

IV. HIDROFORMILACIÓ AMB COMPLEXOS DE RODI

1. INTRODUCCIÓ

1.1 Catàlisi homogènia

En els darrers trenta anys el camp de la catàlisi amb metalls de transició ha experimentat un creixement molt important. Les raons són obvies si es pensa en la necessitat per trobar nous processos i processos més selectius per a la síntesi d'importants productes químics. En aquest context, la catàlisi heterogènia és encara el procés més utilitzat en la indústria química malgrat que les seves reaccions són poc selectives. La necessitat de reaccions més selectives va fer que molts grups de recerca s'iniciessin en el camp de la catàlisi homogènia, la qual cal destacar que té d'altres inconvenients, com la dificultat de separació de productes i la recuperació del catalitzador⁷⁵. A la Taula 8 es mostra la comparació entre la catàlisi homogènia i heterogènia, d'on es poden deduir les avantatges i els inconvenients de cada un dels processos.

	Homogènia	Heterogènia
Activitat	Alta	Variable
Selectivitat	Alta	Variable
Condicions de reacció	Suaus	Severes
Separació de productes	Difícil	Fàcil
Temps de vida del catalitzador	Variable	Llarga
Sensibilitat a l'enverinament	Baixa	Alta
Problemes de difusió	No	Poden ser importants
Recuperació del catalitzador	Cara	No necessària
Variació de les propietats estèriques i electròniques del catalitzador	Possible	Molt difícil
Comprensió del mecanisme	Possible	Molt difícil

Taula 8: característiques de la catàlisi homogènia i heterogènia⁷⁵

En els processos industrials, el principal factor que juga en contra dels catalitzadors homogenis en relació amb els heterogenis és que generalment calen etapes més costoses de separació per extreure el catalitzador dels productes de reacció, ja sigui amb la finalitat de reutilitzar-lo o bé per tal d'evitar la presència de metalls pesants en els productes. Aquest fet és una de les causes que fan que actualment només el 20% del processos catalítics industrials utilitzin catalitzadors homogenis, mentre que els heterogenis ocupen el 80%. Cal remarcar però que l'ús industrial de processos de catàlisi homogènia està creixent i un dels camps que darrerament ha experimentat més augment és l'aplicació en Química Fina, és a dir que s'empren catalitzadors homogenis per a l'obtenció de quantitats relativament petites de productes d'alt valor afegit⁷⁶.

Una avantatge important, que apareix a la Taula 8, de la catàlisi homogènia enfront de l'heterogènia és que permet una variació de les propietats estèriques i electròniques del catalitzador en funció del lligand utilitzat. Ja s'ha comentat en la introducció del capítol III que les fosfines tenen unes característiques que les fan ser bons lligands per a la seva aplicació en catàlisi homogènia. Aquestes, en ser funcionalitzables, permeten modificar fàcilment els seus substituents per modular les seves propietats (basicitat, impediments estèrics, interacció amb el medi, etc.). Aquest fet és molt important en catàlisi, ja que fent petits canvis en una fosfina es pot transformar un catalitzador inactiu en actiu. Per aquestes raons les fosfines han passat a ser uns dels lligands més utilitzats en processos de catàlisi homogènia¹¹.

Els metalls emprats en catàlisi homogènia són bàsicament els del grup del ferro, del cobalt i del níquel, i els processos més habituals són els que afecten a alguns.

Les reaccions més estudiades són la hidrogenació, carbonilació (de la que cal destacar la hidroformilació), oligomerització i isomerització d'alquens¹.

Per tal de fer-nos una idea de la importància d'aquestes reaccions, a la Taula 9 es mostren els processos industrials amb major producció que utilitzen catalitzadors basats en complexos de metalls de transició⁷⁷.

PROCÉS	PATENTS	ÚS	PRODUCCIÓ (milers tones/any)	
			1980	1990
Polimerització d'olefines	Montecatini, Dow, Exxon	Plàstics	4000	9000
Oxidació de xilè	Amoco	Fibres de polièster	2700	3500
Carbonilació de metanol	Monsanto	Dissolvents i plàstics	800	1200
Hidroformilació	Ruhrchemie, Shell, Union Carbide	Plastificants, detergents	1300	1800
SHOP	Shell	Detergents	100	550
Hidrocianació	DuPont	Nylon 66	200	420
Carbonilació de l'acetat de metil	Tennessee Eastman	Acetat de cel·lulosa	-	500

Taula 9: processos catalítics homogenis industrials de major producció⁷⁷

Observant els avantatges i els inconvenients de cada un dels processos catalítics descrits, es pot deduir l'alt interès d'obtenir catalitzadors amb la selectivitat de la catàlisi homogènia però amb la facilitat de la separació de la catàlisi heterogènia. Aquest fet va suggerir que la solució pràctica seria "l'heterogenització" de la catàlisi homogènia, i molts autors es van posar a treballar en la immobilització o ancoratge del catalitzador dissolt en un suport sòlid immòbil. Aquesta havia de ser una manera de transferir els avantatges de la catàlisi heterogènia a sistemes homogenis. Amb aquesta idea va aparèixer la catàlisi suportada per polímers i la SLPC (catàlisi suportada en fase líquida), on el catalitzador és immobilitzat en una pel·lícula fina de dissolvent adsorbida en un suport sòlid. L'ús d'aquest tipus de catàlisi va portar cap a una millora de la selectivitat d'alguns processos, però el seu principal inconvenient és la pèrdua de metall del catalitzador a causa de la permeabilitat, especialment quan s'utilitzen dissolvents coordinants en la reacció catalítica⁷⁸.

Una altra possible solució per “l’heterogenització” del catalitzador homogeni és la que va suggerir Manassen⁷⁹ amb èxit l’any 1972:

“...l’ús de dues fases líquides immiscibles ha de ser considerat, una contenint el catalitzador i l’altre contenint el substrat. Les dues fases poden ser separades per mitjans convencionals i es poden obtenir alts graus de dispersió mitjançant una emulsió.”

Aquest va ser l’inici de la catàlisi en sistemes líquids bifàsics, i cal destacar que en la majoria de treballs realitzats en aquest camp fins l’actualitat s’utilitza una fase aquosa¹⁵. Així, l’ús de catalitzadors hidrosolubles en processos bifàsics aigua/solvent orgànic permet la immobilització del catalitzador en la fase aquosa, mentre els reactius i productes resten a la fase orgànica. Una vegada finalitzada la reacció, mitjançant una senzilla decantació, se separa el catalitzador dels productes.

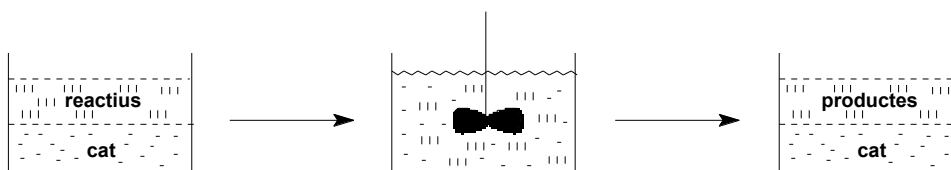


Figura 85: procés catalític en medi bifàsic

Des del punt de vista industrial la utilització de l’aigua com a solvent en processos catalítics és molt interessant ja que a més de contribuir a reduir els costos econòmics pot fer el procés més respectuós amb el medi ambient^{80,81}.

L’any 1984 les empreses Ruhrchemie i Rhône Poulenc van posar en funcionament la primera planta industrial que usava un sistema catalític bifàsic. A partir d’aquest moment el nombre de publicacions i treballs d’investigació de lligands hidrosolubles van augmentar exponencialment²¹, posant de manifest una vegada més que la funcionalització de lligands juga un paper molt important per la preparació de catalitzadors.

Finalment cal comentar que els processos bifàsics requereixen una mínima solubilitat dels reactius en la fase del catalitzador. Això va esdevenir un problema ja que com més insolubles són els reactius, menor és la conversió de la reacció. Les possibles solucions es comenten en l’apartat 1.4 d’aquest mateix capítol.

1.2 Hidroformilació homogènia

La reacció d'hidroformilació (també anomenada procés oxo) fou descoberta l'any 1938 de manera accidental per Otto Roelen mentre treballava en la reacció de Fischer-Tropsch. Roelen va observar la formació de quantitats apreciables d'aldehids i cetones i les va atribuir a l'activitat del catalitzador heterogeni (format per una mescla d'òxids metàl·lics) del procés Fischer-Tropsch. Més tard es va descobrir que el procés tenia lloc gràcies a la formació del catalitzador homogeni $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ per reacció de l'òxid de cobalt amb CO i H_2 .

En la reacció d'hidroformilació s'utilitzen els gasos CO i H_2 amb la finalitat d'afegir un hidrogen i un grup formil als carbonis d'un doble enllaç, obtenint-se els aldehids amb un carboni més que l'alquè de partida. El cas més freqüent és la utilització d'un 1-alquè a partir del qual s'obté una mescla de l'*n*-aldehid (lineal) i de l'*iso*-aldehid (ramificat). A més a més de l'obtenció dels aldehids, en el procés d'hidroformilació poden produir-se altres reaccions paral·leles que condueixin a la formació de l'alcà (hidrogenació), d'alquens interns (isomerització), d'alcohols (hidrogenació dels aldehids) i de productes de condensació dels aldehids. A la Figura 86 es mostra la reacció d'hidroformilació d'un 1-alquè i les seves possibles reaccions paral·leles.

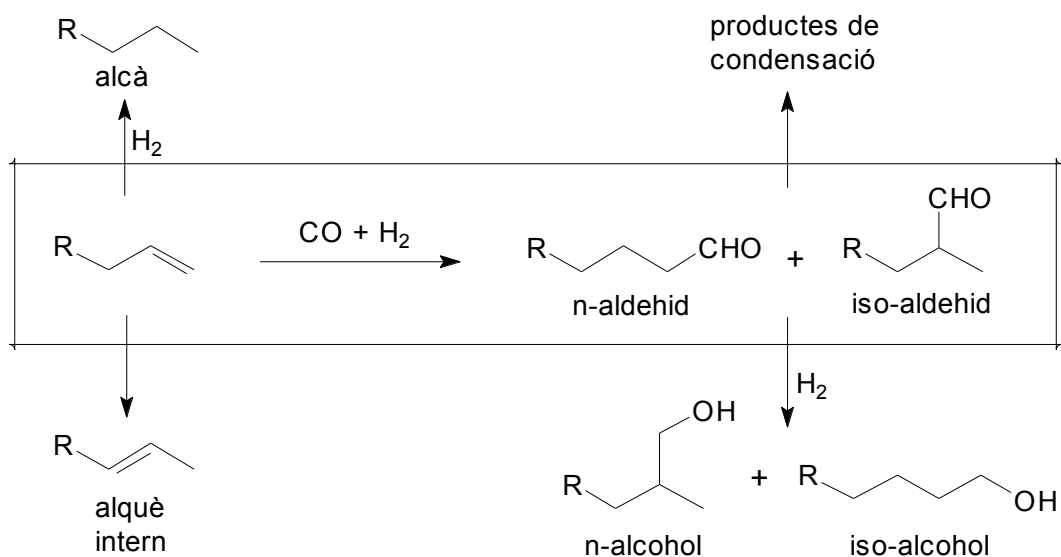


Figura 86

El control de la quimioselectivitat i la regioselectivitat és el punt clau d'aquests processos, ja que l'interès principal d'una reacció d'hidroformilació es centra en l'obtenció majoritària d'un dels aldehids (regioselectivitat), evitant les possibles reaccions paral·leles (quimioselectivitat).

La indústria química ha usat principalment tres tipus de catalitzadors per processos d'hydroformilació⁸²: l'anomenat catalitzador de cobalt no modificat, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, el de cobalt modificat, $[\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$, i el de rodi modificat o tipus Wilkinson $[\text{HRh}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{4-n}]$. El catalitzador de cobalt modificat ha estat àmpliament utilitzat al llarg de moltes dècades, però en els darrers anys, els de rodi han passat a dominar les noves plantes d'hydroformilació. Aquest fet és degut a que els catalitzadors de rodi modificat han permès treballar en condicions de pressió i temperatura força més suaus i han resultat ser més actius i més selectius que els de cobalt i ni tant sols el seu elevat cost econòmic ha pogut aturar el seu ús. En el gràfic de la Figura 87 es pot veure com en la darrera dècada la producció industrial de butanal ha passat a estar dominada per l'ús de catalitzadors de rodi.

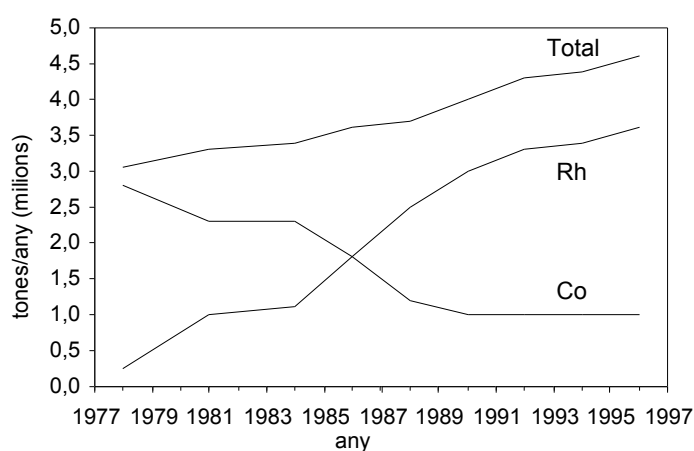


Figura 87: evolució de la capacitat de producció de butanal basada en catalitzadors de Co i Rh⁸²

Precisament la producció d'*n*-butanal a partir de la hydroformilació del propè és el procés dominant des del punt de vista de tones de producte obtingudes mitjançant catalitzadors d'hydroformilació en la indústria química. La importància d'aquest procés és deguda a que a partir de l'*n*-butanal se sintetitza el 2-etilhexanol, del qual s'obté l'èster de l'àcid ftàlic que és un plastificant que es fa servir en la fabricació del clorur de polivinil (PVC). Una altra aplicació de l'*n*-butanal és el seu ús com a producte de partida per l'obtenció del dissolvent butanol.

La hydroformilació industrial d'olefines de cadena curta es realitza actualment gairebé exclusivament per processos LPO (Low Pressure Oxo), que estan basats en catalitzadors de rodi. Aquesta tecnologia cobreix el 80 % de la capacitat d'obtenció de productes oxo de cadena curta i ha reemplaçat l'antiga tecnologia d'alta pressió basada en catalitzadors de cobalt, degut als factors ja comentats de millor activitat i selectivitat.

1.3 Hidroformilació en sistemes bifàsics

Ja s'ha comentat en l'apartat 1.1 els avantatges que poden tenir els sistemes bifàsics en processos catalítics. Un dels punts claus per al desenvolupament d'aquests processos va ser la síntesi, realitzada per Kuntz l'any 1975, del derivat trisulfonat de la trifenilfosfina (TPPTS)²³ i la idea d'aplicació d'aquest lligand hidrosoluble en sistemes catalítics d'hydroformilació basats en catalitzadors de rodi. L'empresa Ruhrchemie AG va prendre aquesta idea i va estudiar la seva possible viabilitat com a procés industrial. D'aquí va sorgir l'anomenat "procés oxo Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP)" per a la hidroformilació de propilè i amb només dos anys d'estudis a escala de laboratori es va construir la primera planta industrial a Oberhausen, l'any 1984. El procés RCH/RP utilitza un catalitzador de rodi modificat amb el lligand TPPTS, i la reacció és altament selectiva cap a la formació de l'aldehid lineal (relació *n*-butanal/*iso*-butanal de 95/5)⁸³.

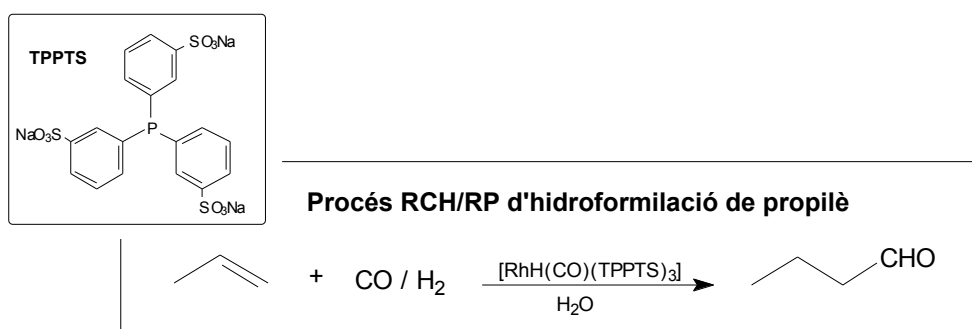


Figura 88

Una vegada finalitzada la reacció, se separa el catalitzador dels productes mitjançant una senzilla separació de fases i es realitza una destil·lació fraccionada dels aldehids per tal d'obtenir l'isòmer *n*-butanal.

El procés RCH/RP encara s'utilitza en l'actualitat i cal destacar que l'any 1995 ja s'havien produït 3 milions de tones d'*n*-butanal⁷⁸.

A partir de l'aplicació industrial de la TPPTS, es va disparar l'interès per la síntesi de fosfines hidrosolubles amb la finalitat de sintetitzar catalitzadors més actius i més selectius. D'entre la gran quantitat de fosfines funcionalitzades hidrosolubles obtingudes fins a l'actualitat (vistes en l'apartat 1.2.2 del capítol III) caldria destacar el lligand NORBOS, el BISBIS i el BINAS (Figura 89) per la seva millora de l'activitat i també selectivitat pels dos darrers, en el mateix procés d'hydroformilació de propilè⁸⁴.

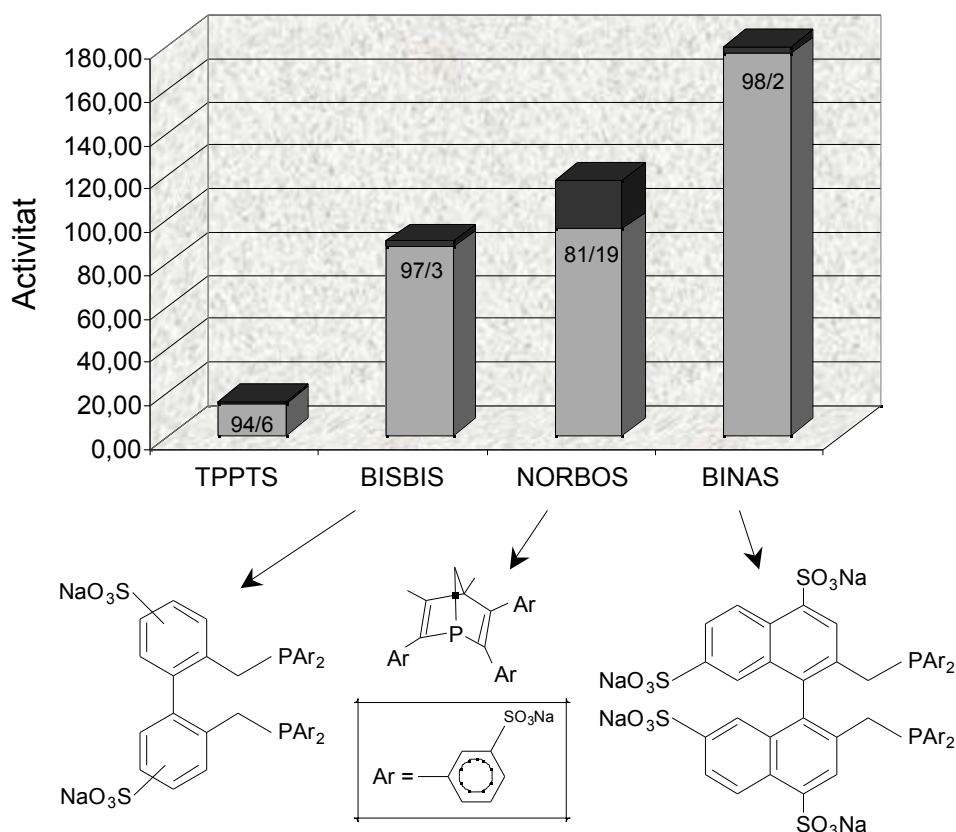


Figura 89: comparació de fosfines hidrosolubles en processos d'hydroformilació de propilè. (Activitat = $[\text{mol } (n + \text{iso aldehyd})]/[\text{g àtom (rodi)} \times \text{min}]$. Valor de dins les columnes = relació n/iso aldehyds)⁸⁴

El BINAS amb rodi és actualment el catalitzador hidrosoluble més actiu per processos catalítics d'hydroformilació i fins i tot utilitzant unes relacions P/Rh força baixes el catalitzador és molt selectiu.

1.4 Hydroformilació d'olefines de cadena llarga en sistemes bifàsics

La utilització de sistemes bifàsics en processos d'hydroformilació d'olefines de cadena llarga està limitada per la baixa solubilitat d'aquests hidrocarburs en la fase aquosa. Aquesta limitació fa que la tecnologia utilitzada amb èxit per Ruhrchemie / Rhône-Poulenc en la hydroformilació del propilè i de l'*n*-butè (mínimament hidrosolubles per a què la reacció tingui lloc en medi aquós) no sigui aplicable a substrats olefínics amb més de quatre carbonis. A la Figura 90 es pot observar com disminueix la solubilitat de les olefines i dels aldehyds a mesura que augmenta el seu nombre de carbonis⁸⁵.

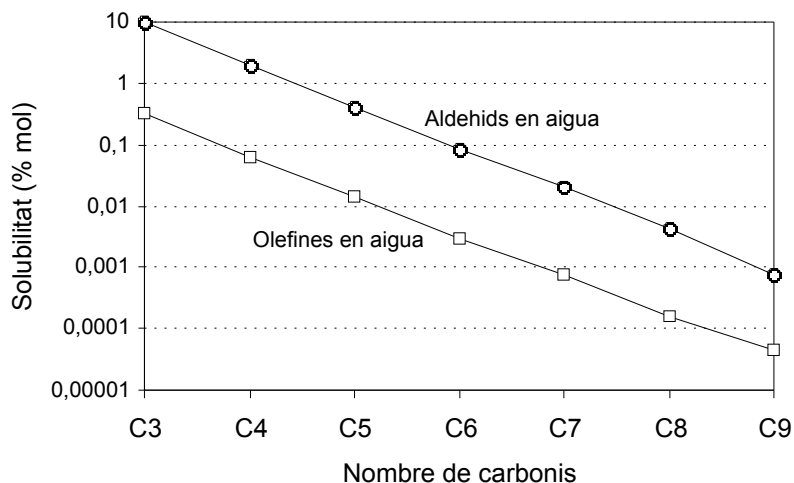


Figura 90: solubilitat aproximada d'olefines i aldehids en aigua (rang de temperatura = 25-40°C)⁸⁵

La hidroformilació industrial d'olefines de més de cinc carbonis representa un 25 % de la capacitat d'obtenció de productes oxo. Aquests productes tenen diverses aplicacions que els fan atractius com per exemple l'obtenció d'alcohols C₈-C₁₁ per al seu ús com a plastificants i la síntesi d'alcohols C₁₂-C₁₈ (nombre parell de carbonis) per aplicar-los com a tensioactius biodegradables en detergents, amb un consum mundial l'any 1995 de 1.5 milions de tones per la primera aplicació i 1.2 milions de tones per a la segona. La utilització de la tecnologia basada en rodi per a l'obtenció d'aquests productes seria molt més favorable respecte a la de cobalt pels motius que ja s'han exposat però, malgrat això, el 90 % dels productes oxo de cadena llarga es continuen preparant industrialment per processos basats en cobalt⁸⁶. Això és degut a que els aldehids de més de vuit carbonis són termosensibles i no es poden separar per destil·lació, i mentre la tecnologia basada en rodi obté els aldehids, la basada en cobalt obté els alcohols que són més resistents a la temperatura i es poden destil·lar. Per aquesta raó seria interessant poder utilitzar un sistema bifàsic per a la hidroformilació d'olefines de cadena llarga amb un catalitzador de rodi més selectiu que permetés la recuperació del catalitzador mitjançant una separació de fases. Cal remarcar però, que en aquest cas encara no s'ha trobat cap sistema catalític amb altes velocitats de conversió que permeti una separació completa del catalitzador per decantació.

Per tal d'intentar solucionar els problemes que comporta l'aplicació de la reacció d'hidroformilació en sistemes bifàsics per a olefines de cadena llarga, s'han realitzat diferents estudis dels quals caldria destacar⁸⁶:

- 1) Addició de co-solvents⁸⁷: l'addició de solvents polars (per exemple alcohols) pretén millorar la solubilitat mútua dels components o la seva mobilitat a través de la interfase.
- 2) Addició de tensioactius: la presència de micel·les en la fase aquosa permet millorar la interacció entre els reactius de les dues fases.

- 3) Mètodes mecànics: l'ús de mètodes mecànics com per exemple els ultrasons poden augmentar l'àrea superficial de la interfase.
- 4) Catàlisi termoregulada per transferència de fase: fou descrita per Bergbreiter⁵¹ i estudiada posteriorment per Jin⁵³ (veure apartat 1.2.4.1 del capítol III). Utilitzen uns lligands que tenen una propietat especial de dependència inversa de la hidrosolubilitat en funció de la temperatura. Mitjançant el control d'aquesta propietat, poden transportar el catalitzador d'una fase a l'altra.
- 5) Catàlisi suportada per polímers: s'immobilitza un catalitzador de rodi no modificat en una fase aquosa usant suports polimèrics solubles en aigua.
- 6) Catàlisi suportada en fase aquosa (SAPC): és la versió aquosa de la catàlisi suportada en fase líquida (SLPC) comentada en l'apartat 1.1. En aquest cas tenim el catalitzador dissolt en una fina pel·lícula d'aigua que està suportada en la superfície d'un sòlid hidrofílic com per exemple sílice. La reacció té lloc a la interfase i no cal que el substrat es dissolgui en la fase aquosa.
- 7) L'ús de lligands hidrosolubles amb propietats ambifíliques: tenen la finalitat de millorar la solubilitat de les olefines mitjançant la formació de micel·les o també poden millorar la velocitat de reacció per concentració de catalitzador a la interfase del sistema.

Com a conseqüència dels bons resultats obtinguts amb l'addició de molècules de tensioactiu en el medi de reacció (punt 2), es va plantejar la possibilitat de dissenyar sistemes catalítics en els quals el propi catalitzador tingués propietats tensioactives (punt 7). Aquest darrer punt forma part d'una de les línies de recerca del nostre grup d'investigació, i un dels objectius d'aquest treball és l'aplicació de les diferents fosfines ambifíliques sintetitzades fins al moment en el nostre laboratori en reaccions d'hidroformilació d'1-octè. Els resultats d'aquests processos es veuran a l'apartat 2 d'aquest capítol i a continuació veurem algun exemple dels resultats trobats en la bibliografia d'aplicació de fosfines ambifíliques en sistemes catalítics d'hidroformilació d'olefines superiors.

Cal comentar que els treballs que es detallaran a continuació ja han estat referenciats des del punt de vista de síntesi de nous lligands a l'apartat 1.2.4.1 del capítol III titulat "Antecedents bibliogràfics de fosfines ambifíliques". Ara, però, ens centrarem concretament en el seu ús en processos catalítics. Així, el primer treball en el que se sintetitza un compost hidrosoluble dissenyat específicament per comportar-se com a lligand i alhora com a tensioactiu per aplicar-lo en processos d'hidroformilació d'olefines superiors va ser el realitzat per Fell i Papadogianakis⁴¹ l'any 1991. En aquest treball utilitzen com a substrat l'1-tetradecè i s'obtenen

conversions fins a un 79%, i regioselectivitats expressades pel coeficient entre l'aldehid lineal i el ramificat (n/i) entre 2.5 i 4. La major conversió (79%) es va obtenir amb el lligand amb n=5 (Figura 91) amb una pressió de 75 bar, amb una regioselectivitat relativament baixa (n/i=2.7). Aparentment, el lligand amb n=5 té la llargada òptima per solubilitzar eficientment l'olefina, ja que va resultar ser el més actiu. El catalitzador de rodi es recupera per simple separació final de fases, a excepció de les reaccions realitzades amb els lligands amb n=9 i 11 que, degut al seu caràcter més apolar, varen formar emulsions molt estables que no s'aconseguien trencar per tornar a les dues fases. Cal destacar que en un altre experiment es va realitzar la mateixa reacció en les mateixes condicions però utilitzant TPPTS com a lligand i només es varen obtenir traces dels aldehids.

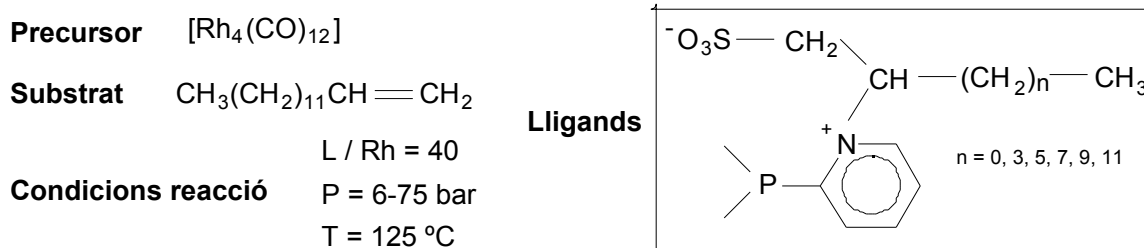


Figura 91: reactius i condicions de la reacció d'hydroformilació realitzada per Fell i Papadogianakis

Un dels autors que ha publicat més en aquest camp, com ja s'ha vist en el capítol de lligands, és Brian E. Hanson. En un dels seus treballs compara l'activitat de la TPPTS en front de dos nous lligands ambifílics⁴² en les mateixes condicions de reacció en la hidroformilació d'1-octè. Aquest treball el realitza amb⁴² i sense⁴⁴ la presència d'un co-solvent (metanol). Els reactius i les condicions de treball es detallen a la Figura 92.

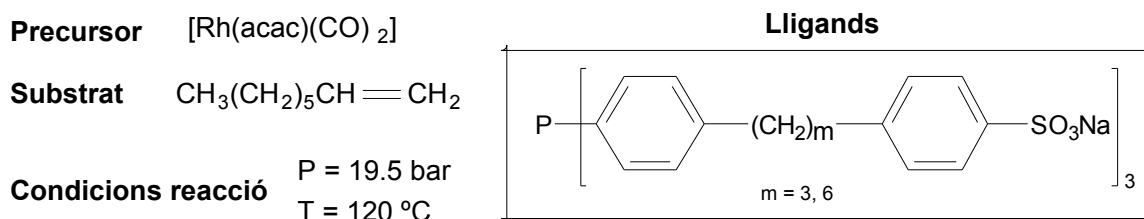


Figura 92: reactius i condicions de la reacció d'hydroformilació realitzada per Hanson

A la Taula 10 s'esquematitzen els resultats obtinguts, on es pot veure que els lligands ambifílics, quan s'utilitza metanol com a co-solvent, donen millors resultats en comparació amb la TPPTS, tant pel que fa a la conversió com a la selectivitat. Els autors atribueixen la millor activitat dels lligands ambifílics a la seva capacitat per barrejar les dues fases en principi immiscibles. Un any més tard varen publicar un altre treball on en el mateix procés es va realitzar amb una de les fases 100%

aquosa, és a dir, sense la utilització de metanol i el resultat fou una disminució clara de l'activitat tant amb els seus lligands com amb la TPPTS. En tots els casos però, hi ha un augment de l'activitat dels nous lligands enfront de la TPPTS que es justifica per la capacitat dels lligands per a formar agregats supramoleculars.

LLIGAND	L / Rh = 2 (CH ₃ OH-H ₂ O)		L / Rh = 10 (CH ₃ OH-H ₂ O)		L / Rh = 3 (H ₂ O)	
	Conv.	n / i	Conv.	n / i	Conv.	n / i
TPPTS	47%	2.4	78%	3.6	10%	4.0
L (m=3)	88%	3.0	85%	8.0	13%	3.6
L (m=6)	84%	3.3	88%	9.5	19%	3.4

Taula 10: resultats de Hanson en l'hydroformilació d'1-octè

En el darrer treball publicat per Hanson i van Leuween⁸⁸ l'any 2000, han aconseguit millores en la selectivitat d'aquests processos utilitzant altres lligands (veure Figura 22, lligand **a**), ja que obtenen fins a unes relacions n/i d'aldehids de 99/1. En aquests processos no varen utilitzar cap co-solvent, el que va fer que la velocitat de reacció fos relativament baixa.

1.5 Catalitzadors de rodi en reaccions d'hydroformilació

Un dels precursors de rodi més estudiats en les reaccions d'hydroformilació és el complex [HRh(CO)(PPh₃)₃]. Aquest precursor va ser portat a la indústria per l'empresa Union Carbide Corporation en processos d'hydroformilació del propilè. Mitjançant un estudi exhaustiu d'aquest procés es va descobrir que abans de la reacció hi havia una sèrie d'equilibris que portaven a la formació de l'intermedi [HRh(CO)₂(PPh₃)₂] i aquest, depenent de la concentració de lligand i de la pressió de CO, podia formar dues espècies catalíticament actives (Figura 93), on una de les quals afavoreix l'obtenció de l'aldehid lineal i l'altre de l'aldehid ramificat⁸².

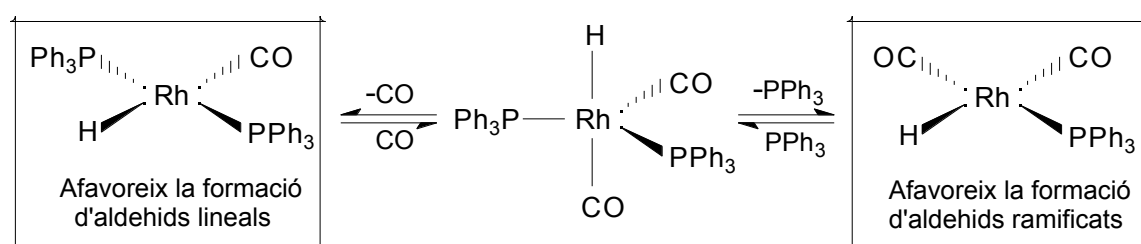


Figura 93

Els equilibris del complex $[\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ de la Figura 93 són l'inici del mecanisme dissociatiu de la reacció d'hidroformilació. Aquest mecanisme^{75,82}, representat a la Figura 94, és el proposat per a la majoria de les reaccions d'hidroformilació amb catalitzadors de rodi modificat. Existeix també el mecanisme associatiu, però aquest només és proposat per aquelles reaccions en que hi ha una alta concentració de catalitzador i de lligand.

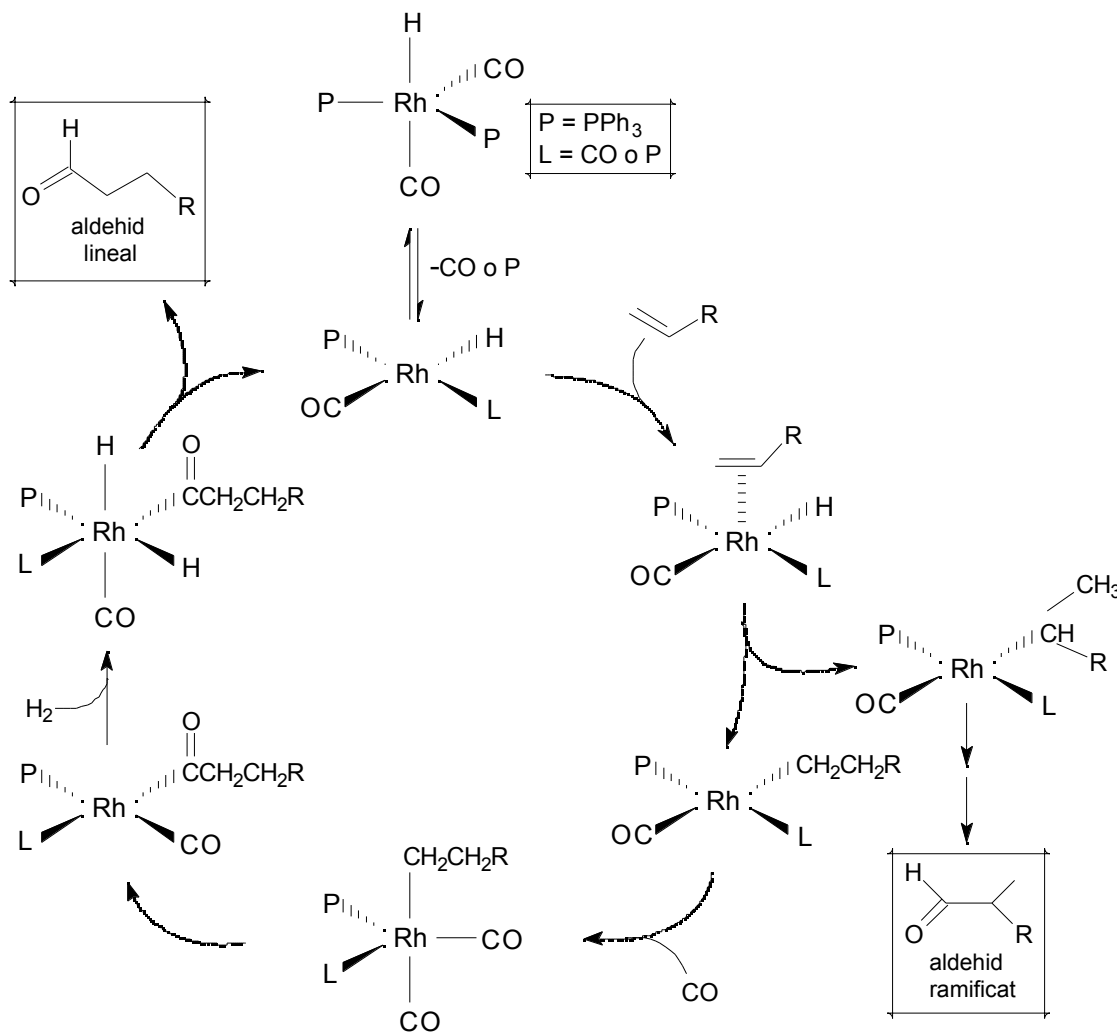


Figura 94: mecanisme dissociatiu per la reacció d'hidroformilació amb catalitzador de rodi modificat

En els processos catalítics d'hidroformilació s'han utilitzat molts complexos de rodi amb fòsfiles terciàries, com per exemple el ja vist $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, el $[\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ ($\text{L}=\text{PBu}_3$ o PPh_3), el $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, etc. Tots aquests tipus de complexos en condicions d'hidroformilació formen l'espècie $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]$ ⁸⁹.

En altres processos catalítics d'hidroformilació es genera el catalitzador en el si de la reacció afegint un precursor de rodi i el lligand fòsfil desitjat. Els precursors utilitzats són per exemple el $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})_2(\text{COD})_2]$, el $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (que és el que hem utilitzat en el present treball), el $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, etc.¹⁹ En mesclar aquests precursors amb un lligand fòsfil en condicions d'hidroformilació es postula també

la formació de l'espècie $[\text{HRh}(\text{CO})_2\text{L}_2]^{90}$, encara que altres estudis s'inclinen per la formació de l'espècie $[\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3]$ com a majoritària¹⁹. Cal destacar que en la majoria dels treballs en els que es genera el catalitzador in situ no es realitzen estudis del tipus d'espècie formada durant la reacció.

2. HIDROFORMILACIÓ D'1-OCTÉ EN UN SISTEMA BIFÀSIC AMB DIFERENTS LLIGANDS SULFONATS

Per realitzar aquests estudis catalítics es varen utilitzar els lligands sulfonats que s'havien sintetitzat anteriorment en el grup de recerca i també els diferents lligands sintetitzats en aquest treball, numerats com **10b**, **11b** i **18**.

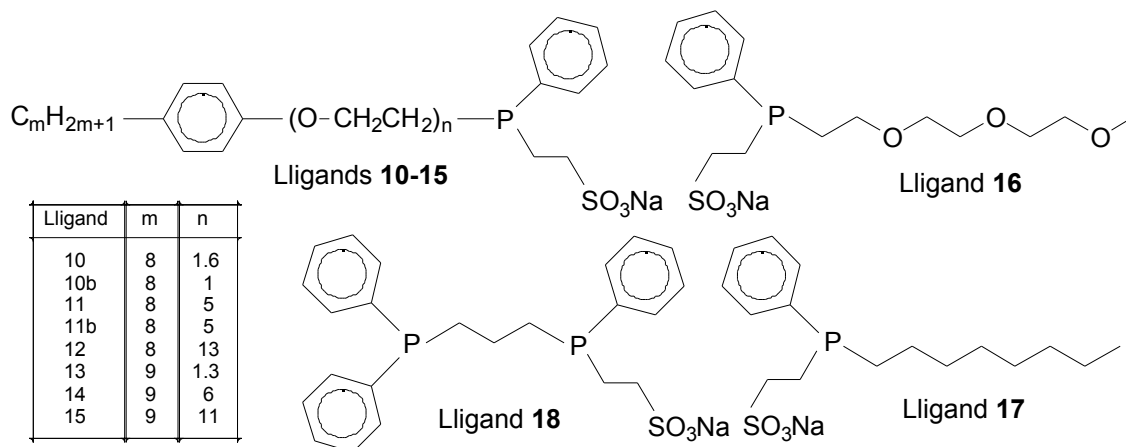


Figura 95: lligands utilitzats en processos d'hydroformilació

El precursor utilitzat en aquests processos catalítics fou el $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$. Cal destacar que aquest producte, tot i ser comercial, vam decidir sintetitzar-lo al nostre laboratori degut al seu elevat cost econòmic. Aquesta síntesi es va dur a terme a partir d'un mètode no publicat⁹¹, ja que en l'utilitzat en la bibliografia⁹² requerien aproximadament 8 dies per aïllar el complex. En el mètode emprat en aquest treball s'obté el precursor $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ en tres dies i aproximadament amb el mateix rendiment que el descrit en la bibliografia⁹² (90 %). Aquesta síntesi (Figura 96) consta de tres reaccions, de les quals la primera⁹³ i la segona⁹⁴ han estat descrites en la literatura. El producte es va caracteritzar per espectroscòpia ^1H -RMN i IR, apareixent els mateixos senyals que els descrits en la literatura^{92,95}.

Per tal de realitzar els assajos catalítics s'utilitzà una barreja al 50% metanol/aigua com a solvent on se solubilitzà el $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ i el lligand. Les reaccions es deixaren durant 24 hores a 20 bar de pressió de barreja de gasos al 50% CO/H_2 , a una temperatura de 80°C i una agitació de 400 r.p.m. La relació lligand/metall utilitzada en la majoria dels experiments va ser de 10, mentre que la de substrat/metall va ser de 500 en alguns experiments i de 1000 en d'altres.

Tot i que a primera vista la relació lligand/metall utilitzada pot semblar molt elevada, cal indicar que segons la bibliografia⁴² és habitual treballar en aquestes

condicions quan el lligand és una monofosfina per tal d'augmentar l'activitat i la selectivitat del catalitzador.

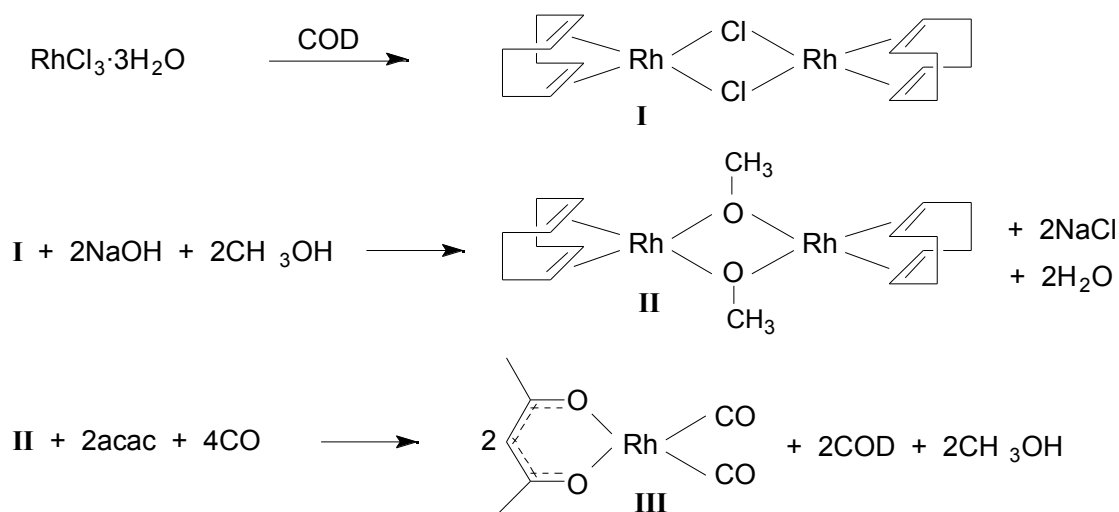


Figura 96: procés de síntesi del [Rh(acac)(CO)₂] (III)

El substrat utilitzat en tots els experiments és l'1-octè i la seva reacció d'hydroformilació és la representada en la Figura 97.

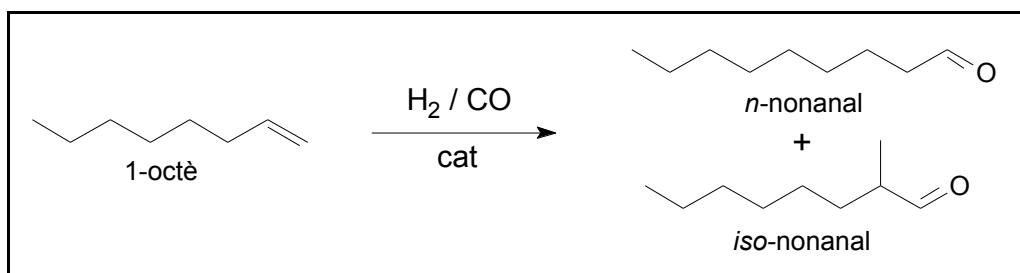


Figura 97: procés d'hydroformilació de l'1-octè

Com s'ha comentat en la introducció, en un procés catalític d'hydroformilació ens podem trobar amb reaccions paral·leles (isomerització, hidrogenació, formació d'alcohols). D'aquestes possibles reaccions paral·leles només s'ha trobat com a important en els experiments realitzats en aquest treball la de formació d'alcohols, i aquests valors s'especifiquen en les taules de resultats. En canvi la reacció d'hydrogenació i la d'isomerització (amb alguna excepció) són força minoritàries (valors inferiors a l'1%) i per tant no apareixen en les taules de resultats.

En aquestes taules es mostra la regioselectivitat del procés, que és la relació entre la proporció obtinguda d'*n*-nonanal i *iso*-nonanal (incloent també els alcohols i acetals. Els valors de conversió, quimioselectivitat, regioselectivitat i d'alcohols formats es van obtenir mitjançant l'anàlisi de la mescla final (fase orgànica) per cromatografia de gasos.

2.1 Resultats de la hidroformilació amb els lligands 10-15

A la Taula 11 es presenten els primers resultats de les reaccions d'hydroformilació. A més a més de fer les reaccions amb els nostres lligands, també es va utilitzar el lligand TPPTS per tal de poder fer comparacions. Cada un dels experiments catalítics de la Taula 11 es va realitzar per duplicat, i no es va apreciar pràcticament diferències entre els resultats obtinguts.

Exp.	Lligand	Relació 1-octè/Rh	Conversió	Quimio-selectivitat	Regio-selectivitat	Formació nonanol
1	TPPTS	500	91%	97%	80%	0.5%
2	10	500	50%	100%	78%	14.0%
3	10b	500	25%	97%	73%	2.4%
4	11	500	25%	96%	76%	6.4%
5	11b	500	23%	97%	74%	6.5%
6	12	500	31%	95%	72%	4.3%
7	13	500	97%	100%	73%	12.7%
8	14	500	28%	100%	75%	10.7%
9	15	500	25%	100%	70%	2.9%

Taula 11: hidroformilació catalítica d'1-octè en sistema bifàsic a 80°C, 20 atm CO/H₂, 24 hores de reacció, agitació 400 rpm, relació lligand/Rh = 10 i relació 1-octè/Rh = 500. La quimioselectivitat dels aldehids i la regioselectivitat de l'aldehyd lineal inclouen també els alcohols i els acetals. El tant per cent de formació de nonanol està expressat en relació als productes obtinguts.

Abans de tot cal comentar que en iniciar els experiments descrits la fase aquosa té un color groc o taronja i la fase orgànica és incolora. Una vegada finalitzada la reacció, la fase orgànica agafa una lleugera coloració groga, fruit d'una solubilització parcial del catalitzador en aquesta fase, mentre que la fase aquosa manté la coloració groga o taronja.

A la vista de la taula de resultats, els lligands que van funcionar millor varen ser el **10** i el **13** que són els que tenen la cadena polièter més curta, però concretament el lligand **13** destaca per sobre de tots pel seu alt valor de conversió i de quimioselectivitat, que supera el valor obtingut per la TPPTS. A diferència dels lligands **10** i **13**, els altres donen unes conversions relativament baixes situades entre el 20 i el 30%.

Pel que fa a la regioselectivitat, s'observa que no és massa elevada i en cap cas millora el resultat obtingut per la TPPTS. El que sí que sembla és que els lligands **10**, **11** i **12** (que tenen un grup *tert*-octil) són lleugerament més regioselectius que els seus homòlegs **13**, **14** i **15** (que tenen una cadena *n*-nonil).

A diferència del resultat obtingut amb la TPPTS, gairebé en tots els experiments amb els nostres lligands hi ha hagut una formació significativa d'*n*-nonanol (la formació de l'*iso*-nonanol només es va observar en l'experiment 7, però amb un

valor inferior a l'1%). Concretament els experiments amb els lligands **10** i **13** són també els que van portar cap a una formació més elevada d'*n*-nonanol. Cal destacar però, que en aquestes reaccions no es va apreciar ni hidrogenació ni isomerització de l'octè. En canvi amb la TPPTS es va obtenir un 1% d'hidrogenació i un 2% d'isomerització.

Finalment cal comentar que el fet d'usar metanol com a co-solvent per tal de millorar la solubilitat del substrat en la fase aquosa de vegades pot provocar l'aparició de reaccions paral·leles. A la bibliografia es comenta que la utilització d'alcohols en processos d'hydroformilació pot portar a la formació d'acetals⁹⁶.

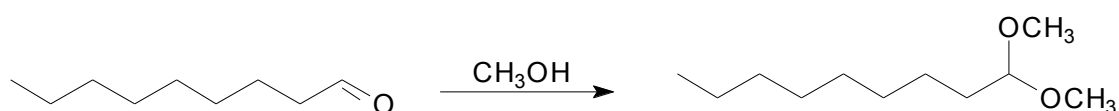


Figura 98: reacció de formació d'acetals

En els experiments realitzats vam apreciar la formació del nonanal dimetil acetal en la reacció amb la TPPTS i amb el lligand **13**, en un 3.3% i un 5.6% dels productes obtinguts respectivament. És raonable que amb aquests dos lligands s'obtinguin uns valors més alts d'aquesta reacció paral·lela, ja que són els dos experiments amb les conversions més elevades. En les reaccions amb els lligands **14** i **15** es va observar la formació d'una quantitat petita d'acetal (al voltant de l'1%) i en la resta dels experiments aquesta reacció paral·lela no va tenir lloc. El fet que els lligands **13**, **14** i **15** tinguin la cadena *n*-nonil semblaria que pogués influir en la formació dels acetals, ja que els seus lligands homòlegs **10**, **11** i **12**, que no tenen aquesta cadena, no han portat cap a l'obtenció d'aquests, encara que amb els valors obtinguts no podem aventurar-nos a afirmar aquesta hipòtesi.

Vam repetir els mateixos experiments però disminuint la concentració de catalitzador i els resultats es mostren a la taula següent:

Exp.	Lligand	Relació 1-octè/Rh	Conversió	Quimio-selectivitat	Regio-selectivitat	Formació nonanol
10	TPPTS	1000	68%	90%	76%	-
11	10	1000	42%	98%	77%	-
12	10b	1000	19%	96%	71%	-
13	11	1000	4%	75%	70%	-
14	11b	1000	4%	78%	71%	-
15	12	1000	12%	92%	68%	-
16	13	1000	60%	98%	71%	3.2%
17	14	1000	4%	85%	71%	-
18	15	1000	10%	95%	69%	-

Taula 12: hydroformilació catalítica d'1-octè en sistema bifàsic a 80°C, 20 atm CO/H₂, 24 hores de reacció, agitació 400 rpm, relació lligand/Rh = 10 i relació 1-octè/Rh = 1000.

Es van fer els experiments anteriors amb la idea de veure com la disminució de la concentració del catalitzador podia afectar més o menys en els resultats. En general les conversions van disminuir notablement, a excepció de les reaccions amb la TPPTS, el lligand **10** i el **13**. És important notar que la reacció amb el lligand **10** va resultar ser la més regioselectiva, obtenint un valor similar al de la TPPTS. Cal destacar també, que mentre que en la reacció amb la TPPTS disminueixen relativament els valors de la quimioselectivitat i de la regioselectivitat en baixar la concentració de catalitzador, el lligand **13** manté pràcticament els valors obtinguts.

En aquest cas només es va obtenir un resultat significatiu pel que fa a l'obtenció de nonanol i va ser amb el lligand **13**, amb un 3.2%.

Un altre resultat interessant és que en la reacció amb la TPPTS hi va haver un augment significatiu en l'obtenció de productes d'isomerització (7% dels productes), en comparació amb l'experiment 1.

En aquesta darrera sèrie d'experiments no es va observar en les reaccions amb els nostres lligands la formació d'acetals, ni tan sols en la reacció amb el lligand **13** que en la primera sèrie d'experiments era la que va donar el valor més alt. En canvi, en la reacció amb la TPPTS va augmentar la formació d'acetals, amb un 5% dels productes obtinguts.

2.2 Resultats de la hidroformilació amb els lligands **16** i **17**

Es va estudiar també la reacció d'hidroformilació amb els lligands **16** i **17** en les mateixes condicions que els experiments anteriors. A la Taula 13 es mostren els resultats obtinguts.

Exp.	Lligand	Relació 1-octè/Rh	Conversió	Quimioselectivitat	Regioselectivitat
19	16	500	5%	80%	70%
20	17	500	6%	83%	72%
21	17	1000	5%	80%	71%

Taula 13: hidroformilació catalítica d'1-octè en sistema bifàsic a 80°C, 20 atm CO/H₂, 24 hores de reacció, agitació 400 rpm i relació lligand/Rh = 10.

Amb els lligands **16** i **17** es varen obtenir conversions, quimioselectivitats i regioselectivitats força baixes i molt semblants entre elles. Amb el lligand **17** el fet de disminuir la concentració es va traduir en un mínim descens de la conversió, encara que aquest fet és poc significatiu degut a que els valors obtinguts són molt baixos. En aquests experiments es va obtenir més producte d'hydrogenació, situat al voltant del 10%. No es va detectar en cap cas la formació d'alcohols ni d'acetals.

Finalment cal destacar que en aquests experiments, a diferència dels anteriors, es va obtenir al final de la reacció una fase orgànica completament incolora. Això significa que en aquesta fase no hi ha catalitzador solubilitzat, i que per tant, aquest es troba a la fase aquosa i és fàcilment separable dels productes de la reacció mitjançant una senzilla separació de les fases. Aquest fet és probablement el responsable que en aquestes reaccions les conversions siguin força més baixes que en els altres experiments comentats.

2.3 Resultats de la hidroformilació amb el lligand **18**

El darrer lligand que vam utilitzar en els estudis d'hydroformilació va ser el **18**, que recordem que és la difosfina sintetitzada en aquest treball. A la taula següent es mostren els resultats:

Exp.	Lligand	Relació 1-octè/Rh	Relació lligand/Rh	Conversió	Quimio-selectivitat	Regio-selectivitat
22	18	1000	10	1%	-	-
23	18	1000	5	5%	80%	71%
24	18	1000	1	33%	77%	76%

Taula 14: hidroformilació catalítica d'1-octè en sistema bifàsic a 80°C, 20 atm CO/H₂, 24 hores de reacció, agitació 400 rpm, relació 1-octè/Rh = 1000.

Amb el lligand **18** es va fer un primer experiment (núm. 22) en unes condicions semblants a les utilitzades en les reaccions amb els altres lligands. En aquest cas es va obtenir el pitjor resultat pel que fa a conversió, amb un 1% degut en la seva totalitat al procés d'hydrogenació, és a dir que vàrem obtenir un 0% d'aldehids. S'ha trobat en la bibliografia⁹⁷ que aquest no és un fet estrany, ja que quan es treballa amb una difosfina, aquesta pot formar un complex molt estable en el si de la reacció impeding la formació de l'espècie catalíticament activa. Probablement per aquesta raó (tant en aquest treball com en el treball bibliogràfic citat⁹⁷), quan es treballa amb un excés gran de difosfina, les conversions a aldehids són pràcticament nul·les. Aquests arguments ens varen portar a realitzar la mateixa reacció disminuint la quantitat de lligand (experiments 23 i 24) i efectivament es va obtenir un augment considerable de la conversió, el qual es mostra gràficament a la Figura 99.

Cal comentar que mentre l'experiment 23 es va obtenir un 20% d'hydrogenació i no va tenir lloc la isomerització, l'experiment 24 va portar cap a un 3% de producte hydrogenat i un 20% d'isomeritzat. En cap de les tres reaccions es va detectar la formació d'alcohols ni d'acetals.

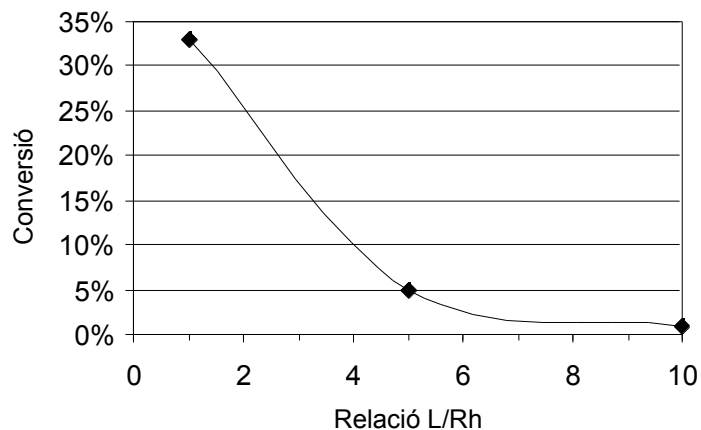


Figura 99: variació de la conversió en funció de la relació lligand/Rh en la reacció d'hydroformilació amb el lligand difosfina **18**.

Pel que fa a la regioselectivitat es varen obtenir uns valors que no difereixen significativament dels dels altres experiments, tot i que en l'experiment 24 s'obté un valor relativament elevat.

Un altre aspecte a destacar és que en els experiments 22 i 23 es va obtenir una fase orgànica totalment incolora, però en l'experiment 24 aquesta tenia una lleugera coloració groga. Aquest fet probablement sigui degut a que en posar un defecte de lligand, l'espècie formada podria ser parcialment soluble en medis orgànics. Això també explicaria l'elevat tant per cent de conversió obtingut en aquest experiment.

Si es realitza una comparació dels resultats obtinguts amb els que apareixen en la bibliografia⁹⁷ pel lligand bis(difenilfosfino)età sulfonat (dppets), s'observa que aquests coincideixen força quan els valors lligand/Rh són elevats, mentre que pel cas lligand/Rh=1, la difosfina **18** mostra millor conversió. Aquest fet probablement cal atribuir-lo a una major solubilitat en la fase orgànica del complex amb el lligand **18** en comparació amb el format amb la difosfina dppets.

2.4 Conclusions dels experiments d'hidroformilació

- Una vegada realitzats els experiments amb tots els lligands fosfina sulfonats sintetitzats en el nostre grup de recerca es pot concloure que s'ha obtingut un resultat força interessant amb el lligand **13** (experiment 7). La conversió i la quimioselectivitat obtingudes són molt elevades, però la regioselectivitat és relativament baixa.
- El fet que en els experiments amb millors conversions aparegués la fase orgànica amb una feble coloració al final dels processos catalítics, ens fa pensar que les reaccions han funcionat millor degut a una lleugera solubilització de l'espècie catalítica en aquesta fase. Això no és massa convenient, ja que la idea de tenir dues fases és per tal que al final de la reacció tinguem el catalitzador en una i els productes en l'altre. Així, en futurs experiments seria interessant intentar buscar les millors condicions perquè el catalitzador restés al final del procés en la fase aquosa. Es podrien provar les reaccions que han donat millors resultats en processos sense la utilització de metanol (co-solvent), ja que per una banda potser ens quedaria el complex en la fase aquosa i per l'altra s'eliminaria la formació dels acetals. Aquestes hipotètiques millores, però, portarien probablement cap a una disminució en els valors de les conversions.
- Finalment comentar que un altre resultat interessant és l'obtingut en les reaccions d'hidroformilació amb la difosfina **18** i no pels resultats de conversió, quimioselectivitat o regioselectivitat, sinó pel seu comportament en funció de la relació utilitzada de lligand/Rh. En termes generals aquest lligand mostra una tendència semblant a l'observada amb d'altres difosfines sulfonades. A valors elevats de lligand/Rh no hi ha vacants de coordinació disponibles per dur a terme la reacció. A valors baixos de lligand/Rh s'obtenen les millors conversions.

3. ESTUDIS DE COMPLEXACIÓ AMB RODI

Aquests estudis es varen realitzar en el grup del Dr. René Mathieu al Laboratoire de Chimie de Coordination del CNRS de Toulouse.

L'objectiu que ens vàrem proposar era avaluar el comportament de les fosfines sintetitzades al nostre laboratori en la formació de complexos de rodi relacionats amb les reaccions d'hydroformilació.

Es varen realitzar dos estudis diferents de complexació en cada un dels quals s'utilitzaren els lligands neutres **1** i **2** (Figura 100).

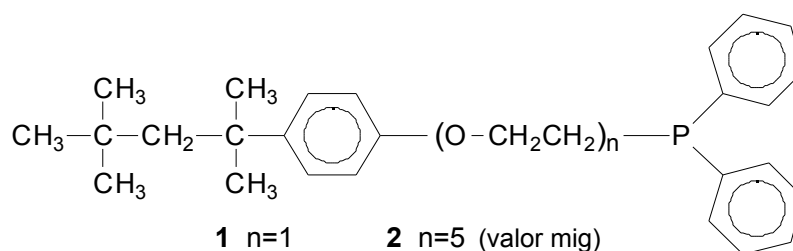


Figura 100: lligands utilitzats en els estudis de complexació amb rodi

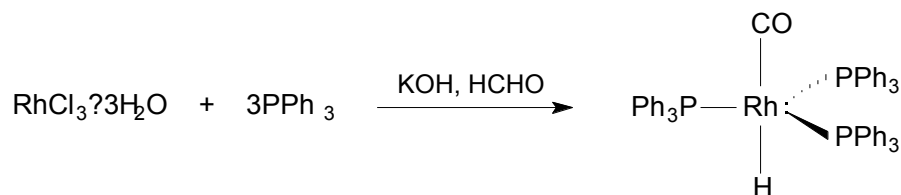
En el primer estudi es realitzaren una sèrie de reaccions dels lligands anteriors amb el complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$.

En el segon es va estudiar el comportament d'aquests lligands simulant les condicions utilitzades en els processos catalítics d'hydroformilació, és a dir, utilitzant el complex $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ i fent la reacció sota pressió d'hydrogen i de monòxid de carboni.

Els espectres que es discuteixen en els propers apartats es poden veure a la part experimental d'aquest capítol. Tot i així, alguns d'aquests espectres s'han adjuntat per facilitar el seguiment de la caracterització.

3.1 Estudis de complexació amb $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$

El complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ es va obtenir⁹⁸ a partir dels reactius $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PPh_3 , hidròxid potàssic i formaldehid amb etanol com a dissolvent:

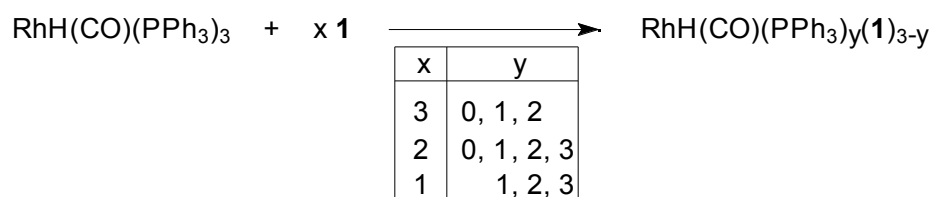


Aquest complex es va caracteritzar per espectroscòpia RMN de ^1H i ^{31}P , i IR, apareixent els mateixos senyals que els descrits en la literatura⁹⁸, dels que es

destaquen: en l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN un doblet centrat a 40.6 ppm degut a l'acoblament dels fòsfors amb el rodi (spin $-\frac{1}{2}$) amb una constant $^1J_{\text{Rh-P}}=153.8$ Hz; en l'espectre de ^1H -RMN un senyal ample a -9.2 ppm assignat a l'hidrur; i en l'espectre IR un senyal a 2038 cm^{-1} i un altre a 1922 cm^{-1} assignats a la freqüència de vibració de l'enllaç RhH i de l'enllaç CO respectivament.

3.1.1 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb la fosfina **1**

Es varen realitzar diferents reaccions del complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb la fosfina **1** en THF amb varies relacions estequiòmètriques i les dades de RMN mostraren l'obtenció d'una mescla de productes tal i com es descriu en la següent reacció:



En les tres reaccions realitzades hi ha una substitució del lligand trifenilfosfina pel nostre lligand **1**, però aquest no desplaça totalment la trifenilfosfina sinó que s'obté una mescla de productes amb la mateixa estructura que el complex reactiu. Quan es realitza la reacció amb un sol mol de fosfina **1** no es detecta la formació del complex on les tres PPh_3 han estat substituïdes per tres lligands **1** ($y=0$). De la mateixa manera quan es realitza la reacció amb 3 mol de lligand no s'observa la presència de producte de partida ($y=3$).

Caracterització de la reacció amb 2 mol de fosfina **1:** en primer lloc es detalla la caracterització realitzada mitjançant els espectres de RMN de protó i de fòsfor de la reacció amb 2 mol de fosfina, ja que és la que ha portat cap a la formació dels quatre possibles productes. Després es comentarà les diferències observades en els espectres de les altres reaccions, realitzades amb 1 i 3 mol de fosfina. Per tal de poder seguir amb més facilitat les assignacions, a la Figura 101 es representen els diferents complexos caracteritzats, on L correspon al lligand **1**.

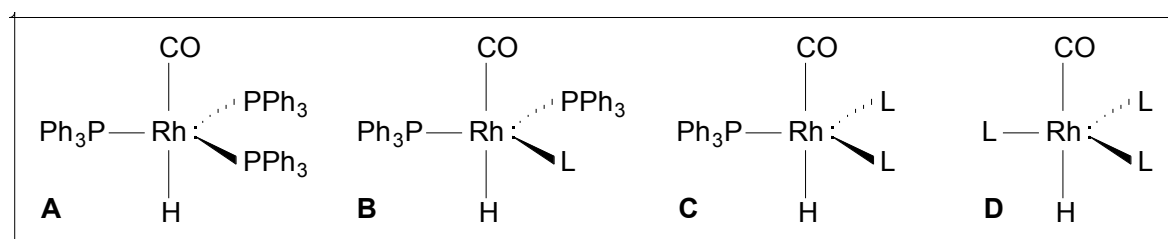


Figura 101

Les assignacions que es comenten a continuació s'han realitzat per comparació amb els espectres del complex de partida, amb els espectres obtinguts en les reaccions amb 1 i 3 mol de lligand i també amb els espectres fruit de la reacció a partir del precursor $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ (apartat 3.2). En cada cas es detalla la temperatura de realització de l'espectre i l'aparell utilitzat (Bruker AC-250 o Bruker AMX-400).

^1H -RMN (25°C, AC-250): en la zona de 0 a 10 ppm pràcticament no s'observen diferències respecte a l'espectre del lligand de partida, així doncs ens fixarem en la zona propera a -10 ppm que és on apareixen els hidrurs (Figura 102). Ampliant aquesta zona de l'espectre s'observen 4 grups de senyals. El primer és un senyal ample a -9.3 ppm que correspon al complex de partida **A**. El segon, que sembla que vulgui dibuixar un quadruplet, a -9.5 ppm, s'assigna al complex **B**. El tercer en forma de quadruplet a -9.8 ppm s'assigna al complex **C** i el quart, a -10.0 ppm, que és un quadruplet de menor intensitat, està parcialment solapat amb el senyal anterior i s'assigna al complex **D**. Tots aquests senyals haurien de tenir forma de quadruplet degut a l'acoblament de l'hidrur amb els 3 fòsfors dels lligands, però l'existència de processos d'intercanvi fan que hi hagi un eixamplament dels senyals i que aquests no quedin ben definits. També es podria pensar que algun dels desdoblaments dels senyals podria ser degut a un acoblament Rh-H, però aquesta hipòtesi queda descartada perquè la constant d'aquest acoblament és molt petita.

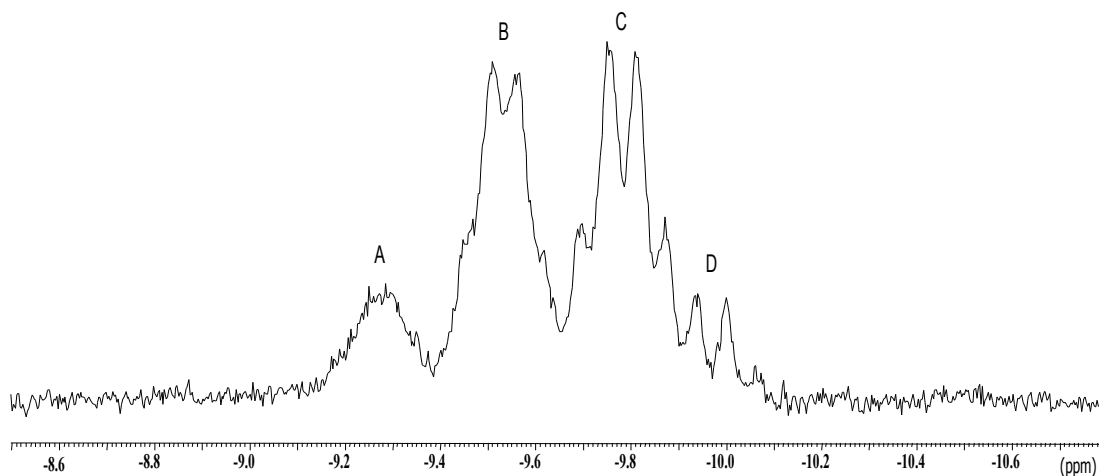


Figura 102: ampliació de la zona -8 a -11 ppm de l'espectre de ^1H -RMN (C_6D_6) de la reacció de $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 2 mol de fosfina **1**

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (25°C, AC-250): en aquest espectre hi ha dues zones on apareixen els senyals dels complexos, aproximadament a 40 ppm i a 20 ppm. A la Figura 103 es mostra una ampliació d'aquestes zones per tal de poder seguir amb més facilitat la caracterització duta a terme.

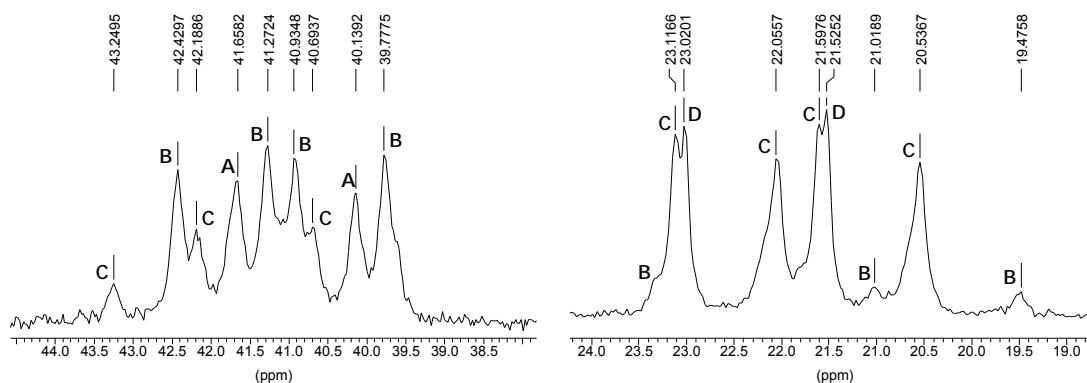


Figura 103: ampliació de les zones 19-24 ppm i 38-40 ppm de l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (C_6D_6) de la reacció de $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 2 mol de fosfina **1**

Com es pot veure a la Figura 103, l'espectre presenta molts senyals, alguns dels quals queden solapats, complicant la seva interpretació. Tot i així, el resultat és concordant amb les dades de ^1H -RMN, que ens indicaven la formació d'una mescla de complexos **A**, **B**, **C** i **D**. A la zona de 40 ppm apareixen els senyals de la trifenilfosfina coordinada a rodi dels diferents complexos, i a la de 20 ppm hi ha els senyals de la fosfina **1** també coordinada a rodi. En l'espectre complet apareix cap a -5 ppm el senyal de la trifenilfosfina lliure i cap a -20 ppm hi ha una banda ample de poca intensitat assignada al lligand fosfina **1** lliure. Observem detalladament les zones dels complexos (Figura 103): apareix un doblet centrat a 22.25 ppm degut a l'acoblament dels 3 fòsfors de les fosfines **1** amb el rodi ($^1J_{\text{P-Rh}}=151.4$ Hz) en el complex **D**. Pràcticament solapat al doblet anterior hi ha dos senyals que juntament amb els senyals a 22.06 ppm i a 20.54 ppm formen un doblet de doblets, centrat a 21.8 ppm, assignat a les fosfines **1** del complex **C**. En aquest complex les dues fosfines **1** equivalents s'acoblen amb el rodi ($^1J_{\text{P-Rh}}=153.8$ Hz) donant un doblet, però a la vegada s'acoblen amb el fòsfor de la trifenilfosfina ($^2J_{\text{P-P}}=107.5$ Hz) desdoblant el doblet anterior. Els senyals a 21.02 i a 19.47 ppm formarien part d'un doblet de triplets que queda solapat amb els senyals dels complexos anteriors que seria assignat a la fosfina **1** del complex **B**. En aquest cas la fosfina **1** s'acoblaria amb el rodi donant un doblet i amb les dues trifenilfosfines convertint el doblet en dos triplets. Si observem ara la zona de 40 ppm, apareix un doblet centrat a 40.9 ppm que correspon als lligands trifenilfosfina ($^1J_{\text{P-Rh}}=153.8$ Hz) del complex de partida **A**. S'observa també un doblet de doblets centrat a 41.1 ppm que s'assigna al fòsfor de les trifenilfosfina del complex **B**. En aquest cas les dues trifenilfosfines equivalents s'acoblen amb el rodi per donar un doblet ($^1J_{\text{P-Rh}}=151.4$ Hz) i s'acoblen també amb el fòsfor del lligand **1** ($^2J_{\text{P-P}}=117.2$ Hz) desdoblant el doblet anterior. S'aprecien també alguns dels senyals que correspondrien a la trifenilfosfina del complex **C**, que tindria la forma d'un doblet de triplets degut a l'acoblament amb el rodi i amb les dues fosfines **1**, però no

s'observen tots els senyals degut a solapaments. Finalment cal mencionar l'aparició d'un singlet a 25.2 ppm que probablement sigui degut a algun tipus d'òxid format durant la reacció.

Comparació amb les reaccions amb 1 i 3 mol de fosfina 1 (Figura 104): mentre que en la reacció descrita amb 2 mol de fosfina s'observa, en la zona dels hidrurs de l'espectre de ^1H -RMN, que els complexos majoritaris són el **B** i el **C**, a jutjar per la intensitat dels senyals, en la reacció amb 3 mol de fosfina **1** els compostos majoritaris són el **C** i el **D**, essent el **B** minoritari i no observant-se la presència del compost **A**. Per últim cal comentar que en la reacció amb 1 mol de fosfina **1** els compostos majoritaris són l'**A** i el **B**, mentre el **C** és minoritari i no s'observa el compost **D**. Cal destacar que el fet de realitzar la reacció en tres relacions estequiomètriques diferents ens va ser molt útil per tal de fer l'assignació dels senyals dels espectres de RMN.

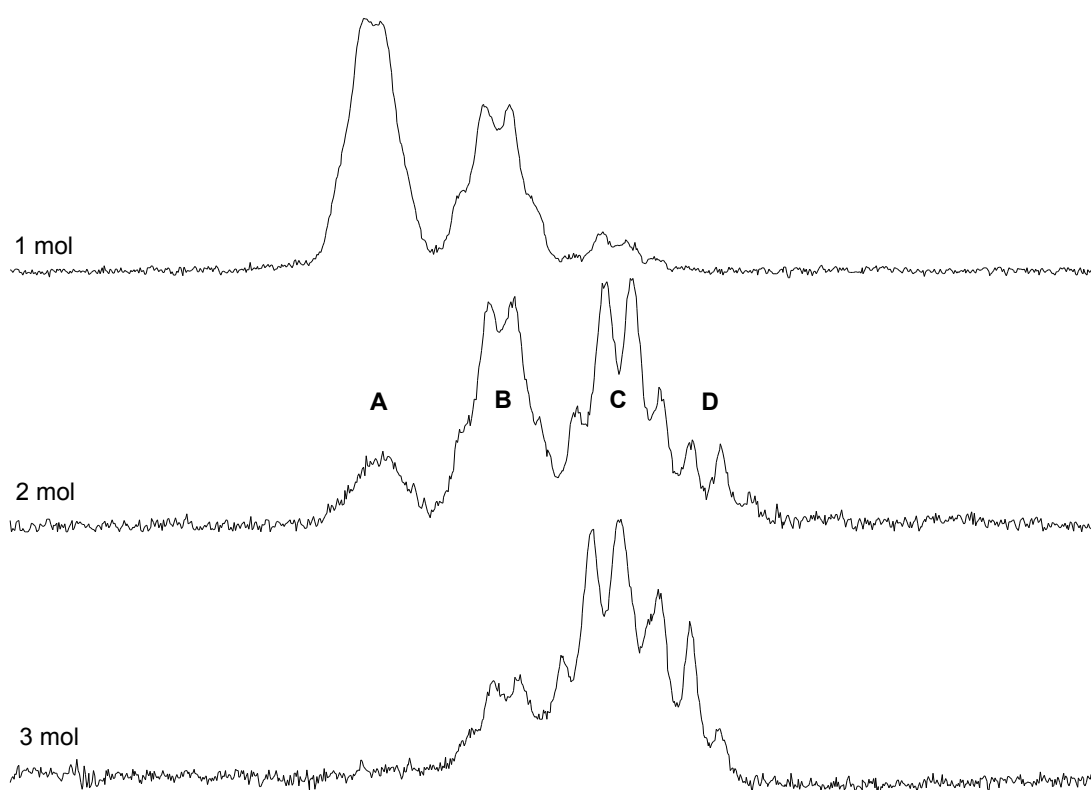
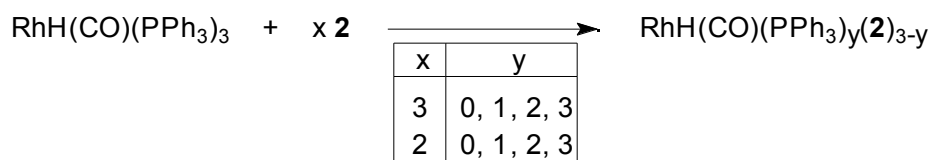


Figura 104: ampliació de la zona dels hidrurs dels espectres de ^1H -RMN de les reaccions de $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 1, 2 i 3 mol de fosfina **1**

3.1.2 Reacció del $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb la fosfina **2**

Es varen realitzar dues reaccions del complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb la fosfina **2** en THF amb relacions estequiomètriques 1:3 i 1:2 (complex:ligand) i s'obtingué una mescla de productes tal i com es mostra en la següent reacció:



En termes generals, quan es comparen els resultats amb els obtinguts amb la fosfina **1** es veu que no hi ha diferències significatives. Això està d'acord amb el fet que en aquestes reaccions el lligand **2** coordina amb el metall pel seu àtom de fòsfor, tal i com hem vist pel seu homòleg de cadena més curta **1**, no observant-se en cap cas una possible participació dels seus àtoms d'oxigen en la coordinació.

Caracterització de la reacció amb 3 mols de fosfina **2:** en aquest cas es va realitzar un estudi per RMN molt exhaustiu, el qual es descriu a continuació. Com que el tipus de complexos formats tenen la mateixa estructura que els realitzats amb la fosfina **1** no es comentaran amb tant detall alguns dels espectres de RMN, ja que molts dels senyals són pràcticament idèntics. Per tal de seguir amb més facilitat les assignacions, podem tornar a la Figura 101 on hi ha representats els 4 tipus de complexos formats, en aquest cas amb L = fosfina **2**.

^1H -RMN (-40°C, AMX-400): en aquest espectre a baixa temperatura s'observen quatre quadruplets separats a la zona dels hidrurs (Figura 105, part superior). Cal destacar que en el mateix espectre realitzat a temperatura ambient amb l'aparell de 250 Mhz s'observen senyals més amples amb alguna superposició, fet que no és gens d'estranyar ja que la temperatura influeix en la fluxionalitat dels compostos. El primer quadruplet s'assigna al complex **A** ($^2J_{\text{H-P}}=13.2$ Hz), el segon al **B** ($^2J_{\text{H-P}}=14.6$ Hz), el tercer al **C** ($^2J_{\text{H-P}}=15.2$ Hz) i el quart al **D** ($^2J_{\text{H-P}}=15.6$ Hz).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (-40°C, AMX-400): aquest espectre va servir per confirmar que els quadruplets observats en la zona dels hidrurs eren deguts a acoblaments amb el fòsfor dels lligands. En realitzar aquest espectre els quatre quadruplets de l'espectre ^1H -RMN es varen transformar en quatre singlets (Figura 105, part inferior).

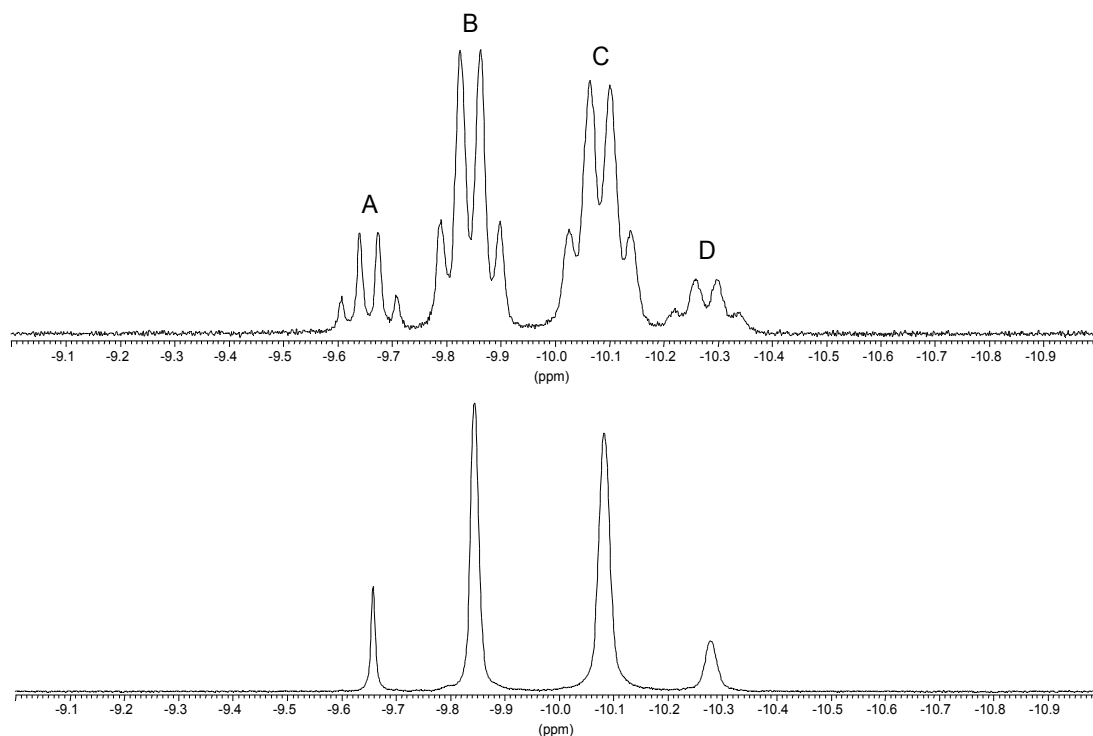


Figura 105: espectre a -40°C de RMN (CD_2Cl_2) de la reacció de $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 3 mol de fosfina **2**. Superior: espectre ^1H -RMN (zona d'hidrurs). Inferior: espectre $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (zona d'hidrurs).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (-40°C , AMX-400): a la Figura 106 (part superior) es mostra una ampliació de dues zones de l'espectre per tal de poder seguir amb més facilitat la caracterització.

La zona on apareixen els senyals del lligand fosfina **2** coordinat a rodi (entre 21 i 25 ppm) és força difícil d'interpretar ja que hi ha un solapament important de senyals. Tot i així fent comparacions amb la zona del lligand trifenilfosfina coordinat a rodi (entre 42 i 46 ppm) s'han pogut fer les assignacions amb una certa fiabilitat. El senyal en forma de doblet que correspon a les fosfines **2** del complex **D** apareix centrat a 23.38 ppm ($^1J_{\text{P-Rh}}=152.6$ Hz). Solapat amb aquest doblet hi ha dos senyals que juntament amb el senyal de 23.12 i 22.18 ppm formen un doblet de doblets assignat al complex **C** ($^1J_{\text{P-Rh}}=152.2$ Hz, $^2J_{\text{P-P}}=108.5$ Hz). El doblet de triplets que forma el complex **B** en aquesta mateixa zona queda parcialment solapat. Si observem la zona on apareixen els senyals de la trifenilfosfina coordinada a rodi, trobem el doblet assignat al complex de partida **A**, centrat a 43.81 ppm ($^1J_{\text{P-Rh}}=153.8$ Hz). Apareix també el doblet de doblets assignat al complex **B** centrat a 44.05 ppm ($^1J_{\text{P-Rh}}=152.6$ Hz, $^2J_{\text{P-P}}=115.5$ Hz). En aquest cas, el doblet de triplets assignat al lligand trifenilfosfina del complex **C** es veu amb força claredat, ja que només un dels sis senyals queda solapat. Aquest doblet de triplets apareix centrat a 44.16 ppm ($^1J_{\text{P-Rh}}=150.3$ Hz, $^2J_{\text{P-P}}=109.8$ Hz).

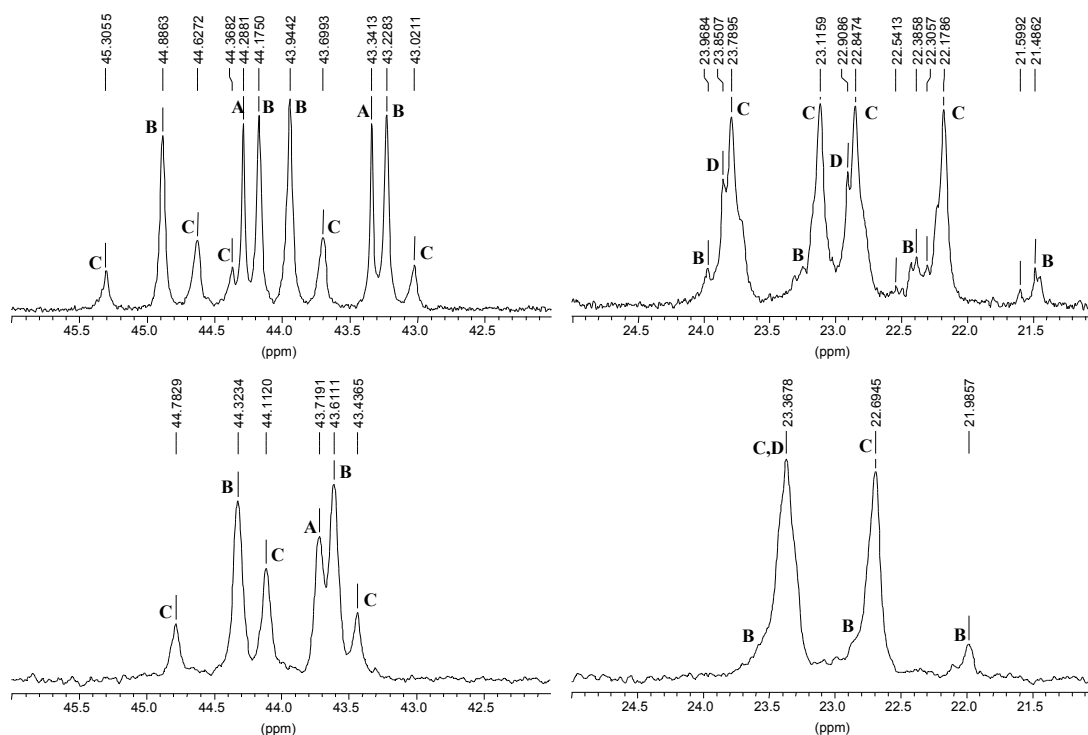


Figura 106: espectres a -40°C . Espectre superior: ampliació de 2 zones de l'espectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_2Cl_2) de la reacció de $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb 3 mol de fosfina **2**. Espectre inferior: ampliació de les mateixes zones de l'espectre de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{103}\text{Rh}\}$ -RMN (CD_2Cl_2) de la mateixa reacció

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{103}\text{Rh}\}$ -RMN (-40°C , AMX-400): la realització d'aquest espectre ens va ajudar a fer les assignacions de l'espectre anterior. Les zones més interessants d'aquest espectre es troben ampliades a la part inferior de la Figura 106. En aquest espectre ja no apareixen els acoblaments amb el rodi, però tot i així continuem tenint solapaments de senyals en la zona del fòsfor del lligand **2** coordinat a rodi. En aquesta zona trobem un doblet assignat al complex **C** centrat aproximadament a 23 ppm i que és degut a l'acoblament dels dos lligands **2** equivalents, amb la trifenilfosfina. Els lligands del complex **D** haurien d'aparèixer en forma de singlet però aquest no s'observa degut al solapament amb un dels senyals del doblet anterior. Hauria d'observar-se també un triplet generat per l'acoblament del lligand **2** amb dues trifenilfosfines del complex **B**, però només s'observa un dels senyals del triplet (21.98 ppm) ja que els altres dos senyals queden també solapats amb el doblet generat pel complex **C**. La zona on apareixen els senyals de la trifenilfosfina coordinada a rodi és molt més clara, i s'observa un triplet centrat a 44.11 ppm assignat al complex **C**, un doblet centrat a 43.97 ppm assignat al complex **B**, i un singlet a 43.72 ppm assignat al complex **A**.

Ineptnd ^{31}P - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -RMN (-60°C , AMX-400): en aquesta tècnica s'utilitza la transferència de polarització a fi d'augmentar els senyals dels nuclis insensibles. En aquest cas concret es detecta el nucli de rodi i els seus acoblaments amb el fòsfor. Així, la presència dels quatre tipus de complexos haurien de generar quatre

quadruplets. Els quadruplets en aquest tipus d'espectre apareixen amb dos senyals positius i dos de negatius. Tot i que l'espectre no és molt clar, és poden arribar a observar els quatre quadruplets entre -800 i -920 ppm.

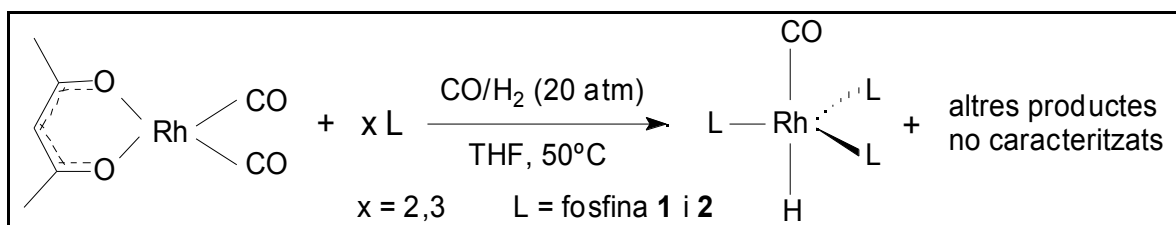
Els espectres realitzats per la mateixa reacció però amb 2 mols de fosfina **2** són relativament semblants als anteriors, però s'observa una disminució lògica dels senyals corresponents al complex **D**.

3.2 Estudis de complexació amb $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$

Es va estudiar també el tipus de compostos que es podien formar per reacció del complex $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb els lligands **1** i **2** simulant les condicions utilitzades en els processos catalítics d'hydroformilació. Així el procediment utilitzat va ser: 1) barrejar el complex i el lligand en THF, 2) transferir la mescla al reactor, 3) carregar el reactor a 20 atm de pressió amb una barreja 1:1 de $\text{CO}:\text{H}_2$, 4) escalfar el reactor a 50°C , 5) engegar l'agitació i deixar 24 h, 6) parar la calefacció i despressuritzar, 7) treure la mostra i evaporar el dissolvent.

El nostre objectiu al fer aquest estudi era poder disposar d'informació del tipus de complex que es forma en els processos catalítics d'hydroformilació realitzats, encara que cal destacar que el medi de reacció i els lligands utilitzats varen ser diferents.

Es va realitzar aquesta reacció amb relacions estequiomètriques metall:ligand de 1:3 i 1:2 amb les fosfines **1** i **2**, i els resultats obtinguts es resumeixen en el següent esquema:



Com es pot veure, a partir del precursor $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ i sota pressió de CO i H_2 s'obté el compost $[\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3]$, el qual era un dels complexos obtinguts en l'apartat anterior quan fèiem reaccionar el $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ amb els lligands fosfina **1** i **2**. Aquesta reacció no és sorprenent doncs ja s'havia comentat en la introducció d'aquest capítol la seva utilització en alguns processos catalítics amb la finalitat de generar in situ el catalitzador d'estructura $[\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3]$.

En aquestes reaccions es varen obtenir també altres productes minoritaris de difícil caracterització (pensem en la possibilitat que es pugui tractar d'espècies dimèriques de rodi), però en qualsevol cas el producte majoritari obtingut va ser sempre el complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{L})_3]$. Cal destacar que aquest producte s'ha obtingut com a fruit de la reacció presentada i una evaporació final del dissolvent. Així, no

es pot excloure la possibilitat que durant la reacció es formi algun altre tipus de compost majoritari diferent al caracteritzat.

Caracterització de la reacció amb 3 mol de lligand 1: es va fer un estudi mitjançant tècniques de RMN d'aquesta reacció. Alguns dels espectres es realitzaren a baixa temperatura amb un aparell Bruker AMX-400. En els espectres, a part de realitzar l'assignació pel complex obtingut, es comenten també els senyals minoritaris que no s'han pogut assignar.

^1H -RMN (25°C, AC-250): per la mateixa raó que en l'apartat anterior ens centrarem en la zona dels hidrurs, on apareix un senyal en forma de quadruplet centrat a -10.05 ppm assignat al complex $[\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3]$.

^1H -RMN (-60°C, AMX-400): al realitzar aquest espectre (Figura 107, part superior) ens vàrem adonar que a la zona dels hidrurs apareixia més d'un senyal. Com a majoritari trobem el quadruplet assignat al complex, en aquest cas centrat a -10.19 ppm ($^2J_{\text{H-P}} = 15.6$ Hz). Apareix un altre senyal de menor intensitat a -12.64 ppm, el qual sembla que es vulgui desdoblar per algun tipus d'acoblament. S'intueixen un parell de senyals més, els quals són força amples centrats aproximadament a -10.62 i a -12.93 ppm.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (-60°C, AMX-400): al realitzar aquest espectre, el quadruplet assignat al complex obtingut es va transformar en un singlet (Figura 107, part inferior). Els senyals amples minoritaris comentats en l'espectre anterior tenen en aquest cas un aspecte molt semblant.

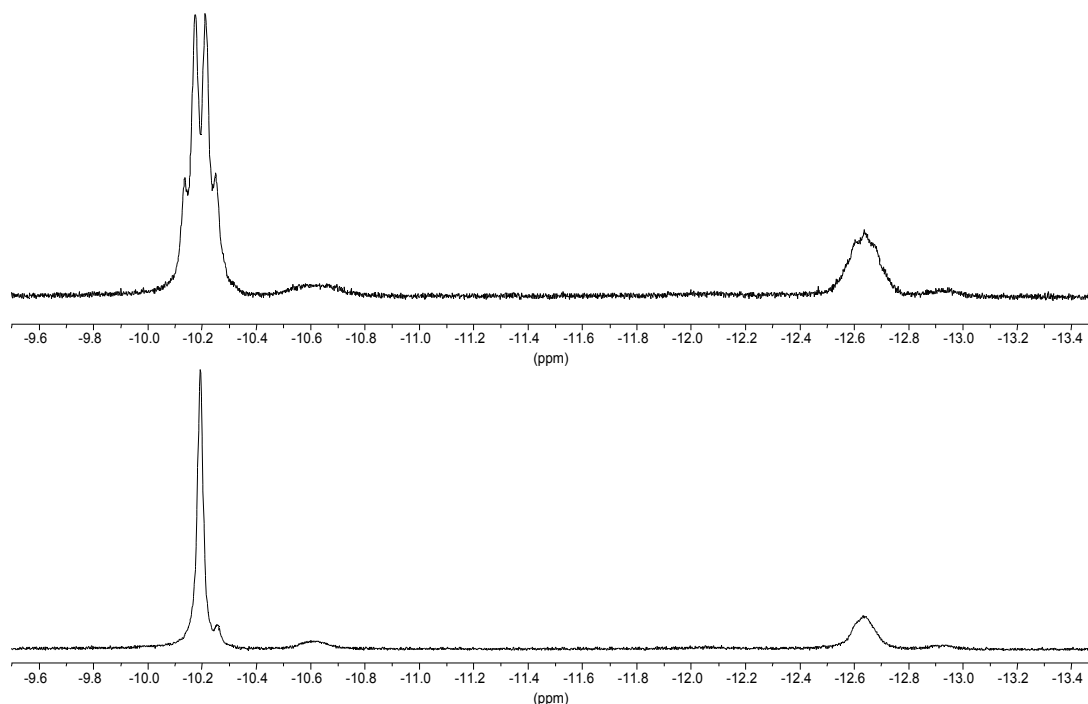


Figura 107: espectre a -60°C de RMN (CD_2Cl_2) de la reacció de $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ amb 3 mol de fosfina **1**. Superior: espectre ^1H -RMN (zona d'hidrurs). Inferior: espectre $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (zona d'hidrurs).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (25°C, AC-250): apareix un doblet majoritari assignat al complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{L})_3]$ centrat a 22.26 ppm ($^1J_{\text{P-Rh}}=151.4$ Hz). Apareixen també dos doblets minoritaris centrats a 21.05 i a 4.79 ppm amb un acoblament una mica més gran que l'anterior. S'observa un senyal força ample però molt poc intens entre 20 i 15 ppm. No apareix cap senyal a la zona del lligand lliure. Cal destacar que en la bibliografia s'han trobat estudis^{99,100} de reaccions catalítiques d'hydroformilació en els quals es caracteritzen els complexos metàl·lics formats mitjançant la tècnica de RMN d'alta pressió. Així a la Figura 108 es mostra la possible formació de complexos dinuclears a partir del complex format.

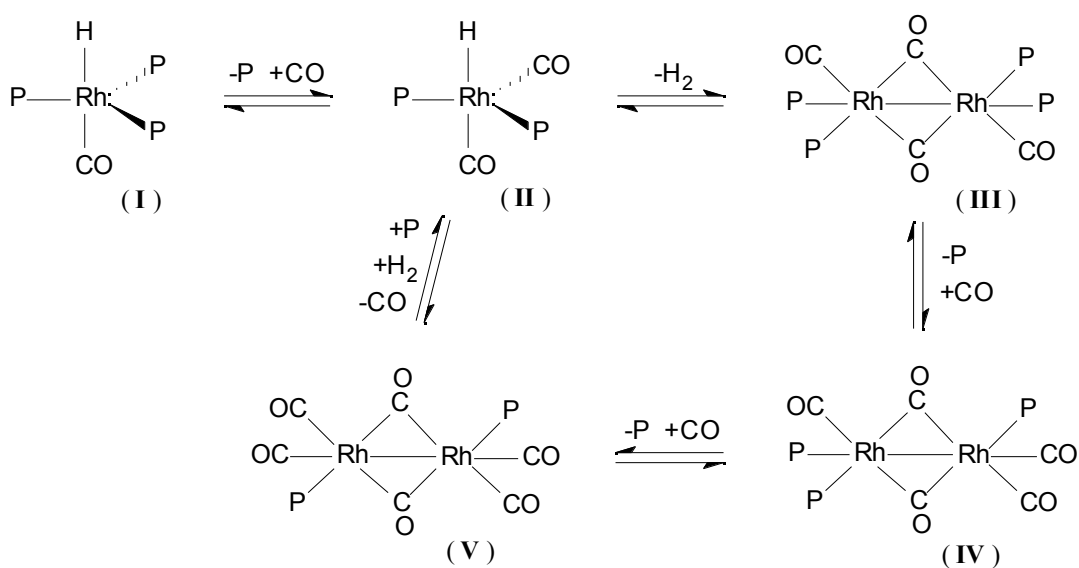


Figura 108

Recordem que el complex **(II)** de la figura anterior és descrit com el responsable de l'inici del procés catalític com s'ha vist en la Figura 94 de la introducció d'aquest capítol, però en aquest cas, a partir del mateix complex es mostra el procés de formació de complexos bimetàl·lics inactius en el procés catalític. Cal destacar que el complex **(II)** tot i que s'ha caracteritzat en varies ocasions, mai s'ha aconseguit aïllar, mentre que els complexos **(III)**, **(IV)** i **(V)** sí que s'han aïllat. Per tant si comparem els nostres resultats amb els de la bibliografia, veiem que en cap cas ens trobarem amb el compost **(II)**, ja que només és observat quan la caracterització per RMN es realitza sota pressió (i no és el nostre cas), però en canvi podríem apostar per la formació de complexos tipus **(III)**, **(IV)** i **(V)**. Així si ens fixem en el nostre espectre, el doblet centrat a 4.79 ppm amb una constant de 156 Hz, per comparació amb les dades espectroscòpiques de la bibliografia, podria assignar-se al complex **(III)**.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (-60°C, AMX-400): bàsicament apareix com a senyal majoritari el doblet assignat al complex obtingut, però els altres dos doblets comentats en l'espectre anterior no apareixen, i el senyal ample entre 20 i 15 ppm és ara un

conjunt de 5 o 6 senyal molt poc intensos. En aquest cas però apareix un altre senyal a -23.00 ppm assignat al lligand lliure, i també apareix un altre pic d'intensitat mitjana a 31.62 ppm que podria ser degut a la formació de l'òxid de la fosfina lliure. A jutjar pels dos espectres de fòsfor realitzats, semblaria que a temperatura ambient hi ha algun tipus d'equilibri que porta cap a la formació d'altres tipus de complexos (minoritaris), i en baixar la temperatura aquest equilibri es desplaçaria cap als reactius apareixent el senyal del lligand lliure. Aquest fet observat també podria ser degut a que aquest espectre es va realitzar uns dies més tard amb la mateixa mostra que l'anterior, amb un procés d'evaporació i canvi de dissolvent, el que podria haver causat una descomposició, amb la conseqüent possible aparició de lligand lliure i el seu òxid. De totes maneres la dada més significativa és que majoritàriament la reacció porta cap a la formació del complex $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{L})_3]$.

Ineptnd ^{31}P - $^{103}\text{Rh}\{^1\text{H}\}$ -RMN (-60°C , AMX-400): aquesta vegada aquest espectre està molt ben definit apareixent un únic senyal en forma de quadruplet centrat a -899.76 ppm ($^1J_{\text{P-Rh}}=150.9$ Hz) assignat al complex obtingut per acoblament amb el tres lligands fosfina.

Caracterització de la reacció amb 2 mol de lligand 1: tot i la variació de la relació estequiomètrica, aquesta reacció va portar essencialment cap a la formació del mateix complex obtingut en la reacció amb 3 mol. En l'espectre de protó s'observa el mateix quadruplet a la zona dels hidrurs, i en el de fòsfor apareix el doblet assignat al complex, però també apareixen dos senyals amples, un entre 15 i 20 ppm i l'altre entre 26 i 31 ppm, els quals no han pogut ser assignats.

Caracterització de la reacció amb 3 mol de lligand 2: també es va realitzar un estudi força complert per RMN, amb espectres a temperatura ambient amb un aparell a 250 MHz (AC-250) i espectres a baixa temperatura amb un aparell a 400 Mhz (AMX-400).

^1H -RMN (25°C , AC-250): a la zona dels hidrurs apareix un únic senyal en forma de quadruplet centrat a -10.12 ppm assignat al complex obtingut $[\text{RhH}(\text{CO})(\text{L})_3]$.

^1H -RMN (-40°C , AMX-400): observem el mateix quadruplet en aquest cas centrat a -10.40 ppm ($^2J_{\text{H-P}}=15.5$ Hz). Apareixen dos senyals amples minoritaris, els quals no s'apreciaven en l'espectre anterior, entre -10.8 i -11.1 ppm i entre -12.4 i -12.6 ppm.

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (-40°C , AMX-400): el quadruplet que apareix en l'espectre anterior es converteix en un singlet i els dos senyals amples no pateixen cap canvi.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (25°C , AC-250): aquest espectre és molt semblant al vist amb anterioritat realitzat amb 3 mol de fosfina **1**. Apareix un senyal majoritari en forma el doblet assignat al complex obtingut centrat a 21.94 ppm ($^1J_{\text{P-Rh}}=151.4$ Hz).

Apareixen també dos doblets minoritaris centrats a 20.89 i a 4.64 ppm amb un acoblament una mica més gran que l'anterior. Aquests doblets es podrien assignar a compostos de tipus dinuclears com els presentats en la Figura 108. Concretament el doblet centrat a 4.64 ppm amb una constant d'acoblament de 159 Hz, per comparació amb les dades bibliogràfiques^{99,100}, l'assignaríem al compost dinuclear vist en la Figura 108 amb estructura **(III)**. Cal remarcar que aquesta assignació també s'ha realitzat en la reacció amb el lligand **1**. S'observa també un altre doblet minoritari amb un acoblament més petit centrat a 25.67 ppm el qual no s'ha pogut assignar. No apareix cap senyal a la zona del lligand lliure.

³¹P{¹H}-RMN (-40°C, AMX-400): en aquest espectre trobem també essencialment el doblet assignat al complex [RhH(CO)L₃] com a majoritari. El doblet que teniem a 20.89 ppm en l'espectre anterior s'ha transformat en un senyal ample molt minoritari, i el de 4.64 ppm, assignat al complex dinuclear **(III)** és molt menys intens. Ens apareix un senyal a -21.96 ppm assignat al lligand lliure, i també trobem un altre senyal a 31.48 ppm el qual no s'ha pogut assignar. De la mateixa manera que va succeir en la reacció amb el lligand **1**, quan es realitza l'espectre a baixa temperatura ens apareix el senyal del lligand lliure.

Ineptnd ³¹P-¹⁰³Rh{¹H}-RMN (-60°C, AMX-400): apareix un quadruplet centrat a -886.31 ppm (¹J_{P-Rh}=151.3 Hz) assignat al complex obtingut [RhH(CO)L₃] per acoblament amb el tres lligands fosfina.

Caracterització de la reacció amb 2 mol de lligand 2: aquesta reacció va portar essencialment cap a la formació del mateix complex obtingut en la reacció amb 3 mol. En l'espectre de protó s'observa el mateix quadruplet a la zona dels hidrurs. En l'espectre de fòsfor apareixen els mateixos senyals, però el doblet assignat al complex deixa de ser tan majoritari degut a un augment de la intensitat dels doblets que abans eren minoritaris. També apareix un senyal ample entre 12 i 20 ppm de poca intensitat.

Estudi de la reacció per espectroscòpia IR: es va fer un estudi de les reaccions presentades mitjançant espectres IR de la zona on apareixen les freqüències de vibració de l'enllaç CO. Per una banda es va realitzar un espectre d'una petita mostra estreta del reactor a les 6, a les 12 i a les 24 h de reacció aproximadament. Aquests espectres es realitzaren ràpidament després de treure la mostra de l'interior del reactor i independentment de les hores que portés la reacció, apareixien dues bandes aproximadament a 1976 i 1943 cm⁻¹. Cal destacar que aquestes mostres s'enfosquien amb el temps, probablement degut a algun procés de descomposició. També es realitzaren espectres al final de la reacció, una vegada s'havia evaporat el dissolvent de la mostra i apareixia una sola banda aproximadament a 1961 cm⁻¹. Mentre aquesta darrera banda és assignada al

complex $[\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3]$, les dues bandes obtingudes en els espectres realitzats a 6, 12 i 24h de reacció es podrien atribuir a la presència en el medi de l'espècie $[\text{RhH}(\text{CO})_2\text{L}_2]$, la qual apareix en la Figura 108 (**II**). La formació d'aquest compost no és d'estranyar, ja que com s'ha vist en la introducció d'aquest capítol és una espècie típica en els processos d'hidroformilació amb catalitzadors modificats de rodi. A més a més les bandes obtingudes en l'espectre coincideixen amb el valors trobats en la bibliografia¹⁰¹. La realització d'estudis de RMN sota pressió de $\text{CO}:\text{H}_2$ haurien estat essencials per a la confirmació d'aquesta hipòtesi. Com s'ha comentat anteriorment, estudis realitzats de RMN sota pressió en la bibliografia^{99,100}, han confirmat la formació d'aquest tipus de complexos durant les reaccions d'hidroformilació, però s'ha de tenir en compte que quan es despressuritza el medi de reacció, l'espècie en qüestió perd un CO a favor d'una fosfina lliure, formant-se novament l'espècie coordinada a tres lligands fosfina $[\text{RhH}(\text{CO})\text{L}_3]$ (marcada amb un **I**) a la Figura 108).