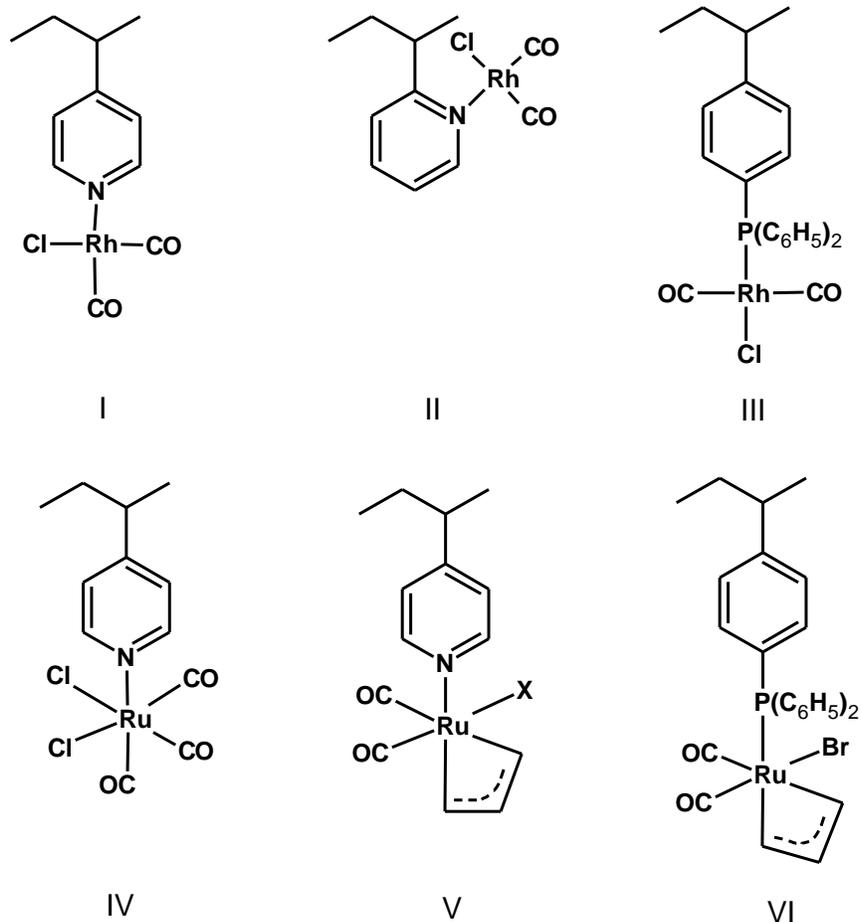


Figura 14: Estructuras propuesta por Carlini y col. para los complejos de Rh y Ru con ligandos polipiridinicos y poli(trifenilfosfina)

El complejo IV muestra tres bandas debido a la ν (CO) y dos debidas a ν (Rh-Cl) de la misma manera que el análogo mononuclear con piridina *cis*-RuCl₂(CO)₃Py.

Los investigadores no pudieron estudiar el ligando alilo en V (X= Cl o Br) y VI por ¹H RMN debido a la insolubilidad de las muestras, sin embargo su presencia fue evidenciada por el espectroscopia de masas, observándose los fragmentos C₃H₃⁺, C₃H₄ y C₃H₅⁻. La coordinación η del alilo se estableció por IR, así como la disposición *cis* de los carbonilos por comparación con el complejo *cis*-RuBr(C₃H₅)(CO)₂PPh₃.

Paetzold y su grupo de investigación [58], estudiaron por la técnica de Infrarrojo el mecanismo de inmovilización del complejo RhH(CO)(PPh₃)₃ a geles de poliestireno fosfinado entrecruzado, en conexión con experimentos de hidrogenación catalítica, observando la pérdida del ligando CO e hidruro durante el proceso de anclaje. Los

trabajos de este equipo aclararon que a pesar de la presunción de la formación de hidruros del sólido bajo una atmósfera de CO/H₂ que otros autores habían propuesto para este tipo de sólidos, no necesariamente se produce la especie hidruro.

Dependiendo del tiempo de anclaje del compuesto en tolueno a 60 °C, con atmósfera de CO/H₂ (1:1) observaron variación del espectro IR del sólido. Inicialmente se observa pérdida de CO e H₂, pero posteriormente aparecen nuevas bandas. Estas se asignan al carbonilo coordinado y una banda a 2045 cm⁻¹ que se presume se debe a la absorción del enlace $\nu(\text{Rh-H})$. Para comprobar esto se hizo el anclaje con una atmósfera de CO/D₂ (1:1) no encontrando el cambio esperado en el espectro debido al cambio en la constante de fuerza. Esto demuestra que se forman nuevos carbonilos pero no se detectan grupos de hidruro, lo cual se explica por la formación de especies polinucleares. Esto se apoya en que estos sistemas muestran bandas carbonílicas semejantes a las del Rh₆(CO)₁₆ en este polímero, y en que tras tratar el RhH(CO)(PPh₃)₃ con CO en solución de diclorometano se observa la formación de agregados metálicos.

Yoneda y col. prepararon los catalizadores mostrados en la Figura 15, para la hidroformilación de propileno y 1-octeno, realizando el procedimiento *in situ*, partiendo de acetato de rodio, la relación de fosfina/metál requerida, el solvente y la olefina a estudiar, bajo presión de CO/H₂ [59]. Para preparar el tipo (c), se metila la polivinilpiridina con yoduro de metilo previo a realizar la reacción. El catalizador (c) fue caracterizado por ³¹P RMN, por comparación entre el ligando libre y coordinado.

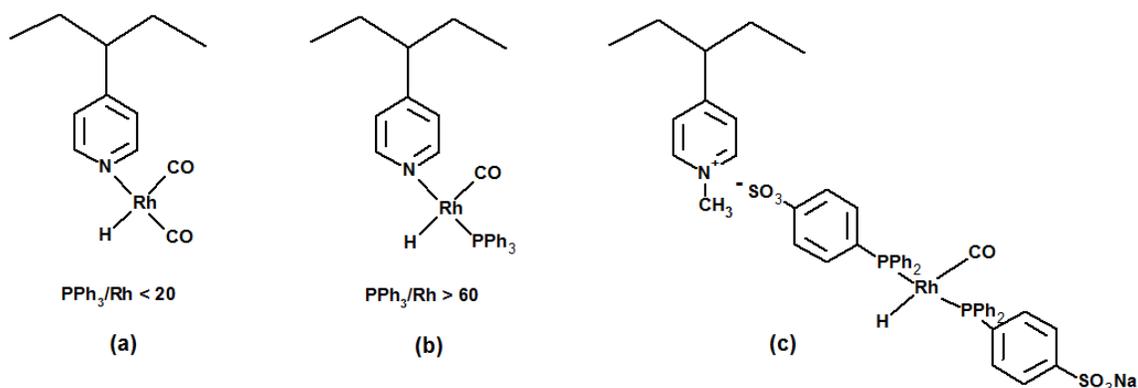


Figura 15: Catalizadores de rodio soportados preparados por Yoneda y col.

En nuestro laboratorio de Catálisis Homogénea de la Escuela de Química de la UCV se ha realizado la inmovilización y caracterización de catalizadores de cobre y rodio inmovilizados en la poli(4-vinilpiridina).

El sistema $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)/\text{P}(4\text{-VP})$, donde la amina puede ser (orto, meta o para)-metilpiridina, 3,5 lutidina o 2,6 lutidina se caracterizó por diferentes técnicas [60]. El análisis de FT-IR mostró la pérdida del ligando COD durante la coordinación así como un desplazamiento de las bandas $\nu(\text{C-N})$ respecto a las de la P(4-VP), lo cual indica la coordinación de grupos piridinicos.

Se encontraron modificaciones en la morfología del polímero luego de la inmovilización por microscopía electrónica de barrido, así como cambios en el estado de oxidación del centro metálico que es oxidado por el O_2 del aire para dar Rh (II), una especie poco común. Este mismo resultado se encontró en la inmovilización de los complejos $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ [61] y *cis*- $[\text{Rh}(\text{CO})_2(4\text{-picolina})_2](\text{PF}_6)$ [62], lo cual fue confirmado con estudios de XPS.

Los espectros UV-Vis/DR muestran un desplazamiento de la banda correspondiente a la transición d-d, indicando cambios en la esfera de coordinación. Se encontró que el sistema $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)/\text{P}(4\text{-VP})$ era estable hasta temperaturas de 250 °C por medio del análisis termogravimético.

La inmovilización de CuCl_2 en la P(4-VP) produce un sólido en el cual de acuerdo a la evidencia espectroscópica se deduce que existen las dos estructuras mostradas en la Figura 16 [63], donde el centro metálico contiene un grupo hidróxido proveniente de la hidrólisis del agua por los grupos piridinicos del polímero. La presencia de este grupo se detectó por la técnica de XPS, así como se infirió el número de ligandos piridina coordinados a partir de la relación de las intensidades de los picos del cobre y del nitrógeno. La convivencia de estas dos estructuras también se pudo evidenciar indirectamente de la reducción con $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, durante experimentos de EPR.

La temperatura de transición vítrea de la poli(4-vinilpiridina) se incrementó después de una carga de 2,5% de Cu de acuerdo al análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC) indicando la posible formación de puentes cruzados entre cadenas del polímero, siendo el centro metálico el vínculo entre cadenas.

La presencia de Cu (II) también se hizo evidente en el espectro UV-Vis/DR ya que el estado de oxidación (I) no muestra generalmente absorción en el visible.

En nuestro laboratorio se estudió también la inmovilización del complejo organometálico cero-valente $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ en la P(4-VP) y su posible utilidad como catalizador en las reacciones de hidrogenación de olefinas [64], encontrado que las piridinas del polímero se coordinan de forma facial y meridional, desplazando los 3 ligandos acetonitrilo de la esfera de coordinación.

Las 5 bandas en la región carbonilica del espectro de IR indicaron la presencia de 3 ligandos CO coordinados. La coordinación de estos fragmentos de piridina produce un desplazamiento hacia números de onda menores por efecto del incremento de la densidad electrónica en el metal.

Los estudios por XPS mostraron que el metal se mantiene en estado de oxidación (0) luego del proceso de inmovilización. Al igual que el sistema de cobre mencionado anteriormente, el análisis por DSC mostró un incremento del punto de transición vítrea indicando enlaces cruzados entre las cadenas de polímero.

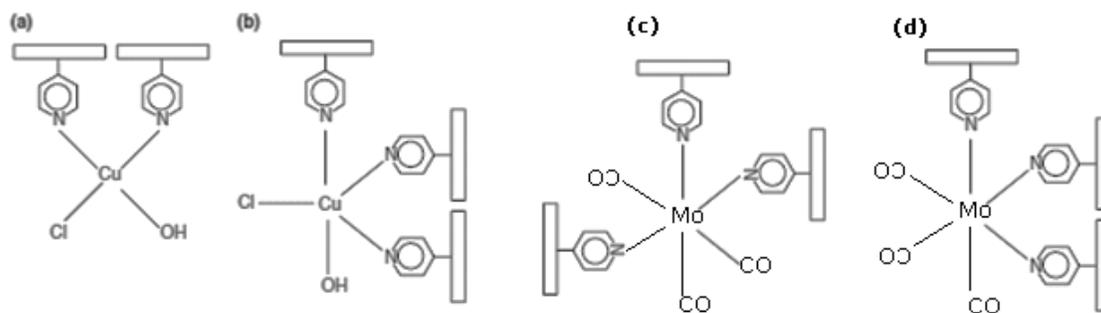


Figura 16: Estructuras de propuestas para la inmovilización del CuCl_2 y $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ en la P(4-VP)

1.9.1. Hidroformilación de olefinas por el complejo $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$ en medio homogéneo y sistemas análogos soportados

Se encontraron reportados en la literatura sistemas análogos a los estudiados en esta tesis pero fundamentalmente como catalizadores para hidroformilación de olefinas. Esta reacción también se produce cuando se lleva a cabo la carbonilación de olefinas en medio alcohólico.

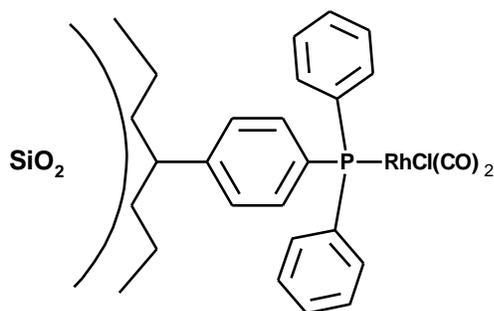


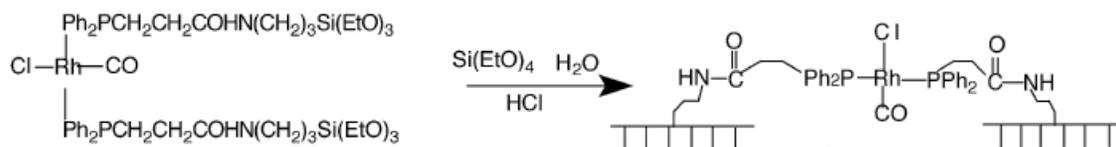
Figura 17: Sistema híbrido polímero orgánico-sílice reportado por Hiromichi.

Hiromichi [65] probó un sistema híbrido de polímero orgánico-sílice que consistió en poliestireno- $P(Ph)_2$ soportado sobre sílice gel empleando el complejo $Rh(CO)Cl(PPh_3)_3$ en reacciones de hidroformilación, hidrogenación e isomerización de olefinas en fase gaseosa empleando un reactor tubular de flujo continuo. El sistema resultó ser bastante activo para la hidroformilación de etileno a propionaldehído mientras que un sistema donde se tiene el complejo anclado al polímero pero no soportado en sílice fue menos activo debido a su menor área superficial.

La reactividad de las olefinas probadas fue la siguiente etileno>propileno>buteno. Ni el *cis* ni el *trans*-buteno fueron reactivos bajo las condiciones de reacción empleadas (olefina:CO:H₂ = 3:1:1; 130 °C, 1 atm de presión; W/F = 10g-cat.hr/mol, y 1,5 g de catalizador). El aldehído lineal se obtuvo mayoritariamente en todos los casos.

El sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3/\text{poliestireno-P}(\text{Ph})_2/\text{SiO}_2$ fue comparado con $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2/\text{SiO}_2$ al 10,3% m/m, con $\text{RhCl}_3/\text{SiO}_2$ 7,9% m/m y con Rh metálico/ SiO_2 9,0% m/m encontrando que todos estos fueron menos activos que el sistema estudiado.

Zhano y Col. [66] probaron un complejo inmovilizado para la hidroformilación de 1-hexeno. A través del método sol-gel inmovilizaron los complejos $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{L})_2$ en una matriz de sílica gel, donde L corresponde a un grupo orgánico fosfina que contiene un grupo terminal $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ polimerizable (Ec. 13). Al hacer reaccionar el complejo con un precursor de sílice como el tetraetilortosilicato (TEOS) en soluciones de diferente pH se obtienen sistemas inmovilizados de diferente área superficial.



(Ec. 13)

Los investigadores encontraron una dependencia de la actividad catalítica con el pH empleado para llevar a cabo la reacción de condensación, que repercutió en las propiedades texturales del sólido formado. El sólido más activo resultó tener la mayor área superficial ($389 \text{ m}^2/\text{g}$) y el de mayor volumen de poro. Este sólido fue empleado para optimizar los demás parámetros de reacción.

Estudiaron la variación de la temperatura de la reacción entre los $90\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$, encontrando un incremento de la conversión hasta los $100 \text{ }^\circ\text{C}$, punto donde comienza a declinar. El descenso se debe a que se favorece la reacción competitiva de isomerización. El sistema se mostró poco sensible a la presión en el intervalo de $4\text{-}6 \text{ MPa}$ de la mezcla $\text{CO}:\text{H}_2$ (1:1).

El incremento en la polaridad de los solventes usados (ciclohexano, tolueno, dioxano) no tuvo un efecto marcado en la conversión, mas si en la relación n/i que se incrementa con la polaridad. La dimetilformamida fue el único solvente empleado que hizo decaer la conversión, sin embargo con este obtuvieron la mayor relación $n/i=2,2$. Estos efectos fueron explicados por la formación de una caja de solvente que regula la velocidad de la reacción y por tanto la selectividad. Bajo las condiciones óptimas se obtuvo una conversión de 98,8% con una selectividad de 99,6% hacia aldehídos y una relación n/i de 0,86.

Peng y Col. [67] funcionalizaron los soportes MCM-41 y MCM-48 (sólidos mesoporosos de sílice con estructura hexagonal) con 3-aminopropiltrimetoxisilano y [3-(2-aminoetil)-aminopropil]-trimetoxisilano e hicieron interaccionar este soporte con complejos tipo vaska de rodio que tenía uno de ellos en su estructura la (4-*tert*-butilfenil)difenilfosfina y el otro a la bis-(4-*tert*butilfenil)fenilfosfina. Los sistemas fueron caracterizados por IR-FT, XRD de polvo, microscopía electrónica de barrido con sistema EDS, y HRTEM.

Los autores encontraron la presencia de cloro que ahora se encuentra como contraión y una relación de P/Rh cercana a 2 en los análisis por EDS, lo que implicaría que las fosfinas se mantenían coordinadas al metal luego del proceso de anclaje. Propusieron la salida del átomo de cloro de la esfera de coordinación del metal para que ocurra la coordinación de la amina. Sin embargo el escaso desplazamiento en el infrarrojo para el carbonilo coordinado (5 cm^{-1}) reportado por estos autores no concuerda con el que se debería esperar si el átomo de cloro saliera de la esfera de coordinación que quedaría ahora catiónica (30 cm^{-1}).

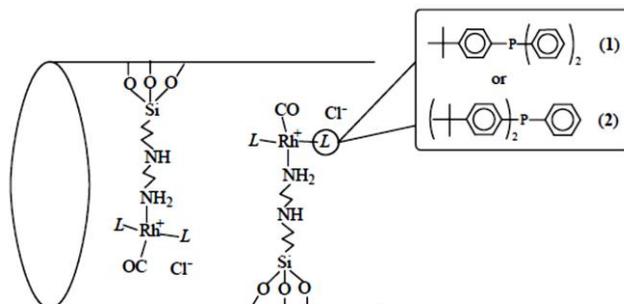
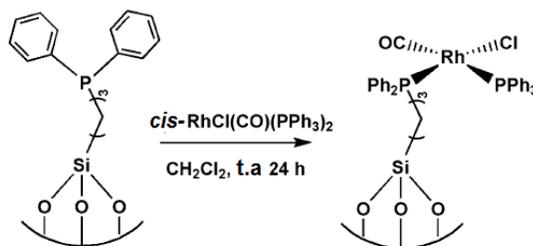


Figura 18: Complejo de rodio inmovilizado en soportes MCM- 41 y MCM-48 funcionalizados con 3-aminopropiltrimetoxisilano y [3-(2-aminoetil)-aminopropil]-trimetoxisilano.

Estos catalizadores presentaron actividades y selectividades similares a su contraparte homogénea ($\text{TOF} = 620 \text{ h}^{-1}$) a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2 MPa de presión (CO/H_2 1:1) en la hidroformilación de 1-hexeno en tolueno como solvente, alcanzando una relación n/i de 2,5 para el complejo de bis-(4-*tert*butilfenil)fenilfosfina soportado (Figura 18.2)

Un sistema donde el complejo *cis*- $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ fue inmovilizado en una zeolita MCM-41 funcionalizada con propil(trifenilfosfina) y empleada en la hidroformilación de 1-octeno fue reportado por Zhou y Col. [68]. Se prepararon dos catalizadores con diferente carga metálica de 1,5 y 0,8% m/m de Rh y se hicieron varias reacciones consecutivas a fin de estudiar el cambio de su actividad con el reciclaje.



(Ec. 14)

Los autores plantearon un mecanismo de reacción basado en los mecanismos establecidos previamente para sistemas análogos, pero este mecanismo no deja de ser altamente especulativo ya que no está respaldado por evidencia cinética.

El sistema con la carga de rodio superior presentó la mejor actividad catalítica con una selectividad del 97% hacia el aldehído lineal. La actividad permaneció prácticamente constante al cabo de 5 ciclos y la relación n/i se incrementó ligeramente de 1,5 a 1,8; todo esto con una lixiviación de 0,3% m/m de rodio al final del último ciclo.

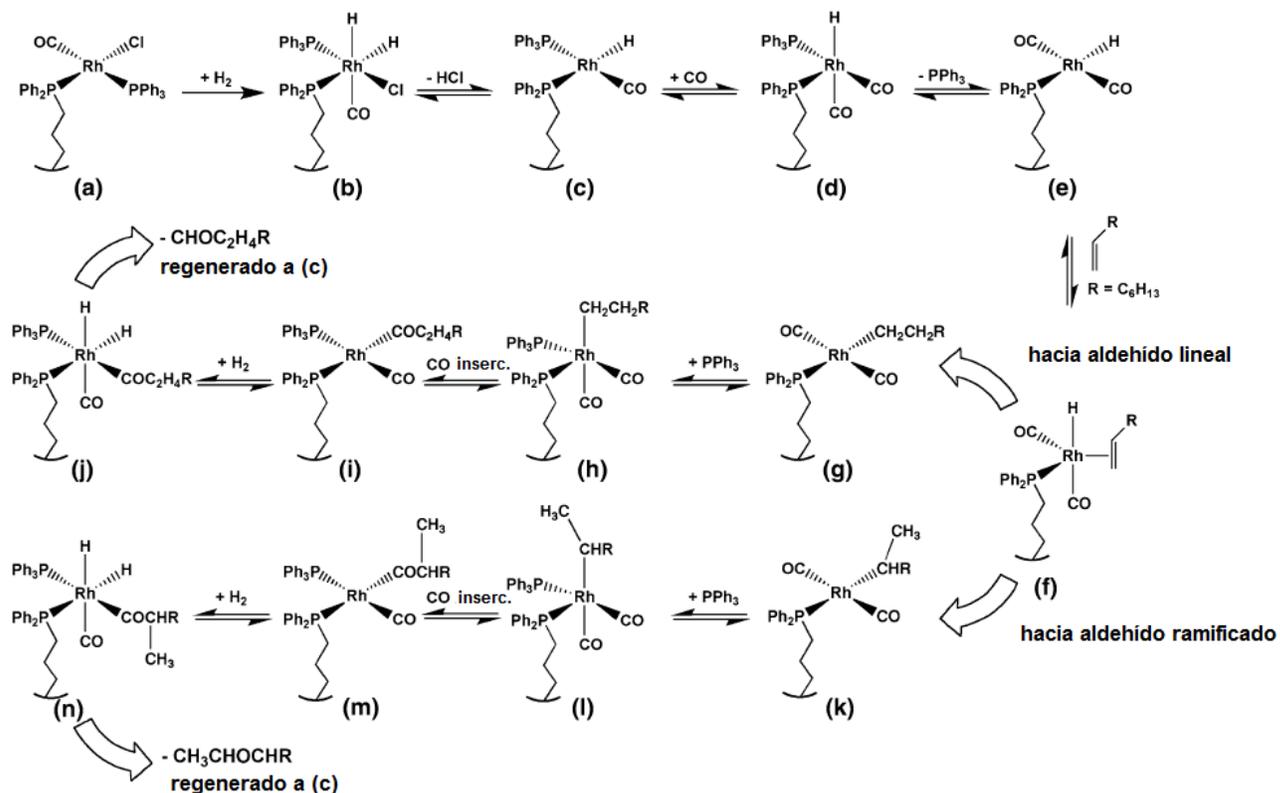


Figura 19: Mecanismo de reacción propuesto para la hidroformilación de alquenos para el complejo $cis\text{-Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ inmovilizado.

En un trabajo complementario de los mismos autores se investigó el efecto de variar la longitud de la cadena espaciadora que separa la sílica del mismo complejo metálico usado anteriormente. Se emplearon como soportes los sólidos MCM-41 y SBA-15 [69].

Las cadenas carbonadas empleadas fueron de 1, 3, 5, 8 y 11 átomos de carbono y los sólidos obtenidos fueron empleados en la hidroformilación de 1-octeno.

Se encontró que la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores inmovilizados se incrementaron con el aumento en la longitud de la cadena carbonada usada como espaciador. El sólido con 11 átomos de carbono tuvo una actividad comparable a su contraparte homogénea. Los sólidos preparados por impregnación del $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ sobre los soportes no modificados mencionados presentaron una pérdida rápida de actividad al cabo de dos ciclos debido a la

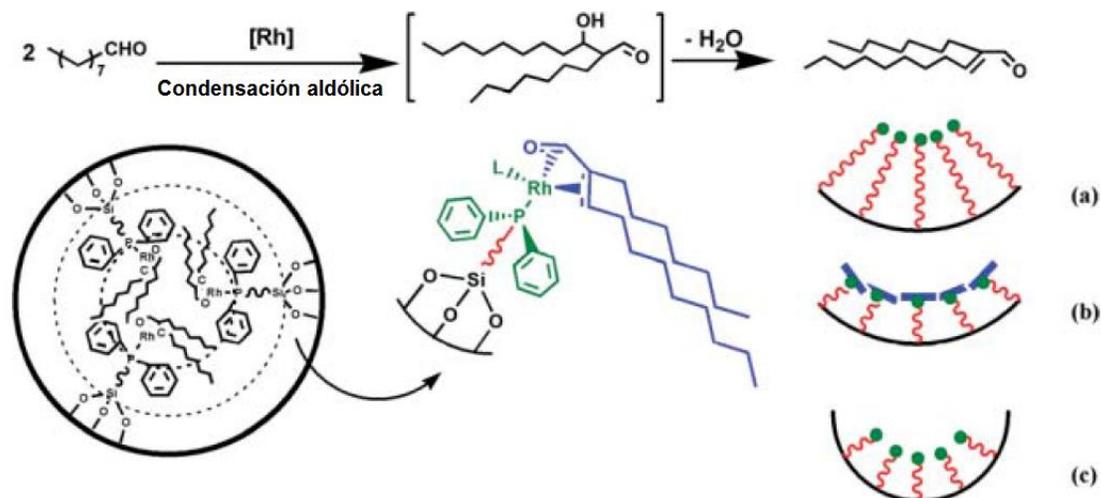


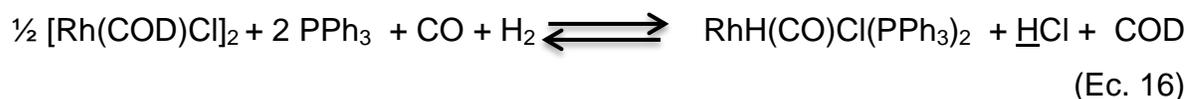
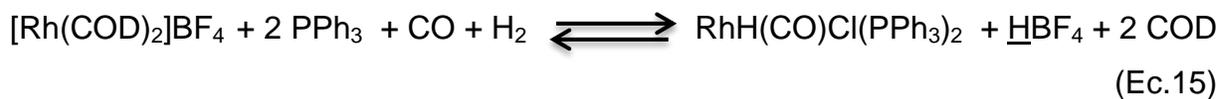
Figura 20: El aducto del producto de la deshidratación aldólica se coordina al Rh envenenando el catalizador. (a, b, c) Variación del impedimento estérico dependiendo del tamaño de la cadena y del tamaño del poro

lixiviación del metal. En este trabajo los autores sugirieron que las diferencias en actividad de los catalizadores se debían a la formación de fuertes aductos entre el subproducto de la condensación aldólica y el átomo de rodio, que inhibe la reacción catalítica. Esta coordinación depende del impedimento estérico de la cavidad donde se encuentran anclados los complejos y por tanto de la longitud de las cadenas espaciadoras.

1.9.2. Carbonilación en medio alcohólico

Xin Jin y col. [70] realizaron una serie de experimentos de hidroformilación/acetalización de 1-octeno con varios precursores de rodio y trifenilfosfina como ligando, a fin de determinar cómo afectaba la estructura de estos en el rendimiento de la formación de aldehídos y acetales.

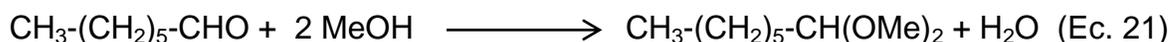
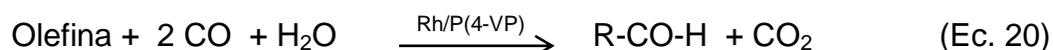
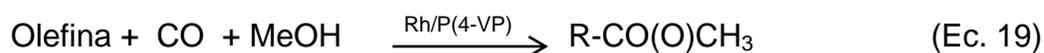
Fueron estudiados los complejos $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{acac})\text{CO}_2$ y $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$, encontrándose que los complejos iónicos y aquellos que contenían cloro producían el mayor rendimiento hacia la producción de acetales. A mayor relación Cl/Rh mayor el rendimiento de acetalización. Estas observaciones se explicaron por la formación de H^+ que se producen al formarse la especie hidruro catalíticamente activa en la hidroformilación y cuya concentración aumenta cuanto mayor sea la relación haluro a metal o la carga positiva del complejo.



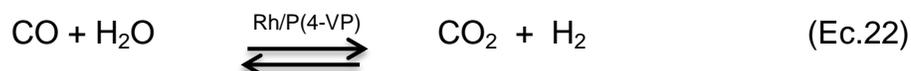
En este estudio los autores encontraron que la acetalización no está catalizada por el metal como ácido Lewis, al menos en el caso del complejo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y esto lo comprobaron sustituyendo la atmósfera de CO/H_2 por argón, en una reacción de acetalización de nonaldehído en medio alcohólico. No se obtuvieron acetales. Es

solo bajo la presencia de hidrógeno y CO que se produce el HCl que cataliza la formación del acetal de acuerdo a las ecuaciones anteriores.

Pardey y col. [71] estudiaron la reacción de hidroformilación-hidroesterificación del 1-hexeno empleando complejos de fórmula general $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)$ (COD = 1,5-ciclooctadieno y las aminas = piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 3,5-lutidina o 2,6-lutidina) inmovilizados en poli(4-vinilpiridina), en contacto con metanol bajo atmósfera de monóxido de carbono. Las reacciones involucradas se pueden describir como:



Al llevar a cabo esta reacción en atmósfera de monóxido y en presencia de agua se produce la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA) que produce H_2 y CO_2 .



Otra porción del CO_2 producido viene de la reacción de hidroformilación (Ec.20) completando el balance de masa de los gases formados. Se encontró una mayor actividad hacia la producción del éster cuando se empleó como ligando la 4-picolina, la más básica de las aminas que solo se encuentran monometiladas. Adicionalmente se observó que la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA) se ve desfavorecida con el aumento en el impedimento estérico de la amina coordinada.

Tabla 4: pKa de las aminas vs. frecuencia de conversión en la producción de H₂ y heptanoato de metilo para el catalizador [Rh(cod)(amina)₂](PF₆)

Amina (pKa)	FC (H ₂) dia ⁻¹	FC (Heptanoato de metilo) dia ⁻¹
Piridina (5,27)	8	13
3-picolina (5,52)	9	21
2-picolina (5,97)	7	25
4-picolina (6,00)	14	58
3,5 lutidina (6,63)	10	49
2,6 lutidina (6,75)	5	39

[Rh] = 1.9% m/m (1x10⁻⁴ mol), 0,5 g de catalizador, [1-hexeno] = 1,24 mL (1 x 10⁻² mol), 1-hexeno/Rh = 100, 10 mL (0,24 mol) de metanol. P(CO) = 0,9 atm a 100 °C por 5 h.

1.10. Carbonilación de naftas por complejos de rodio en medio homogéneo y bifásico.

En Venezuela diferentes investigadores, entre ellos el grupo de la Dra. Marisela Reyes de la Universidad de Los Andes, así como de la Universidad de Carabobo [72] se han dedicado a explorar la hidroformilación de naftas en medios bifásicos, empleando complejos de diferentes metales de transición.

En uno de los trabajos de este grupo se empleó el complejo clorocarbonil-bis[butilfenil(meta-sulfonato-fenil)fosfina]rodio(I) en la hidroformilación de una nafta sintética que consistía en una mezcla de 1-hexeno 32,0%, ciclohexeno 11,4%, 2-metil-2-penteno, 28,3% y 2,3-dimetil-2-buteno 28,3% (v/v). Las condiciones escogidas para este estudio fueron una presión de gas de síntesis de 1000 psi (1:1 H₂/CO), 100 °C, relación S/C= 600 y 15 horas de tiempo de reacción. Se empleó un medio de tolueno/agua.

En una reacción a las condiciones antes descritas para cada olefina individual las conversiones obtenidas siguieron el orden: 1-hexeno ≈ ciclohexeno (99%) > 2-metil-2-penteno (66%) > 2,3-dimetil-1-buteno (11%). Este orden de reactividad se puede asociar al impedimento estérico alrededor del doble enlace, en donde la reacción con olefinas más impedidas es más lenta debido a la energía superior del complejo activado olefina-complejo metálico.

Para el 1-hexeno se vio ligeramente favorecida la producción del aldehído lineal y no hubo formación de alcoholes, caso contrario al ciclohexeno donde el ciclohexilmetanol es el principal producto formado. Para las olefinas restantes también se observó la formación de alcohol. Se obtuvieron productos de isomerización en las olefinas donde esta reacción era posible.

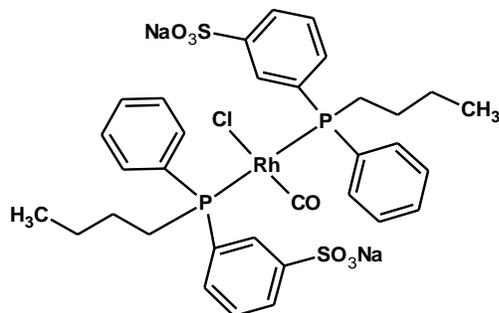


Figura 21: Complejo clorocarbonil-bis[butilfenil(meta-sulfonato-fenil)fosfina]rodio(I)

Tabla 5: Productos formados y selectividad en la carbonilación de una mezcla de olefinas por el complejo clorocarbonil-bis[butilfenil(meta-sulfonato-fenil)fosfina]rodio(I)

Compuesto (% Conversión)	Tipo de Producto	Producto	Selectividad (%)
1-hexeno (99,3)	aldehídos	2-etil-pentanal	7,1
		2-metil-hexanal	40,2
		heptanal	51,9
ciclohexeno (99,6)	alcano	ciclohexano	12,6
	aldehído	ciclohexilcarboxaldehído	1,5
	alcohol	ciclohexilmetanol	85,7
	alcano	2-metil-2-pentano	3,4
2-metil-2-penteno (65,6)	aldehídos	2-isopropil-butanal	8,8
		2,2-dimetil-pentanal	47,1
	alcoholes	2-isopropil-butanol	17,1
		2,2-dimetil-pentanol	23,7
2,3-dimetil-1-buteno (10,6)	alcano	2,3-dimetil-butano	4,9
	aldehído	2,2,3-trimetil-butanal	48,1
	alcohol	2,2,3-trimetil-butanol	47,0

Composición de la mezcla: 1-hexeno 32,0%, ciclohexeno 11,4%, 2-metil-2-penteno, 28,3% y 2,3-dimetil-2-buteno 28,3% (v/v).

En la hidroformilación de la nafta sintética antes descrita los investigadores observaron una tendencia similar en el porcentaje de distribución de productos cuando se compara con las olefinas individuales, con algún incremento relativo en la hidrogenación de las olefinas sustituidas. Como se observó previamente se obtuvieron alcoholes y aldehídos.

Los investigadores estudiaron también la hidroformilación de una nafta venezolana de la refinería “El Palito”. En la Figura 22 se muestra un cromatograma de la nafta antes y luego de la reacción, encontrando que luego de la reacción hay decrecimiento de algunos picos (señalados por la flecha a un tiempo de retención de 15 min) indicativo de la conversión de ciertas olefinas a productos oxigenados. Los autores indicaron que hay evidencia de producción de aldehídos y alcoholes C₆-C₇ para tiempos de retención entre 20-25 min y la aparición de un pico por debajo de los 5 min atribuido a producto de hidrogenación.

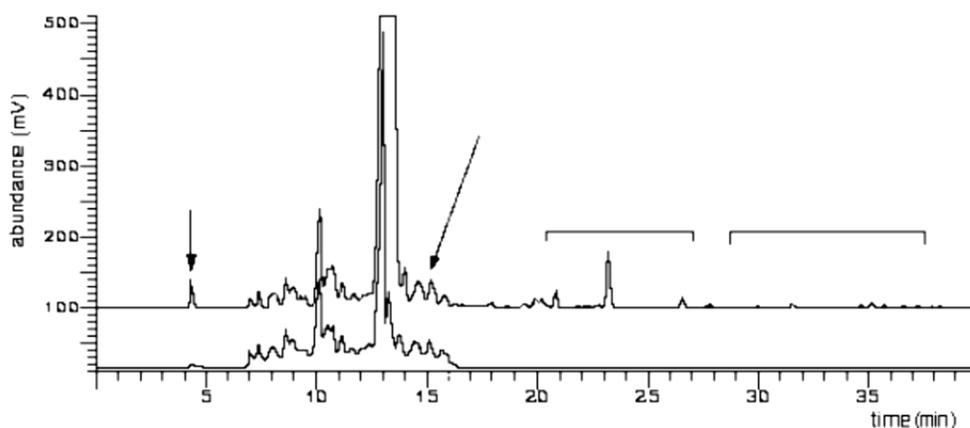
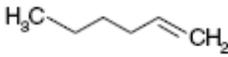
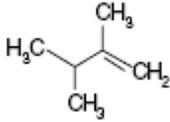
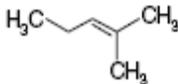


Figura 22: Hidroformilación de nafta Venezolana. Cromatograma inferior: nafta sin reaccionar. Cromatograma superior: Nafta y nuevos picos de los productos señalados por corchetes.

Siguiendo la misma línea de investigación José David Suárez empleó el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})(4\text{-picolina})_2](\text{PF}_6)$ (COD = 1,5-ciclooctadieno) en la carbonilación en medio alcohólico de una nafta sintética [73] con la siguiente composición: 1-hexeno 45%, ciclohexeno 20%, 2,3-dimetil-1-buteno 20% y 2-metil-2-penteno 15% v/v. Se determinó que la reactividad de cada olefina dependió de su grado de sustitución tal como lo reportó el grupo de Reyes y Col. alcanzándose una conversión global de la nafta a productos oxigenados de 51%. Los productos obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Productos obtenidos de la carbonilación de olefinas catalizada por [Rh(4-picolina)₂]/P(4-VP) en una mezcla cuaternaria

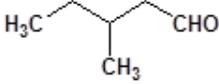
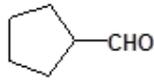
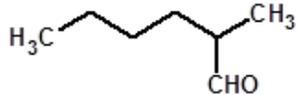
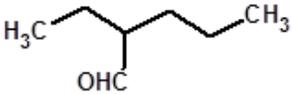
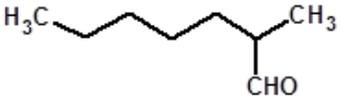
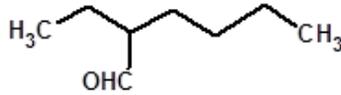
Componentes individuales	Productos
1-hexeno 	Heptanoato de metilo, heptanal, 2-metil-hexanal, 1,1-dimetoxiheptano.
2,3-dimetil-1-buteno 	3,4-dimetil-pentanal; 3,4-dimetilpentanoato de metilo 1,1 dimetoxi-3,4-dimetil-hexano
Ciclohexeno 	Ciclohexilcarboxaldehido, ciclohexil-metanoato de metilo, ciclohexildimetoximetano.
2 metil-2penteno 	2,2-dimetil-pentanal, 2,2-dimetilpentanoato de metilo 2,2-dimetoxipentano.

En otro estudio en medio bifásico Maria Modroño y col. [74] emplearon el complejo $\text{RhH}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$ [TPPTS = $\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$], (sal sódica de la trifenilfosfina m-trisulfonada) en el estudio de la hidroformilación de alquenos $\text{C}_5\text{-C}_7$ de una nafta venezolana sin dilución, bajo 800 psi de CO/H_2 (1:1), relación sustrato/catalizador: 400:1, 80 °C y 760 rpm.

El análisis cromatográfico de la nafta empleada en los experimentos mostró que estaba constituida por olefinas (42%), parafinas (31%), naftenos (19%) y aromáticos (7%) con una distribución de olefinas de acuerdo al número de átomos de carbono C_5 (9%), C_6 (56%) y C_7 (39%). A las 24 h de reacción se obtuvo una conversión de 50 % aproximadamente. Sin embargo, la nafta contenía un 45% de olefinas con alto impedimento estérico lo que forzó a usar largos tiempos de reacción (200 h) a fin de alcanzar altas conversiones.

Un resultado importante fue que el contenido de aromáticos, parafinas y naftenos permaneció constante luego de someter la nafta al proceso de hidroformilación, lo que fue un resultado prometedor si no se desean modificar otras propiedades deseables en el corte de nafta.

Tabla 7: Productos obtenidos clasificados por número de átomos de carbono de la olefina de partida.

C5	C6	C7
 <p>2-metil-butanal</p>  <p>Ciclopentilcarboxaldehído</p>	 <p>Heptanal</p>  <p>2-metil-hexanal</p>  <p>2-etil-pentanal</p>	 <p>Octanal</p>  <p>2-metil-heptanal</p>  <p>2-etil-hexanal</p>

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Estudiar la reacción de carbonilación de cuatro olefinas presentes en naftas de refinería: 1-hexeno, ciclohexeno, 2,3-dimetil-1-buteno y 2-metil-2-penteno en una mezcla de estos componentes así como un corte de nafta real empleando los sistemas $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ y $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ y en condiciones homogéneas.

2.2. Objetivos específicos

- Desarrollar un método para el anclaje de los complejos $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ y $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ en el polímero poli(4-vinilpiridina) entrecruzada con 2% divinilbenceno.
- Caracterizar los sistemas soportados $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ y $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$.
- Estudiar la reactividad de las olefinas: 1-hexeno, ciclohexeno, 2,3-dimetil-1-buteno y 2-metil-2-penteno frente a la reacción de carbonilación empleando los catalizadores $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ y $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ en diferentes solventes.
- Mejorar las condiciones de reacción con la olefina menos reactiva.
- Estudiar la reacción de carbonilación para una mezcla de las olefinas antes mencionadas (mezcla con composición similar a la nafta real)
- Probar la reacción catalítica en una muestra de nafta real de refinería.
- Comparar a las mejores condiciones de reacción los catalizadores anclados con los compuestos sin anclar en condición homogénea.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Aspectos Generales

- Los complejos $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ y $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ fueron proporcionados por el Dr. Giuseppe Fachinetti de la Universidad de Pisa en Italia.
- La Poli(4-vinilpiridina) fue donada por industrias Reilly Ltd. y se emplea sin purificación.
- Todos los solventes empleados son destilados bajo atmósfera de nitrógeno.
- Las mezclas gaseosas $\text{CO}/\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2$ (84,69 / 5,10 / 5,17 / 5,04)% V/V , H_2/He (8,5 / 91,5)% V/V y CO/CH_4 (94,16 / 5,84)% V/V fueron suministradas por AGA Gases y utilizados sin purificación previa.
- Las olefinas fueron purificadas por destilación simple antes de usar y fueron adquiridas en la casa Aldrich.

3.2. Instrumentación

- Cromatógrafo de gases BUCK Scientific modelo 910 programable, con detector de ionización a la llama, con columna capilar MTX-1 de 30 m x 0,52 mm x 1,0 mm. Se empleó para el análisis de muestras líquidas.
- Cromatógrafo de gases Varian Chrompack 3800 acoplado a un detector de masa Varian Chrompack Saturno 2000.
- Balanza analítica de precisión marca Thermo , apreciación 0,1 mg
- Reactor Parr de acero inoxidable de 50 mL, acoplado a controlador de temperatura Parr modelo 4843.

3.3. Inmovilización de los complejos

Una de las vías más sencillas para inmovilizar un complejo metálico es substituir un ligando de la esfera de coordinación del metal por un grupo donador del soporte, en este caso los grupos piridínicos de la poli(4-vinilpiridina).

Al buscar inmovilizar un complejo metálico se requiere tomar en cuenta las características fisicoquímicas de cada sistema complejo-polímero para lograr una inmovilización lo más efectiva y eficaz, empleando dentro de lo posible solventes poco contaminantes, económicos y el menor gasto energético.

3.3.1. Determinación de condiciones de inmovilización

Para determinar las condiciones de inmovilización apropiadas para cada sistema se varió el solvente, la temperatura y el tiempo de contacto entre el complejo y el soporte, modificando un parámetro a la vez.

Un requerimiento para que ocurriera la inmovilización fue emplear solventes donde el complejo fuese al menos parcialmente soluble.

Las cantidades de complejo utilizadas para la preparación de los precursores catalíticos corresponden a un contenido metálico aproximado de 2% m/m que fue el porcentaje que se deseó inmovilizar en estos sólidos.

Para iniciar el estudio de inmovilización se escogió una relación de complejo a polímero en función de la cantidad de sólido que se deseó preparar y tal que correspondiera a un 2% m/m en metal. Inicialmente se prepararon pequeñas cantidades para determinar las mejores condiciones de inmovilización y con las condiciones ya establecidas se prepararon cantidades mayores para realizar las corridas catalíticas.

3.3.1.1. Sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$

0,1305 g de $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ se disolvieron en 26 mL de agua a 70 °C en un balón de 50 mL. Se agregaron 1,5 g del polímero poli(4-vinilpiridina) (P(4-VP)) y se agitó la suspensión de 24 a 96 horas a temperatura ambiente o de reflujo, con los solventes indicados en la Tabla 8. En el caso de la mezcla de agua y etoxietanol, la sal de rodio se dejó como una suspensión en el medio líquido. El sólido obtenido se filtró y se lavó con tres porciones de agua caliente (10 mL), con una de metanol (5 mL) y se sometió a reflujo en 20 mL de metanol a fin de remover los restos de complejo no inmovilizado. Posteriormente se procedió a secar con la bomba de vacío por 1 hora con un baño de agua a 60 °C. Una vez obtenido el polvo seco, se pasó a través de tres tamices para obtener dos fracciones granulométricas, una entre 115-74 μm y otra entre 74-63 μm . Los sólidos se conservaron en un schlenk bajo atmósfera de N_2 .

3.3.1.2. Preparación del Precursor para los Ensayos Catalíticos

1,17 g de $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ se disolvieron en 120 mL de agua a 70 °C, se agregaron 13,5 g de P(4-VP) para formar una suspensión y se sometió a reflujo con agitación magnética continua por 72 horas. Se siguió el procedimiento anterior para eliminar los restos del complejo ocluido en el polímero, para el secado y el tamizado.

Tabla 8: Condiciones de anclaje del compuesto $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ en la poli(4-vinilpiridina)

Solvente	Tiempo de agitacion (h)	Temperatura (°C)
Agua	48	27
Agua	96	27
Agua	24	reflujo
Agua	72	reflujo
Agua/Etoxietanol 1:1	24	reflujo
Agua/Etoxietanol 1:1	48	27

3.3.1.3. Sistema $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2/P(4-VP)$

Una suspensión de 0,886 g de $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$ y 6,82 g P(4-VP) en 70 mL de una mezcla (80:20 v/v) de 2-etoxietanol/agua se agitó por medio de una barra magnética por un tiempo de 48 horas a temperatura ambiente, al aire. Esta mezcla de solventes se escogió en base a trabajos previos de inmovilización de complejos de rodio sobre este soporte [75]. El sólido obtenido se filtró y se lavó con metanol, THF, tolueno y se colocó bajo reflujo en 20 mL de metanol a fin de remover los restos del complejo no inmovilizado. El sólido amarillo obtenido se secó a presión reducida por 1 hora empleando un baño de agua a 60 °C. Una vez obtenido el polvo seco se pasó a través de tamices de 150, 200 y 250 mesh, obteniéndose dos fracciones entre 115-74 μm y otra entre 74-63 μm .

3.4. Caracterización de los precursores catalíticos

3.4.1. Determinación del contenido metálico de los complejos inmovilizados

3.4.2. Tratamiento de las muestras

Se colocaron 0,1 g del complejo inmovilizado en un beaker de 250 mL al cual se le agregaron 5 mL de H_2SO_4 (conc). Se tapó con un vidrio de reloj y jinetillos y se calentó a alta temperatura en una plancha hasta que se observó la formación de humos densos de $SO_{3(g)}$. Se permitió la calcinación húmeda hasta no observar granos de polímero y se llevó casi a sequedad, observándose un líquido negro espeso. Se dejó enfriar y se agregaron 50 mL de agua destilada y persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) con agitación a baja temperatura (45-50 °C) en cantidad tal que se llevara a cabo la conversión del carbono a $CO_{2(g)}$ (2 g), obteniéndose una solución

casi incolora que se llevó a un volumen de 100 mL en un balón aforado. El procedimiento se realizó por triplicado. Estas soluciones se emplearon en la determinación de rodio por ICP y UV-Vis, así como de fósforo por esta última técnica.

3.4.3. Determinación espectrofotométrica del contenido de Rh por el método de acomplejamiento con EDTA

Siguiendo el procedimiento dado por Issa y col. [76] se tomó una alícuota de 6 mL de la solución de 100 mL de la muestra de rodio, y se le agregaron 4 mL de solución de EDTA 0,01M, 5 mL de un buffer fosfato de pH 4 o 5 e NaOH para ajustar al intervalo. Se llevó a ebullición por 7 minutos, se enrazó a 10 mL y se midió la absorbancia a una $\lambda = 360$ nm.

3.4.4. Análisis Espectroscópicos y Térmicos Realizados a Los Precursores Catalíticos

Espectroscopía de Infrarrojo

Se empleó un Espectrofotómetro de IR Buck Scientific model 500 y un Termo Nicolet 470 FT. Las muestras sólidas fueron pulverizadas empleando un mortero de ágata, mezcladas con KBr y se formó una pastilla empleando una prensa.

Espectroscopía de UV/VIS

Para los análisis en solución se empleó un espectrofotómetro UV/vis Perkin Elmer Lambda 10 con celdas de cuarzo de 1 cm y para los análisis en estado sólido se utilizó un Equipo de refractancia a 90°, con fibra óptica bifurcada (fibras de 200 nm,

1 para iluminación, 6 para recolección) acoplada a espectrofotómetro Ocean Optics USB2000.

Microscopía de Barrido y análisis elemental

Los estudios de morfología y análisis elemental superficial se hicieron en un microscopio marca JEOL, modelo JXA-8900R, con energía de aceleración del haz de 20 Kev y con sonda de electrones microanalizador de rayos X (EPMA).

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los estudios por XPS se realizaron en un instrumento Specs-Leybold dotado con un analizador Phoibos 150. Los análisis fueron llevados a cabo empleando radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV) a una potencia de 240 watts. La línea de C 1s (284,6eV) fue utilizada como referencia para calibrar las energías de ligadura (BE) de los diferentes elementos al corregir el efecto carga. La concentración atómica superficial en cada una de las muestras analizadas se calcula con una serie de factores de sensibilidad, suponiendo una distribución homogénea de los elementos. Se utilizó el software CASAXPS para la manipulación de la data.

Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Los análisis de DSC se realizaron en un equipo Perkin Elmer modelo DSC 7 a 20 °C por minuto con flujo de nitrógeno y un analizador termogravimétrico TGA 6 de Perkin Elmer a una temperatura inicial 30°C y final de 800°C con nitrógeno como gas de purga a un flujo de 20mL/min y velocidad de calentamiento de 20°C/min.

3.5. Pruebas catalíticas

Los estudios catalíticos se llevaron a cabo en un reactor por carga marca Parr 4590 (Figura 23) el cual está constituido por un recipiente hermético de acero inoxidable, una válvula de alimentación de gas cuya presión es fijada por un manómetro, una válvula de desalojo de gas, un rotor y una termocupla unida a un controlador de temperatura.

3.5.1. Olefina Modelo para la mejora de parámetros de reacción

En este estudio se emplearon las olefinas: 1-hexeno, ciclohexeno y 2,3-dimetil-1-buteno debido a que son olefinas que se encuentran comúnmente en naftas ligeras de petróleo, además de presentar diferente reactividad principalmente por la diferencia de impedimento estérico alrededor del doble enlace. Son así mismo las más empleadas para estudios de carbonilación de naftas [74, 77]. Luego de ensayos preliminares se decidió no usar la olefina 2-metil-2-buteno (olefina que estaba propuesta en los objetivos iniciales) debido a su elevada tasa de evaporación, poca disponibilidad y alto coste.

Como premisa de trabajo se planteó que las condiciones de carbonilación halladas para una olefina poco reactiva deberían también ser aquellas a las cuales las más reactivas deberían convertirse en buena proporción, por lo tanto se escogió como olefina modelo el ciclohexeno, debido a que se presenta en abundancia en los cortes de nafta ligera, y es una olefina interna que presenta una reactividad menor comparada con las olefinas terminales.

3.6. Procedimiento general para las pruebas catalíticas

En una corrida típica una masa dada del precursor catalítico se introduce en el vaso del reactor junto con 10 mL de solvente y un volumen definido de olefina. El reactor se carga y descarga 3 veces con nitrógeno y se introduce la mezcla CO/H₂ (1:1)



Figura 23: Reactor empleado en las pruebas catalíticas

hasta alcanzar la presión deseada a la temperatura del experimento. La velocidad de calentamiento del horno del reactor fue fijada en 160 °C/ hora.

Una vez concluida la reacción, se separa el catalizador por filtración y la fase líquida se analiza en un cromatógrafo de gases Buck Scientific 910 con una columna MTX-1 de 30 m x 0,52 mm x 1,0 mm y detector de ionización a la llama.

3.7. Procedimiento para la mejora de las condiciones de reacción.

El criterio empleado para la búsqueda de mejores condiciones de reacción fue la obtención de altas conversiones a productos oxigenados en preferencia a una alta regioselectividad, debido a que se esperaba siempre obtener alta proporción de acetales que están favorecidos termodinámicamente. En los casos donde la conversión no fue un parámetro determinante, privó la regioselectividad en la escogencia de las condiciones u otras consideraciones relacionadas a la economía del tiempo, energía o preservación de la actividad del catalizador.

Como condiciones iniciales se tomaron valores reportados en la literatura para la carbonilación en medio alcohólico empleando sistemas similares [71, 73, 78]. Estas

condiciones se emplearon para distinguir cuál de las fracciones granulométricas obtenidas durante el proceso de inmovilización de los sólidos es más activo.

Sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$: 0,3 mL de ciclohexeno (3 mmol); 0,14 g de catalizador ($2,4 \times 10^{-5}$ moles de Rh) para una relación sustrato/catalizador = 125, una presión de 350 psi de CO/H_2 , temperatura de 110 °C, 10 mL de metanol como solvente, un tiempo de reacción de 6 horas y una velocidad de agitación de 350 rev/min.

Sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$: 0,6 mL de ciclohexeno (5,9 mmol); 0,1219 g catalizador ($2,36 \times 10^{-5}$ moles Rh), para una relación sustrato/catalizador = 250, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 350$ psi, $T = 110$ °C, 10 mL de MeOH, tiempo = 4h, velocidad de agitación de 350 rev/min.

Para la mejora de los parámetros de reacción con los sistemas $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ y $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ se siguió el protocolo que se muestra en la Figura 24 .

En este protocolo, la mejor condición encontrada al variar un parámetro se mantiene subsecuentemente en la determinación del próximo parámetro.

Tomando en cuenta que durante la inmovilización de los complejos se obtuvieron fracciones de diferente granulometría gracias a la acción mecánica de molienda de la barra magnética de agitación sobre el polímero, así como diferentes contenidos metálicos dependiendo de las condiciones empleadas para el anclaje, se hizo un descarte inicial de los sólidos menos activos realizando pruebas catalíticas preliminares con las condiciones de reacción antes mencionadas.

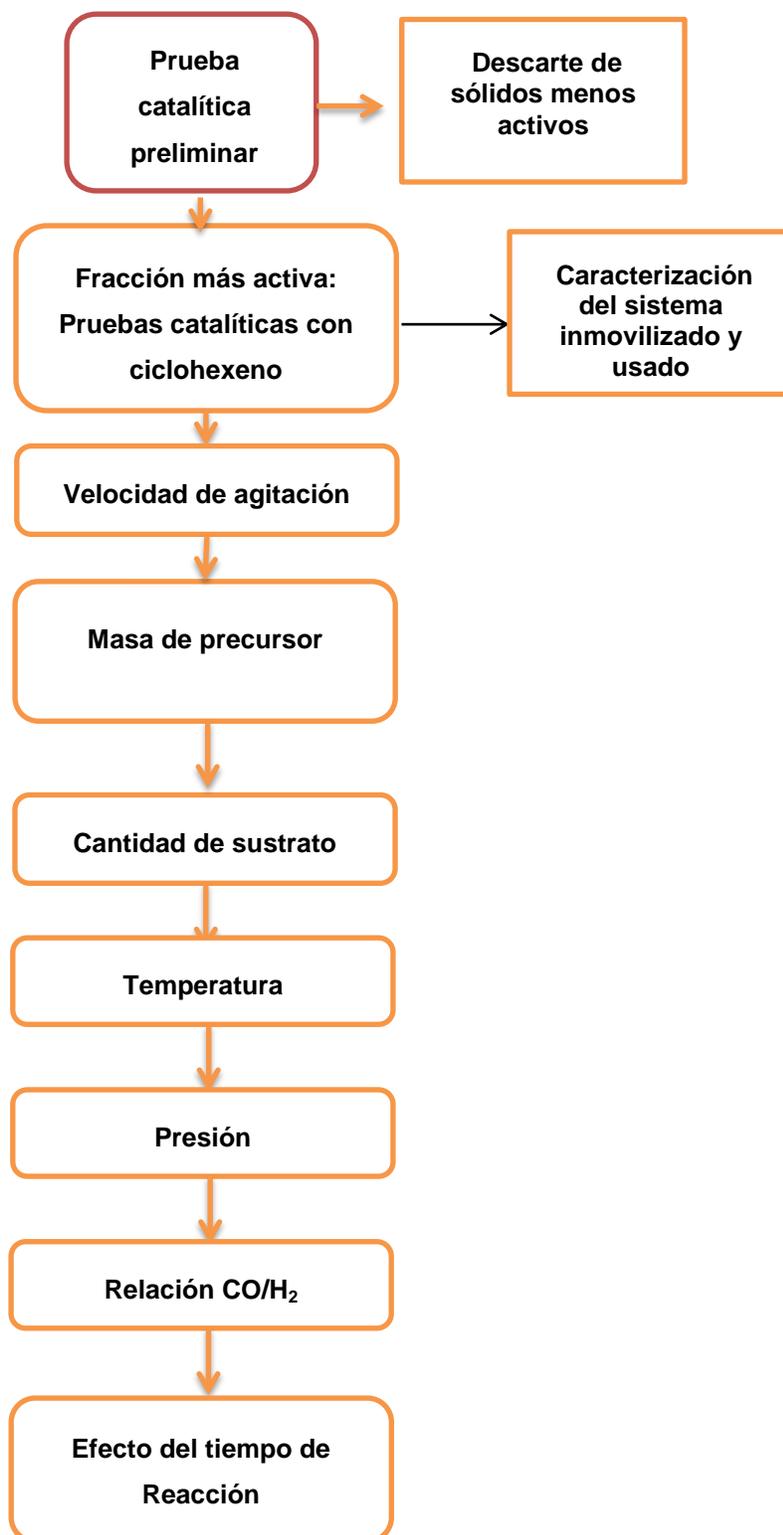


Figura 24: Protocolo general para la realización de los experimentos catalíticos

Una vez determinados las condiciones de reacción se realizaron experimentos adicionales con estas condiciones encontradas. Las condiciones para cada corrida catalítica serán especificadas en la parte inferior de las tablas de resultados para el experimento en cuestión.

3.8. Experimentos adicionales

Adicionalmente se hicieron experimentos para determinar el efecto de la variación de solvente, reciclaje de catalizador y presencia de agua. Estos experimentos se realizaron con las condiciones de reacción determinadas anteriormente.

3.8.1.1. Efecto de la variación del solvente

Se empleó además del metanol, etanol, propanol, butanol y etilenglicol como solventes de reacción (10 mL) a fin de observar su efecto en la actividad y selectividad en la reacción de carbonilación de olefinas.

3.8.1.2. Reciclaje del catalizador

Para el reciclaje del catalizador el sólido utilizado una vez se lavó repetidas veces con metanol, etanol y se dejó secar al aire antes de montar otra reacción. Para el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ el catalizador se utilizó en 4 ciclos y para el sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ por 2 ciclos.

3.8.1.3. Efecto de la presencia de agua

Se realizó la reacción de carbonilación empleando $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en presencia de 0,1 mL de agua (relación molar olefina/agua = 1/1) y se evaluó su efecto en la actividad y selectividad de la reacción de carbonilación de ciclohexeno a 6 horas de reacción. Con el sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ se añadieron 0,2 mL de agua (relación molar olefina/agua = 1/1) y se hizo la reacción de carbonilación de ciclohexeno a 3h de calentamiento.

3.8.2. Efecto de la formación de H^+ o sitios de acidez Lewis en el catalizador y su influencia en la actividad y selectividad de la reacción de carbonilación del ciclohexeno.

Se realizó un experimento para establecer la presencia de acidez Brönsted con el $Na_3[Rh(NO_2)_6]/P(4-VP)$ y el $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2/P(4-VP)$ y un experimento para detectar la presencia de sitios ácidos Lewis en el sistema nitro usado.

3.8.2.1. Acidez Brönsted

El primer experimento consistió en realizar la reacción a las mejores condiciones encontradas, pero agregando adicionalmente 0,1 mL de la base hidróxido de tetrabutilamonio (HTBA), solución al 25% en metanol, a fin de neutralizar la posible formación de H^+ durante la reacción.

3.8.2.2. Acidez Lewis

Este experimento de acetalización consistió en poner en contacto el aldehído que se produce en la reacción de carbonilación del ciclohexeno (ciclohexilcarboxaldehído) con metanol y el sólido $Na_3[Rh(NO_2)_6]/P(4-VP)$ ya usado una vez, en atmósfera de nitrógeno, a fin de comprobar la formación de acetal catalizada por sitios ácidos Lewis. A fin de eliminar cualquier traza de protones se realizó otro experimento al que se le agregó 0,1 mL de HTBA al 25% en metanol.

3.9. Prueba de las condiciones de reacción establecidas con otras olefinas y una mezcla ternaria empleando los sistemas

$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ y $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$.

Para ambos sistemas catalíticos soportados se llevó a cabo una reacción de carbonilación en metanol empleando el 1-hexeno y el 2,3-dimetil-1-buteno. Estos resultados se contrastaron con los resultados obtenidos bajo condiciones iniciales de reacción.

3.9.1. Mezcla ternaria

Se le denominó “Mezcla ternaria” a una mezcla de las siguientes olefinas: 1-hexeno (53,3% v/v), ciclohexeno (23,3% v/v) y 2,3-dimetil-1-buteno (23,3% v/v) que corresponde a una relación molar aproximada de (2,3:1,2:1,0) respectivamente. Una mezcla similar que incluyó la olefina 2-metil-2-penteno fue empleada por Suarez [73] y col. para probar el desempeño del sistema inmovilizado $[\text{Rh}(4\text{-picolina})_2]/\text{P}(4\text{-VP})$ y se seleccionó esta composición a fin de comparar ambos sistemas. Esta mezcla se probó con ambos catalizadores soportados bajo las mejores condiciones encontradas, empleando metanol como solvente y se comparó el comportamiento de cada olefina individualmente y en mezcla de estas.

3.10. Reacciones en medio homogéneo

Empleando las mejores condiciones de reacción se realizó con fines comparativos una prueba catalítica empleando el complejo $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ en medio homogéneo, para la mezcla ternaria y para cada una de las olefinas individuales que componen la mezcla. Las reacciones homogéneas con $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ no se pudieron realizar debido a la insolubilidad del compuesto en metanol y mezclas de agua/metanol, incluso a altas temperaturas.

3.10.1. Prueba de la gota de mercurio para la carbonilación con $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$ en medio homogéneo.

A fin de comprobar si el catalizador llevó a cabo la reacción en medio homogéneo y descartar la formación de coloides metálicos y nanopartículas se realizó la prueba de la gota de mercurio. En esta prueba se añadió una gota de mercurio a la mezcla de reacción para amalgamar cualquier agregado metálico o coloide que se haya podido formar por descomposición o lixiviación del metal del catalizador.

3.11. Procedimiento empleado en el análisis cromatográfico de los productos de reacción

La identificación cromatográfica se hizo por comparación con patrones o por análisis de GC/MS y la cuantificación se realiza con el método de normalización de áreas con factor de respuesta [79].

La inyección al cromatógrafo de gases se realizó empleando una inyectora de 10 μ L y la cantidad de muestra introducida fue en todos los casos 0,5 μ L. El gas de arrastre fue nitrógeno con un flujo de 10 mL/min.

Se empleó una rampa de calentamiento del horno como la mostrada para separar los productos de reacción.

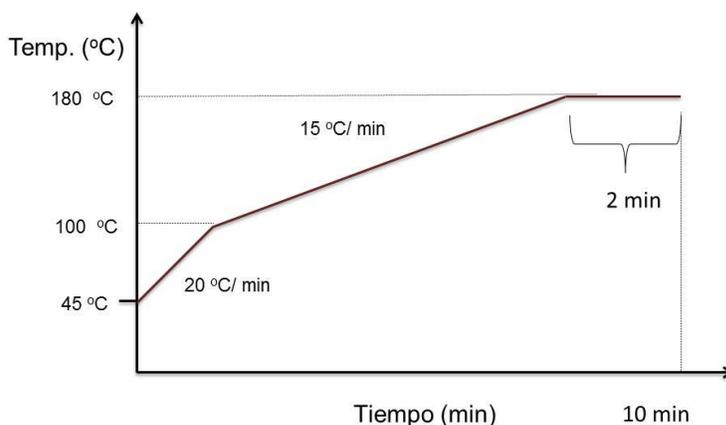


Figura 25: Rampa de calentamiento empleada para el análisis de los productos de reacción.

3.12. Cálculo de parámetros catalíticos

Se utilizaron como criterios de actividad catalítica el porcentaje de conversión a productos oxigenados, el número de conversión (TON), la frecuencia de conversión (FC) y la selectividad de acuerdo a las siguientes fórmulas:

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

$$\text{TON} = \frac{(\text{moles de producto})}{(\text{moles de catalizador})}$$

$$\text{FC} = \frac{(\text{moles de producto})}{(\text{moles de catalizador} \times t_c)} \quad \text{con } t_c = \text{tiempo de calentamiento}$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{(\text{moles del producto de interes})}{\sum(\text{moles todos los productos})} \times 100\%$$

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Inmovilización de los complejos

4.1.1. Estudio de las condiciones para la Inmovilización del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ en P(4-VP)

En la Tabla 9 se muestran las condiciones de inmovilización utilizadas teniendo como objetivo lograr la mayor retención del complejo por parte del polímero (2% m/m en Rh), de forma eficiente.

Se observó que para un mismo solvente, a una misma temperatura, el complejo se coordinó al polímero en mayor proporción a medida que se permitió más tiempo de contacto (fila 1 y 2). Sin embargo, para un tiempo prolongado de agitación de 96 h, no se logró más que un 50% de inmovilización a temperatura ambiente, por lo que estimaron que a tiempos aún más prolongados no aumentaría el porcentaje de inmovilización.

Al aumentar la temperatura hasta llegar al reflujo del solvente aumentó la eficiencia de la inmovilización llegando a un 0,54% de rodio en 24 horas, mientras que para

Tabla 9: Condiciones de anclaje del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ en la P(4-VP) y contenido de metal en el precursor catalítico

Entrada	Solvente	Temperatura (°C)	Tiempo de agitación (h)	% m/m Rodio
1	Agua	27	48	0,52
2	Agua	27	96	1,00
3	Agua	reflujo	24	0,54
4	Agua	reflujo	72	1,60
5	Agua/Etoxi-etanol 1:1	reflujo	24	0,55
6	Agua/Etoxi-etanol 1:1	27	48	0,45

El agua fue el único solvente en el cual la sal tuvo alguna solubilidad, incrementándose notablemente a 70 °C. Se emplearon las mezclas 2-etoxietanol/ agua a fin de incrementar la temperatura de reflujo del agua manteniendo una polaridad relativamente alta que favoreciera la disolución de la sal.

La comparación entre la entrada 5 y 3 indicó que el proceso no se vio afectado significativamente al disminuir la polaridad del solvente empleando la mezcla Agua/etoxietanol 1:1 a un tiempo de 24 horas a temperatura de reflujo, siendo también comparable al experimento de inmovilización realizado a temperatura ambiente (tabla 9, entrada 1).

Al hacer la inmovilización en agua a temperatura de reflujo por 72 horas se obtuvo la mayor cantidad de rodio soportado llegando a 1,60% m/m.

Se escogió el 2-etoxietanol como solvente por su alta polaridad y miscibilidad con el agua. Se necesitó emplear solventes de alta polaridad debido a que es necesario promover el hinchamiento del polímero desarrollando su estructura terciaria para hacer al complejo más accesible a los sitios básicos en todo el material. Esto se logró escogiendo un solvente o mezcla de ellos tal que tuvieran una interacción intermolecular con el polímero que permitiera contrarrestar las interacciones entre sus cadenas [80].

Se observó que los complejos inmovilizados preparados a temperatura de reflujo presentan un color amarillo tostado mientras que los preparados a temperatura ambiente permanecen blancos tal como la poli(4-vinilpiridina). Esta diferencia de color se puede deber a la formación de especies diferentes y a fin de trabajar con el catalizador que contuviera la especie más activa se realizó una prueba de actividad catalítica hacia la reacción de carbonilación de 1-hexeno con los catalizadores al 1,0% de Rh obtenido a temperatura ambiente y 1,60% de Rh a temperatura de reflujo.

Como se mencionó anteriormente, independientemente del contenido metálico de los sólidos, se obtuvieron dos fracciones de diferente granulometría que obedece a la ruptura de las partículas del polímero por el agitador magnético durante el proceso

de inmovilización. Es importante la separación de estas fracciones ya que se comprobó durante los estudios catalíticos subsecuentes que no hay reproducibilidad en la actividad catalítica del sólido si no se separan las fracciones por tamizado.

4.1.2. Inmovilización de $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2$ en la P(4-VP)

Se escogió la mezcla 2-etoxietanol/agua (80:20) v/v como solvente por su alta polaridad, necesaria para promover el hinchamiento del polímero como se explicó anteriormente y hacer así accesible el complejo al interior de las partículas poliméricas, garantizando una alta dispersión de los sitios activos. Esta misma mezcla se había empleado para la inmovilización del complejo $[Rh(COD)(4-picoline)_2]PF_6$ con COD = 1,5 ciclooctadieno, en este mismo polímero [75].

En 2-etoxietanol el complejo es parcialmente soluble, pero esto no impide que la inmovilización se lleve a cabo efectivamente, ya que la fracción insoluble se va haciendo soluble a medida que el polímero lo va extrayendo de la solución. En THF donde el complejo es totalmente soluble se obtuvo idéntico resultado. En tolueno el complejo también se solubilizó pero el contenido metálico luego del procedimiento de anclaje es muy bajo (< 0,10%) debido a que este solvente no produce el hinchamiento del polímero por su baja polaridad. Se realizó el análisis de contenido metálico midiendo por UV-Vis la cantidad de complejo que no se incorporó al polímero encontrándose 1,98% m/m en Rh, siendo el procedimiento altamente eficaz al usar el 2-etoxietanol.

Se decidió trabajar con el sólido preparado en la mezcla 80:20 etoxietanol:agua debido su alta eficacia para la inmovilización del complejo.

4.2. Pruebas catalíticas preliminares: carbonilación de ciclohexeno con el precursor $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en metanol. Selección del tamaño de partícula y porcentaje de metal.

Estas pruebas se realizaron a fin de determinar cuál era la especie más activa entre los catalizadores obtenidos al 1,00% y 1,60% m/m en Rh y cuál de las fracciones granulométricas separadas presentaba mayor actividad catalítica hacia la reacción modelo de carbonilación de 1-hexeno en metanol.

En la Tabla 10, cuando se compara un mismo precursor catalítico (entrada 1 y 3 o 2 y 4), se observa que a menor tamaño de partícula hay un incremento de la actividad catalítica hacia la formación de acetales y por tanto de productos oxigenados. Esto se puede explicar por la mayor exposición de los centros activos a los reactivos al disminuir el tamaño de partícula del precursor catalítico.

Los productos que se pueden formar se muestran en la Figura 26. En todos los casos se produce predominantemente el acetal y en menor proporción se produce el ciclohexilcarboxaldehído (CHC).

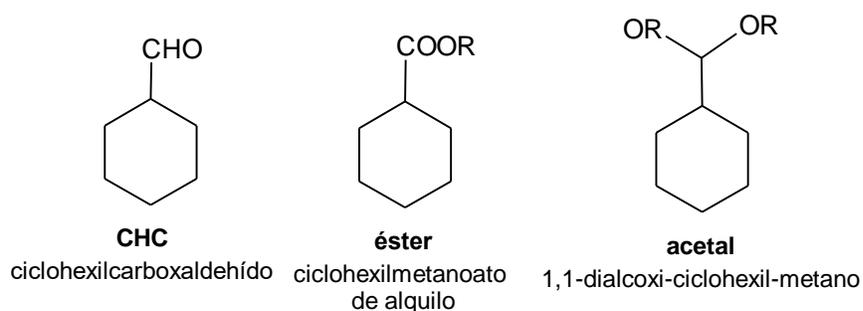


Figura 26: Productos que se forman en la carbonilación en medio alcohólico del ciclohexeno.

Tabla 10: Conversión y Frecuencia de conversión en la hidroestefiración- acetalización de ciclohexeno con dos fracciones de diferente tamaño y contenido metálico de $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en metanol

Entrada	% Rh (m/m)	Tamaño partícula (μm)	% conversión	FC CHC x 24 h	FC Acetal x 24 h
1	1,0	115-74	11	14	71
2	1,6		17	11	74
3	1,0	74-63	16	26	54
4	1,6		24	18	102

Condiciones: 0,3 mL de ciclohexeno (2,4 mmol); 10 mL de MeOH, S/C = 125; $\text{P}(\text{CO}/\text{H}_2) = 350$ psi; $T = 110$ °C, tiempo 6 h, 350 rev/min, 0,3 mL anisol como estandar interno. 0,1234 g de catalizador al 1,60% o 0,1974 al 1,00%.

Cabe la posibilidad de que debido a la diferente actividad catalítica y color que mostraron estos sólidos, las especies activas sean diferentes a estas dos concentraciones de metal. Sin embargo por problemas con la disponibilidad de ciertos análisis se realizó la caracterización completa del sólido que presentó mayor actividad catalítica. (1,6% m/m en Rh y 74-63 μm de tamaño).

Si se toma la fracción de mayor tamaño, se muele manualmente para obtener la fracción de menor tamaño y se prueba su actividad catalítica, no se encuentran diferencias significativas con la fracción que se obtiene directamente en el procedimiento de inmovilización.

Se decidió preparar el sólido que dio mejor actividad catalítica en cantidades mayores (entrada 4) a fin de evitar los problemas de baja reproducibilidad catalítica que se encontró al preparar el complejo inmovilizado en la P(4-VP) en varias cargas pequeñas, e iniciar con este sólido los estudios catalíticos y de caracterización. El contenido metálico establecido por la técnica ICP y comprobado por análisis UV-Vis fue de **1,70% Rh p/p**. Este último es el complejo inmovilizado que se empleó en todas las pruebas catalíticas.

4.3. Pruebas catalíticas preliminares: Carbonilación de ciclohexeno con $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en metanol. Selección del tamaño de partícula.

De forma similar al sistema anterior, se estudió la influencia del tamaño de partícula en la actividad catalítica hacia la reacción de carbonilación del ciclohexeno en metanol a fin de escoger la fracción de tamaño más activa.

La fracción de menor tamaño produjo un incremento en la conversión bajo las mismas condiciones de reacción, con una actividad ligeramente superior para la formación de acetales comparada con la fracción de mayor tamaño. (ver Tabla 11) El menor tamaño de la partícula conlleva a una mayor accesibilidad de los sitios activos en la fase polimérica, aumentando la actividad. Es por ello que esta fracción se escogió para ser empleada en los experimentos catalíticos subsiguientes.

Tabla 11: Conversión y Frecuencia de conversión en la hidroestefiración- acetalización de ciclohexeno con $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m de dos fracciones granulométricas distintas.

Ent.	Tamaño partícula (μm)	% conversión	FC CHC x 24 h	FC Éster x 24 h	FC Acetal x 24 h
1	115-74	39	47	32	505
2	74-63	51	84	92	591

Condiciones: 0,6 mL de ciclohexeno (5,9 mmol); 0,1219 g catalizador ($2,36 \times 10^{-5}$ moles Rh), 10 mL de MeOH, S/C = 250; $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 350$ psi; $T = 110$ °C, tiempo 4h, 350 rev/min.

4.4. Caracterización de los Sistemas Inmovilizados

4.5. Caracterización del Sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,70% m/m en Rh

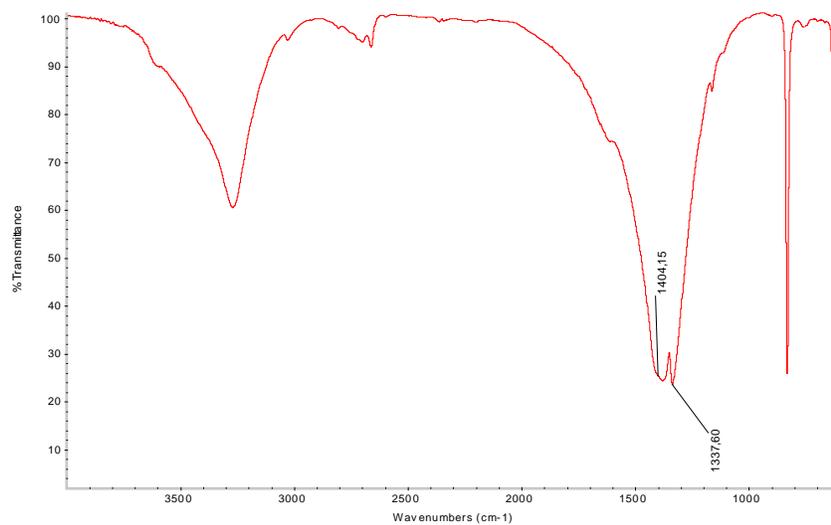
El espectro de infrarrojo del sistema inmovilizado es similar al de la P(4-VP), pero con la presencia de las bandas correspondientes al stretching simétrico y asimétrico de los grupos nitro coordinados al metal (Figura 27). Estas bandas se encuentran desplazadas a menores longitudes de onda comparadas con las bandas correspondientes del espectro del $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ (Tabla 12).

Estos desplazamientos indican que efectivamente el complejo de rodio se encuentra presente en la matriz del polímero y reflejan un cambio en el entorno electrónico del metal que se explica por la sustitución de algunos ligandos nitro por grupos piridinas del polímero o moléculas del solvente que son mejores donantes de densidad electrónica. Una banda ancha de agua adsorbida en el polímero no permitió observar la presencia de agua coordinada, que si puede distinguirse en el espectro de XPS. El desplazamiento de los enlaces C-N de las piridinas no es significativo cuando se compara con el observado en otros estudios para complejos de Co y Zn soportados en el mismo polímero [81], donde los desplazamientos se encuentran en el orden de 20 cm^{-1} , Sin embargo, en aquellos estudios el entorno de los metales es completamente distinto al estar enlazados ligandos dadores π como el Cl^- y no aceptores π como el caso presente.

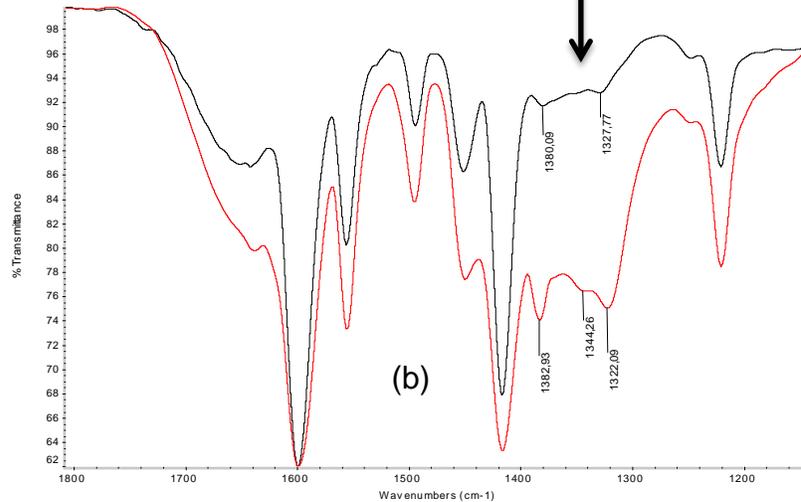
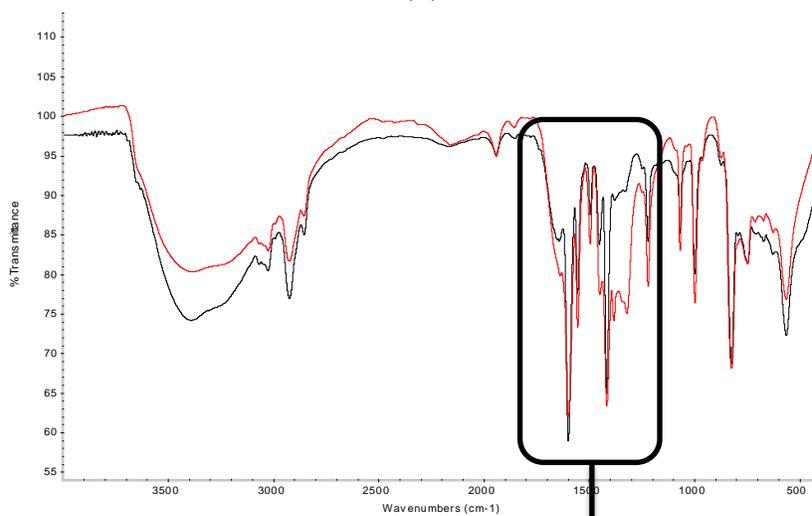
Tabla 12: Frecuencias en el infrarrojo^a y asignación para el sistema soportado y no soportado

P(4-VP)	$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$	Asignación	Δv
$v \text{ (cm}^{-1}\text{)}$				
1600		1597	v as C-N	3
	1404	1382	v as N-O	22
	1344, 1337 doblete	1322	v sim N-O	15

^a Espectros tomados en KBr



(a)



(b)

Figura 27: Espectro de IR de (a) $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ y (b) sobreposición del espectro de la P(4-VP) en negro y del complejo inmovilizado en rojo, tomados en KBr. Ampliación entre 1800 y 1150 cm^{-1}

El estudio de morfología por microscopía electrónica de barrido (Figura 28) muestra que no hubo cambios morfológicos asociados al proceso de tamizado al comparar las fracciones granulométricas de 115-74 y 74-63 μm de la P(4-VP) con una muestra de polímero sometido a las mismas condiciones de preparación del sistema inmovilizado sin presencia de la sal de partida. Sin embargo, en el complejo inmovilizado si hay pérdida parcial de la estructura de aglomerados de granos con superficie lisa que muestra la P(4-VP).

El análisis elemental muestra mayor concentración de rodio en las zonas donde se ha perdido la estructura descrita, lo que pudiera indicar que el Rh se encuentra efectivamente enlazado al polímero y que su presencia conlleva a un reordenamiento estructural del polímero. Este mismo fenómeno ha sido observado al inmovilizar $[\text{Rh}(\text{COD})(4\text{-picolina})_2]\text{PF}_6$ (COD = 1,5-ciclooctadieno) y CuCl_2 en el mismo polímero [63, 75].

Los espectros de EDX (Análisis de Energías Dispersivas de Rayos X) tomados sobre al menos 10 zonas de la muestra ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$) escogidas al azar mostraron la presencia de rodio en todas ellas (Figura 29), indicando una dispersión homogénea del complejo en toda la muestra.

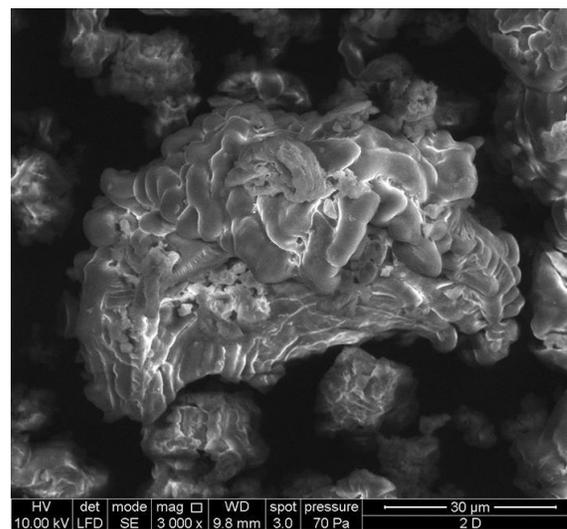
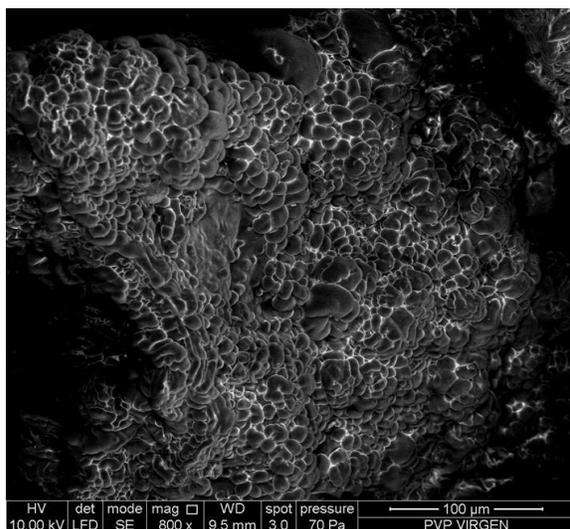


Figura 28: Microscopia de barrido del polímero P(4-VP) (izquierda) y del complejo inmovilizado en P(4-VP) (derecha)

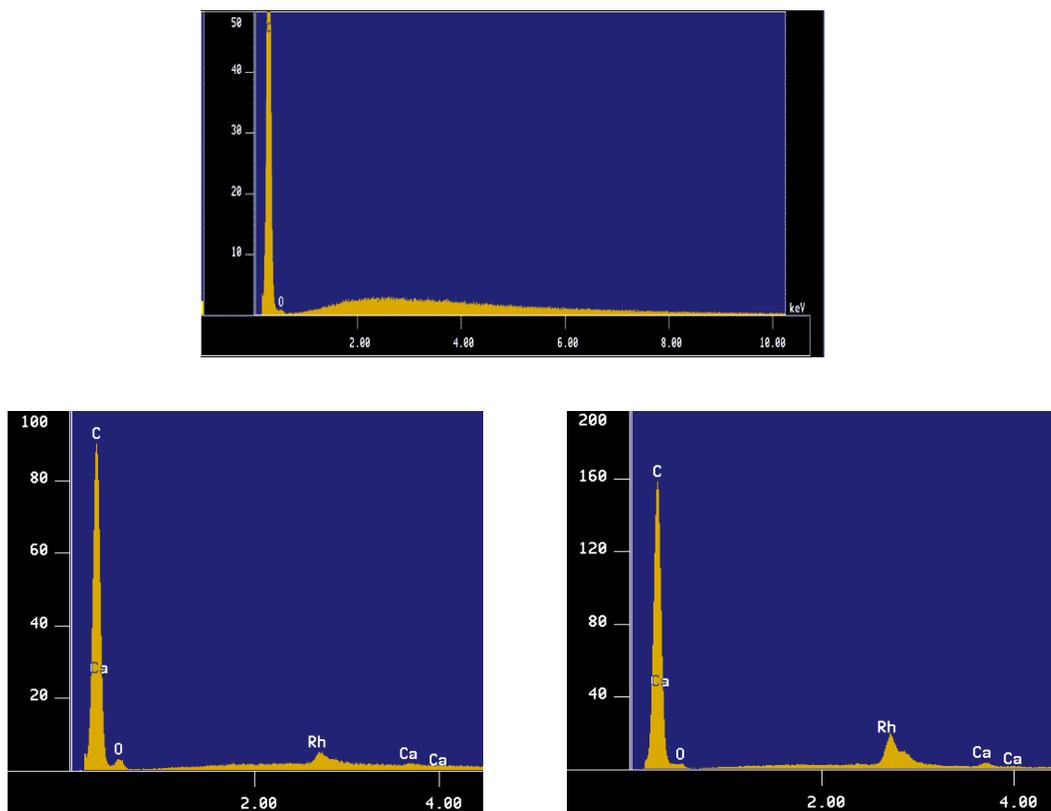


Figura 29: Espectros de EDX de la P(4-VP) en un área de 2,5 x 2,5 mm (superior). Para el complejo inmovilizado en un área de 2,5 x 2,5 mm (izquierda) y sobre un área de 30x30 μm^2 en una partícula del mismo (derecha).

El espectro de DR/UV-vis en el que se utilizó la P(4-VP) como fondo (background) muestra claras diferencias entre el $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ y el sistema inmovilizado (Figura 30). En la sal de partida se observan únicamente las transiciones de transferencia de carga [82] entre 200-400 nm mientras que en el sistema inmovilizado se observa además una banda ancha centrada en 414 nm que podría corresponder a transiciones del tipo d-d del metal. Las transiciones electrónicas están formalmente prohibidas por las reglas de selección en entornos octaédricos como el del ion $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, pero se infiere que el entorno del metal perdió su simetría inicial por sustitución de sus ligandos en la inmovilización, y es en esta situación que pueden aparecer transiciones electrónicas como la observada.

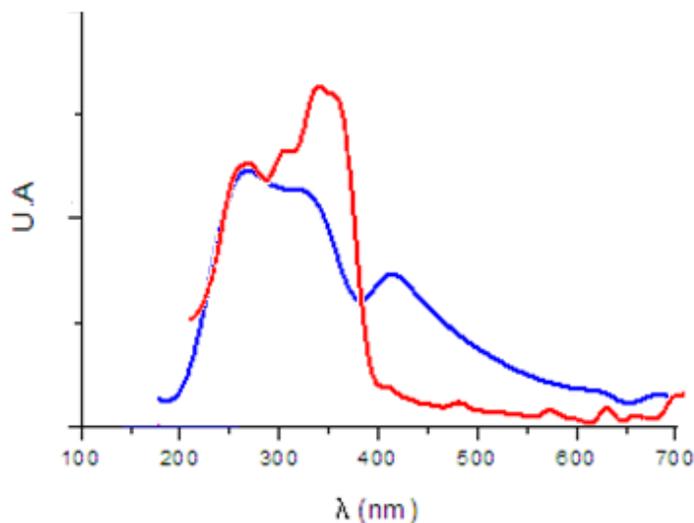


Figura 30: Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del $\text{Na}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ (rojo), y del complejo inmovilizado (azul).

Para el análisis por XPS las señales fueron corregidas por el valor del carbono adventicio. Las señales estudiadas fueron el N 1s, Rh $3d_{5/2}$ y O 1s, comparando el complejo de partida con el sistema inmovilizado. No se observó la presencia de sodio presente en la sal de partida como contraión indicando que las especies inmovilizadas son neutras o presentan carga positiva.

La señal de N 1s de la P(4-VP) muestra una señal constituida por dos componentes: el primero a 398,4 eV designada como \mathbf{N}_2 que se asigna a las piridinas libres y el segundo a 400 eV (\mathbf{N}_1) que corresponde a grupos piridínicos que interactúan débilmente con moléculas de agua formando puentes de hidrógeno (Tabla 13). Como está reseñado en la literatura [83], esta quimisorción previene la remoción de estas moléculas de agua que no se pueden eliminar fácilmente con el tratamiento de calor y vacío al que se somete el polímero luego de la inmovilización y explica la banda ancha observada en la región entre 4000 y 3000 cm^{-1} en el espectro de IR de la P(4-VP). Esta banda ancha en el infrarrojo no permite determinar la presencia de agua coordinada al metal, sin embargo, en el estudio de XPS, la señal de O 1s indica que esta interacción sí se encuentra presente como se verá más adelante.

Tabla 13: Valores de energía de ligadura y asignación de átomos para la P(4-VP) y los sistemas : $K_3[Rh(NO_2)_6]$, $Na_3[Rh(NO_2)_6]/P(4-VP)$ y $Na_3[Rh(NO_2)_6]/P(4-VP)$ usado

Compuesto	Rh 3 d _{5/2} (FWHM)	Energía de ligadura (eV) N 1s (FWHM)	O 1s (FWHM)
P(4-VP)		N ₁ 400,0 N ₂ 398,4 (2,6) N ₃ 405,5	
$Na_3[Rh(NO_2)_6]$ /P(4-VP)	Rh ₁ 309,6 (2,6)	N ₄ 403,0 N ₅ 398,8 N ₁ 398,4 (2,6)	O ₁ 533,4 O ₂ 531,4 O ₃ 530,6 (2,7)
$K_3[Rh(NO_2)_6]$	310,5	404,1	
$Na_3[Rh(NO_2)_6]$ /P(4-VP) usado	Rh ₁ 309,7 Rh ₂ 308,3 Rh ₃ 306,3		
C adventicio (284,6 eV)			

La señal de Rh 3d_{5/2} en el sistema inmovilizado (309,6 eV) se encuentra desplazada en 0,9 eV hacia menores energías de ligadura al compararla con el valor reportado de 310,5 eV para el $K_3[Rh(NO_2)_6]$ [84], tomado como referencia por su analogía estructural con el compuesto de sodio. Este desplazamiento se puede atribuir a la coordinación de las piridinas del polímero al metal. El valor de energía de ligadura indica que el rodio mantiene el estado de oxidación (III) durante el procedimiento de inmovilización, lo cual es congruente con la ausencia de señales en el espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) para un sistema d⁶ con espines apareados.

En el sistema inmovilizado la señal de N 1s aparece como un doblete, indicando la presencia de diversas especies nitrogenadas. Esta señal está compuesta a su vez por cuatro señales: Una fracción de grupos piridínicos a 398,4 eV se asignan a las piridinas libres y otra fracción a 398,8 eV a las piridinas coordinadas al metal. La señal a 403,0 eV se asigna a grupos nitro coordinados.

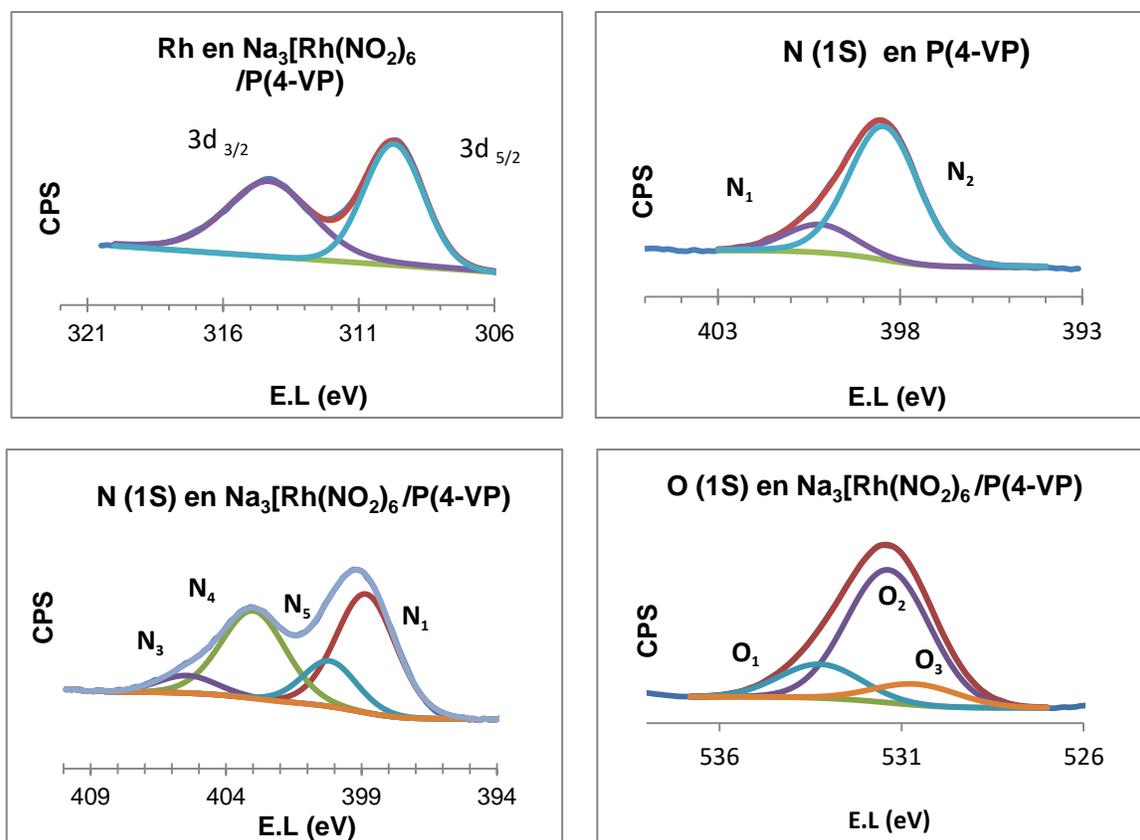


Figura 31: Espectros de XPS con señales contribuyentes para N para la P(4-VP) y del Rh, N y O en el sistema inmovilizado.

Este valor de energía de ligadura se encuentra en el intervalo reportado para nitro complejos de rodio [85] y se encuentra 1,1 eV desplazada hacia menores energías de ligadura cuando se compara con el complejo análogo $K_3[Rh(NO_2)_6]$ (404,1 eV), debido al efecto electrónico que ejercen los ligandos piridínicos sobre el metal. La señal a 405,4 eV se asigna al ión nitrito libre que indica que este puede estar como contraion y sugiere la presencia de especies cargadas positivamente.

Las relaciones atómicas N/Rh y O/Rh correspondientes a las señales deconvolucionadas sugieren la presencia de varias especies metálicas con diferente número de grupos nitro coordinados al átomo de rodio. La relación atómica N(398.8 eV) /Rh = 1,9 indica que hay dos piridinas coordinadas por cada átomo de rodio mientras que la relación N(403.0 eV) /Rh = 1,7 pudiera indicar dos grupos nitro

coordinados por átomo de rodio. Las posiciones de coordinación restantes deben estar ocupadas por moléculas de agua tal como lo indica el valor de energía de ligadura para una de las señales de O 1s a 533, 4 eV. Un valor similar a este está reportado para el agua coordinada en el complejo $[\text{Fe}(\text{pipem})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ con pipem=ácido pipemídico cuya estructura fue establecida por difracción de rayos X y otro valor similar se encuentra para el $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (533,0 eV) [86].

El análisis termogravimétrico del sistema inmovilizado muestra una pérdida de masa de 8% que corresponde a la desorción de agua superficial/coordinada entre los 40-160 °C. Una pequeña pérdida alrededor entre los 200-245 °C se atribuye a la descomposición de grupos nitro para dar NO (g).

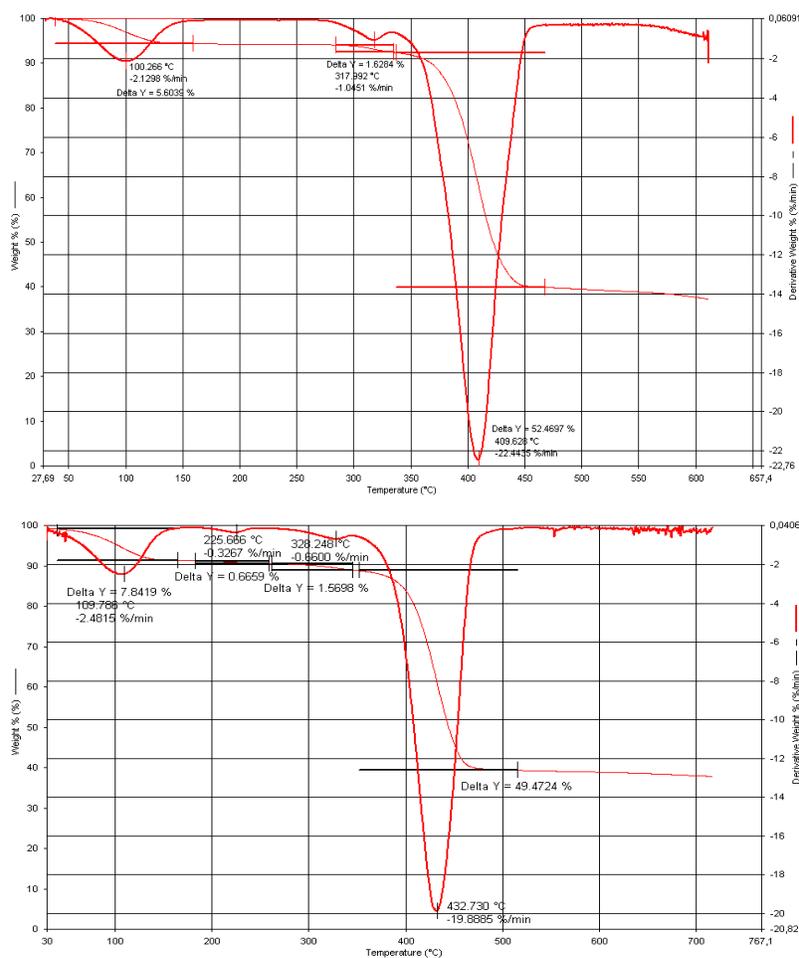


Figura 32: Análisis TGA y derivada de la P(4-VP) (superior) y del complejo inmovilizado (inferior)

El análisis de calorimetría diferencial de barrido del complejo inmovilizado mostró un incremento de la temperatura de transición vítrea en $9,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ cuando se compara con la T_g de la P(4-VP) ($127,1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Un incremento de entre $10\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ se ha asociado a un aumento en la rigidez reticular del polímero que se produce por coordinación de grupos de una misma cadena del polímero al metal. Incrementos mayores se han asociado a coordinación de dos cadenas diferentes a un mismo centro metálico [87]. Se ha reportado este mismo fenómeno del aumento de la T_g de la P(4-VP) en sistemas soportados de rutenio [81], osmio [88], y cobre [89].

Los análisis anteriores llevan a proponer un conjunto de estructuras donde el átomo de rodio pudiera estar coordinado a dos piridinas, no descartando la presencia de especies donde una o tres piridinas se encuentren unidas al metal. Los demás ligandos de la esfera interna estarían conformados por grupos nitro y moléculas de agua que variarían según a la fórmula $[(P(4-VP))_2Rh(H_2O)_{3-x}(NO_2)_x]^{-3-x}$ con $x = 0\text{-}3$ (Figura 33). Estas especies isómeras de hidratación se plantean en base a los valores no enteros obtenidos para la relación atómica N 1s (nitrito libre)/Rh $3d_{5/2}$.

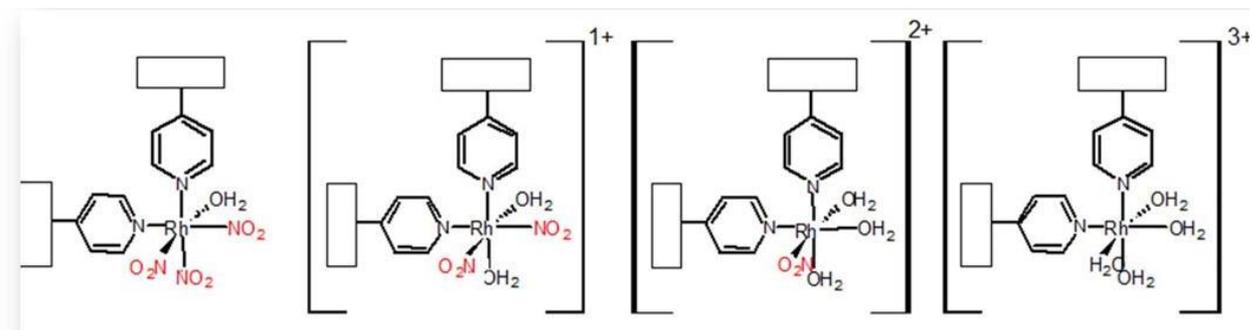


Figura 33: Algunas estructuras propuestas para la coordinación de los ligandos al átomo de rodio en el $Na_3[Rh(NO_2)_6]/P(4-VP)$

4.5.1. Caracterización por XPS e IR del sistema inmovilizado luego de una reacción catalítica.

La manera más idónea de determinar la naturaleza de las especies catalíticamente activas es realizar análisis espectroscópicos *in situ* durante la corrida catalítica. Sin embargo puede obtenerse evidencia indirecta de la naturaleza de estas especies realizando el análisis del sólido luego de una reacción.

El sólido empleado para estos análisis fue uno utilizado en una reacción bajo las mejores condiciones de reacción (90 °C, 550 psi de CO/H₂ 1:1).

El espectro de IR del sólido usado en una reacción a 90 °C muestra la desaparición de las bandas de los ligandos nitro y la aparición de una banda a 2029 cm⁻¹ y otra a 1869 cm⁻¹ en la región carbonílica (Figura 34 superior). La primera se asigna al carbonilo lineal y la segunda banda a carbonilos tipo puente que sugieren la presencia de especies polinucleares. Este mismo resultado es confirmado por el estudio de la señal Rh 3d_{5/2} en el espectro de XPS donde aparecen contribuciones de los estados de oxidación (III), (I) y (-I), siendo los valores de energía de ligadura 309; 308,3 y 306,3 eV respectivamente (**Figura 34** inferior). El estado de oxidación (III) (pico **Rh₁**) corresponde al complejo sin reducir y los estados de oxidación (I) y (-I) (picos **Rh₂** y **Rh₃** respectivamente) a los agregados metálicos. El estado de oxidación negativo se produce por desproporción de una especie de Rh (0) tal como ha sido reportado en sistemas de rodio en presencia de piridinas [90]. Esta especie de Rh (0) se debe haber formado transitoriamente ya que no es contribuyente en la señal de rodio 3d_{5/2} del catalizador usado.

Se observó además la presencia de rodio no reducido **Rh₁**

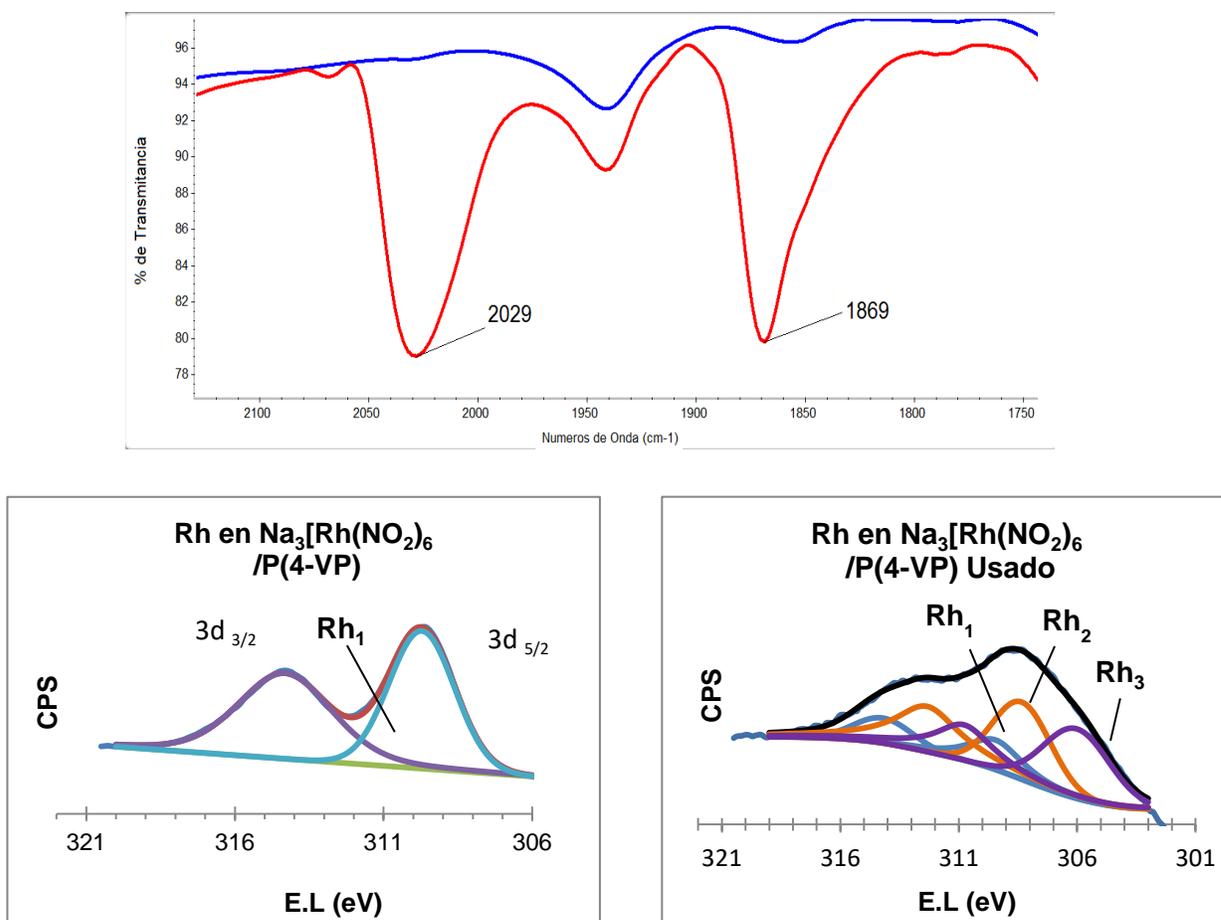


Figura 34: Superior: Espectro de IR del precursor catalítico (azul) y catalizador usado (rojo) en la región entre 2100-1750 cm^{-1} . Inferior: Espectros de XPS del precursor catalítico (izquierda) y del catalizador usado (derecha)

4.6. Caracterización del Sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m

La principal característica del espectro de Infrarrojo del complejo $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ que se puede observar en la Figura 35 (a) es la pronunciada banda de estiramiento del grupo carbonilo ubicada a 1965 cm^{-1} . Esta banda aparece en forma de singlete debido a que solo existe un carbonilo en la molécula. Se aprecia también el estiramiento $\text{Csp}^2\text{-H}$ a 3045 cm^{-1} del anillo aromático unido al fósforo.

Para el complejo inmovilizado se observa en general un desplazamiento de gran parte de las bandas características de la poli(4-vinilpiridina) en un promedio de $3\text{-}4 \text{ cm}^{-1}$, respecto al polímero puro, lo cual es indicio de coordinación. La banda situada a 1602 cm^{-1} correspondiente al $\nu(\text{C-N})$, se desplaza 5 cm^{-1} hacia mayores números de onda (Tabla 14), siendo atribuible este pequeño corrimiento al poco contenido metálico del catalizador (2%). Otra banda que se encuentra desplazada en 6 cm^{-1} corresponde a un modo de vibración c=c del anillo aromático lo que también da indicio de coordinación. La banda que aparece en el precursor a 1965 cm^{-1} se atribuye al carbonilo coordinado al átomo de Rh. La baja intensidad de esta señal también puede deberse a la baja concentración del complejo en la matriz polimérica.

Tabla 14: Desplazamiento de las bandas de IR de la P(4-VP) y el complejo $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, luego del proceso de inmovilización

P(4-VP)	$\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$	$\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$	Asignación	$\Delta\nu$
$\nu (\text{cm}^{-1})$				
1597		1602	ν as C-N	5
	1965	1965	ν C=O	0
1451		1457	ν C=C	6

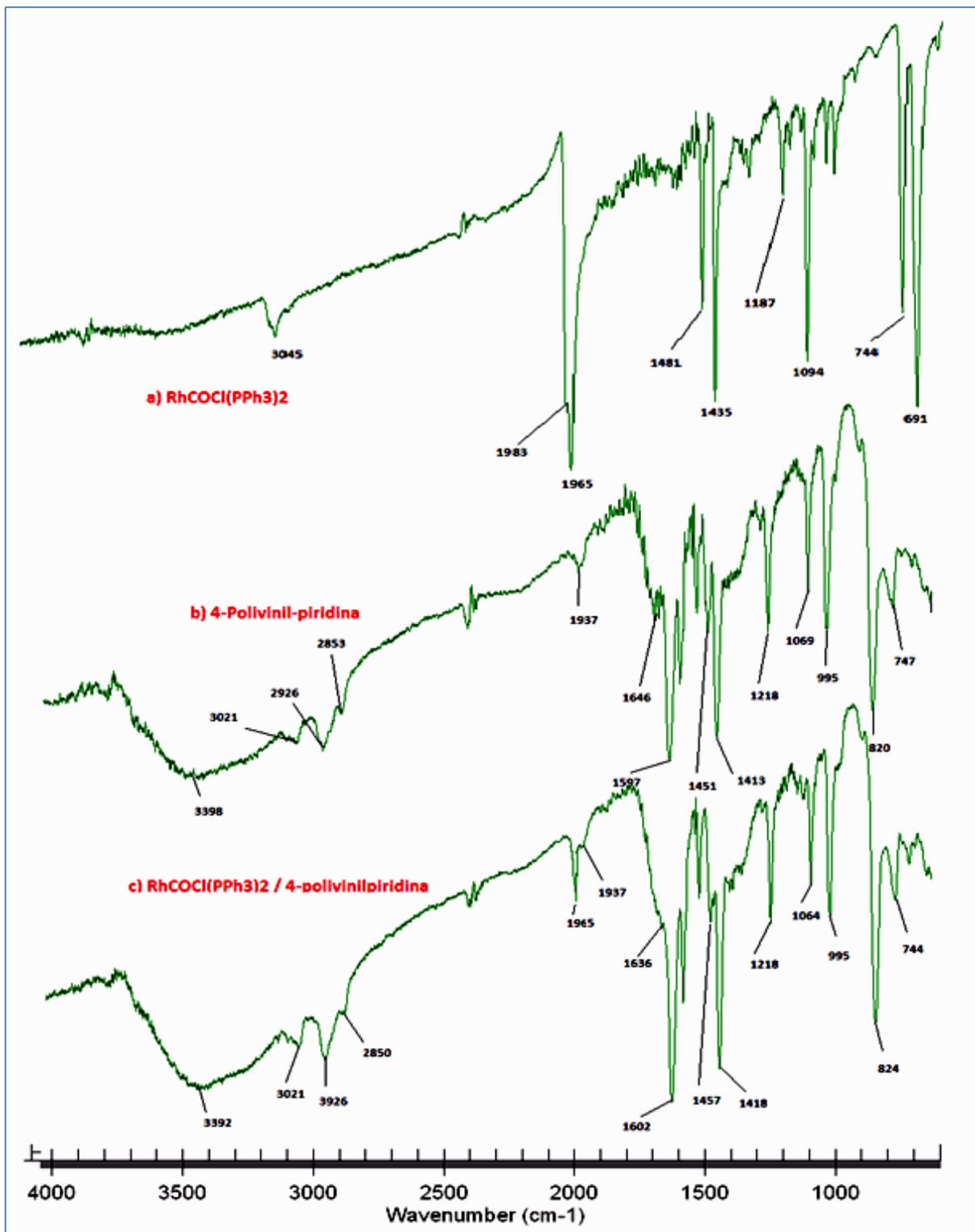


Figura 35: Espectros de IR de a) Rh(CO)Cl(PPh₃)₂, b) P(4-VP) y c) Complejo inmovilizado.

Aunque la frecuencia del carbonilo pareciera no indicar cambios en la esfera de coordinación del metal luego del anclaje, existen reportes en la literatura que muestran valores muy cercanos para el $\nu(\text{C}=\text{O})$ en los complejos análogos del tipo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{X})\text{PPh}_3$, siendo $\text{X} = 4\text{-metilpiridina}$ o piridina . En estos casos la frecuencia de estiramiento del carbonilo fue de 1960 cm^{-1} y 1962 cm^{-1} , en Nujol respectivamente [91]. En base a lo antes expuesto y considerando el error involucrado al comparar dos espectros tomados en dos medios distintos, se puede suponer que hay presencia de un carbonilo coordinado en el complejo inmovilizado y que posiblemente la especie formada sea de la forma $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{X})\text{PPh}_3$, con $\text{X} =$ ligando nitrogenado. Otras técnicas de caracterización que se discutirán en breve confirmaron que hay una interacción química entre el polímero y el complejo y no una mera adsorción física.

Un apoyo a esta estructura propuesta es la relación molar $\text{Rh}/\text{P} = 0,82 \approx 1$ determinada por análisis elemental del sistema inmovilizado, que dentro del error experimental es congruente con la estructura en la que un ligando trifenilfosfina queda coordinado al átomo de rodio.

Por medio de la microscopía electrónica de barrido con sonda EPMA se realizó un análisis elemental sobre un área seleccionada del polímero así como del complejo inmovilizado, observando la presencia de los elementos: carbono, oxígeno, fósforo y rodio. La presencia de rodio confirma que el anclaje del complejo fue efectivo encontrándose inmerso en la matriz polimérica; así mismo la presencia de fósforo indica que al menos debe existir un ligando trifenilfosfina coordinado al metal (Figura 36).

Se observa prácticamente el mismo espectro tanto a nivel de un área de $2,5 \times 2,5\ \mu\text{m}$ de muestra como de varias partículas de polímero seleccionadas aleatoriamente en la muestra, lo que hace pensar que el complejo se encuentra disperso homogéneamente en toda la masa del complejo inmovilizado. La ausencia de cloro por EDX podría deberse al bajo contenido del elemento en la muestra ya que en los espectros de XPS si se observa su presencia. Los estudios de microscopia electrónica de barrido no indican un cambio evidente en la morfología

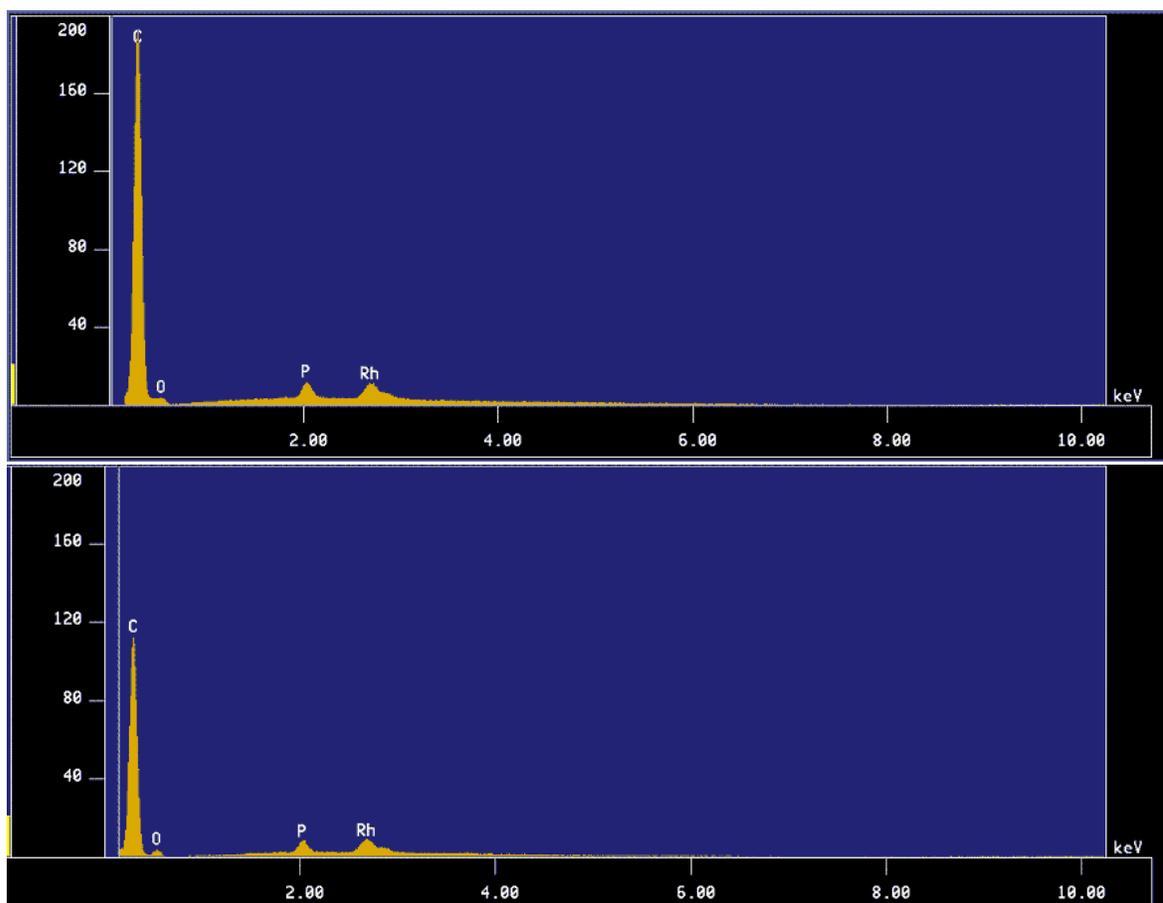
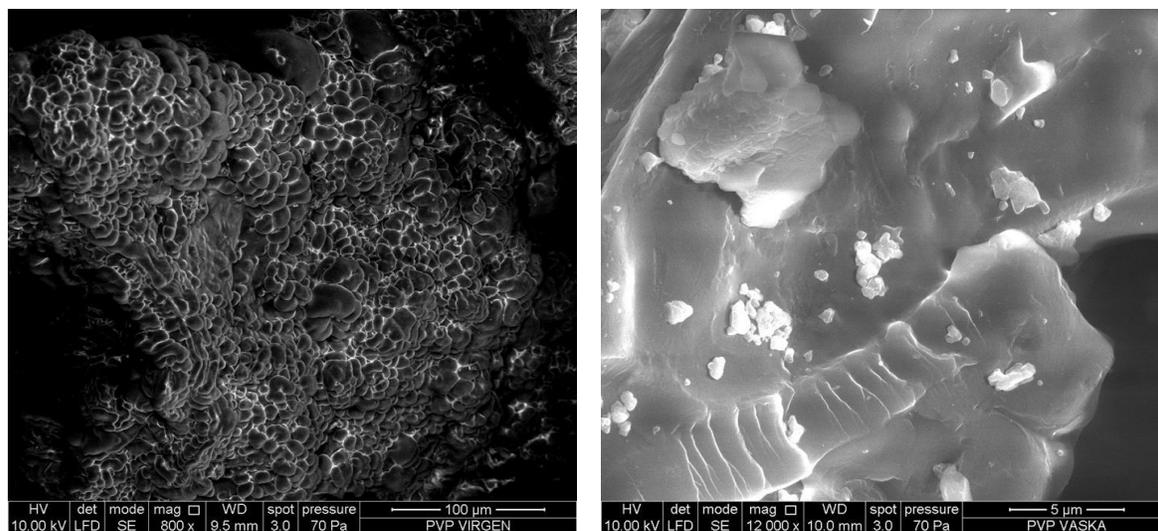


Figura 36: Parte superior: Microscopia de barrido del polímero P(4-VP) (izquierda) y del complejo $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ inmovilizado en P(4-VP) (derecha). Parte inferior: Espectros de EDX de un área de 2,5 x 2,5 mm (arriba). Espectro de EDX de la partícula puntual (abajo)

del complejo inmovilizado al compararse con el polímero. Se conservan las estructuras de aglomerados con superficies lisas encontrándose el metal disperso en toda la superficie del polímero, a diferencia de sales de cobre inmovilizadas en poli(4-vinilpiridina) preparados por nuestro grupo de investigación, donde se observa cambio en la morfología pasando de superficie lisas en el polímero a rugosas en el catalizador. Se observan pequeñas partículas del polímero sobre partículas grandes del mismo [63].

Para el análisis por XPS correspondiente a este precursor catalítico se observa la presencia de átomos de N, Rh, P, Cl y C. Las señales fueron corregidas por el valor del carbono adventicio (284,6 eV).

Tabla 15: Valores de energía de ligadura y asignación de átomos para la P(4-VP) y los sistemas: Rh(CO)Cl(PPh₃)₂, Rh(CO)Cl(PPh₃)₂/P(4-VP) y Rh(CO)Cl(PPh₃)₂/P(4-VP) usado.

Compuesto	Rh 3d _{5/2} (FWHM)	Energía de ligadura (eV) N 1s (FWHM)	P 2s (FWHM)	Cl 2p (FWHM)
P(4-VP)		N ₁ 400,0 N ₂ 398,4 (2.6)		
Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂ /P(4-VP)	Rh ₁ 309,2 (2.6)	N ₂ 400,3 N ₁ 398,4 (2.4)	P ₁ 131,5 (2.9)	Cl ₁ 197,4 (2.8)
Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂	308,8			Cl ₁ 198,0
Rh(CO)Cl(PPh ₃) ₂ /P(4-VP) usado	Rh ₁ 309,2 (2.9) Rh ₂ 307,2 (3.3)		P ₂ 131,6 P ₃ 130,7	Cl ₁ 197,2 (2.8)
C adv. (284,6)				

En el sistema soportado se observan dos señales para el nitrógeno 1S que se pueden atribuir a piridinas libres N₂ y una señal que no se puede discriminar entre piridinas formando puentes de hidrógeno con agua adsorbida o interactuando con los centros metálicos del complejo N₁ (Tabla 15).

Se observa para el nivel energético $3d_{5/2}$ del átomo de rodio una sola señal **Rh₁** correspondiente a rodio (I) que era lo esperado, ya que solo está ocurriendo una reacción de sustitución y ningún cambio en el estado de oxidación del metal. Se observó además la presencia de una señal de fósforo 2p cuya energía de ligadura (131,5 eV) para el pico $2p_{3/2}$ se atribuye a la fosfina coordinada al átomo de rodio. [92].

Se encontró una señal para Cl $2p_{3/2}$ **Cl₁** (197,4 eV) que se encuentra cercana en energía a la reportada para el complejo $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ (198,4 eV). Esta pequeña diferencia se puede deber a la coordinación de las piridinas del polímero al centro metálico. La relación atómica Rh/Cl= 1 dada por este mismo análisis apoya la estructura del tipo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{X})\text{PPh}_3$, con X= piridina del polímero.

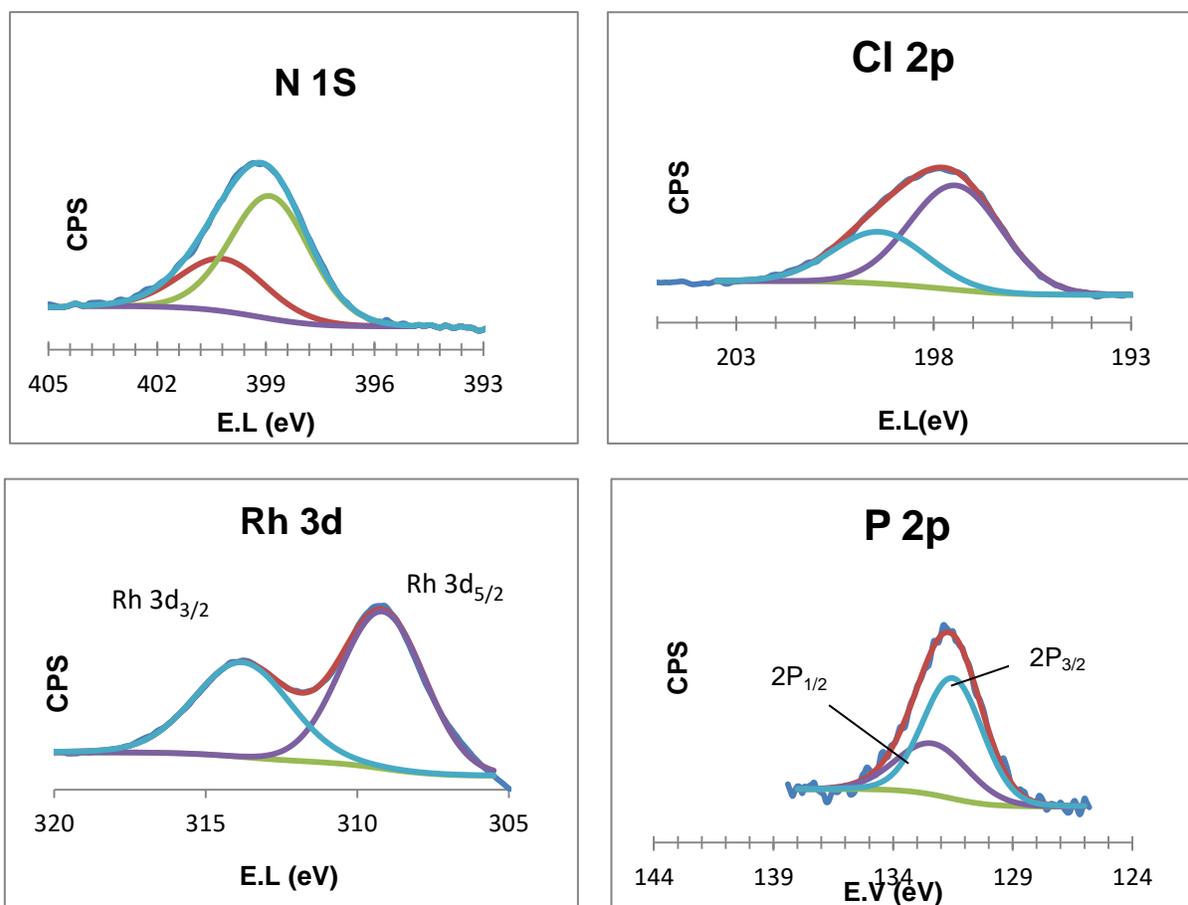


Figura 37: Espectros de XPS con señales contribuyentes para N para la P(4-VP) y del Rh, Cl y P en el sistema inmovilizado.

En el espectro de RD/ UV-Vis (Figura 38) se observa un desplazamiento de 10 nm hacia mayores longitudes de onda de la banda correspondiente a una transición de carga metal a ligando (MLCT) del complejo inmovilizado respecto a la banda del complejo sin inmovilizar [93, 94] (400 cm^{-1}). Este desplazamiento se puede asociar a la sustitución de una fosfina por un ligando con menos capacidad de aceptar densidad pi, como la piridina del polímero. Las fuertes bandas de absorción entre 250-350 nm en el sistema inmovilizado se atribuyen a transiciones intraligando de las piridinas coordinadas del polímero [95].

El análisis termogravimétrico del complejo inmovilizado $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ muestra una pérdida de masa de 4,2% que corresponde a la desorción de agua superficial entre los 45-150 °C. A los 300 °C comienza la descomposición del polímero. Esto indica que las condiciones de estudios catalíticos de temperatura se pueden realizar a temperaturas menores de este límite.

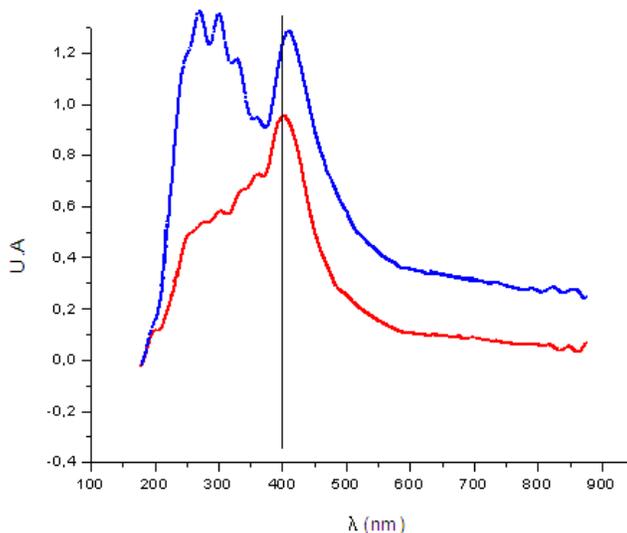


Figura 38: Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ (superior), $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$, (inferior)

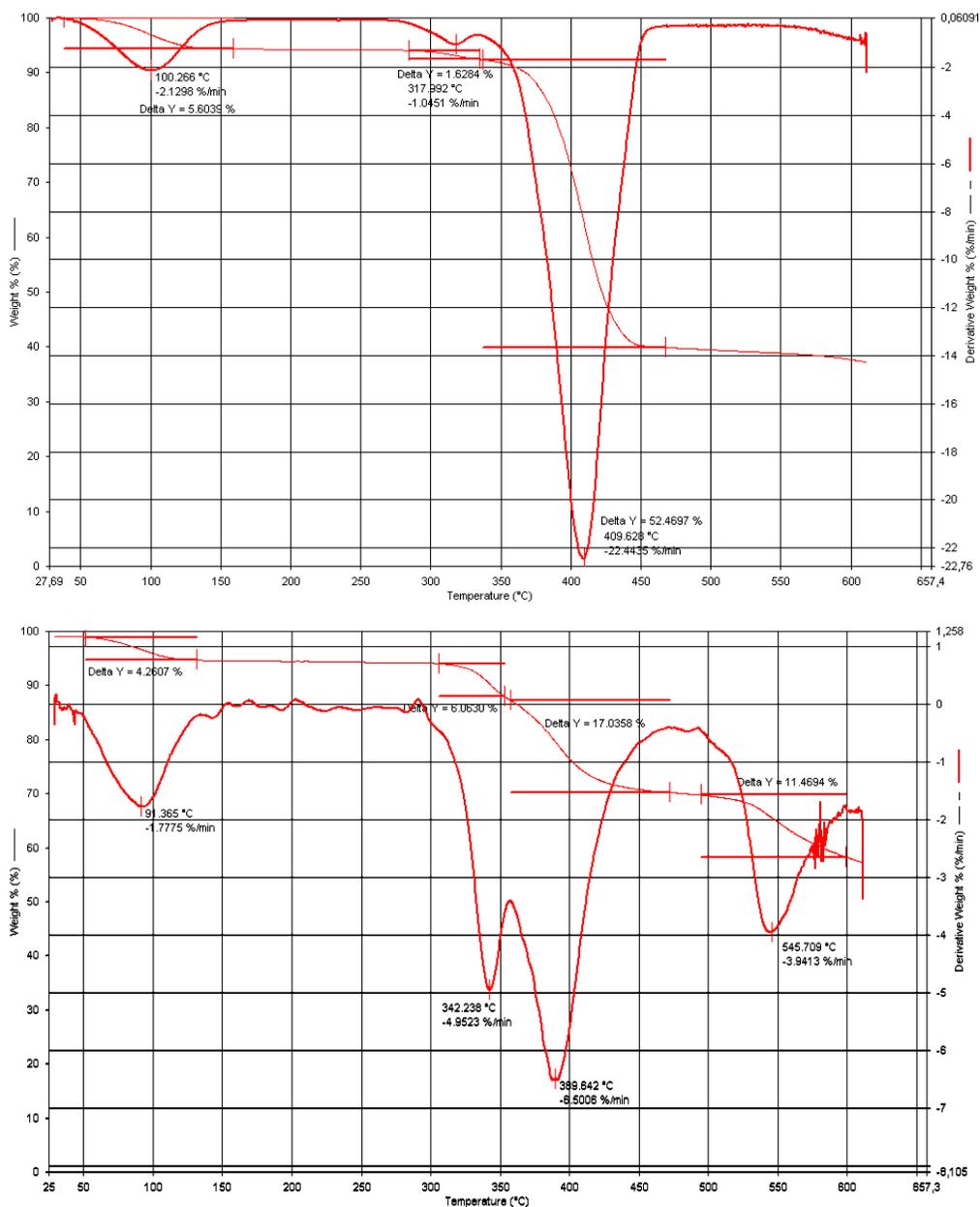


Figura 39: Análisis TGA (superior) y derivada del $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ (inferior).

El análisis DSC del complejo inmovilizado mostró que no había un incremento notable en la temperatura de transición vítrea respecto al P(4-VP). La poca variación en este parámetro indicó que hay poco entrecruzamiento por medio de los centros metálicos a diferencia del sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ donde es notable.

Con los resultados obtenidos hasta ahora podemos concluir que existe al menos una interacción química complejo-polímero y no una adsorción del complejo. Esto lo demuestra el desplazamiento de la banda de transferencia de carga en la región visible del espectro de reflectancia difusa del $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ luego de la inmovilización y los cambios en la frecuencia del $\nu(\text{C-N})$ de las piridinas del polímero en el infrarrojo.

Los antecedentes en la tendencia a la sustitución de una fosfina en el complejo $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ por un ligando del tipo piridínico encontrados en la literatura, así como la relación molar másica Rh/P, la conservación del ligando CO durante el proceso de inmovilización y la conservación del átomo de cloro (XPS) hacen pensar en que ocurrió la sustitución de uno de los ligandos fosfina por una de las piridinas de la P(4-VP), tal como se muestra en la Figura 40.

Los datos de IR también son congruentes con la retención del ligando cloro, ya que en las especies catiónicas como $[\text{Rh}(\text{CO})(4\text{-Etilpiridina})(\text{PPh}_3)]\text{BPh}_4$ y otras estructuras catiónicas análogas con otras piridinas como la 3-picolina, 4-picolina y piridina [96] muestran una $\nu(\text{C-O})$ cercana a $1995\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, versus los 1960 cm^{-1} del compuesto inmovilizado. Estamos entonces en presencia de un complejo neutro.

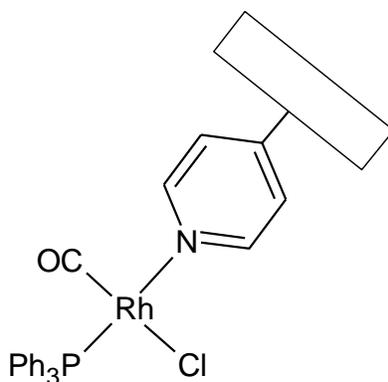


Figura 40: Estructura propuesta para el precatálizador $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$

4.6.1. Caracterización por XPS e IR del sistema inmovilizado $Rh(CO)Cl(PPh_3)_2/P(4-VP)$ luego de una reacción catalítica.

El sólido empleado para estos análisis fue uno utilizado en una reacción bajo las mejores condiciones de reacción encontradas (130 °C, 350 psi de CO/H₂ 1:1). Los espectros de XPS para el átomo de Rh indican que una fracción de estos se mantiene como Rh (I) **Rh₁** y otra fracción **Rh₂** se asigna una especie reducida de Rh (0). El otro cambio observado fue el desdoblamiento de la señal de fósforo en dos señales **P₁** y **P₂** donde la primera corresponde a la señal de la fosfina coordinada al precursor catalítico y la segunda correspondería al átomo de fósforo de la fosfina unida a la especie de Rh(0) mencionada anteriormente.

Esta reducción observada en el centro metálico se explica por el efecto de la atmósfera reductora empleada en la catálisis (CO/H₂).

El espectro de IR en la región carbonílica no se evidenció la presencia de cambios en el entorno del metal, solo se observó una reducción de la intensidad relativa de la banda de estiramiento C-O sin desplazamiento respecto del precursor, sin embargo como se mencionó anteriormente este espectro no es representativo necesariamente de las especies formadas bajo las condiciones de reacción durante los experimentos de catálisis.

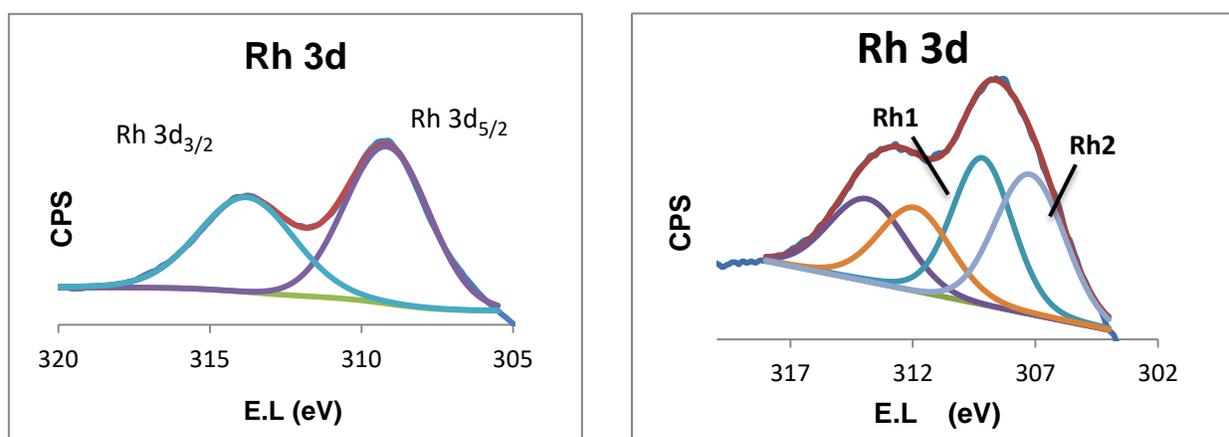


Figura 41: Espectros de XPS con señales contribuyentes para Rh 3d para el sistema inmovilizado fresco y usado

Catálisis por el sistema
 $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh

4.7. Carbonilación de olefinas en medio alcohólico con $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh

El estudio catalítico para este precursor comienza con el efecto de la variación de la masa del catalizador manteniendo fija la relación sustrato/catalizador. Las condiciones empleadas para iniciar el estudio son las mismas empleadas para la determinación del tamaño de partícula más activo.

4.8. Variación de la masa de catalizador y velocidad de agitación

Los resultados de la variación de este parámetro se muestran en la Tabla 16.

Como se puede observar en la Figura 42, no hay variación en la actividad catalítica con el cambio de la masa del catalizador a una relación sustrato/catalizador constante. Este resultado indica que no hay limitaciones de transferencia de masa externas (entre el bulk del fluido y la superficie externa del catalizador). Así mismo no hay limitaciones difusionales gas-líquido, lo cual se comprobó variando la velocidad de agitación del sistema [97], no encontrando ningún cambio significativo en la actividad.

Tabla 16: Actividad Catalítica hacia la formación de productos oxigenados con la variación de la masa de catalizador

Masa catalizador (g)	Moles Rh ($\times 10^{-5}$)	Volumen olefina (mL)	mmol Olefina	TON
0,286	4,72	0,6	4,8	24,4
0,191	3,15	0,4	3,2	19,3
0,143	2,36	0,3	2,4	22,4

Condiciones: 10 mL de MeOH, S/C = 125; P(CO/H₂) = 350 psi; T = 110 °C, tiempo 6 h, 350 rev/min.

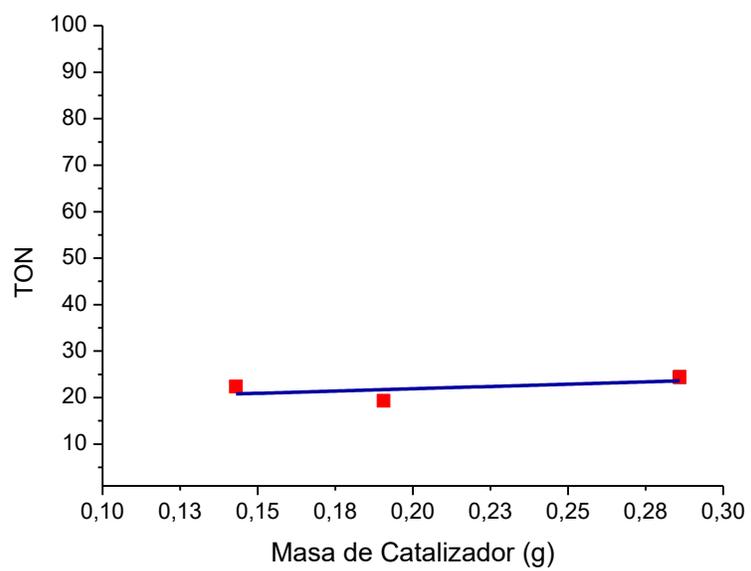


Figura 42: Variación de la masa del catalizador versus número de ciclos (TON)

4.9. Variación de la cantidad de sustrato

Se varió la relación sustrato/catalizador manteniendo fija la masa de catalizador y cambiando la cantidad de sustrato (Tabla 17).

Tabla 17: Correspondencia entre los moles de sustrato y la relación molar sustrato/catalizador. Actividad hacia la formación de oxigenados expresada en TON.

Volumen Ciclohexeno (mL)	Moles de ciclohexeno (mmol)	Relación molar sustrato/catalizador	Conversión (%)	TON
0,3	3	125	22	276
0,6	6	250	23	577
1,2	12	500	19	954
2,4	24	1000	13	1305

Condiciones: 10 mL de MeOH, moles de Rh $2,36 \times 10^{-5}$; P(CO/H₂) = 350 psi; T = 110 °C, tiempo 6 h, 350 rev/min.

A medida que se aumenta la cantidad de sustrato se comienza a llegar a un punto de saturación donde los sitios activos se bloquean por exceso de sustrato. La curva obtenida implica que la coordinación de la olefina está involucrada en el paso previo determinante de la velocidad. Se escogió la relación S/C como 250 para el resto de los estudios por motivos de ahorro de la olefina.

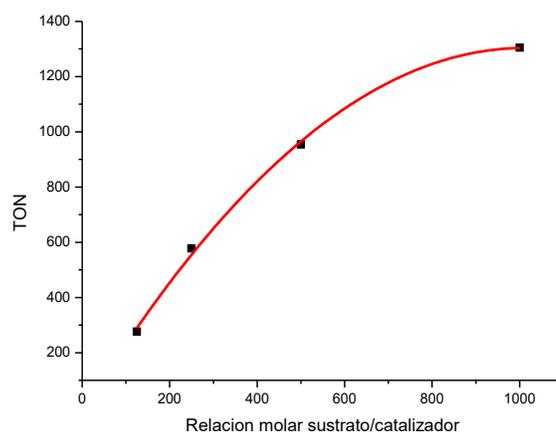


Figura 43: Variación de la producción de oxigenados con el cambio de la relación molar sustrato/catalizador

4.10. Variación de la Temperatura

La temperatura se varió en el intervalo entre 80 a 150 °C. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos

Tabla 18: Dependencia de la conversión y distribución de productos hacia la formación de oxigenados con la temperatura. Valores de TON para la formación de los productos.

Temperatura °C	Conversión (%)	Distribución de productos (%) (TON)		TOF x 24h
		CHC	Acetal	
80	23	30 (17)	70 (40)	230
90	33	17 (14)	83 (69)	334
100	30	16 (12)	84 (62)	297
110	23	9 (5)	91 (52)	230
120	19	13 (6)	87 (41)	191
130	11	23 (6)	77 (21)	110
150	2	0 (0)	100 (6)	23

Condiciones: 6 mmol de ciclohexeno, 0,14 g de catalizador ($2,4 \times 10^{-5}$ moles de Rh), Relación S/C = 250, P = 350 psi CO/H₂ (1:1), tiempo = 6 h.

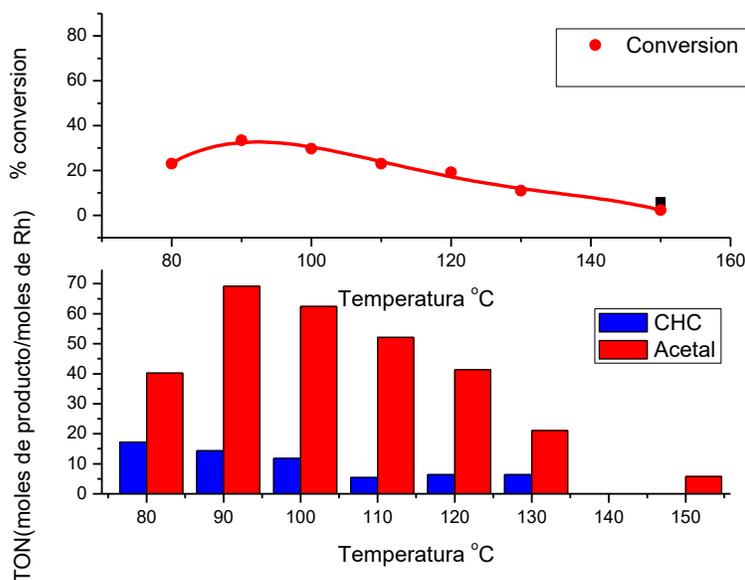


Figura 44: Conversión a oxigenados y TON para los productos en función de la temperatura

Entre 80 y 90 °C hay un incremento de la conversión en 9% pero a temperaturas superiores disminuye hasta ser casi insignificante a los 150 °C

El descenso de la actividad catalítica a temperaturas superiores a los 90 °C se atribuye a la formación de especies de rodio menos activas catalíticamente. El espectro de IR del sólido usado en una reacción a 90 °C muestra la desaparición de las bandas de los ligandos nitro, la aparición de una banda a 2030 cm^{-1} y otra a 1864 cm^{-1} en la región carbonílica. La primera se asigna a carbonilo lineal y la segunda banda a carbonilos tipo puente que sugiere la presencia de especies polinucleares. Este mismo resultado es confirmado por el estudio de la señal $3d_{5/2}$ del rodio en el espectro de XPS de la misma muestra, donde aparecen contribuciones de los estados de oxidación (III), (I) y (-I) tal como se señaló en la caracterización del sólido usado.

Se construyó una gráfica tipo Arrhenius para el intervalo de temperatura estudiado, Figura 45. Como se puede observar se obtuvo una curva segmentada con dos puntos de inflexión. Los valores negativos de las energías de activación aparentes implican una disminución en la velocidad de reacción con el aumento de la temperatura y no tienen significado físico asociado a una barrera energética.

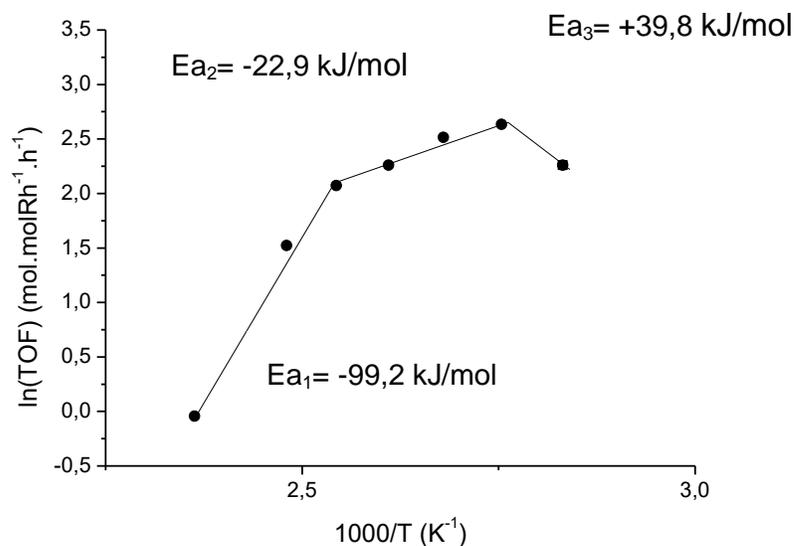


Figura 45: Curva de Arrhenius para el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en el intervalo estudiado de temperatura.

En la literatura se encuentra que este tipo de curva segmentada se ha observado en presencia de reacciones competitivas [98] de cinética compleja o por cambio en el mecanismo de la reacción con el incremento de la temperatura, asociado posiblemente a un cambio en la naturaleza de las especies catalíticas [75]. Este último parece ser el caso, debido a que los resultados de XPS e IR señalados anteriormente que dieron cuenta de la formación de especies polinucleares con el aumento de la temperatura [61, 90].

La formación del acetal presenta un máximo a 90 °C y desciende a temperaturas superiores. Dos factores pueden estar interviniendo en esta tendencia y son los cambios en la distribución de las especies de rodio con la temperatura y la dependencia inversa de la K_{eq} de la acetalización con el aumento de la temperatura que ha sido reportado para la formación de acetales de varios aldehídos con diversos alcoholes [99]

Se escogió 90 °C como la temperatura de trabajo debido a que es el valor de temperatura al cual se obtiene la mejor conversión y donde se ve favorecida la formación del acetal.

4.11. Variación de la presión e influencia del tiempo de reacción

La presión de la mezcla CO/H₂ (1:1) se varió en el intervalo entre 250 y 640 psi, bajo las condiciones de reacción especificadas en la Tabla 19.

Tabla 19: Dependencia de la conversión y selectividad hacia la formación de productos oxigenados con la presión de CO/H₂ (1:1). Valores de TON para la formación de los productos

Presión (psi)	Conversión (%)	Selectividad	
		% CHC (TON)	% acetal (TON)
250	26	27 (15)	73 (54)
350	33	17 (25)	83 (56)
450	39	27 (26)	73 (71)
550	44	33 (36)	67 (74)
640	44	36 (40)	64 (70)

Condiciones: 6 mmol de ciclohexeno, 0,14 g de catalizador ($2,4 \times 10^{-5}$ moles de Rh) Relación S/C = 250, T = 90 °C, tiempo = 6 h.

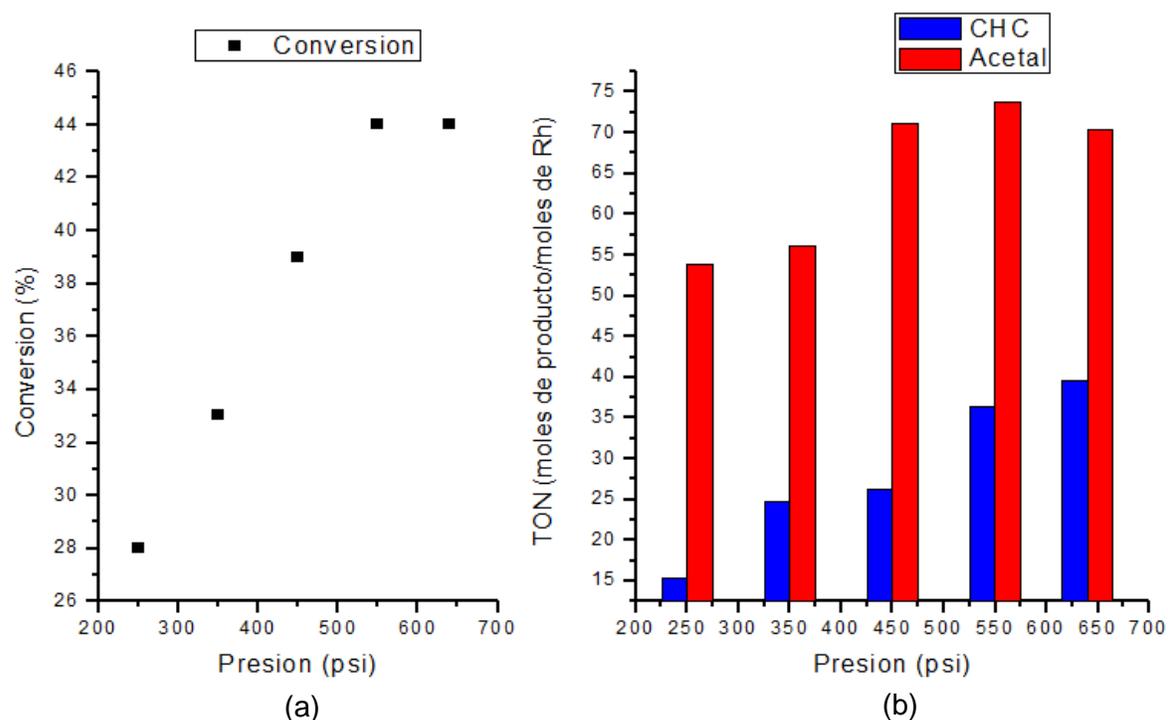


Figura 46: Conversión a oxigenados (a), TON para los productos en función de la presión (b)

Se observó un aumento lineal de la conversión con el aumento de la presión entre 250 – 550 psi. A presiones superiores la conversión se hace independiente de este parámetro, sugiriendo la saturación de los centros activos del catalizador. La actividad del catalizador es máxima a 550 psi para la formación del acetal.

Se estudió la influencia del tiempo de reacción a las presiones que producen la mejor selectividad porcentual hacia la formación de acetal (350 psi) y la que produce mayor conversión independiente de la selectividad (550 psi).

La formación del éster es siempre minoritaria y nunca superior al 5%. La máxima conversión alcanzada en este estudio fue de 78% a una presión de CO/H₂ de 550 psi. A 18 y 42 horas de reacción se hace notorio que para el par de presiones estudiadas, el porcentaje de acetal se incrementa ligeramente a una presión de 350 psi comparado con la reacción realizada a 550 psi. Cuando se compara la reacción realizada a 18 y 42 empleando una presión de 550 psi se observa la misma composición indicando que se llegó a un equilibrio (Tabla 20).

Ya que a 550 psi y 42 horas de reacción se obtiene la mejor actividad y producción de oxigenados, se escogieron esos parámetros para continuar el estudio catalítico.

Tabla 20: Influencia del tiempo de reacción y la presión en la conversión y selectividad hacia la formación de compuestos oxigenados. Valores de TON para la formación de los productos.

Tiempo (h)	Presión (psi)	Conversión (%)	% Distribución de productos		
			% CHC (TON)	% éster (TON)	% acetal (TON)
6	350	33	29,7 (25)	2,5 (2)	67,8 (56)
6	550	44	33 (36)	0,5 (1)	67 (74)
18	350	56	17,5 (25)	4,6 (6)	78 (109)
18	550	67	30 (50)	1,4	70 (117)
42	350	62	20 (31)	1 (2)	79 (122)
42	550	78	28 (54)	3 (6)	69 (134)

Condiciones: 6 mmol de ciclohexeno, 0,14 g de catalizador ($2,4 \times 10^{-5}$ moles de Rh) T = 90 °C,

Con frecuencia la actividad y selectividad de la carbonilación se ven afectadas por la relación CO/H₂ empleada. Aparte de la relación (1:1), se probó también una relación (1:2) CO/H₂, ya que esta proporción es mucho más comúnmente empleada en procesos industriales, no encontrando cambio en la distribución de productos ni en la actividad.

4.12. Variación del solvente de reacción

Se emplearon tres alcoholes de cadena lineal en orden creciente de tamaño de la cadena carbonada y un glicol como solventes, a fin de observar el efecto en la conversión y distribución de productos a una presión de 550 psi (37,4 atm) (Tabla 21).

Se observó que a medida que se incrementa la longitud de la cadena carbonada del alcohol aumenta la conversión, mientras disminuye la formación del aldehído. El aumento en la conversión se puede explicar por el aumento de la concentración del monóxido de carbono en el solvente a medida que disminuye la polaridad del mismo [100]. Es de esperarse que la formación del acetal se dificulte con el aumento del impedimento estérico del nucleófilo, debido a que una vez que se forma el aldehído, el carbonilo es atacado por la molécula del alcohol en un paso posterior. Se observa la formación de ésteres en porcentajes entre 5-6% en etanol y n-propanol.

Con el etilenglicol la formación del acetal esta favorecida termodinámicamente debido a la formación de un anillo 5 miembros en el producto, donde los dos grupos -OH del glicol condensan con una molécula del aldehído y la selectividad hacia acetal es 100%. (Ver Figura 47). La disminución drástica de la conversión respecto a los demás alcoholes, podría deberse a la fuerte coordinación del glicol y los centros metálicos de las especies catalíticas que compiten con el sustrato por los sitios activos.

Tabla 21: Efecto de la variación del solvente en la conversión y selectividad. Valores de TON para los productos.

Solvente	Conversión (%) (TON)	Distribución de productos		
		% CHC (TON)	% éster (TON)	% acetal (TON)
MeOH	78(194)	28 (54)	3(6)	69 (134)
EtOH	82(205)	44 (90)	6 (12)	50 (103)
n-PrOH	97(242)	40 (97)	5 (12)	55 (133)
Etilenglicol	30(75)	0 (0)	0 (0)	100 (75)

Condiciones: 6 mmol de ciclohexeno, 0,14 g de catalizador ($2,4 \times 10^{-5}$ moles de Rh) T = 90 °C, P = 550 psi CO/H₂ (1:1) tiempo = 42 h.

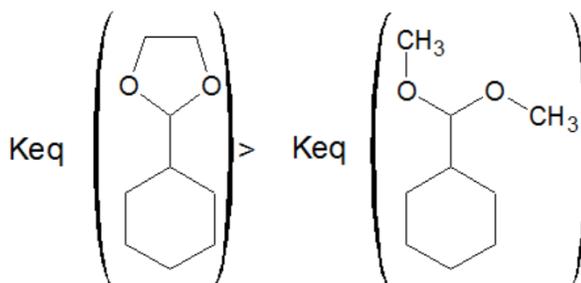


Figura 47: La formación de un acetal cíclico está favorecido termodinámicamente respecto al del análogo acíclico [102].

4.13. Reutilización del catalizador

Se realizaron 5 reacciones consecutivas y por tanto 4 reciclos del catalizador a las mejores condiciones de reacción establecidas anteriormente.

El catalizador mantuvo su actividad luego de tres veces de uso y disminuyó ligeramente al cuarto y quinto, lo que representa una ventaja para el empleo de este sistema. La distribución de productos prácticamente no varía con el uso repetido, lo cual constituye otra ventaja. El comportamiento observado implica que el catalizador no experimentó cambios estructurales significativos durante los experimentos por efectos térmicos, mecánicos o químicos (Figura 48 y Tabla 22).

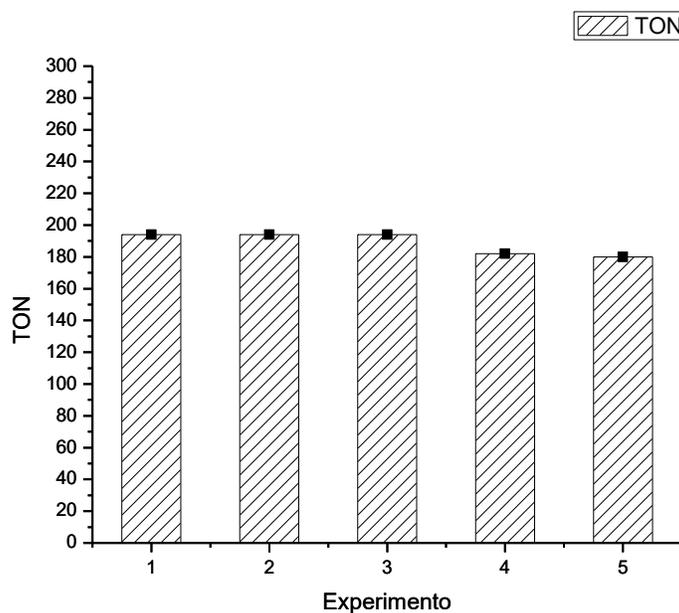


Figura 48: Producción de oxigenados (TON) vs usos del catalizador

Tabla 22: Efecto del uso consecutivo de $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ en el % de conversión, producción de oxigenados y distribución de los productos de reacción.

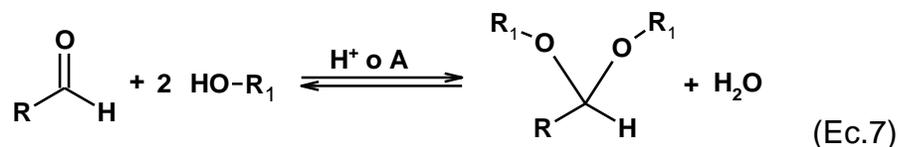
Experimento N°	Conversión (%) (TON)	Distribución de productos (%)		
		CHC	CHC éster	acetal
1	78 (194)	28	3	69
2	78 (194)	26	8	66
3	78(194)	25	8	67
4	73 (182)	24	8	68
5	72 (180)	24	7	69
TON Total	944			

Condiciones: 6 mmol de ciclohexeno, 0,14 g de catalizador ($2,4 \times 10^{-5}$ moles de Rh) T = 90 °C, P = 550 psi CO/H_2 (1:1) tiempo = 42 h.

4.14. Presencia de Agua

Es conocida la alta sensibilidad que presentan los complejos organometálicos a la presencia de agua. Esta puede producirse en la reacción que se está catalizando, lo que podría traer como consecuencia la disminución de la actividad catalítica, o más drásticamente, la desactivación completa por transformación del catalizador en otras especies generalmente menos activas.

La reacción de acetalización es una reacción de equilibrio donde se produce agua que comúnmente se remueve empleando un agente desecante o procedimiento que la remueva a medida que se forma, como por ejemplo un tamiz molecular, una destilación azeotrópica, o un agente de sacrificio que reaccione con el agua a fin de incrementar el rendimiento de acetalización. Se planteó observar cómo se comportaba el sistema sin emplear ninguno de los agentes antes mencionados y haciendo uso de ellos.



Como se mostró anteriormente en los estudios de presión y tiempo de reacción, se observó que en la carbonilación alcohólica del ciclohexeno se llega a un tope de conversión y es posible que la formación de agua tenga incidencia en este comportamiento, bien alterando el equilibrio, o la selectividad por transformación de las especies responsables de la catálisis en especies distintas.

Para observar el efecto de la presencia y remoción del agua se realizaron dos experimentos: En el primero se añadió una cantidad de agua a la mezcla de reacción en una relación molar 1:1 (H₂O:olefina) y se hizo otra corrida sin agregar agua pero empleando trietilortoformiato (EtO)₃CH para eliminar el agua que se forma durante la reacción. El trietilortoformiato reacciona con el agua para dar etanol y formiato de etilo (Ec. 23), fácilmente detectables por GC. Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla Tabla 23.

Tabla 23: Efecto de la presencia de agua al inicio de la reacción y trietilortoformiato en la conversión y distribución de los productos bajo las mejores condiciones de reacción.

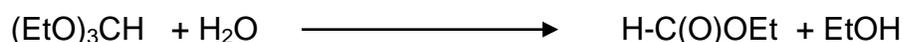
Tiempo (h)	Conversión (%)	% Distribución de productos		
		% CHC (TON)	% éster (TON)	% acetal (TON)
6 ^a	44	33 (36)	0,5 (1)	67 (74)
6 ^b	22	78(43)	0	22(12)
42 ^a	78	28 (54)	3(6)	69 (134)
42 ^c	83	19(39)	1(2)	80(166)

Condiciones: 6 mmol de ciclohexeno, 0,14 g de catalizador ($2,4 \times 10^{-5}$ moles de Rh) T = 90 °C,

^a Reacción sin agua a mejores condiciones de reacción

^b En presencia de 5,6 mmoles de H₂O.

^c Reacción en presencia de trietilortoformiato como agente de remoción de agua.

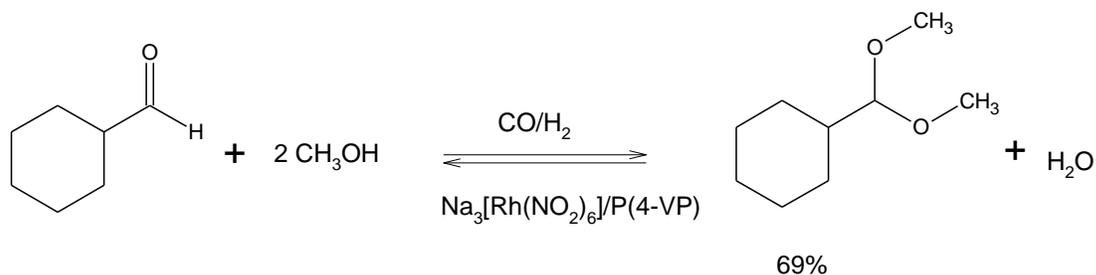


(Ec.23)

Se encontró que la presencia de agua al inicio de la reacción en una relación molar 1:1 respecto de la olefina (que sería la cantidad de agua que se formaría si toda la olefina se convirtiese en acetal), inhibe la reacción de carbonilación, lo que se manifestó en una disminución en la conversión y número de frecuencia hacia la formación de productos oxigenados y una disminución en la formación del acetal.

Esto último se explica considerando el equilibrio que se establece en la formación de los acetales, donde el agua es uno de los productos y por ley de acción de masas, un incremento en la concentración de agua desplaza el equilibrio hacia los reactivos.

Sin embargo en los experimentos realizados a mejores condiciones de reacción la cantidad de agua formada no llega nunca a alcanzar una relación molar tan alta H₂O:olefina, ya que la conversión de la olefina no es total y de lo formado solo 69 % se convierte en acetal.



(Ec.24)

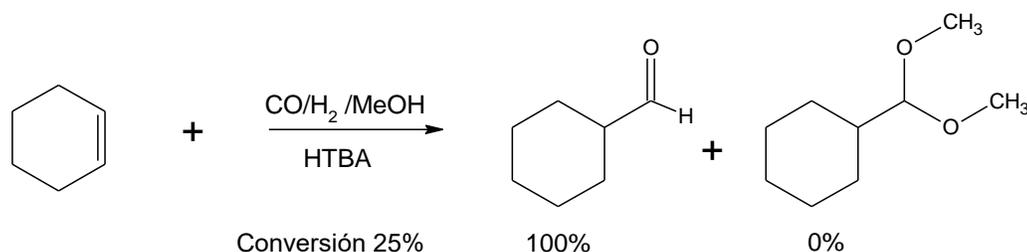
Por otra parte la conversión aumentó solo ligeramente (5%) cuando se remueve el agua por efecto del trietilortoformiato y hubo un incremento en 11% en la formación del acetal. Se esperaba que en presencia de este agente de remoción de agua el equilibrio se desplazara completamente a la derecha, y sugiere que otros factores deben estar influenciando el equilibrio. Uno de estos factores pudiera ser la concentración de protones presentes en el medio, para lo cual se desarrollaron otros experimentos adicionales que se explicarán a continuación.

4.15. Efecto de la formación de H⁺ o presencia de sitios de acidez Lewis en el sistema soportado y su influencia en la actividad y selectividad en la carbonilación del ciclohexeno.

Para determinar si la formación de los acetales pudo haber sido catalizada por protones y si hay contribución de la acidez del centro metálico (acidez Lewis), se hicieron tres experimentos complementarios, dos de ellos en atmósfera de nitrógeno para evitar la formación de protones por activación del hidrógeno molecular. Ya que el precursor Na₃Rh(NO₂)₆/P(4-VP) se hace catalíticamente activo en atmósfera de CO/H₂, se empleó un sólido previamente tratado con estos gases. Aprovechando el hecho de que para este precursor la actividad no decae significativamente como lo mostraron los estudios de reutilización, se emplearon sólidos que ya habían sido usados en una oportunidad. Los experimentos fueron:

- Reacción de carbonilación de ciclohexeno en metanol en presencia de hidróxido de tetrabutilamonio (HTBA).
- Acetalización de ciclohexilcarboxaldehído en metanol con el sólido activado en ausencia de CO/H₂
- Acetalización de ciclohexilcarboxaldehído en metanol con el sólido activado en ausencia de CO/H₂ + HTBA.

Reacción de carbonilación de ciclohexeno en metanol en presencia de hidróxido de tetrabutilamonio (HTBA)



(Ec.25)

Se agregó la base orgánica hidróxido de tetrabutilamonio (HTBA) al inicio de la reacción, neutralizando así los protones que se pudieran formar en atmósfera de CO/H₂ en contacto con el sólido.

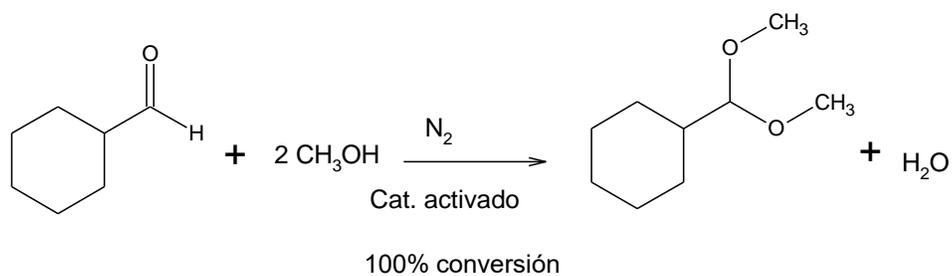
Se observó un decaimiento del valor de conversión de 78 a 25% al agregar HTBA lo que pudiera indicar que la concentración de las especies activas se ve disminuida en presencia de la base. No se produce acetal ya que su formación requiere la presencia de protones.

Con respecto a la caída en la conversión, en la literatura hay reportes de la acidez de agregados hidruro carbonílicos de rodio como [H₃Rh₃(CO)₂₄]²⁻ cuyo pKa en acetonitrilo [102] es 11, fácilmente deprotonables por el OH⁻ del HTBA, así como de especies mononucleares del tipo HRh(CO)₄ que se comportan como ácidos Brønsted frente a aminas como la N,N-dimetilanilina para formar la especie [Rh(CO)₄]⁻ [103]. En el sólido estudiado los agregados carbonílicos presentes pudieran ser lo suficientemente ácidos para deprotonarse en presencia de base formando especies menos activas hacia la carbonilación, en donde un paso importante en el ciclo catalítico es la eliminación reductiva del enlace H-Rh-CO-R para formar el aldehído, lo cual requiere la presencia de hidruros coordinados y que se desfavorece con el aumento de la carga negativa sobre el agregado metálico.

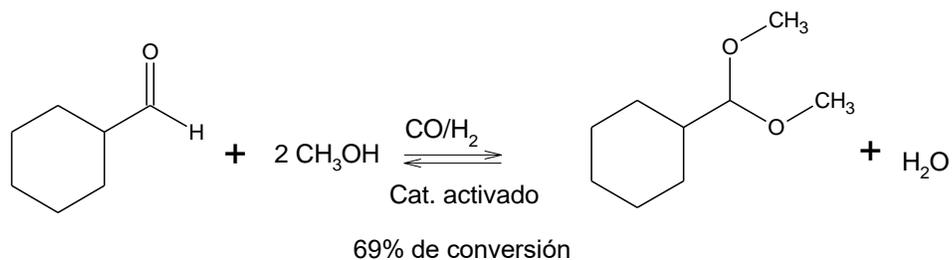
Acetalización de ciclohexilcarboxaldehído en metanol con el sólido activado en ausencia de CO/H₂

Una forma de discriminar si hay contribución de acidez Lewis hacia la formación del acetal es hacer una reacción de prueba de acetalización del ciclohexilcarboxaldehído en metanol bajo las mejores condiciones de reacción establecidas, en presencia del sólido activado y en atmósfera de nitrógeno para asegurar que no se formen protones por activación del hidrógeno molecular (Ec. 26). Se obtuvo un 100% de acetalización en atmósfera de nitrógeno, pese a no haber hidrógeno molecular, lo que indicó que en el sólido usado había ya presencia de sitios ácidos de tipo no

determinado que se formaron y permanecieron luego del uso del catalizador. *Esto contrasta con el comportamiento del catalizador en presencia de CO e H₂ donde nunca se alcanza la acetalización total*, lo que indica que en la presencia de estos gases y las condiciones de temperatura y presión escogidas, ocurren cambios en el sólido que desfavorecen la acetalización (Ec.27).

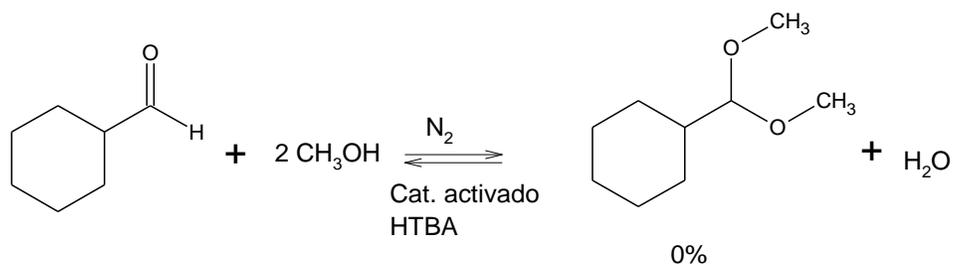


(Ec.26)



(Ec.27)

Acetalización de ciclohexilcarboxaldehído en metanol con el sólido activado en ausencia de CO/H₂ + HTBA.

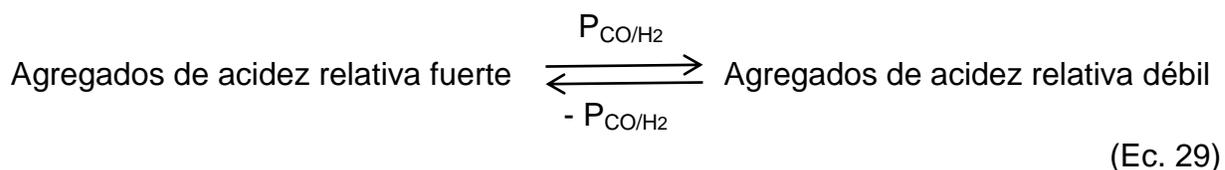


(Ec.28)

Se repitió el experimento anterior en atmósfera de nitrógeno para evitar la formación de protones y además se agregó HTBA ya que se sospechaba que la acidez residual presente en el sólido usado podría ser de tipo Brønsted. No hubo formación del acetal en estas condiciones. Se descartó también la acidez Lewis ya que de estar presente tendría que haber formación del acetal en presencia de HTBA.

Estas pruebas indicaron que el sólido presenta únicamente acidez Brønsted en presencia de CO/H₂ ya que el precatalizador no es activo ni para la producción de aldehídos ni cataliza la acetalización.

Una explicación plausible del comportamiento hacia la formación de los acetales que se observó empleando un sólido ya usado en presencia de presión de N₂ y de CO/H₂ la podemos encontrar considerando que el precursor catalítico bajo las condiciones de reacción estudiadas produce diversos agregados metálicos de diferente nuclearidad. Como mostraron los estudios de la formación de acetales en el estudio realizado por Xin Jin y colaboradores [104] el grado de extensión de la acetalización es dependiente de la concentración de H⁺ y agregados de diferente nuclearidad tienen asociados diversos grados de acidez intrínseca. De esta manera a altas presiones de CO se producirían agregados de menor fuerza ácida y a bajas presiones de CO de mayor fuerza ácida (Ec.29) lo que explica también los resultados de regioselectividad del estudio de variación de presión (Figura 46).



4.16. Carbonilación en metanol de una mezcla de olefinas y estudio cualitativo de la carbonilación de una nafta venezolana.

Se realizó un experimento para determinar la reactividad individual de las olefinas 1-hexeno; 2,3 dimetil-1-buteno y ciclohexeno a las mejores condiciones de reacción, y comparar los resultados con los obtenidos con las condiciones iniciales (Tabla 24 Tabla 25).

A condiciones iniciales de reacción el orden de reactividad de las olefinas es el esperado de acuerdo a lo reportado en la literatura para la reacción de carbonilación, medido en base al número de ciclos por mol de metal (TON) y los porcentajes de conversión a productos oxigenados. El 1-hexeno, una olefina terminal, fue más reactiva que una olefina ramificada terminal más impedida estéricamente como el 2,3-dimetil-1-buteno y esta a su vez es más reactiva que una olefina cíclica interna como el ciclohexeno.

Este es el mismo orden que sugiere Ercoli [105] para la velocidad de reacción de diferentes olefinas empleando $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ como catalizador para la reacción de hidroesterificación: olefinas lineales > olefinas cíclicas > olefinas internas. En el caso del 2,3-dimetil-1-buteno, esta olefina puede isomerizar a una olefina interna que es poco reactiva por su gran impedimento estérico (Figura 49) y en este experimento obtuvimos evidencia de esto.

Tabla 24: Reactividad de tres olefinas aisladas bajo condiciones iniciales y mejoradas de carbonilación empleando $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh como precursor catalítico.

Sustrato	Condiciones Iniciales		Condiciones Mejoradas	
	Conversión (%) (TON)	% Isomerización	Conversión (%) (TON)	% Isomerización
1-hexeno	29 (36)	*	92 (227)	*
2,3-dimetil-1-buteno	27 (34)	28	72 (178)	16
ciclohexeno	24 (30)	---	78 (192)	---

Condiciones iniciales: 10 mL de MeOH, S/C = 125; 0,3 mL olefina, $1,915 \times 10^{-5}$ moles Rh P(CO/H₂) = 350 psi; T= 110 °C, tiempo 6 h, 350 rev/min.

Condiciones mejoradas: 10 mL de MeOH, S/C = 250; 0,6 mL olefina, $2,4 \times 10^{-5}$ moles Rh P(CO/H₂) = 550 psi; T= 90 °C, tiempo 42 h, 350 rev/min.

* No determinable por el equipo de CG empleado.

Tabla 25: Distribución de productos de tres olefinas aisladas bajo condiciones iniciales y mejoradas de carbonilación empleando $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh como precursor catalítico.

Sustrato	Condiciones iniciales			Condiciones mejoradas		
	% aldehídos	% ésteres	% acetales	% aldehídos	% ésteres	% acetales
1-hexeno	19	43	38	22	48	30
2,3-dimetil-1-buteno	11	0	89	16	0	84
ciclohexeno	18	0	82	20	0	80

Condiciones iniciales y mejoradas: ver cuadro anterior.

Sin embargo, la olefina que tiene menor porcentaje de conversión es el ciclohexeno y se escogió por este motivo para mejorar los parámetros de reacción, suponiendo que el resto de las olefinas reaccionarían fácilmente empleando las mejores condiciones establecidas con esta.

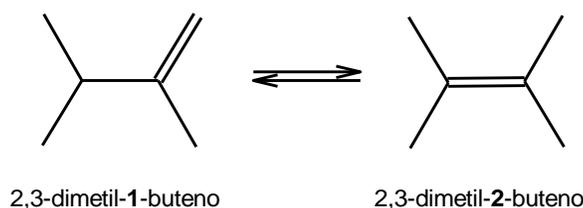


Figura 49: Isomerización del 2,3-dimetil-1-buteno

Bajo las mejores condiciones de reacción es notable el incremento en la conversión a productos oxigenados de todas las olefinas. Se encuentra un menor porcentaje de isomerización para el 2,3-dimetil-1-buteno debido posiblemente a que el mayor tiempo de reacción y la temperatura superior facilitan la interconversión entre el 2,3-dimetil-2-buteno y el 2,3-dimetil-1-buteno.

No se encuentran cambios significativos en la distribución de los productos (Tabla 25), sin embargo en todos los casos hay una ligera disminución de la formación de acetales cuando se emplean las mejores condiciones de reacción. Esto se debe a que a una mayor conversión, mayor es la formación de agua que reduce la formación de acetales como se explicó anteriormente.

Se estudió la carbonilación en metanol de una mezcla ternaria que consistió en una mezcla de 1-hexeno (53,3% v/v), ciclohexeno (23,3% v/v) y 2,3-dimetil-1-buteno (23,3% v/v) que corresponde a una relación molar aproximada de (2,3:1,2:1,0) respectivamente, con el propósito de comparar el comportamiento de reacción de las olefinas individuales o en mezcla, bajo las condiciones de reacción establecidas con el ciclohexeno.

El resultado de la reacción a 18 y 42 horas muestra un incremento en la conversión total de la mezcla de 67 a 81%, este último valor es aproximadamente un promedio de las conversiones en la reacción de las olefinas aisladas (ver Tabla 26). El porcentaje de conversión para cada olefina se incrementa cuando están en mezcla, lo que se pudiera deber a la modificación de la constante dieléctrica de la mezcla de olefinas que incrementa la solubilidad del hidrógeno molecular o el monóxido de carbono en el medio de reacción.

Se observa que ya a las 18 horas de calentamiento la distribución de productos alcanza un equilibrio, con una composición similar a las 42 horas, con predominancia global de los acetales (83% vs 17 de aldehídos) ver la Figura 50.

Tabla 26: Conversión y distribución de productos para la mezcla ternaria a las mejores condiciones de carbonilación empleando el $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh como precursor catalítico.

Tiempo (h)	Mezcla ternaria (% de conversión total)	Componente	% Conversión parcial del componente	Productos	% Distribución de productos
18	67	1-hexeno	84	Isomerización	*
				heptanal	4
				2-metil-hexanal	14
				2-metil-1,1-dimetoxihexano	37
		1,1-dimetoxiheptano	44		
		ciclohexeno	62	ciclohexilcarboxaldehído	19
			1,1- dimetoximetil-ciclohexano	81	
		2,3-dimetil-1-buteno	60	2,3-dimetil-2-buteno (isomerización))	12

			3,4-dimetil-pentanal	22
			3,4-dimetil-1,1-dimetoxipentano	66
			Isomerización	*
			heptanal	4
		1-hexeno	2-metil-hexanal	12
			2-metil-1,1-dimetoxihexano	41
			1,1-dimetoxiheptano	43
42	81	ciclohexeno	ciclohexilcarboxaldehído	18
			1,1- dimetoximetil-ciclohexano	82
		2,3-dimetil-1-buteno	2,3-dimetil-2-buteno (isomerización)	13
			3,4-dimetil-pentanal	20
			3,4-dimetil-1,1-dimetoxipentano	67

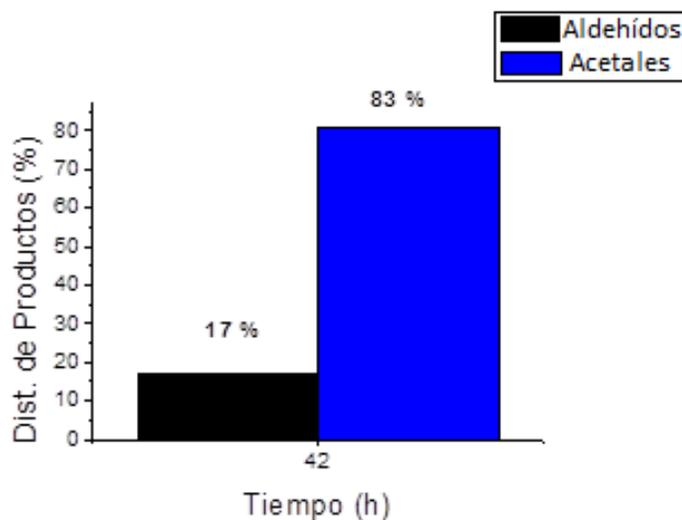


Figura 50: Distribución de productos global a 42 horas de reacción para la carbonilación de una nafta sintética

Estos resultados indican que la carbonilación de cada una de las olefinas es más eficiente cuando se hace en una mezcla de estas, a hacerlo con las olefinas puras. Este resultado es prometedor desde el punto de vista industrial ya que así haría innecesario un paso de separación de la mezcla de olefinas en sus componentes individuales.

Catálisis por el sistema
Rh(CO)Cl(PPh₃)₂/P(4-VP) 2% m/m en Rh

4.17. Carbonilación de olefinas en medio alcohólico con $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh

Se empleó al igual que en el sistema anterior el ciclohexeno como sustrato para la optimización de los parámetros de reacción.

4.18. Variación de la cantidad de sustrato

Se varió la relación sustrato/catalizador (S/C) mientras se mantuvo fija la masa de catalizador y se varió la cantidad de sustrato (Tabla 27).

Se observó una dependencia lineal en el TON hacia la producción de compuestos oxigenados con el incremento de la cantidad de sustrato, lo que indica que la olefina interviene en un paso previo al determinante de la velocidad, posiblemente en un pre-equilibrio en el que la olefina se coordina al centro metálico. Se escogió la relación molar sustrato/catalizador de 1100 para los experimentos posteriores y no se probaron relaciones superiores por motivo de ahorro de la olefina.

Tabla 27: Correspondencia entre los moles de sustrato y la relación molar sustrato/catalizador. Actividad hacia la formación de oxigenados expresada en TON y distribución de productos.

Volumen Ciclohexeno (mL)	Moles de ciclohexeno (mmol)	Relación molar S/C	Conversión (%)	TON	Dist. (%) Productos		
					CHC	Éster	Acetal
0,3	3	125	35	44	17	6	77
0,6	6	250	39	98	26	6	68
1,2	12	500	42	211	39	7	55
2,4	24	1100	43	431	39	10	51

Condiciones: 0,122 g de catalizador (0,023 mmol de Rh) T = 110 °C, P = 350 psi CO/H₂ (1:1) tiempo = 3 h, 10 mL de MeOH, 350 rev/min

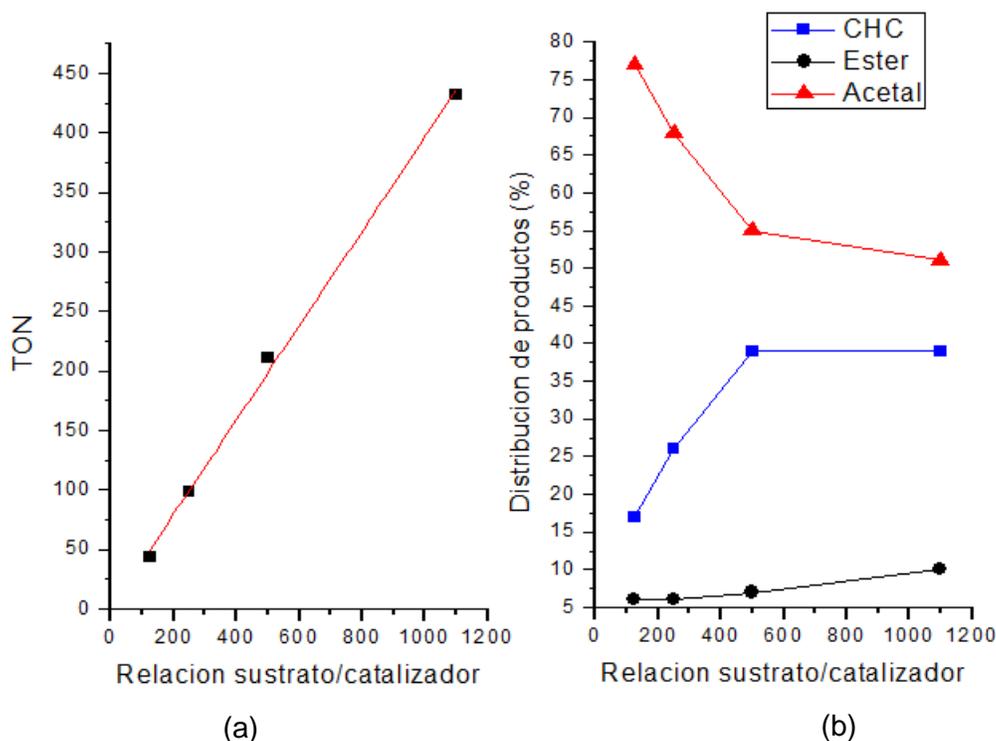


Figura 51: Número de ciclos (TON) vs relación molar sustrato/catalizador (a) y distribución de productos vs relación molar sustrato/catalizador (b).

Adicionalmente la formación de acetal se ve cada vez menos favorecido con el incremento de la cantidad de olefina, debido posiblemente a la disminución relativa de la concentración del alcohol/nucleófilo en la mezcla de reacción.

A fin de utilizar menos sustrato en los experimentos llevados a cabo, se disminuyó a la mitad la cantidad de sustrato y el catalizador de forma de mantener constante la relación molar sustrato/catalizador (Tabla 28), no observando cambios significativos en la conversión y un cambio ligero en la distribución de productos. Así la masa de catalizador usado para el resto de los experimentos fue de 0,061 g. El aumento en la cantidad de acetal con la disminución de la olefina se explica por el aumento relativo de la concentración del alcohol en la mezcla de reacción.

Tabla 28: Variación de la masa y cantidad de catalizador manteniendo fija la relación molar sustrato/catalizador.

Masa cat (g)	mmol de catalizador	mmol sustrato	Conversión (%)	Dist. Productos (%)		
				CHC	Éster	Acetal
0,1219	0,020	23,68	45	39	10	51
0,061	0,010	11,85*	43	24	10	66

Condiciones: Relación molar S/C = 1170, T = 110 °C, P = 350 psi CO/H₂ (1:1) tiempo = 3 h, 10 mL de MeOH, 350 rev/min

* 1,2 mL de sustrato

4.19. Efecto de la variación de la temperatura

Se varió la temperatura en el intervalo de 70 a 150 °C con la masa, cantidad de sustrato y relación molar sustrato/catalizador establecida en el experimento anterior (Tabla 29).

Se encontró que entre 110 y 130 °C el número de frecuencia y la conversión alcanzan un máximo valor. Se escogió entonces 130 °C como temperatura de trabajo.

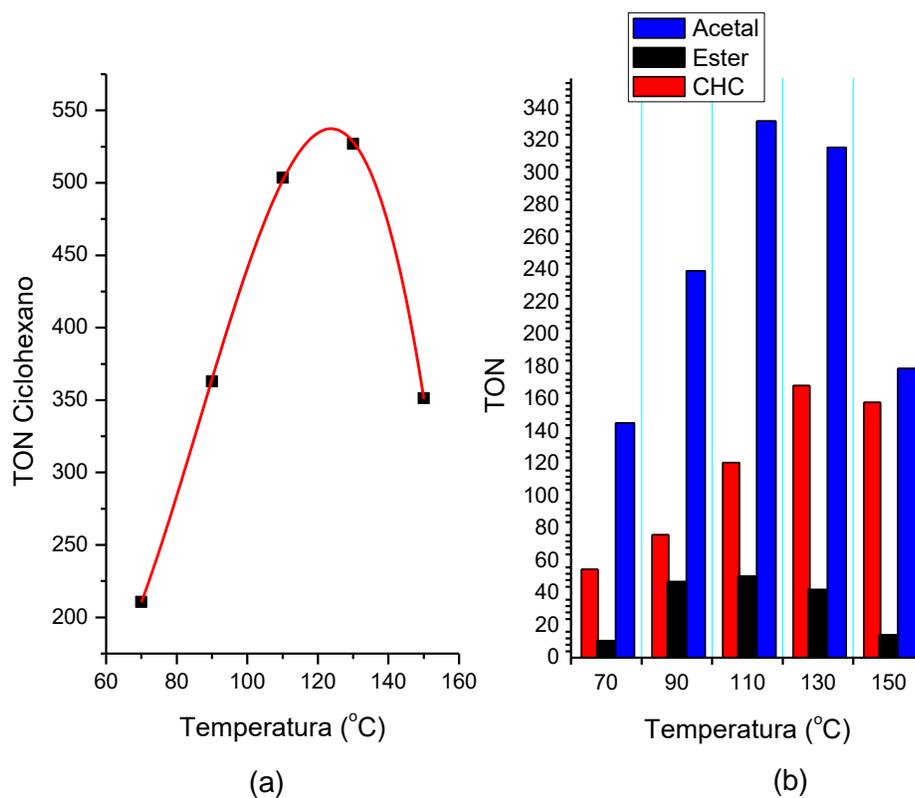
A partir de los 130 °C comienza a decaer la proporción del acetal. La disminución en la proporción de acetal con el incremento de la temperatura se atribuye a que la reacción de acetalización es exotérmica, mientras que la formación de aldehído se incrementa. La mayor presencia de éster se observa entre los 90-110 °C y decae a temperaturas superiores.

Una gráfica de Arrhenius para el intervalo de temperatura estudiado presenta un punto de inflexión que se interpreta de forma similar a la curva mostrada para el sistema nitro. Esta información se puede correlacionar con el espectro de XPS de Rh para una muestra usada a 130 °C, en donde hace aparición una especie reducida de

Tabla 29: Conversión y distribución de productos con la variación de la temperatura de reacción

Temperatura (C°)	Conversión (%)	TON	Distribución de productos (%) (TON)		
			CHC	Éster	Acetal
70	18	211	26 (55)	5 (11)	69 (145)
90	31	363	21 (76)	13 (47)	66 (240)
110	43	503	24 (121)	10 (50)	66 (332)
130	45	527	32 (169)	8 (42)	60 (316)
150	30	351	45(158)	4(14)	51(179)

Condiciones: Relación molar S/C = 1170, P = 350 psi CO/H₂ (1:1) tiempo = 3 h; 0,061 g catalizador; 1,2 mL de ciclohexeno, 10 mL de MeOH, 350 rev/min

**Figura 52:** Número de ciclos (TON) vs. Temperatura (°C) (a) y distribución de productos (b).

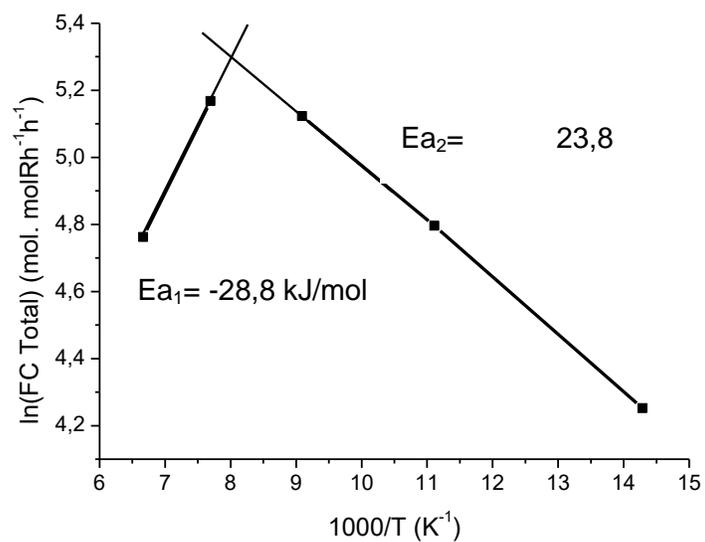


Figura 53: Curva de Arrhenius para el sistema $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ en el intervalo de temperatura estudiado.

$\text{Rh}(0)$. Se interpreta entonces el punto de inflexión en la curva alrededor de 120-130 $^{\circ}\text{C}$ como una disminución de la actividad catalítica asociado a un cambio en la naturaleza de las especies catalíticas activas.

4.20. Efecto de la variación de la Presión

La presión de la mezcla de CO/H₂ (1:1) se varió en el intervalo 150-500 psi, observando que en el intervalo entre 150-350 psi la formación de productos se incrementa de forma lineal a medida que aumenta la presión (Tabla 30). A presiones superiores la formación de productos llega a ser constante, lo que indica que se llega a la saturación de los sitios activos por la molécula de monóxido de carbono.

La formación del éster no varía mucho con el cambio de la presión de la mezcla de gases, sin embargo la formación del acetal y el aldehído si se ven influenciados por esta. La formación del aldehído es máxima a 350 psi mientras que la formación del acetal se incrementa con el aumento de la presión.

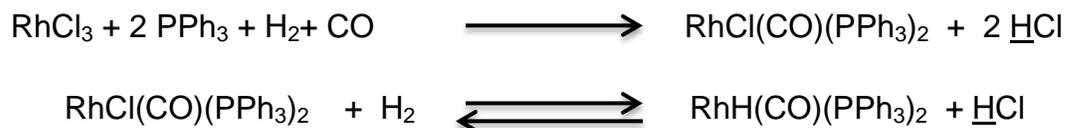
No está claro que factor incide en el incremento en la formación del acetal con el aumento de la presión, sin embargo Xin Jin y col. [104] investigaron el mecanismo de la formación de acetales a partir de olefinas con diversos complejos de rodio entre los cuales se encuentra el RhCl(CO)(PPh₃)₂, en condiciones similares a las empleadas en este trabajo (condiciones de hidroformilación con MeOH como solvente) y determinaron que predomina la catálisis por H⁺ vs. la catálisis *Lewis* por el centro metálico.

Tabla 30: Efecto de la variación de la presión de CO/H₂ (1:1) en la conversión y distribución de productos oxigenados. Valores de TON para la formación de los productos.

Presión (psi)	Conversión (%)	TON	Distribución de productos (%) (TON)		
			CHC	Éster	Acetal
150	9	105	22 (23)	5 (5)	73 (77)
250	29	340	14 (48)	9 (31)	77 (261)
350	45	527	32 (169)	8 (42)	60 (316)
450	45	527	21 (111)	11 (58)	68 (358)
550	46	539	18 (73)	9 (48)	73 (393)

Condiciones: Relación molar S/C = 1170, T = 130 °C, tiempo = 3 h; 0,061 g catalizador; 1,2 mL de ciclohexeno, 10 mL de MeOH, 350 rev/min.

Estos protones se producen en solución durante la formación de las especies catalíticamente activas, cuando se parte de precursores que contienen cloro y en presencia de hidrógeno, de acuerdo a las siguientes reacciones:



Diebolt y Col. [106] encontraron de forma similar que cuando emplearon como precursor $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ con COD = 1,5-ciclooctadieno en la acetalización de nonanal, había un componente de catálisis por el centro metálico y otro debido a la formación de HBF_4 en presencia de hidrógeno molecular.

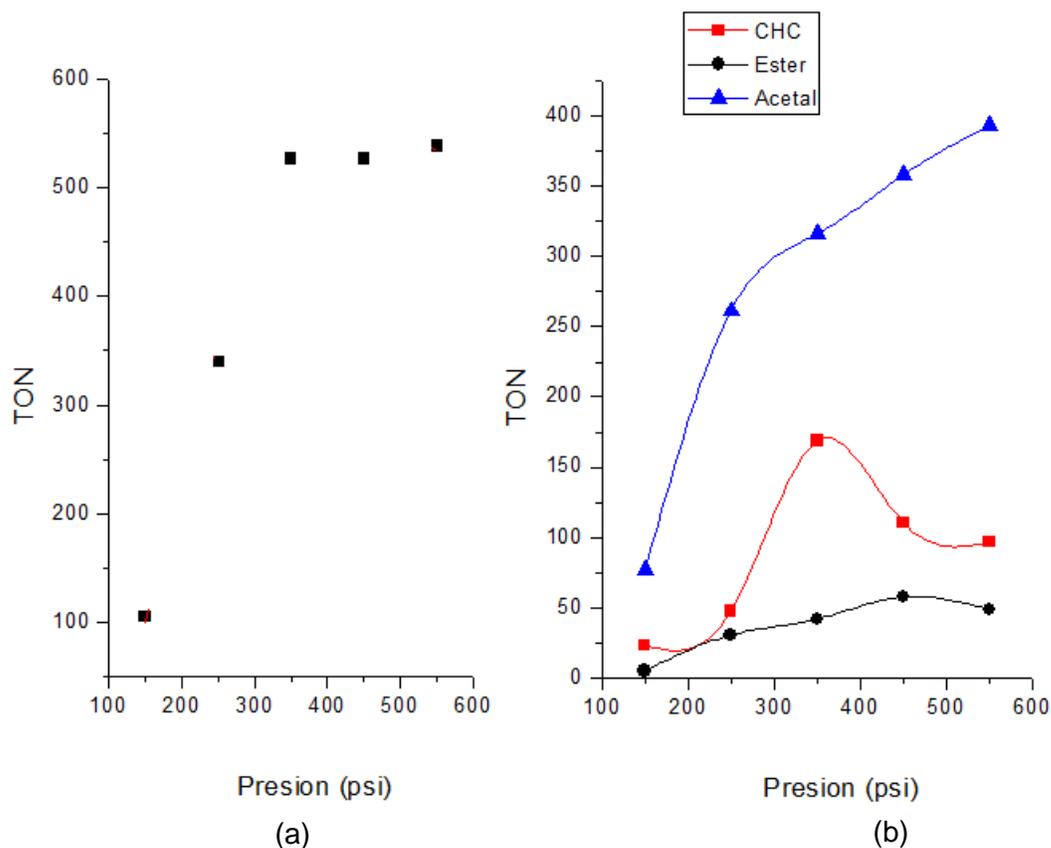


Figura 54: Número de ciclos (TON) vs. Presión de CO/H_2 (1:1) (a) y distribución de productos (b)

De acuerdo a los antecedentes anteriores es posible sugerir que una mayor presión parcial de hidrógeno favorece un aumento de la concentración de protones al inicio de la reacción, durante la formación de las especies catalíticamente activas, lo que conllevaría a la acumulación de más acetal al final de la reacción. Esto se hace evidente a presiones superiores entre 350-550 psi donde el sistema se encuentra en condición de isoconversión y va incrementándose la proporción de acetales.

4.21. Efecto de la adición de trifenilfosfina

Bajo las condiciones de reacción determinadas hasta ahora se agregó a la mezcla de reacción trifenilfosfina en relaciones molares de 1, 2 y 10 ($\text{PPh}_3:\text{Rh}$), encontrando que no hay ningún efecto significativo en la conversión y distribución de productos. Esto puede indicar que de haber un paso en el ciclo catalítico en el cual se produzca la disociación/asociación de la fosfina del centro metálico, esta no es el paso determinante de la velocidad para la obtención de los productos.

4.22. Variación del Tiempo de Reacción

Con las condiciones de reacción anteriores se varió el tiempo de reacción entre 3 y 36 horas. Se encontró que entre 0 y 18 h se incrementó el porcentaje de conversión y a tiempos superiores se alcanzó un plato a 57% (Tabla 31). Es posible que con el incremento del tiempo de reacción comiencen a producirse especies poco activas lo que explica este comportamiento.

La formación del acetal es máxima a 18 h y a 36 horas de reacción se alcanza una distribución de productos cercana al equilibrio. Se escogió entonces 18 h como tiempo de reacción porque es el tiempo mínimo en el cual se alcanza la mayor formación de productos a las condiciones empleadas.

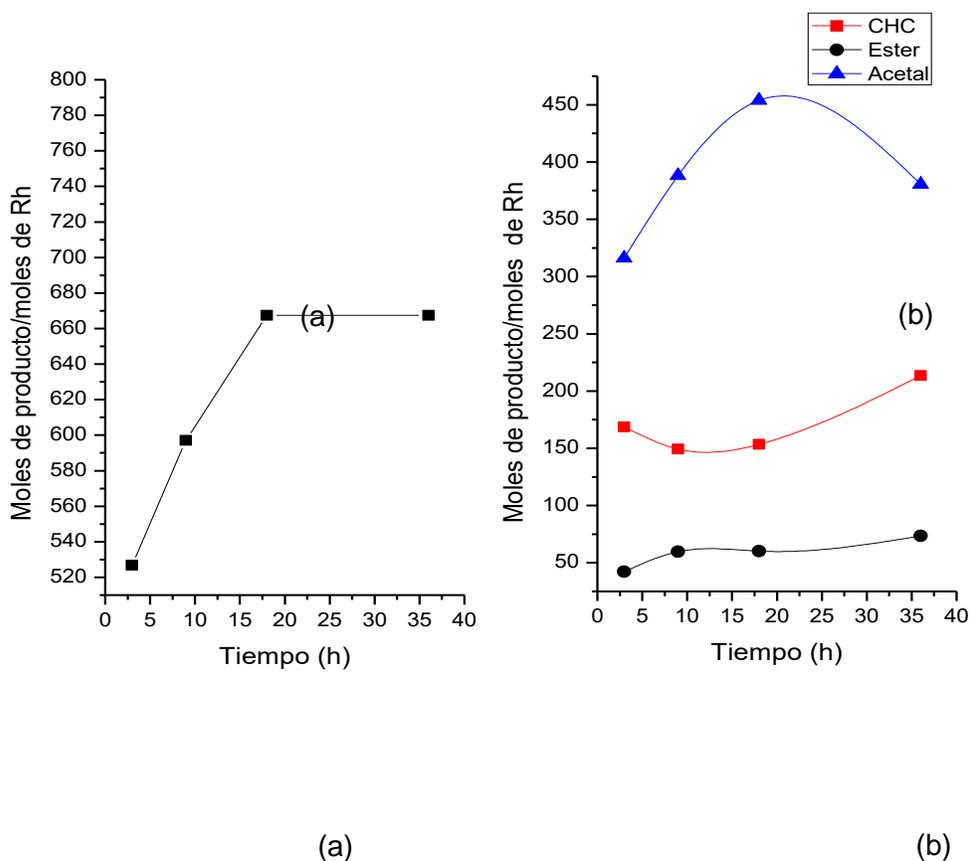


Figura 55: Número de ciclos (TON) Vs tiempo (a) y distribución de productos (b).

Tabla 31: Efecto del tiempo de reacción en la conversión de ciclohexeno y distribución de productos.

Tiempo (h)	Conversión (%)	Distribución de productos (%) (TON)		
		CHC	Éster	Acetal
3	45	32 (169)	8 (42)	60 (316)
9	51	25 (149)	10 (60)	65 (388)
18	57	23 (153)	9 (60)	68 (454)
36	57	32 (214)	11 (73)	57 (380)

Condiciones: Relación molar S/C = 1170, T = 130 °C; P = 350 psi CO/H₂ (1:1); 0,061 g catalizador; 1,2 mL de ciclohexeno, 10 mL de MeOH, 350 rev/min.

4.23. Variación de solvente

A fin de obtener compuestos análogos con otros alcoholes, se estudió el efecto que tendría cambiar el medio de reacción entre una serie de alcoholes alifáticos y un glicol (Tabla 32).

Se observó que con el incremento de la cadena alifática se incrementó ligeramente la conversión debido posiblemente a la mayor solubilidad del CO a medida que se reduce la polaridad del solvente, sin embargo se reduce notablemente la proporción de acetal debido a la menor nucleofilicidad de los alcoholes de cadena larga. Con el etilenglicol está favorecida termodinámicamente la formación del acetal lo que a su vez desplaza el equilibrio hacia la formación de productos, alcanzándose una alta conversión, tal como se discutió para el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$.

Tabla 32: Efecto de la variación del solvente de reacción en la conversión y distribución de los productos de reacción.

Solvente	Conversión (%)	Distribución de productos (%) (TON)		
		CHC	Éster	Acetal
MeOH	57	23(153)	9(60)	68(454)
EtOH	63	68(501)	6(44)	26(192)
n-PrOH	65	48(365)	13(99)	39(297)
Etilenglicol	94	3(33)	0(0)	97(1067)

Condiciones: Relación molar S/C = 1170, T = 130 °C, P = 350 psi CO/H₂ (1:1), tiempo = 18 h; 0,061 g catalizador; 1,2 mL de ciclohexeno, 10 mL de solvente, 350 rev/min.

4.24. Reutilización del catalizador

Se estudió el comportamiento del catalizador al realizar varias corridas catalíticas consecutivas (Tabla 33). El catalizador ya en el tercer uso muestra una marcada disminución en la conversión y producción de oxigenados en un 67% respecto al primer uso. El decaimiento de la producción de oxigenados es aproximadamente lineal y se encuentra además que con el re-uso hay un impacto en la distribución de productos. Se encuentra que el número de ciclos máximos del catalizador bajo las condiciones de reacción empleadas es de alrededor de 1300.

En el primer uso hay formación del éster y predominancia en la formación del acetal mientras que en los usos subsiguientes no hay aparición del éster y predomina la formación del ciclohexilcarboxaldehído. Esto da cuenta de que la utilización repetida viene acompañada de cambios estructurales del catalizador, posiblemente debido al cambio en el entorno de ligandos y/o formación de agregados metálicos que disminuyen la actividad catalítica.

Tabla 33: Efecto del uso consecutivo de $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ en el porcentaje de conversión, producción de oxigenados y distribución de los productos de reacción.

Experimento N°	Conversión (%) (TON)	Distribución de productos (%) (TON)		
		CHC	Éster	Acetal
1	57 (587)	23(153)	9(60)	68(454)
2	35 (410)	47(193)	0	53(217)
3	19 (222)	53(118)	0	47(105)
TON total	1300	464	60	776

Condiciones: Relación molar S/C = 1170, T = 130 °C, P = 350 psi CO/H₂ (1:1), tiempo = 18 h; 0,061 g catalizador; 1,2 mL de ciclohexeno, 10 mL de solvente, 350 rev/min

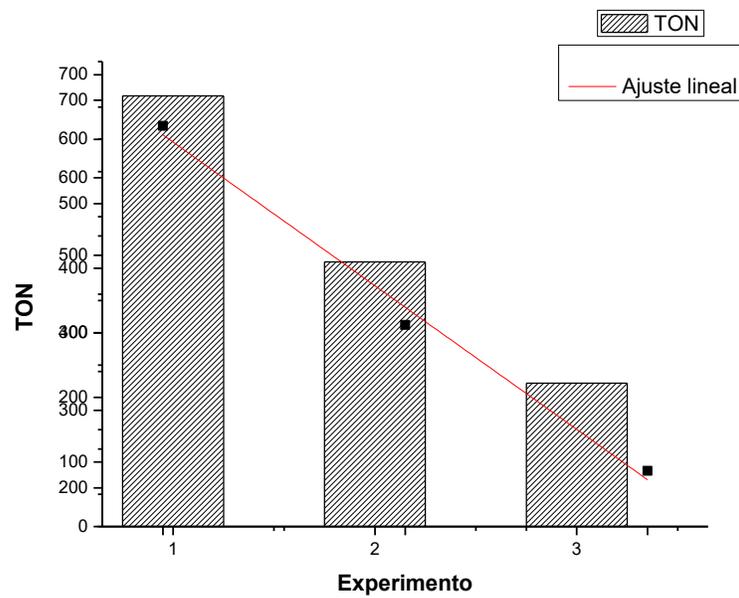


Figura 56: Producción de oxigenados (TON) vs ciclos de uso del catalizador

4.25. Efecto de la presencia de agua

Se investigó el efecto que tiene agregar agua al sistema y remover el agua que se produce *in situ* con un agente captador como el trietilortoformiato, tal como se hizo para el complejo nitro inmovilizado.

Se encontró que en presencia de agua hay una caída en la conversión (Tabla 34) y por tanto en la producción de oxigenados, por lo que el sistema es sensible a la presencia de la misma. La composición de los productos no se ve muy afectada y no se producen ésteres ni ácidos carboxílicos bajo estas condiciones.

Al emplear el trietilortoformiato como agente removedor de agua no hubo cambios significativos en la conversión ni en la producción de oxigenados. Existió un ligero incremento en la formación de acetales a costa de la producción de ésteres.

Los resultados mostrados indicaron que el agua formada *in situ* durante la reacción no es el factor que incide en que en la falta de regioselectividad hacia la formación de acetales.

Tabla 34: Efecto de la presencia de agua al inicio de la reacción y trietilortoformiato en la conversión y distribución de los productos bajo las mejores condiciones de reacción.

Tiempo (h)	Conversión (%)(TON)	% Distribución de productos		
		% CHC (TON)	% éster (TON)	% acetal (TON)
3 ^a	45(464)	32(148)	8(37)	60(279)
3 ^b	34(350)	42(147)	0	58(203)
18 ^a	57(587)	23(135)	9(53)	58(399)
18 ^c	59(609)	31(189)	0	69(420)

Condiciones: Relación molar S/C = 1170, T = 130 °C, P = 350 psi CO/H₂ (1:1) 0,061 g de catalizador(11,5 mmol de Rh), 10 mL de solvente, 350 rev/min

^a Reacción sin agua

^b En presencia de 11,8 mmol de H₂O.

^c Reacción en presencia de trietilortoformiato como agente de remoción de agua.

4.25.1. Comparación del desempeño catalítico del sistema soportado versus $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ en solución.

A fin de elucidar como modifica el soporte la actividad catalítica del complejo $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, se realizó una reacción de carbonilación de ciclohexeno en metanol en fase homogénea a las mejores condiciones de reacción encontradas para el sistema soportado. En este caso la comparación fue posible ya que el complejo tipo Vaska de rodio es soluble en metanol caliente.

En la Tabla 35 se puede observar que al comparar las frecuencias de conversión a tiempos cortos de reacción (3 h) el sistema homogéneo es casi 2 veces más activo hacia la formación de acetal (231 h^{-1} vs 105 h^{-1} respectivamente) y éster que su contraparte soportada. Sin embargo, debido a la desactivación con el tiempo de ambos sistemas, a las 18 horas de reacción las actividades decaen hasta ser similares. No hubo evidencias de formación de coloides metálicos en el sistema homogéneo ya que la prueba de la gota de mercurio no redujo la actividad catalítica.

Tabla 35: Comparación de la actividad hacia la formación del aldehído, éster y acetal del sistema homogéneo $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ y el sistema soportado $RhCl(CO)(PPh_3)_2/P(4-VP)$ a diferentes tiempos de reacción

	Tiempo (h)	Conversión (%)	Distribución de Productos (%) (TOF h^{-1})		
			CHC	éster	Acetal
$RhCl(CO)(PPh_3)_2$	1	41	10 (48)	12 (58)	78 (374)
	3	52	14 (43)	10 (30)	76 (231)
	18	63	16 (7)	10 (4)	74 (30)
$RhCl(CO)(PPh_3)_2/P(4-VP)$	3	45	32 (56)	8 (14)	60 (105)
	9	51	25 (17)	10 (7)	65 (43)
	18	57	23 (9)	9 (2)	68 (25)

Condiciones: Relación molar S/C = 1170, T = 130 °C, P = 350 psi CO/H_2 (1:1), tiempo = 18 h; $1,13 \times 10^{-5}$ moles Rh; 1,2 mL de ciclohexeno, 10 mL de solvente, 350 rev/min.

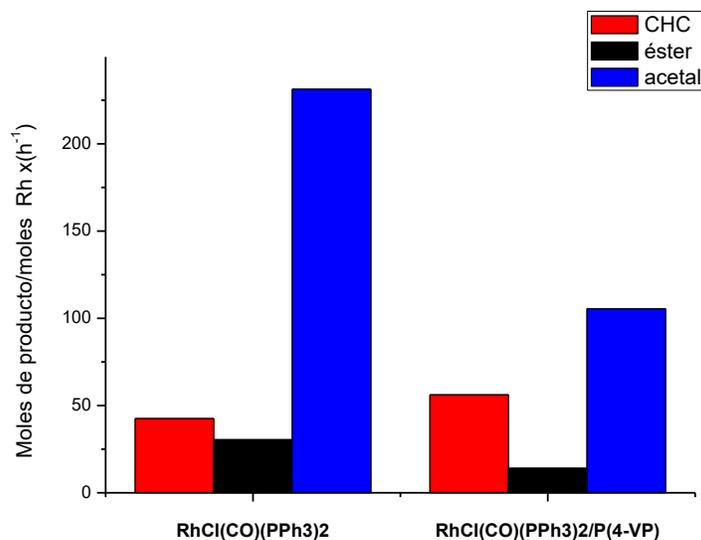


Figura 57: Comparación de la actividad hacia la formación del aldehído, éster y acetal del sistema homogéneo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y el sistema soportado $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ a las 3 horas de reacción.

Esta diferencia en reactividad a cortos tiempos de reacción se explica por el cambio en el entorno de ligandos del $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ por la inmovilización, donde una fosfina del complejo homogéneo ha sido sustituida por una piridina del polímero. Como se estableció anteriormente la piridina es menos dadora de densidad electrónica y poco aceptora π cuando se compara con la trifenilfosfina, ocurriendo una reducción en la densidad electrónica sobre el átomo de rodio, lo que tiene el efecto de reducir la velocidad de la reacción.

Se podría suponer también que el mecanismo de desactivación del catalizador sea similar para ambos sistemas, ya que la actividad catalítica de cada uno decae a valores similares a 18 horas. La comparación es válida tomando en cuenta que la diferencia estructural entre los centros activos en el sistema homogéneo y el sistema inmovilizado es pequeña.

4.26. Estudio de la reactividad de una serie de olefinas individuales y de una mezcla de tres olefinas (mezcla ternaria).

Se realizó un experimento que comparó la reactividad individual de las olefinas 1-hexeno; 2,3 dimetil-1-buteno y ciclohexeno con las condiciones iniciales de reacción (Tabla 36).

A condiciones iniciales de reacción el orden de reactividad es el esperado de acuerdo a lo reportado en la literatura para la reacción de carbonilación, medida en base al número de ciclos por mol de metal (TON), y es el mismo orden que se encontró con el catalizador estudiado anteriormente (Tabla 24).

Bajo las condiciones mejoradas de reacción se mantiene el mismo orden de reactividad, pero hay un incremento notable en la producción global de oxigenados (número de moles de producto/moles de rodio): 4 veces más para el 1-hexeno y 7 veces más para el ciclohexeno. Dado que fue el ciclohexeno el alqueno escogido para optimizar el sistema es lógico que el mayor incremento en producción lo haya tenido esta olefina.

Tabla 36: Reactividad de tres olefinas individuales bajo condiciones iniciales y mejoradas de carbonilación empleando el $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh como precursor catalítico.

Sustrato	Condiciones iniciales		Condiciones mejoradas	
	Conversión (%) (TON)	% Isomerización	Conversión (%) (TON)	% Isomerización
1-hexeno	98 (199)	*	90 (767)	*
2,3-dimetil-1-buteno	61(127)	2	59 (618)	12
ciclohexeno	33 (81)	---	57 (600)	---

Condiciones iniciales: 10 mL de MeOH, S/C = 250; 0,6 mL olefina, $2,36 \times 10^{-5}$ moles Rh $\text{P}(\text{CO}/\text{H}_2) = 350$ psi; T = 110 °C, tiempo = 3 h, 350 rev/min.

Condiciones mejoradas: 10 mL de MeOH, S/C = 1100, 1,2 mL de olefina, $1,13 \times 10^{-5}$ moles Rh $\text{P}(\text{CO}/\text{H}_2) = 350$ psi (1:1), T = 130 °C tiempo = 18 h; 350 rev/min.

* No determinable por el equipo de CG empleado.

Hubo un decaimiento en el porcentaje de conversión del 1-hexeno a mejores condiciones de reacción, debido al incremento en la reacción de isomerización asociada a la mayor temperatura empleada a las mejores condiciones, sin embargo no fue posible cuantificar el grado de isomerización. Además hubo un incremento en la proporción de acetales empleando las condiciones mejoradas, mientras que para el ciclohexeno y 2,3-dimetil-1-buteno hubo una disminución acompañada de un incremento en aldehídos, a la vez que se observó la aparición de ésteres (Tabla 37). Es probable que los parámetros que influenciaron el incremento en la formación de los ésteres sean tiempo y temperatura.

El notable incremento en la producción de oxigenados evidencia la efectividad del procedimiento de selección de las variables de reacción para mejorar el rendimiento. Se logró así el objetivo de convertir en mayor proporción todas las olefinas presentes a productos oxigenados.

Tabla 37: Distribución de productos de tres olefinas aisladas bajo condiciones no óptimas y óptimas de carbonilación empleando el $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh como precursor catalítico.

Sustrato	Condiciones iniciales			Condiciones mejoradas		
	% aldehídos	% ésteres	% acetales	% aldehídos	% ésteres	% acetales
1-hexeno	23	28	49	26	4	70
2,3 dimetil-1-buteno	18	0	82	15	19	66
ciclohexeno	7	0	93	23	9	68

4.26.1. Mezcla Ternaria

Se realizó una reacción con la mezcla ternaria que consistió en una mezcla de 1-hexeno (53,3% v/v), ciclohexeno (23,3% v/v) y 2,3-dimetil-1-buteno (23,3% v/v) que corresponde a una relación molar aproximada de (2,3:1,2:1,0) respectivamente, para comparar el comportamiento de reacción de las olefinas individuales o en mezcla, bajo las mejores condiciones de reacción encontradas.

Tabla 38: Conversión y distribución de productos a diferentes tiempos de reacción para la mezcla ternaria en condiciones óptimas de carbonilación empleando el $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh como precursor catalítico.

Tiempo (h)	Mezcla ternaria (% de conversión total)	Componente	% Conversión parcial del componente	Productos	% Distribución de productos
18	67	1-hexeno	93	Isomerización	*
				heptanal	9
				2-metil-hexanal	9
				Heptanoato de metilo	7
				2-metil-hexanoato de metilo	4
				2-etil-pentanoato de metilo	3
				2-metil-1,1-dimetoxihexano	21
		1,1-dimetoxiheptano	47		
		ciclohexeno	39	ciclohexilcarboxaldehído	16
				1,1-dimetoximetil-ciclohexano	84
		2,3-dimetil-1-buteno	57	2,3-dimetil-2-buteno (isomerización))	8
				3,4-dimetil-pentanal	14
3,4-dimetil-1,1-dimetoxipentano	78				

			Isomerización	*	
			heptanal	10	
			2-metil-hexanal	10	
		1-hexeno	88	Heptanoato de metilo	4
				2-metil-hexanoato de metilo	2
				2-etil-pentanoato de metilo	2
				2-metil-1,1-dimetoxihexano	25
				1,1-dimetoxiheptano	48
9	67			ciclohexilcarboxaldehído	15
		ciclohexeno	38	1,1- dimetoximetil-ciclohexano	85
				2,3-dimetil-2-buteno (isomerización)	6
		2,3-dimetil-1-buteno	57	3,4-dimetil-pentanal	13
				3,4-dimetil-1,1-dimetoxipentano	81
				Isomerización	*
				heptanal	2
				2-metil-hexanal	7
		1-hexeno	85	Heptanoato de metilo	2
				2-metil-hexanoato de metilo	1
				2-etil-pentanoato de metilo	1
				2-metil-1,1-dimetoxihexano	25
				1,1-dimetoxiheptano	63
3	62			ciclohexilcarboxaldehído	11
		ciclohexeno	32	1,1- dimetoximetil-ciclohexano	89
				2,3-dimetil-2-buteno (isomerización))	4
		2,3-dimetil-1-buteno	56	3,4-dimetil-pentanal	30
				3,4-dimetil-1,1-dimetoxipentano	66

Condiciones mejoradas 10 mL de MeOH, S/C = 1100, 1,2 mL de mezcla, $1,13 \times 10^{-5}$ moles Rh, $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 350$ psi (1:1), $T = 130$ °C tiempo = 18 h; 350 rev/min

Se observó que ya a las 9 horas de reacción se alcanzó una conversión y una composición de equilibrio de la mezcla de olefinas (67% de conversión para 9 y 18 horas) (Tabla 38). La conversión de cada olefina individual también es similar dentro del error experimental.

La variación más apreciable a través del tiempo es el cambio de la composición de productos que provienen del 2,3-dimetil-1-buteno, donde no se alcanza la composición de equilibrio sino a las 9 horas de reacción.

Para el ciclohexeno y el 2,3-dimetil-1-buteno contrasta la no formación de ésteres en la mezcla ternaria mientras que si hay producción de los mismos con las olefinas aisladas. Se puede observar que lo que se pierde en formación de ésteres se gana en formación de acetales.

Llama la atención la caída en la conversión del ciclohexeno en la mezcla ternaria (39%) comparado con la olefina individual (59%). De acuerdo a los datos la conversión individual de ciclohexeno y el 2,3-dimetil-1-buteno se mantiene invariable a las 6 horas mientras que la de 1-hexeno siempre se incrementa, lo que indica que para las dos olefinas anteriores se ha llegado a un equilibrio termodinámico mientras que con el 1-hexeno no. El hecho de que la composición de la mezcla ternaria sea mucho más rica en 1-hexeno puede ser responsable de este comportamiento.

Se comparó la reactividad y selectividad del sistema soportado con el sistema homogéneo a 3 horas de reacción (

Figura 58 y Tabla 39) encontrando que la composición de los productos no varía significativamente. Lo que si destaca es que para el sistema homogéneo la conversión para cada olefina y por tanto la conversión global es superior al sistema soportado. Este resultado se esperaba en base al experimento realizado de la carbonilación de ciclohexeno en medio homogéneo (pág. 155) y las razones para tal comportamiento son las mismas dadas en ese apartado: El intercambio de una fosfina por una piridina del polímero reduce la actividad del sistema.

Tabla 39: Conversión y distribución de productos para la mezcla ternaria a mejores condiciones de carbonilación empleando el $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ en medio homogéneo.

Tiempo (h)	Mezcla ternaria (% de conversión total)	Componente	% Conversión parcial del componente	Productos	% Distribución de productos
Sistema Homog. (3 h)	71	1-hexeno	92	Isomerización	*
				heptanal	9
				2-metil-hexanal	9
				Heptanoato de metilo	2
				2-metil-hexanoato de metilo	1
				2-etil-pentanoato de metilo	1
		ciclohexeno	45	2-metil-1,1-dimetoxihexano	22
				1,1-dimetoxiheptano	56
		2,3-dimetil-1-buteno	64	ciclohexilcarboxaldehído	17
				1,1-dimetoximetil-ciclohexano	83
				2,3-dimetil-2-buteno (isomerización))	4
		2,3-dimetil-1-buteno	64	3,4-dimetil-pentanal	12
3,4-dimetil-1,1-dimetoxipentano	84				

Condiciones mejoradas: 10 mL de MeOH, S/C = 1100, 1,2 mL de mezcla, $1,13 \times 10^{-5}$ moles Rh P(CO/H₂) = 350 psi (1:1), T = 130 °C tiempo = 18 h; 350 rev/min

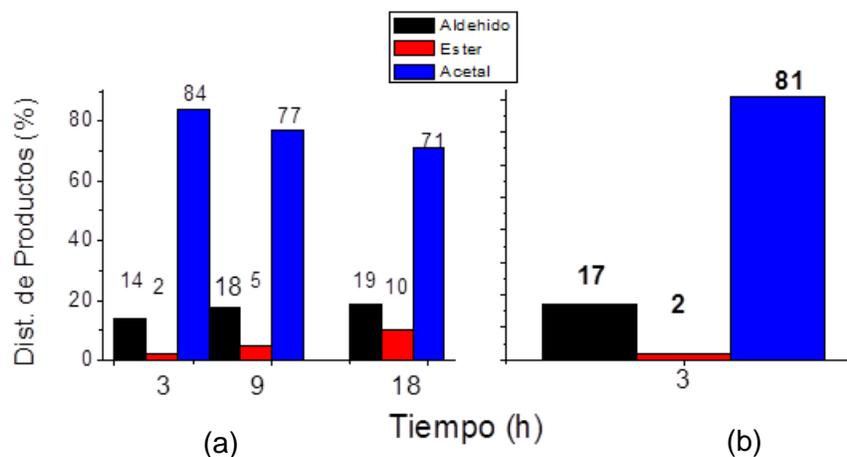


Figura 58: Distribución de productos para la carbonilación de la mezcla ternaria a diferentes tiempos de reacción con $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m Rh (a) y con $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ homogéneo a 3 horas de reacción (b).

5. Carbonilación de una nafta de la Refinería “El Palito” por los sistemas soportados $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m Rh y $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh bajo las mejores condiciones de reacción

Se realizó una caracterización de una nafta liviana proveniente de la refinería “El Palito”.

Se realizó una caracterización por grupo funcional de los componentes de la nafta a través de la técnica GC/MS. El análisis de composición fue realizado en base a la técnica de normalización de áreas. Es importante destacar que este análisis es del tipo semi-cuantitativo debido a que se requerirían patrones de cada uno de los componentes que constituyen esta mezcla compleja de olefinas, alquenos, naftenos y aromáticos a fin de determinar con mayor exactitud la composición de esta nafta, los cuales no estaban disponibles.

En el esquema de la refinería esta nafta proviene de las unidades de FCC donde se realiza el craqueo catalítico de moléculas de alto peso molecular y en cuyo corte abundan las olefinas.

En la Figura 59 se muestra la composición aproximada de la nafta empleada, donde predomina la fracción de aromáticos (70,4%) seguida de la de olefinas (27,48%). Como componentes minoritarios se encuentran las parafinas y los naftenos. Esta nafta es idónea para el estudio que se realizó debido a que la fracción de olefinas representa un porcentaje importante del total.

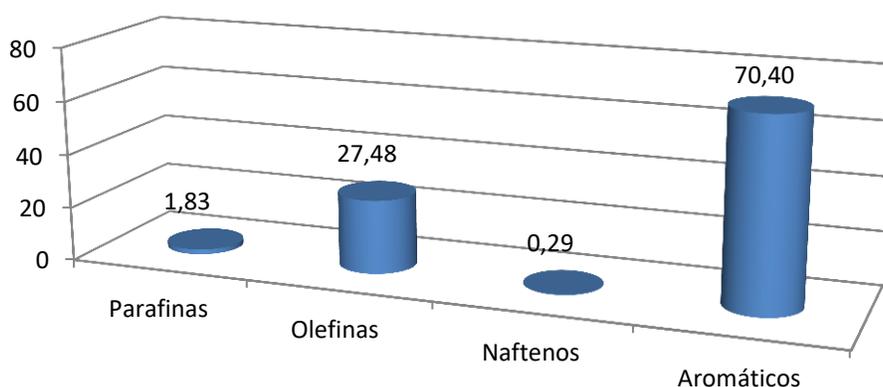


Figura 59: Composición porcentual de la nafta de la Refinería El Palito

Se realizó entonces la carbonilación de esta nafta con los dos sistemas estudiados en este trabajo: $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,70% m/m Rh y $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m Rh, a las mejores condiciones de reacción encontradas para cada uno.

Al analizar la nafta luego de la reacción de carbonilación en metanol se encuentra que alrededor del 50% de las olefinas presentes son carboniladas exclusivamente a acetales (Tabla 40). No se encontraron aldehídos presentes a diferencia del sistema ternario estudiado anteriormente. Llama la atención que para ambos sistemas se obtenga prácticamente la misma conversión, ya que es evidente que a partir del estudio realizado con la nafta sintética que ambos sistemas alcanzan conversiones diferentes (81% para el sistema nitro y 67% para el sistema tipo vaska inmovilizado) a las mejores condiciones de reacción de cada uno. Sin embargo la comparación no es enteramente válida ya que la composición porcentual de la nafta sintética y las moléculas componentes no se corresponde con la nafta de refinería El Palito. En esta última las olefinas están constituidas por 2-metil-1-penteno, 3-metil-2-hexeno y un componente que fue identificado como un dieno. Todas estas olefinas pueden isomerizar fácilmente para dar olefinas poco reactivas bajo las condiciones empleadas lo que explicaría el tope de conversión alcanzado en ambos sistemas.

Tabla 40 : Contenido porcentual de olefinas antes y luego de reacción con los sistemas nitro y tipo Vaska de rodio soportados.

Sistema Catalítico	Nafta antes de la reacción	Nafta luego de la carbonilación		
	Olefinas (%)	Olefinas (%)	Acetales (%)	Conversión de olefinas (%)
$\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$	27,5	14	14	50
$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$	27,5	13	14	47

5.1. Comparación del desempeño los sistemas catalíticos estudiados con sistemas similares.

En cuanto a las prestaciones y ventajas de los sistema estudiados en el presente Trabajo Especial de Grado, se trata de sistemas relativamente sencillos que no requieren del uso de coligandos o promotores, obteniéndose conversiones moderadamente altas, actividades moderadas y buenas selectividades bajo las mejores condiciones encontradas. Hay ejemplo de catalizadores homogéneos que tienen mayor actividad y selectividad bajo condiciones similares, pero requieren el uso de co-ligandos estructuralmente complejos como por ejemplo la fosfita Xantphos mostradas en la figura inferior. Un sistema que emplea este ligando y el complejo $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ como precursor fue descrito por Diebolt y col.[105] y alcanza altas conversiones y selectividades (> 90%) para sustratos olefinicos terminales e internos (Tabla 41)

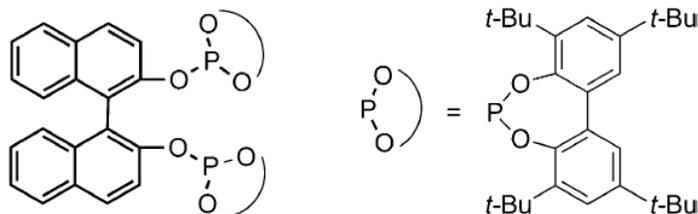


Figura 60: Ligando Xantphos

Los sistemas homogéneos reportados en la literatura recientemente [106-108] muestran altas conversiones y selectividades (> 86%) hacia la formación de los acetales, sin embargo esto depende del sustrato empleado. Las temperaturas de reacción para estos sistemas se encuentran fundamentalmente entre 100-120 °C.

Llama la atención el sistema estudiado por Li y col. [106] el cual emplea una líquido iónico que contiene una fosfina como donador y un átomo de fósforo cuaternario. Este ligando actúa además como ácido Lewis a través de la carga positiva del grupo

fosfonio favoreciendo la acetalización y estabilizando el intermediario acilo metálico en el ciclo catalítico de la hidroformilación. Este sistema logra gran actividad y estabilidad en el tiempo.

Un sistema estudiado por Jin y col. [109] incluye líquidos iónicos en sistemas bifásicos del tipo [bmim]X con $X^- = [BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[Tf_2N]^-$ con fosfinas zwitteriónicas como ligandos y el complejo $Rh(acac)(CO)_2$ como precursor. La principal característica de este sistema es la alta estabilidad del catalizador alcanzando 12 usos sin que disminuyera significativamente la actividad.

Comparando los sistemas estudiados en este trabajo, claramente se observa que el sistema $RhCl(CO)(PPh_3)_2/P(4-VP)$ 2% es aprox. 8 veces más activo que el sistema $Na_3[Rh(NO_2)_6]/P(4-VP)$ 1,7% m/m a 24 horas, sin embargo el sistema nitro fue mucho más estable en el tiempo ya que la conversión no decae significativamente al 5to uso y se estima que puede ser usado mucho más, mientras que el sistema tipo Vaska de rodio se desactiva notablemente al tercer uso. Ambos sistemas muestran selectividades similares.

Desde el punto de vista de la industria el catalizador que tendría mejores prestaciones para la producción de posibles oxigenados vía la reacción de carbonilación catalítica es el sistema nitro, dada su buena estabilidad en el tiempo.

Los mismos sistemas catalíticos estudiados en este trabajo fueron probados también en la hidroformilación de 1-octeno por Pérez (sistema nitro soportado) [110] y Kertesz (Sistema tipo Vaska de rodio soportado) [111] trabajos realizados en el Laboratorio de Catálisis Homogénea de la UCV. En estos estudios se buscaron las mejores condiciones de reacción para la producción de nonanal a partir de 1-octeno. Es de destacar que bajo las condiciones de hidroformilación encontrada por esos autores los catalizadores se desactivan rápidamente, como es el caso del sistema nitro, mientras que en condiciones de carbonilación en medio alcohólico la estabilidad es mucho mayor, esto a pesar de trabajar a una temperatura 20 °C superior a la trabajada por Kertesz.

El sistema tipo Vaska se muestra 10 veces más activo hacia la hidroformilación que hacia la carbonilación en medio alcohólico y el tipo nitro el doble de activo, coincidiendo esta tendencia con lo reportado en la literatura. La menor velocidad de la reacción de acetalización, disminuye la actividad global.

En los experimentos realizados con el sistema nitro soportado se usó una relación CO/H₂ de (1:2), sin embargo la autora indicó que al cambiar a una relación (1:1) no se observaron diferencias en la producción de aldehídos.

Los solventes que dieron mejores rendimientos en la hidroformilación con el sistema nitro fueron solventes de tipo aromático como el benceno, tolueno y el o-xileno, así como oxigenados como el THF. Aunque estos solventes no permiten un efectivo hinchamiento del polímero para permitir el paso de los reactivos, la reacción debe ser lo suficientemente rápida en los sitios que se encuentren accesibles para justificar la mayor actividad en la reacción observada. Sin embargo los hidrocarburos lineales y más fuertemente coordinantes como el acetonitrilo y el benzonitrilo disminuyeron marcadamente el rendimiento, posiblemente por coordinación fuerte a los sitios activos.

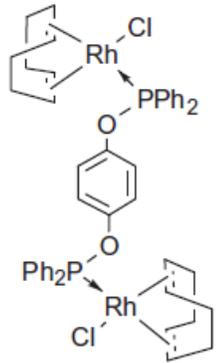
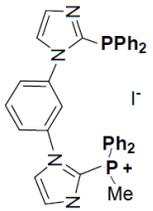
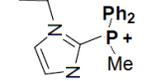
Con respecto al sistema tipo Vaska de rodio soportado, las mejores condiciones encontradas en la hidroformilación difieren poco de las condiciones planteadas en la reacción de carbonilación. Pérez reportó que la temperatura y presión empleadas fueron de 110 °C y 450 psi CO/H₂ (1:2), no encontrado diferencias significativas al usar una relación (1:1).

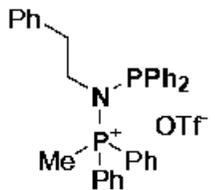
Los mejores solventes para la reacción de hidroformilación fueron el tolueno y el acetonitrilo. No existió en este caso una clara correlación entre la naturaleza del solvente y la actividad. Ejemplo de esto es el brusco cambio en la conversión observado cuando se usa solvente estructuralmente similares como tolueno (81 % de conversión) y o-xileno (38 % de conversión).

El sistema RhCl(CO)(PPh₃)₂/P(4-VP) 2% m/m también se mostró 25 veces más activo que el sistema Rh(4-picolina)₂/P(4-VP) 2% m/m estudiado en nuestro grupo de investigación por Suárez y col. [73] en la carbonilación en metanol de una mezcla

cuaternaria de olefinas, en donde la reactividad encontrada fue 1-hexeno > 2,3-dimetil-1-buteno > ciclohexeno > 2-metil-2-penteno alcanzando una conversión global de la mezcla de 33%. Así mismo el sistema tipo Vaska inmovilizado mantuvo su actividad durante un mayor número de ciclos (1300 vs 74 para el sistema de Suárez).

Tabla 41: Algunos sistemas de rodio para la carbonilación de olefinas en medio alcohólico

Sistema								
Componentes	Tipo de sistema	T °C	P bar	Sustrato (Conv %)	TON/TOFx 24h	S _A % ^a	Observaciones	Autor /año [ref]
[Rh(COD) ₂]BF ₄ /Xantphos	Homogéneo	110	30	1-octeno (86) Cicloocteno (7)	173/2768 13/208	92 9		Diebolt 2012 [105]
	Homogéneo	60	30	Ciclohexeno (95)	2375/7125	98	Luego de 7 usos TON=12740	Khan 2013 [106]
Rh(acac)(CO) ₂ / 	Homogéneo	120	40	1-octeno (97)	1900/22800	86	Luego de 7 usos TON=12740	Li 2016 [107]
Rh(acac)(CO) ₂ / 	Homogéneo	100	40	1-octeno (89)	970/7760	87		Wang [108]

								
Rh(acac)(CO) ₂ Fosfinas zwiteriónicas	Bifásico con líquidos iónicos [bmim]X X ⁻ = [BF ₄] ⁻ , [PF ₆] ⁻ , [Tf ₂ N] ⁻	80	50	1-octeno (99)	990/11880	95	Luego de 11 usos TON aprox = 11760	Jin 2013 [109]
RhClCO(PPh ₃) ₂ / P(4-VP) 2% m/m	Soportado	130	24,1	Ciclohexeno (57)	587/783	68	TON vida del catalizador = 1300 Presencia de éster 9%	Venuti
Na ₃ [Rh(NO ₂) ₆] /P(4-VP) 1,7% m/m	Soportado	90	37,9	Ciclohexeno (78)	194/111	69	TON al 5to uso = 944	Venuti
RhClCO(PPh ₃) ₂ / P(4-VP) 2% m/m	Soportado	110	31	1-octeno (90)	226/7232	NA	Hidroformilación en acetonitrilo TON al 3er uso= 366	Pérez [110]
Na ₃ [Rh(NO ₂) ₆] /P(4-VP) 1,85% m/m	Soportado	70	31	1-octeno (80)	201/268	NA	Hidroformilación en tolueno TON al 3er uso= 335	Kertesz [111]
Rh(4- picolina) ₂ /P(4- VP) 2% m/m	Soportado	110	33	Mezcla de olefinas (33)	31/31	NA	TON Luego de 4 usos = 74	Suárez [73]

a S_a = Selectividad hacia acetales; NA = No aplica

6. Conclusiones

Se sintetizaron precursores catalíticos de rodio para llevar a cabo reacciones de carbonilación de olefinas en medio alcohólico, a fin de producir compuestos oxigenados con posible aplicación como antidetonantes en combustibles líquidos, así como evaluar su utilidad en la síntesis orgánica. A fin de facilitar la separación del catalizador del medio de reacción se inmovilizó la sal $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ y el complejo $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$ en el polímero insoluble poli(4-vinilpiridina) entrecruzado con 2% divinilbenceno.

6.1. Sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh

- La inmovilización se hizo en agua obteniendo el sistema precursor $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m en Rh. Este precursor no ha sido reportado en la literatura y la técnica de inmovilización tiene la ventaja de ser ecológicamente amigable.
- Los análisis de caracterización del precursor por diversas técnicas mostraron que hay coordinación de las piridinas del polímero con los átomos de rodio, encontrando diferentes especies que se pueden describir como $[(\text{P}(4\text{-VP}))_2\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}(\text{NO}_2)_x]^{3-x}$ con $x = 0-3$. Las moléculas de agua provienen del solvente en el que se realizó la inmovilización. Aunque se plantea un modelo donde dos piridinas se encuentran coordinadas al metal, no se descarta la presencia de otras especies donde más piridinas se encuentren enlazadas al átomo de rodio.
- Bajo la atmósfera de gas de síntesis (CO/H_2 (1:1)) en la cual se llevan a cabo las reacciones de carbonilación, el precursor se transforma en el catalizador, donde se detectó la presencia de agregados metálicos luego de la reacción por medio de los espectros de IR-FT y XPS. Basado en los cambios observados en la actividad y selectividad de la reacción de carbonilación en

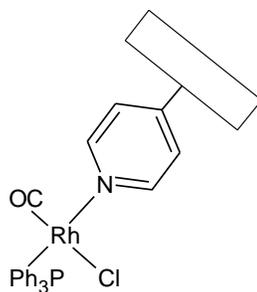
alcoholes, se propuso que la nuclearidad y naturaleza de estos agregados cambia en función de la presión de gas de síntesis empleada y la temperatura.

- La selectividad se dirige principalmente a la formación de acetales, seguido de aldehídos y ocasionalmente dependiendo de las condiciones de reacción se forman ésteres.
- En particular el incremento de la presión de (CO/H₂ (1:1)) incrementa la actividad pero reduce la selectividad hacia acetales mientras que el incremento de la temperatura favorece la actividad hasta los 90 °C, punto en el cual comienza a descender por formación de especies menos activas. Una curva tipo Arrhenius reveló la presencia de reacciones competitivas o cambio en el mecanismo de la reacción con el incremento de la temperatura, asociado posiblemente a un cambio en la naturaleza de las especies catalíticas, lo que apoya los cambios en la nuclearidad de las especies activas propuestos anteriormente.
- Las mejores condiciones de reacción encontradas para la carbonilación en metanol fueron: 10 mL de MeOH, S/C = 250; 0,6 mL olefina, 0,14 g de catalizador, P(CO/H₂ (1:1)) = 550 psi; T= 90 °C, tiempo 42 h, Vel. Agitación = 350 rev/min. Con estas condiciones se logró mejorar la producción de compuestos oxigenados si se compara con las condiciones iniciales del estudio.
- Se encontraron así mismo cambios en la actividad y selectividad en la reacción de carbonilación al variar el alcohol a las mejores condiciones de reacción. Para los alcoholes lineales estudiados la actividad se incrementa con el tamaño de la cadena carbonada, pero la formación del acetal se ve ligeramente desfavorecida. Sin embargo para el etilieglicol se obtuvo un 100% de selectividad hacia la formación del acetal, a costa de la actividad.

- El catalizador puede trabajar con alcoholes grado técnico lo que supone una ventaja económica y se probó su reusabilidad hasta en 5 oportunidades para un TON de 944, valor que indica una moderada actividad cuando se compara con los sistemas más activos reportados.
- Se determinó que durante la formación de las especies catalíticamente activas se forman protones, responsables de la catálisis para la formación de los acetales. El metal no actúa como ácido Lewis en este caso. Se propuso que tanto la actividad y la selectividad son dependientes de la concentración de protones en el medio de reacción que dependen a su vez de la naturaleza de las especies activas formadas y del amortiguamiento por parte de las piridinas libres del polímero.
- Se realizó un experimento que comparó la reactividad individual de las olefinas 1-hexeno; 2,3-dimetil-1-buteno y ciclohexeno a las mejores condiciones de reacción, con aquellas empleadas al comienzo del estudio catalítico. Bajo las mejores condiciones de reacción fue notable el incremento en la conversión a productos oxigenados de todas las olefinas.
- En los experimentos de carbonilación de la mezcla ternaria se encontró que la conversión individual de cada olefina se incrementó respecto de la reacción de carbonilación individual lo que se atribuyó a un cambio en la constante dieléctrica del medio que favorece la solubilidad de los constituyentes del gas de síntesis. Este resultado es favorable desde el punto de vista industrial debido a que no sería necesario separar las olefinas en sus componentes individuales.

6.2. Sistema Rh(CO)Cl(PPh₃)₂/P(4-VP) 2% m/m en Rh

- La inmovilización del complejo se hizo en una mezcla de etoxietanol:agua 80% v/v. Se requirieron solventes más polares que el THF para efectivamente inmovilizar el complejo debido a que un factor importante para que ocurriera efectivamente la inmovilización era vencer las interacciones intermoleculares entre las cadenas del polímero y hacer a los grupos piridina accesibles a los reactivos.
- Basado en las diferentes técnicas de caracterización empleadas para estudiar el precursor catalítico se propuso la siguiente estructura, donde no se descarta la presencia de otras especies con más de una piridina coordinada al metal.



- Las condiciones mejoradas de reacción fueron: 10 ml de MeOH, S/C = 1100, 1,2 ml de ciclohexeno, 0,061 g catalizador, P = 350 psi CO/H₂ (1:1), T = 130 °C, tiempo = 18 h, Vel. Agitación: 350 rev/min. En todas las reacciones hubo predominancia de la formación de acetales sobre aldehídos. Los ésteres fueron productos minoritarios y ocasionales.
- No se encontraron cambios significativos en la estructura del catalizador usado cuando se comparó con el precursor catalítico.
- La actividad y selectividad del catalizador fue dependiente del solvente empleado, encontrado que la mejor conversión y selectividad hacia acetales se observa con el etilenglicol. La formación de un anillo estable termodinámicamente es el responsable de este comportamiento.

- La actividad del catalizador decayó linealmente con los usos repetidos, en la reacción en metanol a las condiciones de reacción mejoradas, mostrando todavía actividad al tercer uso.
- El sistema soportado fue la mitad de activo que el sistema homogéneo a cortos tiempos de reacción (3 h), sin embargo a 18 h ambos sistemas tienen aproximadamente la misma actividad. La menor actividad catalítica del sistema soportado se debió al reemplazo de una fosfina por una piridina en el proceso de anclaje lo que disminuye la densidad electrónica del centro metálico.
- Se comparó la reactividad individual de las tres olefinas que constituyen la mezcla ternaria a las mejores condiciones de reacción, con aquellas empleadas al comienzo del estudio catalítico encontrando el mismo orden (1-hexeno > 2,3-dimetil-1-buteno > ciclohexeno). Sin embargo bajo las condiciones mejoradas de reacción hay un incremento notable en la actividad (número de moles de producto/moles de rodio): 4 veces más para el 1-hexeno y 7 veces más para el ciclohexeno, lo que implica que se logró el objetivo de incrementar la producción de oxigenados y mejorar las condiciones de reacción.
- Las reacciones de isomerización se hicieron más importante debido al incremento en la temperatura, pero no pasa del 12% para el 2,3-dimetil-1-buteno.
- Se estudió la carbonilación de la “mezcla ternaria” tanto con el sistema homogéneo y el soportado a 3 horas, encontrando que el sistema homogéneo es más activo, tal como se había determinado en el experimento de reactividad de las olefinas individuales. No se producen ésteres del ciclohexeno y del 2,3-dimetil-1-buteno en la mezcla ternaria más si en la carbonilación de las olefinas individuales.

6.3. Carbonilación de una nafta de la Refinería “El Palito” por los sistemas soportados $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ 1,7% m/m Rh y $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ 2% m/m en Rh bajo las mejores condiciones de reacción.

Se realizó un análisis semi-cuantitativo de la composición por grupo funcional de una nafta de la Refinería El Palito, donde predomina la fracción de aromáticos (70,4%) seguida de la de olefinas (27,48%). Como componentes minoritarios se encontraron las parafinas y los naftenos.

- Se determinó que cuando se usaron las mejores condiciones de reacción para la carbonilación de la nafta empleando tanto el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ como $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2/\text{P}(4\text{-VP})$ alrededor del 50% de las olefinas presentes son carboniladas exclusivamente a acetales. No se observó la formación de aldehídos a diferencia del sistema ternario estudiado anteriormente. Este tope de conversión observado en ambos sistemas se debió a la formación de olefinas ramificadas difíciles de carbonilar por ambos sistemas.
- A pesar de que el resultado anterior no permitió discriminar cual catalizador de los estudiados fue más efectivo como catalizador para la carbonilación de mezclas de olefinas complejas en alcoholes, basado en los experimentos de mejora de las condiciones de reacción y experimentos de re-uso de la carbonilación de ciclohexeno, el sistema $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]/\text{P}(4\text{-VP})$ es más robusto debido a su prolongada estabilidad en el tiempo a pesar de que el sistema tipo Vaska de rodio es más activo.

7. Referencias

1. Robertson A. J. B., *The Early History of Catalysis*. Platinum metals review, 1972. 19(2): p. 64-69.
2. Oro L. A., Sola E., *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea*, 2000, España: Universidad de Zaragoza.
3. Fahim M. A., *A detailed IR study of the order–disorder phase transition of NaNO₂*. Thermochemica Acta, 2000. 363(1-2): p. 121-127.
4. Angueira E. J., White M. G., *Ionic liquid structure effect upon reactivity of toluene carbonylation: 1. Organic cation structure*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 238(1-2): p. 163-174.
5. Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mantica E., Mazzanti G., Moraglio G., *Crystalline High Polymers of α -Olefins*. Journal of the American Chemical Society, 1955. 77(6): p. 1708-1710.
6. Natta G., *Stereospezifische Katalysen und isotaktische Polymere*. Angewandte Chemie, 1956. 68(12): p. 393-403.
7. Jira R., *Acetaldehyde from ethylene a retrospective on the discovery of the Wacker process*. Angew Chem Int Ed Engl, 2009. 48(48): p. 9034-9037.
8. Olivier-Bourbigou H., Magna L., *Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. 182-183: p. 419-437.
9. Bailey D. C., Langer S. H., *Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts*. Chemical reviews, 1981. 81(2): p. 109-148.
10. Corma A., *Catálisis con zeolitas: Desde el laboratorio a su aplicación industrial*. Arbor, 2011. 187(Extra 1): p. 83-102.
11. [Citado en Noviembre de 2016], Disponible en: http://www.kitco.com/scripts/hist_charts/yearly_graphs.plx
12. Cotton F. A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry*. 4ta ed, 1980, London: John Wiley & Sons. 1396.
13. Phillips W. M., Choi S., Larrabee J. A., *Kinetics of pentaamminenitrocobalt(III) to pentaaminenitrocobalt(III) linkage isomerization, revisited*. Journal of Chemical Education, 1990. 67(3): p. 267.
14. Alnaji O., Dartiguenave M., Dartiguenave Y., Simard M., Beauchamp A. L., *Preparation and properties of cobalt(II) phosphine complexes containing nitro and nitrosyl ligands*. Inorganica Chimica Acta, 1991. 187(1): p. 31-38.
15. Gromilov S., Baidina I., Alekseev V., Venediktov A., Khramenko S., *The crystal structures of sodium ammonium hexanitroiridate (III) y hexanitrorhodate (III)*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1990. 3(35): p. 384-386.
16. Böttcher H.-C., Mereiter K., *Synthesis and X-ray crystal structure of the secondary phosphine complex*. Inorganic Chemistry Communications, 2004. 7(11): p. 1225-1228.
17. Lebedinsky W. W., Silin S. F., *Izvestija Sektora Platiny*, 1937. 14: p. 35-38.

18. Muccigrosso D. A., Mares F., Diamond S. E., Solar J. P., *Rhodium nitro complexes as oxygen-transfer agents: oxidation of olefins*. Inorganic Chemistry, 1983. 22(6): p. 960-965.
19. Vaska L., DiLuzio J. W., *Carbonyl and Hydrido-Carbonyl Complexes of Iridium by Reaction with Alcohols. Hydrido Complexes by Reaction with Acid*. Journal of the American Chemical Society, 1961. 83(12): p. 2784-2785.
20. McCleverty J. A., Wilkinson G., Lipson L. G., Maddox M. L., Kaesz H. D., *Chlorocarbonylbis(triphenylphosphine)rhodium and Chlorocarbonylbis(triphenylarsine)rhodium*. Inorganic Syntheses, 2007, John Wiley & Sons, Inc. p. 214-217.
21. Evans D., Osborn J. A., Wilkinson G., Robert P., Parry R. W., *trans-Chlorocarbonylbis(Tri-Phenylphosphine)Rhodium and Related Complexes*. Inorganic Syntheses, 2007, John Wiley & Sons, Inc. p. 99-101.
22. Roodt A., Otto S., Steyl G., *Structure and solution behaviour of rhodium(I) Vaska-type complexes for correlation of steric and electronic properties of tertiary phosphine ligands*. Coordination Chemistry Reviews, 2003. 245(1-2): p. 121-137.
23. Otto S., Roodt A., *Quantifying the electronic cis effect of phosphine, arsine and stibine ligands by use of rhodium(I) Vaska-type complexes*. Inorganica Chimica Acta, 2004. 357(1): p. 1-10.
24. Warsink S., Koen R., Roodt A., *trans-Carbonyl-chloridobis(tri-o-tolylphosphane-kappaP)rhodium(I)*. Acta crystallographica. Section E, Structure reports online, 2011. 67(Pt 12): p. m1666.
25. Climent M. J., Velly A., Corma A., *Design of a solid catalyst for the synthesis of a molecule with blossom orange scent*. Green Chemistry, 2002. 4(6): p. 565-569.
26. Bauer K., Garbe D., Surburg H., *Common fragrance and flavor materials: preparation, properties, and uses*, 2001, WILEY-VCH.
27. Bruns K., Conrad J., Steigel A., *Stereochemistry of cyclic compounds—I : Synthesis and configurational assignment of diastereomeric 2,4-dioxaspiro[5.5]undec-8-enes*. Tetrahedron, 1979. 35(21): p. 2523-2530.
28. Clode D. M., *Carbohydrate cyclic acetal formation and migration*. Chemical reviews, 1979. 79(6): p. 491-513.
29. Ley S. V., Priepke H. W. M., Warrine S. L., *Cyclohexane-1,2-diacetals (CDA): A New Protecting Group for Vicinal Diols in Carbohydrates*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1994. 33(22): p. 2290-2292.
30. Kociensky P. J., *Protecting Groups*, 2003, Georg Thieme Verlag: p.679.
31. Wei B. W., Li-Lan S., Yao-Zeng H., *An efficient SbCl₃-metal system for allylation, reduction and acetalization of aldehydes*. Tetrahedron, 1990. 46(9): p. 3315-3320.

32. Leonard N. M., Oswald M. C., Freiberg D. A., Nattier B. A., Smith R. C., Mohan R. S., *A Simple and Versatile Method for the Synthesis of Acetals from Aldehydes and Ketones Using Bismuth Triflate*. *The Journal of organic chemistry*, 2002. 67(15): p. 5202-5207.
33. Gregg B. T., Golden K. C., Quinn J. F., *Indium(III) trifluoromethanesulfonate as an efficient catalyst for the deprotection of acetals and ketals*. *J Org Chem*, 2007. 72(15): p. 5890-5893.
34. Chen C.-T., Weng S.-S., Kao J.-Q., Lin C.-C., Jan M.-D., *Stripping off Water at Ambient Temperature: Direct Atom-Efficient Acetal Formation between Aldehydes and Diols Catalyzed by Water-Tolerant and Recoverable Vanadyl Triflate*. *Organic letters*, 2005. 7(15): p. 3343-3346.
35. Williams D. B. G., Lawton M. C., *Highly atom efficient aluminium triflate catalysed acetal formation*. *Green Chemistry*, 2008. 10(9): p. 914.
36. Sülü M., Venanzi L. M., *Acetalization and Transacetalization Reactions Catalyzed by Ruthenium, Rhodium, and Iridium Complexes with {2-{{Bis[3-(trifluoromethyl)phenyl]phosphino}methyl}-2-methylpropane-1,3-diyl}bis[bis[3-(trifluoromethyl)phenyl]phosphine] (MeC[CH₂P(m-CF₃C₆H₄)₂]₃)*. *Helvetica Chimica Acta*, 2001. 84(4): p. 898-907.
37. Gorla F., Venanzi L. M., *Cationic Palladium(II), Platinum(II), and Rhodium(I) Complexes as Acetalisation Catalysts*. *Helvetica Chimica Acta*, 1990. 73(3): p. 690-697.
38. Ott J., Ramos Tombo G. M., Schmid B., Venanzi L. M., Wang G., Ward T. R., *A versatile rhodium catalyst for acetalization reactions under mild conditions*. *Tetrahedron Letters*, 1989. 30(45): p. 6151-6154.
39. Kim Y. J., Osakada K., Takenaka A., Yamamoto A., *Alkylnickel and -palladium alkoxides associated with alcohols through hydrogen bonding*. *Journal of the American Chemical Society*, 1990. 112(3): p. 1096-1104.
40. Reppe W., Kröper H., *Chemical abstracts*, 1957. 51: p. 13904.
41. Samel U.-R., Kohler W., Gamer A. O., Keuser U., *Propionic Acids and Derivatives*, en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: 2011.
42. Vavasori A., *Hydroesterification of cyclohexene using the complex Pd(PPh₃)₂(TsO)₂ as catalyst precursor. Effect of a hydrogen source (TsOH, H₂O) on the TOF and a kinetic study (TsOH: p-toluenesulfonic acid)*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003. 191(1): p. 9-21.
43. Ooka H., Inoue T., Itsuno S., Tanaka M., *Highly active and selective palladium catalyst for hydroesterification of styrene and vinyl acetate promoted by polymeric sulfonic acids*. *Chemical Communications*, 2005 (9): p. 1173-1175.
44. Liu J., Heaton B. T., Iggo J. A., Whyman R., *The Complete Delineation of the Initiation, Propagation, and Termination Steps of the Carbomethoxy Cycle for the Carboalkoxylation of Ethene by Pd-Diphosphane Catalysts*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. 43(1): p. 90-94.

45. Eastham G. R., Tooze R. P., Kilner M., Foster D. F., Cole-Hamilton D. J., *Deuterium labelling evidence for a hydride mechanism in the formation of methyl propanoate from carbon monoxide, ethene and methanol catalysed by a palladium complex*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2002(8): p. 1613-1617.
46. Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L., *Effect of a hydride source (water, hydrogen, p -toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl propionate using a Pd(PPh₃)₂(TsO)₂ (TsO = p -toluenesulfonate anion) catalyst precursor*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2001. 176(1-2): p. 11-18.
47. Morris D. E., *Production of carboxylic acid esters by hydroesterification*, 1975, Google Patents.
48. Yokota K., Tatamidani H., Fukumoto Y., Chatani N., *Chelation-Assisted Hydroesterification of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complex*. Organic letters, 2003. 5(23): p. 4329-4331.
49. El Ali B., Tijani J., Fettouhi M., *Selective hydroformylation-acetalization of aryl alkenes in methanol catalyzed by RhCl₃·3H₂O–P(OPh)₃ system*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 230(1-2): p. 9-16.
50. Dimitris Dermatas I. P., *Remediation of Contaminated Soil en Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, R.A. Meyers, 2012, Springer Science+Business Media. p. 2430-2454
51. Frusteri F., Spadaro L., Beatrice C., Guido C., *Oxygenated additives production for diesel engine emission improvement*. Chemical Engineering Journal, 2007. 134(1-3): p. 239-245.
52. Graça N. S., Pais L. s. S., Silva V. M. T. M., Rodrigues A. E., *Oxygenated Biofuels from Butanol for Diesel Blends: Synthesis of the Acetal 1,1-Dibutoxyethane Catalyzed by Amberlyst-15 Ion-Exchange Resin*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. 49(15): p. 6763-6771.
53. García E., Laca M., Pérez E., Garrido A., Peinado J., *New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component*. Energy & Fuels, 2008. 22(6): p. 4274-4280.
54. Silva P. H. R., Gonçalves V. L. C., Mota C. J. A., *Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel*. Bioresource technology, 2010. 101(15): p. 6225-6229.
55. Hawley G., en *Diccionario de Química y de Productos Químicos*, 1985, Omega S.A: Barcelona, España. p. 596.
56. Tamami B., Borujeni K. P., *Poly(vinylpyridine) Supported Reagents: A Review*. Iranian Polymer Journal, 2009. 18(3): p. 191-206.
57. Carlini C., Braca G., Ciardelli F., Sbrana G., *Complexes of ruthenium (II) and rhodium (I) with N-and P-donor macromolecular ligands: preparation and catalytic isomerisation of olefins*. Journal of Molecular Catalysis, 1977. 2(6): p. 379-397.

58. Paetzold E., Pracejus H., Oehme G., *IR study of the anchoring of hydridocarbonyl tris(triphenylphosphine)-rhodium(I) to crosslinked phosphinated polystyrenes*. Journal of Molecular Catalysis, 1987. 42(3): p. 301-306.
59. Yoneda N., Nakagawa Y., Mimami T., *Hydroformylation catalyzed by immobilized rhodium complex to polymer support*. Catalysis Today, 1997. 36: p. 357-364.
60. Pardey A. J., Fernández M., Alvarez J., Urbina C., Moronta D., Leon V., Longo C., Baricelli P. J., Moya S. A., *The reduction of nitrobenzene as catalyzed by poly(4-vinylpyridine)-immobilized $[Rh(COD)(amine)_2](PF_6)$ complexes under WGSR conditions*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000. 164(1-2): p. 225-234.
61. Pardey A. J., Fernández M. a., Rivas A. B., Ortega M. C., Urbina C., Moronta D., Longo C., Mediavilla M., Baricelli P. J., Moya S. A., *Water gas shift reaction and nitrobenzene reduction catalysis by tetracarbonyldi- $\frac{1}{4}$ -chlorodirhodium(I) complex immobilized on poly(4-vinylpyridine)*. Inorganica Chimica Acta, 2002. 329(1): p. 22-30.
62. Pardey A., Mediavilla M., Canestrari M., Urbina C., Moronta D., Lujano E., Baricelli P., Longo C., Pastene R., Moya S., *WGSR catalyzed by cis- $[Rh(CO)_2(amine)_2]PF_6$ heterogenised on poly(4-vinylpyridine)*. Catalysis Letters, 1998. 56(4): p. 231-235.
63. Pardey A. J., Rojas A. D., Yáñez J. E., Betancourt P., Scott C., Chinae C., Urbina C., Moronta D., Longo C., *Spectroscopic characterization of coordination complexes based on dichlorocopper(II) and poly(4-vinylpyridine): Application in catalysis*. Polyhedron, 2005. 24(4): p. 511-519.
64. Pardey A. J., Manosalva N., Bartolini M., Molina J., Ortega M. C., D'Ornelas L., Chinae C., Scott C., Betancourt P., Urbina C., Moronta D., Fezell R. P., *Synthesis, Characterization and Catalytic Properties of Coordination Complexes Based on $[Mo(CO)_3(CH_3CN)_3]$ and Poly(4-vinylpyridine)*. Catalysis Letters, 2008. 122(3-4): p. 274-280.
65. Cavinato G., Facchetti S., Toniolo L., *Ethene hydromethoxycarbonylation catalyzed by cis- $[Pd(SO_4)(PPh_3)_2]/H_2SO_4/PPh_3$* . Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. 333(1-2): p. 180-185.
66. Zhao J., Zhang Y., Han J., Jiao Y., *Preparation and performance of anchored heterogenized rhodium complex catalyst for hydroformylation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 241(1-2): p. 238-243.
67. Peng Q., Yang Y., Yuan Y., *Immobilization of rhodium complexes ligated with triphenylphosphine analogs on amino-functionalized MCM-41 and MCM-48 for 1-hexene hydroformylation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. 219(1): p. 175-181.

68. Zhou W., He D., *Anchoring RhCl(CO)(PPh₃)₂ to -PrPPh₂ Modified MCM-41 as Effective Catalyst for 1-Octene Hydroformylation*. Catalysis Letters, 2009. 127(3-4): p. 437-443.
69. Zhou W., He D., *A facile method for promoting activities of ordered mesoporous silica-anchored Rh-P complex catalysts in 1-octene hydroformylation*. Green Chemistry, 2009. 11(8): p. 1146-1154.
70. Nifant'ev I. E., Sevostyanova N. T., Averyanov V. A., Batashev S. A., Vorobiev A. A., Toloraya S. A., Bagrov V. V., Tavtorkin A. N., *The concentration effects of reactants and components in the Pd(OAc)₂/p-toluenesulphonic acid/trans-2,3-bis(diphenylphosphinomethyl)-norbornane catalytic system on the rate of cyclohexene hydrocarbomethoxylation*. Applied Catalysis A: General, 2012. 449: p. 145-152.
71. Pardey A. J., Uzcátegui G. C., Hung-Low F., Rivas A. B., Yáñez J. E., Ortega M. C., Longo C., Aguirre P., Moya S. A., *Hydroesterification versus hydroformylation-acetalization of 1-hexene catalyzed by soluble carbonylrhodium complexes of pyridine ligands*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. 239(1-2): p. 205-214.
72. Reyes M., Mercades D., Fontal B., Suárez T., Bellandi F., Contreras R. R., Romero I., Fonseca Y., Cancines P., *Hydroformylation of naphthas with a rhodium complex in biphasic medium*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007. 90(2): p. 347-354.
73. Pardey A. J., Suárez J. D., Gascón G., Ortega M. C., Longo C., Moya S. A., *Carbonylation of Naphtha by a Rhodium Complex Immobilized on Poly(4-vinylpyridine)*. Catalysis Letters, 2008. 126(1-2): p. 112-118.
74. Alonso M. M., Guanipa V., Melean L. G., Rosales M., Gonzalez A., Baricelli P. J., *Catalytic activity of the RhH(CO)(TPPTS)₃ precursor in the biphasic hydroformylation reaction of C₅-C₇ alkenes from a real naphtha cut*. Applied Catalysis A: General, 2009. 358(2): p. 211-214.
75. Pardey A. J., Fernández M., Alvarez J., Urbina C., Moronta D., Leon V., Haukka M., Pakkanen T. A., *Catalysis of the water gas shift reaction by [Rh(COD)(4-picoline)₂]PF₆ immobilized on poly(4-vinylpyridine): Characterization of the catalyst and the effect of temperature under continuous-flow conditions*. Applied Catalysis A: General, 2000. 199(2): p. 275-283.
76. Issa Y. M., Issa F. M., *Spectrophotometric determination of rhodium with EDTA and CDTA*. Fresenius Z Anal Chem, 1972. 276(1): p. 72-72.
77. Guanipa Q V. J., Melean L. G., Alonzo M. M., Gonzalez A., Rosales M., Lopez-Linares F., Baricelli P. J., *Evaluation of the catalytic activity of the water-soluble organometallic complex [Rh(μ-Pz)(CO)(TPPTS)]₂ in the hydroformylation of short-chain olefins in a refinery's naphtha cut*. Applied Catalysis A: General, 2009. 358(1): p. 21-25.
78. Hung-Low F., Uzcátegui G. C., Ortega M. C., Rivas A. B., Yanez J. E., Alvarez J., Pardey A. J., Longo C., *Hydroesterification and hydroformylation of 1-*

- hexene catalyzed by rhodium complexes immobilized on poly(4-vinylpyridine)*. *Catalysis Today*, 2005. 107-108: p. 273-281.
79. Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A., Gómez M. C. M., *Principios de análisis instrumental*, 1996, McGraw-Hill: España. p. 700.
 80. Billmeyer F. W., *Ciencia de los polímeros*, 1975, Reverté: Madrid, España. p. 23-27.
 81. McCurdie M. P., Belfiore L. A., *Spectroscopic analysis of transition-metal coordination complexes based on poly(4-vinylpyridine) and dichlorotricarbonylruthenium(II)*. *Polymer*, 1999. 40(11): p. 2889-2902.
 82. Caulton K. G., Fenske R. F., *Electronic spectra of hexanitrometallates*. *Inorganic Chemistry*, 1967. 6(3): p. 562-568.
 83. Zubavichus Y., Zharnikov M., Yang Y., Fuchs O., Umbach E., Heske C., Ulman A., Grunze M., *X-ray photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray absorption fine structure study of water adsorption on pyridine-terminated thiolate self-assembled monolayers*. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2004. 20(25): p. 11022-11029.
 84. Nefedov V. I., Schubochkina E. F., Kolomnikov I. S., Baranovskii I. B., Kukolev V. P., Golubnichaya M. A., Schubochkin L. K., Porai-Koshits M. A., Volp'in M. E., *Zh. Neorg. Khimii*, 1973. (18): p. 845.
 85. Nefedov V. I., Salyn Y. V., Baranovski I. B., Majorova A. G., *Zh. Neorg. Khimii*, 1980. (25): p. 216.
 86. Skrzypek D., Szymanska B., Kovala-Demertzi D., Wiecek J., Talik E., Demertzis M. A., *Synthesis and spectroscopic studies of iron (III) complex with a quinolone family member (pipemidic acid)*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006. 67(12): p. 2550-2558.
 87. Belfiore L. A., *Physical Properties of Macromolecules*, 2010, Wiley: p. 191.
 88. R. Foster J. V., *Shyntesis, characterization, and properties of a series of osmium- and ruthenium-containing metallopolymers*. *Macromolecules*, 1990. 23: p. 4372-4377.
 89. A. Pardey A. R., J. Yánez, P. Betancourt, C. Scott, C. Chinaea, C. Urbina, D. Moronta, C. Longo., *Spectroscopic characterization of coordination complexes based on dichlorocopper(II) and poly(4-vinylpyridine): Application in catalysis*. *Polyhedron*, 2005. 24: p. 511-19.
 90. Fachinetti G., Fochi G., Funaioli T., *Homogeneous WGS Reaction Promoted by Rhodium Carbonyls in Aqueous Pyridine: An Acid-Cocatalyzed Reaction Which Proceeds to the Complete Consumption of Water and Is Inhibited by Chloride Ions*. *Inorganic Chemistry*, 1994. 33(8): p. 1719-1722.
 91. Steele D. F., Stephenson T. A., *Mixed ligand carbonyl complexes of rhodium(I) and rhodium(III)*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1972(19): p. 2161-2169.

92. Okamoto Y., Ishida N., Imanaka T., Teranishi S., *Active states of rhodium in rhodium exchanged Y zeolite catalysts for hydrogenation of ethylene and acetylene and dimerization of ethylene studied with X-ray photoelectron spectroscopy*. Journal of Catalysis, 1979. 58(1): p. 82-94.
93. Geoffroy G. L., Isci H., Litrenti J., Mason W. R., *Metal to ligand charge-transfer spectra of some square-planar complexes of rhodium(I) and iridium(I)*. Inorganic Chemistry, 1977. 16(8): p. 1950-1955.
94. Brady R., Flynn B. R., Geoffroy G. L., Gray H. B., Peone J., Vaska L., *Electronic spectral studies of planar rhodium(I) and iridium(I) complexes containing pi-acceptor ligands*. Inorganic Chemistry, 1976. 15(7): p. 1485-1488.
95. Martin M., Krogh-Jespersen M. B., Hsu M., Tewksbury J., Laurent M., Viswanath K., Patterson H., *Multistate luminescence, absorption and MCD studies of the relative energies of $d \rightarrow d$, $d \rightarrow \pi^*$, and $n \rightarrow \pi^*$ transitions for the cis and trans isomers of dichlorobis(pyridine)platinum(II)*. Inorganic Chemistry, 1983. 22(4): p. 647-652.
96. Usón R., Oro L., Carmona D., Lamata M., *[RhCl(CO)(PPh₃)₂]. A precursor for the synthesis of cationic rhodium complexes with nitrogen donor ligands*. Transition Metal Chemistry, 1981. 6(6): p. 372-374.
97. Smith G. V., Notheisz F., *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, 1999: Elsevier Science.
98. Pearson R. G., Frost A. A., en *Kinetics and Mechanism*, 1961, John Wiley & Sons: New York-Londres. p. 24.
99. Silva V. M. T. M., Rodrigues A. E., *Synthesis of diethylacetal: thermodynamic and kinetic studies*. Chemical Engineering Science, 2001. 56: p. 1255-1263.
100. Tonner S. P., Wainright M. S., Trimm D. L., *Solubility of Carbon Monoxide in Alcohols*. J. Chem. Eng Data, 1983. 28(1): p. 59-61.
101. Hibbert H., Timm J. A., *Studies on the Reactions Relating to Carbohydrates and Polysaccharides X. Synthesis and Relative Stability of Cyclic Acetals from 1,2- and 1,3-Glycols*. Journal of the American Chemical Society, 1924. 46(5): p. 1283-1290.
102. Weberg R. T., Norton J. R., *Kinetic and thermodynamic acidity of hydrido transition-metal complexes. 6. Interstitial hydrides*. Journal of the American Chemical Society, 1990. 112(3): p. 1105-1108.
103. Vidal J. L., Walker W. E., *Rhodium carbonyl cluster chemistry under high pressure of carbon monoxide and hydrogen. 3. Synthesis, characterization, and reactivity of HRh(CO)₄*. Inorganic Chemistry, 1981. 20(1): p. 249-254.
104. Jin X., Zhao K., Kong F., Cui F., Liu Q., Zhang Y., *The Mechanism of Acetal Formation in Acid-Free Rh-Catalyzed Tandem Hydroformylation–Acetalization of Olefins in MeOH*. Catalysis Letters, 2013. 144(1): p. 192-196.

105. Diebolt O., Cruzeuil C., Müller C., Vogt D., *Formation of Acetals under Rhodium-Catalyzed Hydroformylation Conditions in Alcohols*. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2012. 354(4): p. 670-677.
106. Khan S. R., Bhanage B. M., *Selective hydroformylation–acetalization of various olefins using simple and efficient Rh-phosphinite complex catalyst*. *Tetrahedron Letters*, 2013. 54(45): p. 5998-6001.
107. Li Y.-Q., Wang P., Liu H., Lu Y., Zhao X.-L., Liu Y., *Co-catalysis of a bifunctional ligand containing phosphine and Lewis acidic phosphonium for hydroformylation–acetalization of olefins*. *Green Chem.*, 2016. 18(6): p. 1798-1806.
108. Wang Y., Jiang J., Jin Z., *Thermoregulated Liquid/Liquid Biphasic Catalysis and Its Application*. *Catalysis Surveys from Asia*, 2004. 8(2): p. 119-126.
109. Jin X., Zhao K., Cui F., Kong F., Liu Q., *Highly effective tandem hydroformylation–acetalization of olefins using a long-life Brønsted acid–Rh bifunctional catalyst in ionic liquid–alcohol systems*. *Green Chemistry*, 2013. 15(11): p. 32363242.
110. Pérez C., *Estudio de la reacción de hidroformilación de olefinas de cadena larga catalizada por el complejo $Rh(CO)Cl(PPh_2)_2$ soportado sobre 4-polivinilpiridina*, 2014, Universidad Central de Venezuela: Caracas, Venezuela.
111. Kertesz A., *Hidroformilación de 1-octeno catalizada por el complejo $Na_3[Rh(NO_2)_6]$ soportado sobre la 4-polivinilpiridina*, 2014, Universidad Central de Venezuela: Caracas, Venezuela.