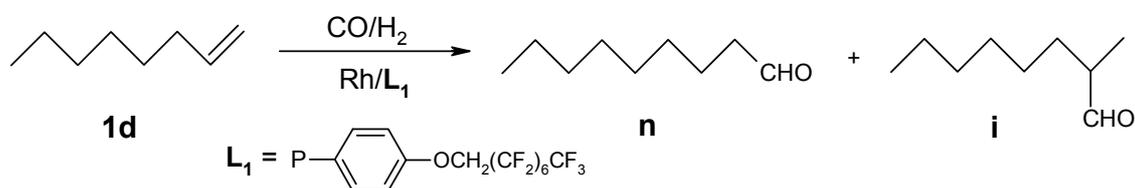


I.3.1.3 Hidroformilación bifásica de 1-octeno con sistemas de Rh/fosfina perfluorada $P(C_6H_4-p-OCH_2C_7F_{15})_3$

Como ya se ha comentado en la introducción la catálisis bifásica en sistemas perfluorados se puede presentar como solución al problema de solubilidad en agua que presentan algunos substratos en la catálisis bifásica acuosa.

Recientemente, Sinou y col. [14c] prepararon una serie de triarilfosfinas fluoradas $P(C_6H_4-p-O-R_f)_3$ por *O*-alquilación del óxido de la tris(*p*-hidroxifenil)fosfina con una cadena perfluorada y una posterior reducción del óxido de la fosfina con el triclorosilano. Estos ligandos fueron utilizados en la reacción de sustitución nucleófila de metilcarbonato de cinamilo con dimetilmalonato, catalizada con precurspres de paladio, en sistemas bifásicos perfluorados. En el caso del ligando $P(C_6H_4-p-OCH_2C_7F_{15})_3$ se observó que el grupo $-OCH_2-$ es efectivo minimizando la fuerte capacidad electroattractiva de la cadena perfluorada.

En este apartado se describe el estudio de la hidroformilación de 1-octeno en sistemas bifásicos perfluorados utilizando como sistema catalítico $[Rh(acac)(CO)_2]$ con la fosfina perfluorada $P(C_6H_4-p-OCH_2C_7F_{15})_3$ (L_1) (esquema 11), esta fosfina fue cedida por el grupo del profesor Denis Sinou de la universidad Claude Bernard de Lyon. Los resultados obtenidos están recogidos en la tabla 3.



Esquema 11

El precursor de catalizador se preparó *in situ* por adición del ligando a una suspensión del complejo [Rh(acac)(CO)₂] en el disolvente perfluorado y calentamiento a 50 °C hasta total disolución.

El sistema [Rh(acac)(CO)₂]/P(C₆H₄-*p*-OCH₂C₇F₁₅)₃ presenta buenas actividades en la reacción de hidroformilación de 1-octeno en un sistema bifásico disolvente perfluorado (C₈F₁₈ o C₆F₁₁CF₃)/tolueno (TOF 396 h⁻¹ a 15 minutos de reacción). A 40 atm y 80 °C se han obtenido conversiones de 1-octeno casi totales después de una hora de reacción con unas selectividades de más del 97 % en los aldehidos (ensayos 1 y 2, tabla 3).

Las conversiones, selectividades y regioselectividades son similares a las obtenidas con el sistema homogéneo Rh/PPh₃ en tolueno (ensayo 6, tabla 3). Este comportamiento similar confirma que las propiedades electroattractoras de las cadenas perfluoradas no afectan las propiedades electrónicas del ligando gracias a la presencia del grupo OCH₂- que actúa como grupo aislante.

Tabla 3. Resultados de la hidroformilación de 1-octeno con el sistema Rh/L₁^a

Ensayo	Ligando	Disolvente	% C _T	% S _{ald}	% n
1	L ₁	C ₆ F ₁₁ CF ₃ /tolueno	97	99	74
2	L ₁	C ₈ F ₁₈ /tolueno	96	98	73
3 ^b	L ₁	C ₆ F ₁₁ CF ₃ /tolueno	20	94	73
4 ^b	L ₁	C ₆ F ₁₁ CF ₃	68	96	74
5	-	Tolueno	98	68	58
6	PPh ₃	Tolueno	98	97	73

^aCondiciones de reacción: [Rh(acac)(CO)₂] = 1.6 · 10⁻³ M, P/Rh = 5, sustrato/Rh = 500, P = 40 atm (CO/H₂ = 1/1), T = 80°C, t = 1h, disolvente perfluorado/tolueno = 12 ml/7.5 ml, ^b Sustrato/catalizador = 2000.

Este sistema es mucho más activo en presencia únicamente del disolvente perfluorado (C₆F₁₁CF₃) que en una mezcla disolvente perfluorado/disolvente orgánico (C₆F₁₁CF₃/tolueno). Así, en el sistema bifásico perfluorometilciclohexano/tolueno se obtiene una conversión del 20% mientras que en ausencia de tolueno la conversión es del 68% en las mismas condiciones (ensayos 3 y 4, tabla 3). En la bibliografía se ha

descrito un comportamiento similar [18, 83] y se atribuyó al hecho de que en ausencia del disolvente orgánico la estabilidad del ligando, y por lo tanto, del sistema catalítico, aumenta. Utilizando únicamente la fase perfluorada disminuye la posibilidad de que tengan lugar reacciones destructivas entre los aldehidos y el ligando ya que los aldehidos polares forman una fase totalmente inmiscible con la fase perfluorada.

En este trabajo también se ha podido comprobar la eficacia de los disolventes perfluorados para reciclar el sistema catalítico. Así pues, una vez finalizado el ensayo catalítico y después de vaciar el reactor, la disolución se enfrió a 0 °C, las dos fases ($C_6F_{11}CF_3$ y tolueno) se separaron bajo nitrógeno, a la fase perfluorada se le añadió de nuevo el substrato disuelto en tolueno y se realizó un nuevo ensayo catalítico. La misma secuencia se repitió durante tres ciclos. Los resultados obtenidos están recogidos en el gráfico 1.

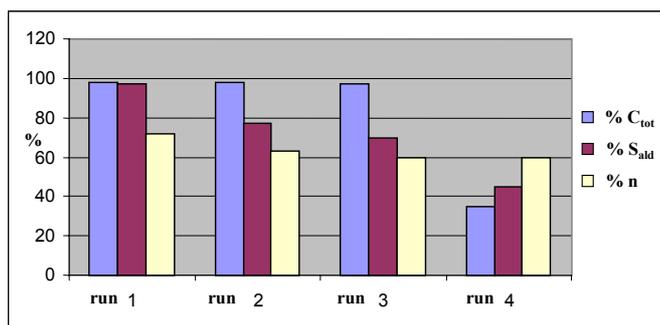
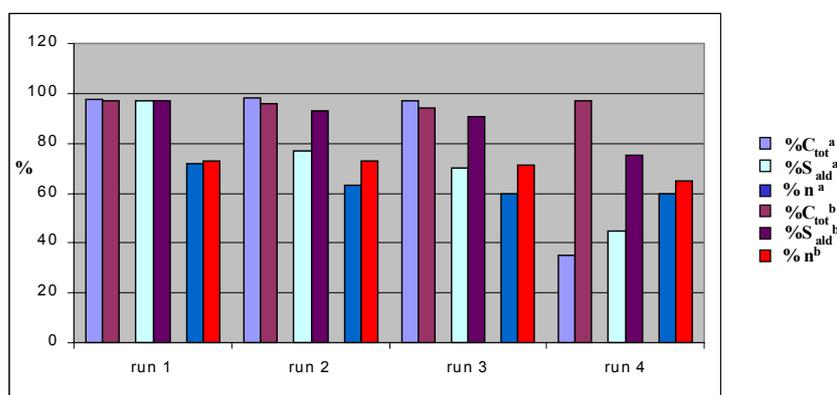


Gráfico 1

En este gráfico se observa que el sistema catalítico sigue siendo activo después de dos ciclos mostrando una conversión casi total de 1-octeno en el tercer experimento. Sin embargo, la selectividad en los aldehidos y la regioselectividad en el aldehido lineal disminuyen poco a poco de un ciclo a otro pasando de un 97% y 72% en el primer experimento a un 70% y 60% respectivamente en el tercero. En el cuarto experimento se produce una caída espectacular de la actividad catalítica del sistema ya que sólo se convierte el 35% del substrato.

El hecho de separar las dos fases después de enfriar la disolución, aunque conduce a la máxima separación de los dos disolventes, en nuestro caso también condujo a la precipitación del ligando en la fase perfluorada lo que conlleva una disminución de su concentración en esta fase después de cada reciclaje. Esto puede explicar el hecho de que la selectividad en los aldehidos y la regioselectividad en el aldehido lineal disminuyan aunque el sistema catalítico siga activo. De hecho el precursor $[Rh(acac)(CO)_2]$ en tolueno en ausencia de fosfina (ensayo 5, tabla 3) es activo en estas condiciones (98% de conversión) pero la selectividad en los aldehidos y la regioselectividad en el aldehido lineal son bastante bajas comparando con los resultados obtenidos en presencia del ligando (ensayo 6, tabla 3). En el cuarto experimento de reciclaje, la caída de la conversión puede ser debida a que una parte del catalizador (Rh) pasa a la fase orgánica probablemente como consecuencia de la oxidación de la fosfina. De hecho, la fase orgánica presentaba una coloración amarilla después de la separación de las dos fases al final de la reacción.

Para intentar solucionar este problema, se realizaron los reciclajes a temperaturas superiores para evitar la precipitación del ligando. Así, se llevó a cabo la separación de las dos fases después de cada ensayo catalítico a una temperatura de 50 °C que no alcanza la temperatura a partir de la cual las dos fases empiezan a ser miscibles (62 °C). El gráfico 2 presenta una comparación de los resultados obtenidos haciendo los reciclajes a 0 °C y a 50 °C.



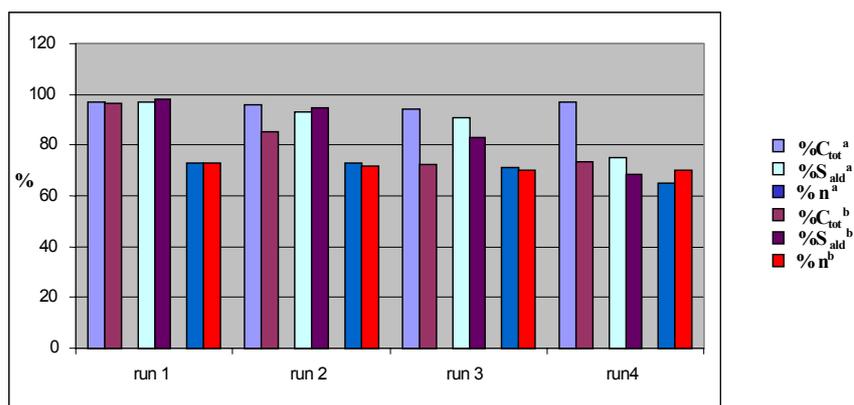
^a Separación de las dos fases después de cada reciclaje a 0 °C

^b Separación de las dos fases después de cada reciclaje a 50 °C.

Gráfico 2

En esta figura se puede ver que el reciclaje de la fase perfluorada a 50°C resultó efectivo en el mantenimiento de la selectividad del sistema catalítico. Así pues, durante tres experimentos consecutivos el sistema sigue activo (94% de conversión) y prácticamente mantiene su selectividad y regioselectividad (97% y 73% en el primer experimento, 91% y 71% respectivamente en el tercero) y es solamente en el cuarto experimento donde se produce una notable disminución de la selectividad del sistema ya que se obtienen unos valores de 75% y 65% de selectividad y regioselectividad respectivamente. Sin embargo, cuando se ha hecho la separación a 50 °C se detectó la retención de una pequeña cantidad de aldehidos en la fase perfluorada.

También se llevó a cabo el reciclaje a 50 °C de la fase perfluorada utilizando como disolvente perfluorado perfluorooctano (C_8F_{18}). En este caso y como consecuencia de la menor solubilidad del ligando en este disolvente, la fase orgánica (tolueno) tomaba un color amarillo después de cada reciclaje lo que indica que probablemente una parte del sistema catalítico pasa a la fase orgánica. En el gráfico 3 se puede ver como el sistema catalítico sigue siendo activo hasta el cuarto experimento usando $C_6F_{11}CF_3$ como disolvente, mientras que en el caso de C_8F_{18} la actividad del sistema catalítico va disminuyendo poco a poco después de cada reciclaje pasando de un 97% en el primer experimento a un 73 % en el cuarto.



^a $C_6F_{11}CF_3$ como disolvente perfluorado, ^b C_8F_{18} como disolvente perfluorado.

Gráfico 3

En conclusión, el sistema catalítico Rh/P(C₆H₄-*p*-OCH₂C₇F₁₅)₃ es activo en la reacción de hidroformilación de 1-octeno en sistemas bifásicos perfluorados (TOF = 396 h⁻¹) y produce resultados de actividad y selectividad similares a los obtenidos con el sistema Rh/PPh₃. En el caso del disolvente C₆F₁₁CF₃ y reciclando la fase perfluorada a una temperatura de 50°C el sistema catalítico mantiene su actividad y selectividad durante tres experimentos consecutivos y solamente a partir del cuarto se produce una disminución en su quimio- y regioselectividad.