

Aplicaciones novedosas de la carbonilación homogénea y bifásica-acuosa de olefinas catalizada por sistemas de metales de transición

Merlin Rosales^{*1}, Pablo Baricelli² y Ángel González¹

Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Química Inorgánica¹ y Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Centro de Investigaciones Químicas²

Recibido: 30-03-2012 Aceptado: 29-09-2012

Resumen

El rol de los sistemas Rh/fosfina y Pd/fosfina en presencia de ácido *p*-toluensulfónico (ATS) como precatalizadores para reacciones de hidroformilación e hidrometoxicarbonilación, respectivamente, ha sido investigado en las últimas décadas. En el presente artículo se hace una revisión de las aplicaciones de estas reacciones catalíticas, incluyendo resultados novedosos que involucran la aplicación de estas reacciones en el mejoramiento de combustibles, principalmente a partir de un proceso de reacciones bifásica-acuosa secuenciales de hidroformilación con el sistema Rh/DFFE e hidrogenación de aldehídos con un catalizador de Ru/TFFMS, en la obtención de biodiesel por hidroformilación de ésteres metílicos de ácidos grasos y de aceites vegetales en presencia de sistemas Rh/PPh₃ y en la síntesis de productos de alto valor agregado por hidroformilación con sistemas Rh/fosfina e hidrometoxicarbonilación con el sistema PdCl₂/6PPh₃/5ATS.

Palabras clave: carbonilación, rodio, paladio, biodiesel, mejoramiento de combustibles, productos de alto valor agregado.

Novel applications of homogeneous and aqueous-biphasic carbonilation of olefins catalyzed by transition metal systems

Abstract

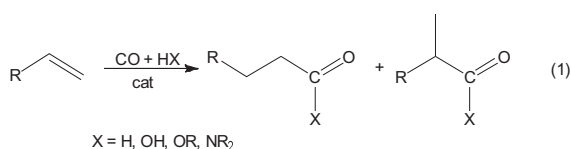
The role of Rh/phosphine and Pd/phosphine in the presence of *p*-toluenesulfonic acid (TSA) as precatalysts for hydroformylation and hydromethoxycarbonylation reactions, respectively, has been investigated during the last few decades. This paper reviews the applications of these catalytic reactions, including novel results on fuel improvement, mainly through a process involving aqueous-biphasic sequential reactions of hydroformylation with a Rh/diphosphine system and hydrogenation of the aldehydes with a Ru/TPPMS system, in the biodiesel production for the hydroformylation of fatty acid methyl esters and vegetable oil with Rh/PPh₃ catalysts and in the synthesis of value-added products by hydroformylation with Rh/phosphine or by hydromethoxycarbonylation with PdCl₂/6PPh₃/5ATS.

Keywords: carbonylation, rhodium, palladium, biodiesel, fuel improvement, value-added products.

* Autor para la correspondencia: merlinrosalesaiz@gmail.com

Introducción

Las reacciones de carbonilación homogénea han jugado un papel fundamental en la transformación de olefinas en compuestos oxigenados, los cuales se usan como materia prima de importancia a nivel industrial. En estas reacciones un complejo de metal de transición asiste la adición de CO y de un componente adicional, tales como H₂ (hidroformilación) o un nucleófilo (Reacciones de Reppe) a una molécula orgánica insaturada, por ejemplo olefina (Ec. 1). Dependiendo de la olefina, se pueden obtener productos lineales o normales (n) y ramificados o isoproductos (i); la relación n/i determina la regioselectividad del sistema catalítico (1-3). Sin embargo, la naturaleza homogénea del medio ha constituido una limitante para el crecimiento industrial de este tipo de tecnología. Uno de los avances más importantes en los últimos años lo constituye la introducción de la técnica bifásica-acuosa, la cual utiliza un catalizador homogéneo disuelto en agua como una fase líquida inmiscible con los reactantes y productos orgánicos, por lo que la separación y recuperación del catalizador se realiza por una simple decantación, posterior a la separación espontánea de las fases (4).



Dos de las reacciones de carbonilación de olefinas más importantes a nivel industrial son la hidroformilación o Proceso OXO (adición de CO/H₂) y la hidrometoxicarbonilación (adición de CO y metanol), las cuales se llevan a cabo preferentemente con sistemas de rodio/fosfina (5) y de paladio/fosfina en presencia de una fuente de hidruro como el ácido *p*-toluenosulfónico (6), respectivamente. Las cinéticas y los mecanismos de estas reacciones son bastante complejos, debido a que dependen de la concentración

de los ligandos libres en el medio (PPh₃ y/o metanol) y de la presiones de los gases reactivos (CO o CO/H₂). El mecanismo general de estas reacciones (figura 1) involucra una especie activa metal-hidruro y consiste de una secuencia que involucra la coordinación de la olefina en la especie activa, la transferencia del hidruro a la olefina para generar una especie metal-alquilo, la inserción migratoria del alquilo y de un ligando carbonilo para formar una especie metal-acilo y finalmente la adición de H-X produciendo los aldehídos (HX = H₂, hidrogenólisis) o ésteres (HX = MeOH, ataque nucleofílico). El mecanismo de hidroformilación de varias olefinas ha sido soportado por estudios cinéticos (5) y corroborado por Bianchini y col. (7) para la hidroformilación de 1-hexeno con el sistema RhH(CO)(PPh₃)₃ haciendo uso de la técnica de RMN de alta presión, mientras que el de hidrometoxicarbonilación de ciclohexeno (8) y de 1-hexeno (9) ha sido elucidado por estudios cinéticos, de química de coordinación y cálculos teóricos.

La carbonilación de olefinas ha tenido aplicaciones diversas en la industria química y petroquímica. Así, por ejemplo, se puede mencionar que el butanal producido de la hidroformilación de propileno con el complejo RhH(CO)(PPh₃)₃ o con el análogo soluble en agua RhH(CO)(TFFTS)₃ [TFFTS: tri(fenilfosfina-*m*-sulfonato de sodio) o trifenilfosfina trisulfonada], se utiliza para la obtención de 2-etilhexanol, materia prima requerida para la obtención de detergentes y plastificantes; la reacción de hidroformilación ha sido aplicada también en un proceso industrial desarrollado por la BASF para la elaboración de Vitamina A (3, 10). Por su parte, las reacciones de Reppe han encontrado aplicación en la síntesis asimétrica de ácidos 2-fenilpropiónicos, compuesto base para la obtención de ibuprofeno, naproxeno y ketofeno, utilizados como analgésicos y antiinflamatorios no esteroideos, por reacción de vinilbencenos con CO y agua (hidrocarboxilación) (3), así como también en la síntesis, por reacción de propino con CO y

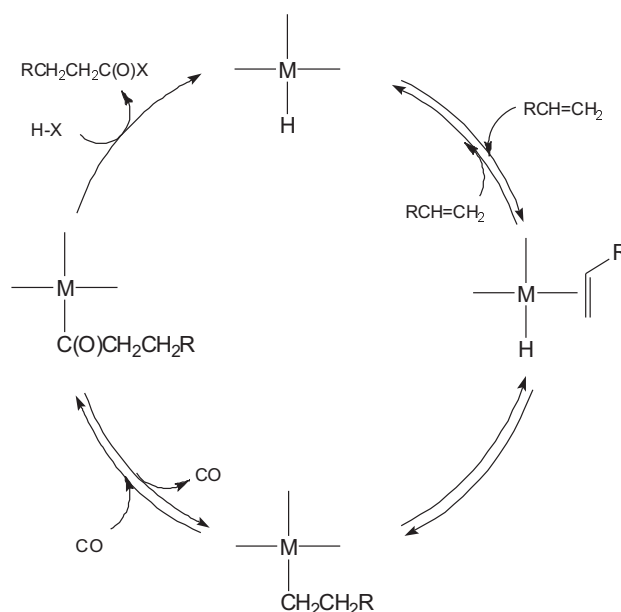


Figura 1. Mecanismo genérico para las reacciones de hidrometilación con sistemas de rodio ($HX = H_2$) y de hidrometoxicarbonilación con sistemas de paladio ($HX = MeOH$).

metanol (hidrometoxicarbonilación), de metilmacrilato, cuyo polímero es un material transparente, con alta dureza, resistencia a la fractura y alta estabilidad química (11). En los últimos años han emergido en la literatura aplicaciones novedosas de las reacciones de carbonilación. En este artículo se presenta el estado del arte así como nuevos resultados sobre las aplicaciones de las reacciones de carbonilación homogénea y bifásica-acuosa en el mejoramiento de combustibles y para la obtención de productos de alto valor agregado (química fina).

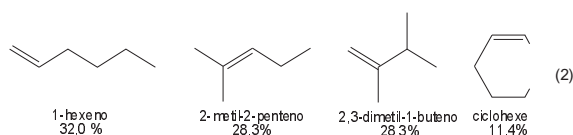
Materiales y métodos

Todas las reacciones fueron realizadas bajo atmósfera inerte. Los solventes y las olefinas fueron purificados por métodos convencionales. Las sales metálicas $[RhCl_3 \cdot 3H_2O]$ y $[PdCl_2]$ y las fosfinas $[PPh_3]$ y la 1,2-difenilfosfinoetano (DFFE) fueron obtenidas de Aldrich y utilizadas sin purificación previa. Los complejos $Rh(CO)_2(acac)$ (12) y $[Rh(\mu-Pz)(CO)(TFFTS)]_2$ (13) y las fosfinas sulfonadas, difenil(fenilfosfino-*m*-sulfonato

de sodio) o trifenilfosfina monosulfonada (TFFMS), la TFFTS (14) y la DFFE tetrasulfonada (DFFETS) (15) fueron preparados por métodos reportados en la literatura. El corte liviano de nafta se obtuvo de la "Refinería El Palito", la cual opera en la región centro-norte de Venezuela.

Las reacciones catalíticas de carbonilación de olefinas individuales tanto en medio homogéneo como bifásico-acuoso (16) y las que emplean las naftas sintéticas y reales (17, 18) se realizaron tal como se ha descrito en artículos anteriores. Los productos de las reacciones de carbonilación fueron analizados por cromatografía de gases (CG) usando un instrumento Varian Serie 3300 acoplado a un detector de ionización a la llama y una columna 20% SP-2100 sobre 0,1% carbowax 100/120 Supelcoport de 2 m y un CG con detector de masa (CG-DM) 5890/5971 usando una columna Quadrex PONA 5% fenilmetilsilicona, mientras que la caracterización de las naftas fueron realizadas en un CG-DM Agilent 6890 Plus HP1 usando una columna HP5 de 5m y la librería NIST 98.

La composición de un corte liviano de nafta de refinería contiene en promedio un 43,5% de olefinas, distribuidas entre lineales (13,0%), ramificadas (23,1%), cíclicas (4,6%), dienos (0,9%) y otras olefinas no identificadas (1,9%). Para preparar la mezcla modelo de corrientes de refinería (nafta sintética) se seleccionaron olefinas C₆ lineales (1-hexeno), ramificadas (2-metil-2-penteno y 2,3-dimetil-1-buteno) y cíclicas (ciclohexeno) en la proporción:



Resultados y discusión

En este trabajo se usaron sistemas de Rh/fosfina y Pd/fosfina/ATS para las reacciones de hidroformilación e hidrometoxicarbonilación, respectivamente, usando como sustratos olefinas presentes en naftas y olefinas naturales tales como alquencilbenenos, terpenos y ésteres de ácidos grasos.

Aplicaciones de las reacciones de carbonilación en el mejoramiento de combustibles

Una de las aplicaciones novedosas e interesantes de la química de carbonilación la constituye el tratamiento de mezclas de olefinas C4-C7 de estructuras variadas que están presentes en las naftas (la base de las gasolinas), las cuales contienen de 40 a 50% de tales componentes, mientras que las especificaciones para el producto final no permiten más del 12%. En la actualidad, el exceso de olefinas en las naftas se disminuye por hidrogenación sobre catalizadores heterogéneos, un proceso costoso que resulta en una marcada disminución del octanaje del combustible, lo cual se corrige por adición de metilterbutileter (MTBE), pero este aditivo es altamente contaminante y debido a su

solubilidad en agua se está buscando sustituirlo por otros componentes oxigenados. La carbonilación puede ser usada para convertir *in situ* las olefinas presentes en las naftas en compuestos oxigenados C5-C8 (aldehídos, alcoholes, ésteres), capaces de mejorar el proceso de combustión y, al mismo tiempo, que sean menos solubles en agua y menos contaminantes que el MTBE.

Hidroformilación con sistemas de Rh/PPh₃

Recientemente, se ha reportado el uso de complejos de rodio con trifenilfosfina y/o sus derivados sulfonados en la hidroformilación homogénea y bifásica de olefinas individuales constituyentes de naftas y de sus mezclas (nafta sintética) (16), así como también en naftas reales provenientes de corrientes de la refinería "El Palito" (Venezuela). Los resultados indican que los complejos $[\text{Rh}(\mu\text{-Pz})(\text{CO})(\text{TFFTS})]_2$ (17) y $\text{RhH}(\text{CO})(\text{TFFTS})_3$ (18), los cuales generan en presencia de gas de síntesis (CO/H₂) las especies $\text{RhH}(\text{CO})_3(\text{TFFTS})$ y $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{TFFTS})_2$, respectivamente, son catalizadores eficientes para la hidroformilación de las olefinas presentes en corrientes de refinería, bajo condiciones moderadas de reacción (50-60 atm CO/H₂, 70-80°C). El complejo $\text{RhH}(\text{CO})(\text{TFFTS})_3$ mostró una actividad mayor (50% conversión, relación sustrato/catalizador = 400, TON = 200 en 24 h) que el complejo dimérico (65% conversión, relación sustrato/catalizador = 200, TON = 130 en 24 h); una propuesta de planta piloto para el proceso de hidroformilación de una nafta real en estado estacionario fue reportada para el sistema catalítico más activo (19). Sin embargo, la actividad catalítica de estos sistemas disminuye considerablemente después de la tercera reutilización; esto se ha atribuido a un proceso de disociación lento de la fosfina sulfonada. Una posible modificación consistiría en el uso de las fosfinas bidentadas DFFE y DFFETS, debido a que por efecto quelato debería permanecer unido al centro metálico.

Hidroformilación con sistemas de Rh/difosfina

En trabajos anteriores se encontró que el sistema Rh(acac)(CO)₂/DFFE, el cual genera bajo condiciones de gas de síntesis la especie RhH(CO)₂(DFFE), era un catalizador eficiente para la hidroformilación de 1-hexeno a sus correspondientes aldehídos (n/i~2), bajo condiciones moderadas de reacción (20); estudios cinéticos y de química de coordinación permitieron demostrar que el mecanismo era similar al propuesto para los sistemas Rh/PPh₃ (5). Por otro lado, este sistema mostró ser tolerante a la presencia de tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno, otros contaminantes presentes en naftas (21). Basados en estos resultados, se realizaron pruebas para la hidroformilación homogénea y bifásica-acuosa de una mezcla de olefinas modelo de un corte liviano de

nafta catalizada por el sistema Rh/DFFE y su análogo hidrosoluble Rh/DFFETS.

Las reacciones de hidroformilación de la mezcla modelo en medio homogéneo y bifásico-acuoso se llevaron a cabo utilizando los sistemas Rh//DFFE y Rh/DFFETS, respectivamente; los resultados se muestran en la tabla 1. El sistema Rh/DFFE mostró mayor actividad catalítica para la hidroformilación de una nafta sintética que el sistema análogo soluble en agua, Rh/DFFETS, por lo que este último se utilizó bajo condiciones más drásticas; bajo estas condiciones se observó la hidroformilación prácticamente total del 1-hexeno y ciclohexeno, mientras que para el 2,3-dimetil-1-buteno y el 2-metil-2-penteno, se observaron pequeñas cantidades de los correspondientes isómeros y aldehídos. Los resultados anteriores se pueden resumir expresando que del 34 al 37% de las

Tabla 1

Composición final (% m/m) de la reacción de hidroformilación de una mezcla de olefinas modelo de nafta catalizada por los sistemas Rh/difosfina

Compuesto	Rh/DFFE	Rh/DFFETS*
2,3-dimetil-1-buteno	11,5	8,0
1-hexeno	2,5	3,8
2- y 3-hexenos	0,0	0,0
2-metil-2-penteno	21,0	19,8
2,3-dimetil-2-buteno	7,0	12,0
Ciclohexeno	2,1	2,3
2-metil-1-penteno	0,0	2,0
3,4-dimetilpentanal	9,8	8,3
3-metilhexanal	7,3	6,5
2-metilhexanal	11,5	13,8
n-heptanal	18,0	14,4
Ciclohexilcarboxaldehído	9,3	9,1
Olefinas Iniciales	37,1	33,9
Isomerización	7,0	14,0
Hidroformilación	55,9	52,1

[Rh]= 1,7 mM, [olefina]=0,5 M, p(CO/H₂)= 15 atm, T= 120°C; solvente: tolueno volumen 30 mL, t= 4 h; * p(CO/H₂)= 15 atm, solvente: tolueno/agua.* p(CO/H₂)= 60 atm, T= 80°C.

olefinas quedan sin reaccionar, mientras que el porcentaje de hidroformilación es ligeramente mayor al 50%. Un aspecto muy importante a resaltar es que la presencia del ligando bidentado genera un sistema catalítico más robusto que con los ligandos monodentados que permite ser reutilizado en reacciones catalíticas sucesivas.

Reacciones secuenciales bifásicas de hidroformilación/hidrogenación

Con la finalidad de llevar a cabo un método práctico a nivel industrial y de intentar lograr aumentar la conversión hacia los alcoholes producto de la hidroformilación de olefinas, se diseñó un proceso bifásico en serie que involucraba la hidroformilación de olefinas con Rh/DFFETS seguida por la hidrogenación de los aldehídos con un sistema activo de Ru u Os conteniendo TFFMS

(22, 23). Este proceso se describe en la figura 2 y consiste en realizar una hidroformilación bifásica para luego dejar separar la fase acuosa con el sistema catalítico de la fase orgánica en donde se encuentran los aldehídos y el remanente de los reactantes. La fase acuosa se reutiliza en una nueva reacción de hidroformilación, mientras que la fase orgánica que contiene los aldehídos y el remanente de las olefinas se mezcla con una fase acuosa que contiene un sistema de Ru u Os con TFFMS para llevar a cabo una reacción de hidrogenación. Una vez finalizada la reacción, se separa la fase acuosa de la fase orgánica en donde se encuentran los alcoholes producidos así como las olefinas y los aldehídos que no reaccionaron; la fase acuosa se reutiliza en una reacción de hidrogenación con una nueva fase orgánica de otra reacción de hidroformilación.

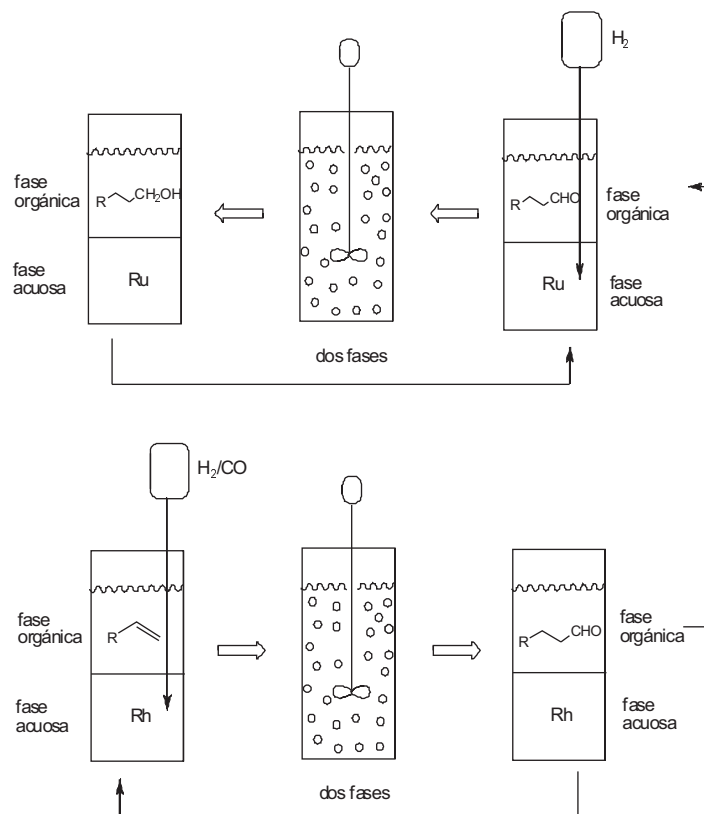


Figura 2. Proceso secuencial de hidroformilación con sistemas hidrosolubles de rodio e hidrogenación con sistemas hidrosolubles de rutenio y osmio para el mejoramiento de combustibles.

La primera observación que se puede realizar de los resultados obtenidos para la hidroformilación de 1-hexeno presentados en la tabla 2 es que el sistema Rh/DFFETS puede ser reciclado durante seis veces prácticamente sin modificar la actividad catalítica, promediando un porcentaje de conversión de 86% ($n/i = 1,5$) hacia los aldehídos y un 3% ($n/i = 2,0$) hacia los productos alcoholes. Los resultados reflejan que al realizar las reacciones de hidrogenación de los productos del proceso de hidroformilación, se logra aumentar el porcentaje de los alcoholes hasta un máximo de 84% (relación n/i de 1,3) usando el complejo $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{TFFMS})_2]\text{BF}_4$. En forma general, los sistemas de Ru mostraron mayor conversión hacia los aldehídos que los sistemas de Os. Finalmente, se observó que la reutilización continua de la fase acuosa donde se encuentra el sistema catalítico del procesos de hidrogenación, origina que la conversión hacia los productos disminuye en un pequeño porcentaje (menor al 5%), luego de 4 ciclos de utilización de la fase acuosa. Para probar la

efectividad de estos sistemas catalíticos en una nafta sintética, se realizaron reacciones secuenciales de hidroformilación bifásica con el sistema $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{DFFETS})$ y de hidrogenación bifásica con el sistema $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{TFFMS})_2]^+$ con una mezcla de olefinas que simulan una nafta de la refinería El Palito. Los resultados de las reacciones secuenciales de hidroformilación e hidrogenación de la mezcla de olefina que simulan una nafta (nafta sintética) se presentan en la tabla 3. Se puede observar que en la reacción se obtuvieron tanto productos de isomerización (12,0%) como de hidroformilación (54,1%), mientras que al realizar el proceso de hidrogenación se observó que una porción de los aldehídos se transformaron a sus respectivos alcoholes, teniendo la mezcla de reacción una composición final: olefinas iniciales (28,7%), isómeros de olefinas (14,5%), aldehídos (35,1%) y alcoholes (21,7%); el 1-hexeno y el ciclohexeno fueron las olefinas que reaccionaron con mayor facilidad, mientras que con las

Tabla 2
Resultados obtenidos en la reacciones secuenciales de hidroformilación de 1-hexeno y de hidrogenación de los productos en medio bifásico-acuoso

Ciclos	Sistema Catalítico	% 1-hexeno	% aldehídos (n/i)	% alcoholes (n/i)
1.	$\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{DFFETS})$	11	86 (1,5)	3 (2,0)
	$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{TFFMS})_3$	11	49 (1,7)	40 (1,0)
2.	$\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{DFFETS})$	10	87 (1,5)	3 (2,0)
	$\text{RuH}(\text{CO})(\text{OCOCH}_2\text{Cl})(\text{TFFMS})_2$	10	84 (1,5)	6 (1,5)
3.	$\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{DFFETS})$	11	86 (1,5)	3 (2,0)
	$[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{TFFMS})_2]\text{BF}_4$	8	8 (1,6)	84 (1,3)
4.	$\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{DFFETS})$	11	85 (1,5)	4 (2,0)
	$\text{RuCl}_2(\text{TFFMS})_3$	11	61 (1,4)	28 (1,2)
5.	$\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{DFFETS})$	12	85 (1,5)	3 (2,0)
	$\text{OsH}(\text{CO})(\text{OCOCH}_2\text{Cl})(\text{TFFMS})_2$	11	80 (1,5)	9 (0,8)
6.	$\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{DFFETS})$	10	86 (1,5)	4 (2,0)
	$[\text{OsH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{TFFMS})_2]\text{BF}_4$	11	73 (1,7)	16 (1,0)

$[\text{M}] = 1,7 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{1-hexeno}] = 0,5 \text{ M}$, solventes = tolueno/ H_2O 1:1, volumen total = 30 mL, $t = 4 \text{ h}$, $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ atm}$.

Tabla 3
Composición (% m/m) de la mezcla de reacción de hidroformilación de nafta sintética/hidrogenación de sus aldehídos en medio bifásico-acuoso

Compuesto	% Rx de	
	Hidroformilación RhH(CO) ₂ (DFETS)	Hidrogenación [RuH(CO)(NCMe) ₂ (TFFMS) ₂] ⁺
2,3-dimetil-1-buteno	8,0	7
1-hexeno	3,8	2,0
2-metil-2-penteno	19,8	18,0
Isómero del 2,3-dimetil-1-buteno	12,0	12,8
Ciclohexeno	2,3	1,7
Producto de hidroformilación del 2-metil-2-penteno	2,0	2,3
3,4-dimetil-pentanal	8,3	8,5
2-metil-hexanal	20,3	12,3
heptanal	14,4	2,3
ciclohexilcarboxaldehído	9,1	9,7
2-hexenos	-	1,7
2-metil-hexanol	-	9,3
n-heptanol	-	12,4

[M]= $1,7 \times 10^{-3}$ M, [olefinas]= 0,5 M, Solventes (tolueno/H₂O) = 30 mL; t = 4 h, T = 125°C; P = 50 atm.

olefinas ramificadas se obtuvieron mayoritariamente los productos de isomerización.

En vista de los resultados obtenidos se procedió a transformar las olefinas de una nafta liviana real, la cual contiene un 40% de olefinas entre C4 (4%), C5 (30%), C6 (45%), C7 (20%) y olefinas mayores de C7 (1%), distribuidas entre olefinas lineales (41%), ramificadas (49%) y cíclicas (10%). Las mejores condiciones para la hidroformilación de la nafta real fueron 80°C y 60 atm CO/H₂, y una relación molar olefinas/catalizador de 200. La conversión obtenida al cabo de 24 h fue de 60%, llegando hasta cerca de un 80% en 72 h. En forma general, las olefinas lineales se hidroformilaron más rápidamente que las cíclicas y ramificadas. Las olefinas C4 y C5 se hidroformilaron en las primeras 12 h casi en su totalidad, mientras que las C6 y C7

requieren mayor tiempo de reacción; las 1-olefinas y las olefinas cíclicas (ciclopenteno y ciclohexeno) reaccionan completamente en 36 h, las 2-olefinas requieren aproximadamente 48 h, mientras que las olefinas más ramificadas (2-3-dimetil-2-buteno, 3-metil-2-penteno y 3-metil-3-hexeno) prácticamente no se hidroformilan bajo estas condiciones de reacción. El sistema catalítico Ru/TFFMS mostró ser activo para la hidrogenación de los productos de hidroformilación de la nafta reales obteniendo una conversión global de los aldehídos hacia los alcoholes de 50%. Los aldehídos que se hidrogenan más fácilmente son el 2-metil-1-butanol, el hexanal y el heptanal. Resultados similares han sido obtenidos por Guanipa (24) para otros cortes de naftas livianas y medianas provenientes de la misma refinería.

Metoxycarbonilación con el sistema Pd/PPh₃

Otro tipo de compuestos oxigenados que pueden ser excelentes aditivos para el mejoramiento de combustibles son los ésteres, los cuales pueden obtenerse por hidrometoxycarbonilación de olefinas con el sistema PdCl₂/6PPh₃/5ATS, el cual fue activo para 1-hexeno (125°C y 50 atm de CO (9). La hidrometoxycarbonilación homogénea de la mezcla de olefinas modelo de naftas utilizando este sistema conllevó a la carbonilación parcial del 1-hexeno (52%, n/i de 1,9) y del ciclohexeno (20%), mientras que las olefinas ramificadas no reaccionaron bajo estas condiciones; en resumen, el 80% de las olefinas quedan sin reaccionar, mientras que el porcentaje de metoxycarbonilación total es de aproximadamente 20%. El sistema análogo hidrosoluble, PdCl₂/6TFFMS/5ATS resultó ser catalíticamente inactivo para la hidrometoxycarbonilación bifásica de la mezcla modelo de olefinas.

En conclusión, de las reacciones de carbonilación la hidroformilación bifásica de olefinas catalizada por el sistema Rh/DFFETS, y en especial acoplada a un proceso en serie de hidrogenación de los aldehídos producidos con un sistema Ru/TFFMS es el que presenta la mayor factibilidad de aplicación industrial para el mejoramiento de combustibles.

Carbonilación de alquenilbencenos y terpenos

La carbonilación de olefinas naturales tales como alquenilbencenos y terpenos, son reacciones a través de las cuales se pueden obtener productos funcionalizados de alto valor agregados relevantes en las industrias alimentarias, farmacéuticas y de perfumes; sin embargo, estas reacciones no han sido estudiadas extensamente para la hidroformilación e hidrometoxycarbonilación. La hidroformilación de compuestos extraídos de aceites esenciales ha llamado la atención de numerosos investigadores, de-

bido a que se producen aldehídos y/o alcoholes con interesantes propiedades olfativas, actividad biológica o en la generación de intermediarios útiles en síntesis orgánica. Algunos monoterpenos, incluyendo el limoneno, el α - y β -pineno, el canfeno, el isopulegol y la carvona han sido hidroformilados en presencia de catalizadores de cobalto y rodio (25-28). En lo que respecta a la hidrometoxycarbonilación, la reacción con terpenos (limoneno, carvona, dihidrocarvona y pulegol) se ha estudiado utilizando el precursor catalítico PdCl₂(PPh₃)₂ (29).

En el presente trabajo se estudió la carbonilación de estragol, *trans*-anetol y limoneno utilizando sistemas de rodio/fosfina (hidroformilación) y paladio/fosfina/ATS (hidrometoxycarbonilación), tal como se muestra en la figura 3; los resultados de la actividad de estos sistemas se muestran en la tabla 4 e indican que los sistemas de rodio y paladio fueron catalizadores activos para la carbonilación de estos sustratos.

El sistema Rh/3PPh₃, el cual genera *in situ* la especie RhH(CO)(PPh₃)₃, fue un catalizador eficiente para la hidroformilación de estragol y *trans*-anetol; en el caso del estragol se obtuvo mayoritariamente los productos de hidroformilación, 4-(*p*-metoxifenil)butanal y 2-metil-3-(*p*-metoxifenil)propanal, (> 60%) con una buena relación n/i (2, 6) mientras que para el caso del *trans*-anetol solamente se obtuvo el producto 2-etil-2-(*p*-metoxifenil)etanal en un 26%. El limoneno fue hidroformilado por este sistema obteniéndose únicamente el aldehído lineal (52%) sin ningún subproducto proveniente de la isomerización o hidrogenación del sustrato. El sistema Rh/DFFE mostró actividad catalítica menor para la hidroformilación de estos sustratos: 26% para estragol (n/i = 1,7) y 20% para el limoneno, bajo las mismas condiciones.

Por su parte, el sistema PdCl₂/6PPh₃/5ATS catalizó la hidrometoxycarbonilación de estos sustratos, encontrándose resultados similares a los encon-

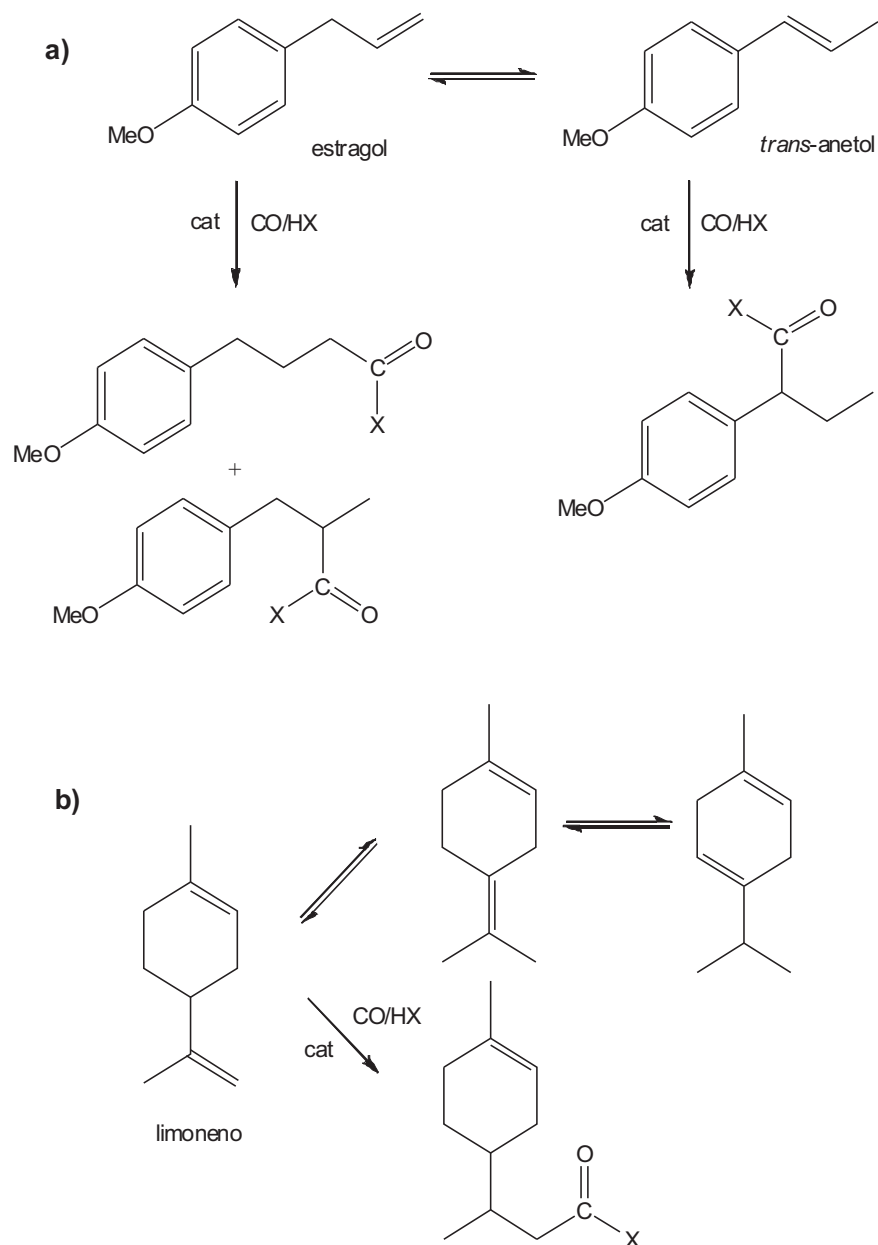


Figura 3. Productos posibles de la carbonilación de olefinas naturales: a) estragol y *trans*-anetol y b) limoneno.

trados para las reacciones de hidroformilación. Para el estragol se obtuvo una mezcla de los dos productos principales de hidrometoxicarbonilación [4-(*p*-metoxifenil)butanoato de metilo y 2-metil-3-(*p*-metoxifenil)propanoato de metilo] en un 63% con una relación n/i de 1,4, mientras que el

trans-anetol y el limoneno fueron carbonilados en un porcentaje menor al 10%.

Carbonilación de oleato de metilo y aceites vegetales

Los aceites vegetales, tales como el de maíz, girasol, maní y oliva, entre otros, se

Tabla 4
Carbonilación de alquenilbencenos y terpenos catalizada por sistemas de rodio (hidroformilación) y paladio (hidrometoxicarbonilación de olefinas) conteniendo ligandos trifenilfosfina

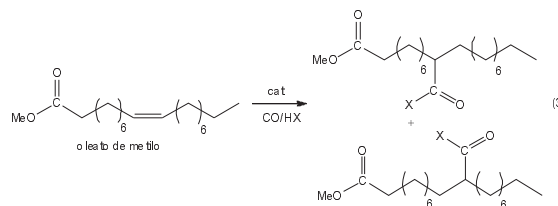
Sistema	Sustrato	% sustrato	% Productos Carbonilación	% Otros Productos
RhH(CO)(PPh ₃) ₃ (CO/H ₂)	Estragol	1	64 (2,6)	35
	<i>trans</i> -anetol	72	26	2
PdCl ₂ /6 PPh ₃ /5 TsOH (CO + MeOH)	Limono	48	52	-
	Estragol	25	63	12
	<i>trans</i> -anetol	85	6	9
	Limono	74	5	21

Hidroformilación: [Rh]=1 mM, [sustrato]=0,1M; T=80°C, p(H₂/CO)=20 atm, t=4 h, solvente = tolueno, V=30ml. Hidrometoxicarbonilación: [Pd]=1,7 mM, [sustrato]=0,1 M, [MeOH]=1.5 M [ATS]=8,3 mM, T=100°C, pCO=50 atm, t=6h, solvente = tolueno, V=30mL.

han considerado fuentes renovables de energía alternativa como combustibles biodiesel. Sin embargo, investigaciones recientes han demostrado que los aceites vegetales puros no son un remplazo directo de combustibles biodiesel debido principalmente a su alta viscosidad y alta masa molecular, por lo que se han utilizado varios métodos para superar este problema, entre los cuales se encuentra la transesterificación; este proceso involucra la reacción del aceite vegetal con alcohol en presencia de una base fuerte para liberar las tres cadenas ester del correspondiente aceite vegetal y glicerina; los ésteres derivados de esta reacción se denominan biodiesel y se pueden usar en forma pura o mezclado con diesel de petróleo. De allí la importancia de estudiar la carbonilación de ésteres de ácidos grasos o de aceites vegetales en presencia de complejos de metales de transición (30).

La hidroformilación e hidrometoxicarbonilación de oleato de metilo fue estudiada utilizando catalizadores de Rh- y Pd/ PPh₃, respectivamente (Ec. 2). Los sistemas Rh/nPPh₃ (n= 1, 3) mostraron ser catalizadores activos para la hidroformilación de oleato de metilo a los correspondientes deri-

vados 9-formil- y 10-formil-octadecanoato de metilo en aproximadamente 70%, bajo condiciones moderadas de reacción (100°C, 50 atm de gas de síntesis, t= 5 h) con regioselectividades de aproximadamente 90% hacia la formación del derivado 9-formilo. Adicionalmente se observaron los productos de isomerización, una reacción que ocurre en esteres grasos y aceites vegetales (31). La hidroformilación de aceites vegetales y de compuestos modelo también ha sido estudiada con sistemas de rodio con ligandos trifenilfosfina y trifenilfosfito (32, 33).



Aunque los catalizadores de rodio/trifenilfosfina son catalizadores eficientes para la hidroformilación del oleato de metilo, el sistema PdCl₂/6PPh₃/5ATS mostró ser catalíticamente inactivo para la hidrometoxicarbonilación de este sustrato bajo condiciones moderadas de reacción.

Conclusiones

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede concluir que las reacciones de hidroformilación y de hidro-metoxicarbonilación catalizadas por sistemas de rodio y paladio conteniendo ligandos fosfinas pueden utilizarse para aplicaciones novedosas que involucra el mejoramiento de combustibles, principalmente a partir de un proceso de reacciones bifásicas secuenciadas de hidroformilación/hidrogenación, la obtención de biodiesel por hidroformilación de ácidos grasos y aceites vegetales y, finalmente, la síntesis de productos de alto valor agregado por hidroformilación e hidroalco-xicarbonilación de alquencilbencenos, los cuales son de interés para las industrias alimentaria, farmacéutica y de perfumes, entre otras.

Agradecimientos

Los autores agradecen los financiamientos otorgados por CONDES-LUZ, CDCH-UC y la ONCTI (Proyecto 2011001188), así como también a los estudiantes e investigadores de nuestros grupos de investigación que de una forma u otra colaboraron con el desarrollo de estas líneas de investigación.

Referencias bibliográficas

1. PARSHALL G.W., ITTEL, S.D. **Homogeneous Catalysis. The Application and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes** John Wiley & Sons, Inc. Nueva York (USA). 93-129. 1992.
2. ATWOOD J.M. **Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms** Wiley-VCH. Nueva York (USA). 207-210. 1997.
3. BAYON J.C. **Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea** (Eds.Oro, L.A., Sola E.). INO Reproducciones S.A. Zaragoza (España). 11-22, 65-92. 2000.
4. JOO F., **Aqueous Organometallic Catalysis in Catalysis by Metal Complexes** (Eds. James B., van Leeuwen P.W.N.M.). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 1-9. 2001.
5. VAN LEEUWEN P.W.N.M., CLAVER C. **Rhodium catalyzed hydroformylation**, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 62-105. 2000.
6. KISS G. **Chem Rev** 101: 3435-3456. 2001.
7. BIANCHINI C., LEE H., MELI M., VIZZA F. **Organometallics** 19: 849-853. 2000.
8. AVER'YANOV V., BATASHEV S., SEVOST'YANOVA N., NOSOVA N. **Kinet Catal** 47(3): 375-383. 2006.
9. PACHECO I. Reacciones de Carbonilación de olefinas catalizada por complejos de Paladio (Para obtener el grado de Doctora en Química). Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela). Pp. 197. 2012.
10. CORNILS R.B., HERMANN W.A. **Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds** Wiley VCH. Weinheim. 507-520. 1996
11. BHADURI S., MUKESH D. **Homogeneous Catalysis: Mechanisms and industrial Applications** John Wiley and Sons Publications. Nueva York (USA). 70-73. 2000.
12. VARSHAVSKII Y.S., CHERKASOVA T.G. **Russ J Inorg Chem Engl Transl** 12: 899-900. 1967.
13. BARICELLI P., SANTOS R., LUJANO E., PARDEY A.J. **J Mol Catal A: Chem** 207: 83. 2004.
14. BARICELLI P., MORFES G., PAEZ D.J. **J Mol Catal A: Chem** 176: 1-10. 2001.
15. DING H., BRUNN B.B., HANSON B., ECKL R.W., KOHLPAINTNER C.W., HERMANN W.A. **Inorg Synth** 32 (1): 29-36. 1998.
16. BARICELLI P.J., LUJANO E., MODROÑO M., MARRERO A., GARCIA Y., FUENTES A., SANCHEZ-DELGADO R.A. **J Organomet Chem** 689: 3782-3792. 2004.

17. GUANIPA V.J., MELEAN L.G., MODROÑO-ALONZO M., GONZALEZ A., ROSALES M., LOPEZ-LINARES F., BARICELLI P. **App Catal A: General** 358: 21-25. 2009.
18. MODROÑO-ALONZO M., GUANIPA V.J., MELEAN L.G., ROSALES M., GONZALEZ A., BARICELLI P. **App Catal A: General** 358: 211-214. 2009.
19. MODROÑO-ALONZO M., ROSALES M., GUANIPA V.J., MELEAN L.G., BARICELLI P. **Rev. Ingeniería U.C.** 17 (2): 60-69. 2010.
20. ROSALES M., GONZALEZ A., GUERRERO Y., PACHECO I., SANCHEZ-DELGADO R.A. **J Mol Catal A: Chem** 270: 241-249. 2007.
21. ROSALES M., CHACON G., GONZALEZ A., PACHECO I., BARICELLI P.J. **React Kinet Catal Lett** 92(1) 105-110. 2007.
22. SANCHEZ-DELGADO R.A., ROSALES M. **Trends Inorg Chem** 3: 479-493. 1993.
23. SANCHEZ-DELGADO R.A., ROSALES M., ESTERUELAS M.A., ORO L.A. **J Mol Catal A Chem** 96: 231-243. 1995.
25. GUANIPA V.J. Reacciones de Hidroformilación e Hidrogenación de Olefinas y Naftas en Medio Bifásico como una Alternativa Tecnológica en la Formulación de Combustibles (Para obtener el grado de Doctor en Ingeniería). Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo. Bárbula (Venezuela). P. 338. 2010.
26. SIROL S. KALCK P. **New J Chem** 21: 1129-1137. 1997.
27. VAN LEEUWEN P.W.N.M.; ROOBEEK C. **J Organomet Chem** 258: 343-350. 1983.
28. GRAEBIN C., EITHER-LIMA V., DA ROSA R. **Catal Commun** 9:1066-1070. 2008.
29. DA SILVA A., DE OLIVEIRA C. B., GUSEUS-KAYA E., DOS SANTOS E. **J Mol Catal A: Chem** 179: 133-141. 2002.
30. BENEDEK C., PROKAI L., TOROS S., HEIL B. **J Mol Catal A Chem** 165 (1-2): 15-21. 2001.
31. ALTIPARMAK D., KESKIN A., KOCA A., GURU M., **Biores Tech** 98: 241-246. 2007
32. ANDJELKOVIC D.D., MIN B., AHN D., LA-ROCK R.C. **J Agric Food Chem** 54: 9535-9543. 2006.
33. KANDANARACHCHI P., GUO, A., PETROVIC Z. **J Mol Catal A Chem** 184: 65-71. 2002.
34. KANDANARACHCHI P., GUO, A., DEMYDOV D., PETROVIC Z. **J Am Oil Chem** 79 (12): 1221-1225. 2002.