

CIENCIA 22 (Número Especial), 165 - 170, 2014
Maracaibo, Venezuela

Comunicación Preliminar

Estudios preliminares de agregados del tipo Mo_3S_4 con ligandos hidrosolubles en reacciones de hidrogenación e hidroformilación en medio bifásicos

Carolina Corao^{1,2*}, Rosa Llusar² y Mariandry Rodríguez¹

¹Dpto. de Química / Lab. de Síntesis Organometálica y Coordinación / Unidad de Investigación de Síntesis de Materiales y Metales de Transición (SIMMET), Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

²Departament de Química Física i Analítica, Grupo de Investigación de Materiales Moleculares, Universitat Jaume I, Castelló España

Recibido: 23-04-12 Aceptado: 07-07-14

Resumen

La capacidad de los agregados metálicos de presentar nuevas propiedades catalíticas ha atraído la atención de los químicos durante las últimas décadas. Con la incorporación de heteroátomos como azufre o selenio, se aumenta de forma sustancial la estabilidad de los agregados de metales de transición; un ejemplo de esto son los calcogenuros de molibdeno y tungsteno, sistemas de gran versatilidad, que caracterizados por la robustez del agregado metálico, se utilizan como precursores catalíticos manteniendo, en forma general, la identidad estructural de la unidad polimetálica. Con la finalidad de incrementar la aplicación de estos complejos, se han sintetizado nuevos agregados metálicos, utilizando fosfinas hidrosolubles y de esta manera utilizarlos como precursores catalíticos en catálisis bifásica acuosa. En este sentido se realizaron los primeros ensayos catalíticos, utilizando como precursor el complejo trinuclear hidrosoluble $(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe})_3\text{Cl}_3)\text{PF}_6$ (dhprpe =1,2-bis(di(hidroxipropil)fosfina)etano). Las reacciones estudiadas fueron la hidroformilación e hidrogenación del 1-hexeno, con y sin bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), como surfactante, obteniendo conversiones alrededor de 40%, para ambas reacciones.

Palabras claves: Agregado, calcogenuro, molibdeno, catálisis bifásica.

Preliminary studies of Mo_3S_4 cluster bearing water soluble ligands in hydrogenation and hydroformylation reactions in biphasic medium

Abstract

In the last decades, new catalytic properties of transition metals clusters have attracted much attention in chemistry. By incorporating heteroatoms such as sulphur and selenium, the stability of transition metal clusters can increase substantially. As an example we have the

* Autor para la correspondencia: carolina.corao@gmail.com; mcorao@uc.edu.ve.

chalcogenide clusters of molybdenum and tungsten, systems of broad versatility. The robustness of the cluster unit of these compounds allows their use as catalytic precursors, generally, keeping the structural identity of the polymetallic unit. In order to increase the application of these complexes, we have synthesized novel clusters using water-soluble phosphines and thus use as precursors in aqueous-biphasic catalysis. In this sense the first catalytic tests were performed, using the water-soluble precursor cluster $(Mo_3S_4(dhprpe)_3Cl_3)Cl$ ($dhprpe=1,2$ -bis(bis-hydroxypropyl)phosphino)ethane). The preliminary catalytic study uses this cluster in a hydroformylation and hydrogenation reaction in aqueous-biphasic condition, with and without, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant; obtaining conversion being around 40%, for both reactions.

Keywords: cluster, chalcogenide, molybdenum, biphasic catalysis.

Introducción

Los agregados metálicos del tipo (M_3Q_4) , ($M=Mo, W$; $Q=S, Se$), presentan una gran robustez, consecuencia directa de la presencia de calcogenuros puente que mantiene unidos los átomos metálicos. Esta característica, permite modificar el entorno de coordinación del clúster con la intención de conferir a estos complejos una determinada propiedad, como por ejemplo, actividad redox o solubilidad en agua, siendo esta última de gran interés y uno de los desafíos de la química de coordinación actual (1, 2). En este sentido, la búsqueda de complejos de metales de transición que sean estables y solubles en agua es de gran interés por su aplicación en sistemas más amigables con el medio ambiente, como pueden ser los procesos catalíticos bifásicos acuosos, donde la ventaja principal reside en la fácil separación entre los productos de reacción y el catalizador, dificultad que se presenta en la catálisis homogénea.

Existen diferentes vías para la preparación de los agregados trinucleares del tipo M_3S_4 solubles en agua, donde se coordina ligandos hidrosolubles capaces de transferir esta solubilidad al complejo. Entre estos ligandos están los ligandos agua (3), hidroxilos (4, 5), poliaminopolicarboxilatos (6), fosfinas sulfonadas (7) y las hidroxialquilfosfinas (8, 9). El grupo de Rosa Llusar y colaboradores ha desarrollado una metodología

sistemática para la preparación de trinucleares hidrosolubles, $(Mo_3S_4(difosfina)_3Cl_3)^+$, que contienen las hidroxifosfina etano: 1,2-bis(di-hidroximetil)fosfino) etano, ($dhmpe$) (10), 1,2-bis(bis(hidroxipropil)fosfino) etano ($dhprpe$) (11), y 1,2-bis(di-hidroxibutil) fosfino) etano ($dhubpe$) (12), las cuales difieren en la longitud de la cadena hidroxialquilica, siendo el complejo con la $dhprpe$, el mas soluble (0,1 M). Por esta razón, a continuación se presenta ensayos preliminares de la aplicación del agregado trinuclear agregado hidrosoluble, $(Mo_3S_4(dhrpe)_3Cl_3)Cl$, como precursor catalítico en medio bifásico acuoso en reacciones de hidrogenación e Hidroformilación.

Materiales y métodos

Todos los experimentos de síntesis fueron realizados bajo atmósfera de nitrógeno o argón y utilizando técnicas de Schlenk (13). Los solventes para síntesis fueron secados y desgasificados por métodos estándar antes de su empleo.

Los espectros de ^{31}P RMN fueron realizados en un instrumento Varian MERCURY de 300 MHz o en un Varian Inova 400. Las señales se referencian con respecto a un estándar externo al 85% H_3PO_4 .

Los espectros de masas (EM) se realizaron en un equipo Micromass Quattro LC, utilizando el electrospray como técnica de ionización. La composición de los picos se

asignó por comparación de la distribución isotópica experimental con la teórica obtenida, considerando la abundancia natural de los isótopos de los elementos que lo constituyen, mediante un paquete de programas MassLynx NT.

Los agregados metálicos $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ (14), $(\text{Et}_4\text{N})_2(\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6)$ (15) y $(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3)\text{PF}_6$ (16) y la hidroxialquil fosfina (dhprpe) (17) fueron preparados según lo reportado en la literatura, al igual que el precursor catalítico $(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe})_3(\text{Cl})_3)\text{PF}_6$ (11).

Pruebas catalíticas

Las pruebas catalíticas, tanto de hidrogenación como hidroformilación, se realizaron en medio bifásico acuoso utilizando un reactor Parr 4565 de acero inoxidable, con capacidad de 300 mL. Se agregaron 30 mL de agua, 4,7 mmol de 1-hexeno y 1.9×10^{-3} mmol del precursor catalítico al reactor. Luego se presurizó hasta la presión de operación, 500 psi para hidroformilación, relación 1:1 H_2/CO y para hidrogenación 500 y 1000 psi. El reactor se calentó a 100°C y se ajustó la agitación a 700 rpm, durante siete horas. Al final de la reacción, el reactor fue enfriado en baño de hielo y ventilado lentamente antes de abrirlo para analizar la fase orgánica final del proceso, el cual se realizó mediante un cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 Series II con un detector de ionización a la llama, acoplado a un integrador HP 3392-A. La columna empleada fue una HP-1 de metilsilicona de 30 mts x 0,53 mm. Para la identificación de los compuestos obtenidos, se utilizó un sistema acoplado GC/MS 5890/5971 con una columna Quadrex PONA 5% de fenilmetil-silicona.

Resultados y discusión

La síntesis del precursor catalítico, $(\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhprpe})_3)\text{Cl}$, se logró siguiendo la metodología reportada por Llusar y colaboradores (11), bajo el esquema de síntesis:

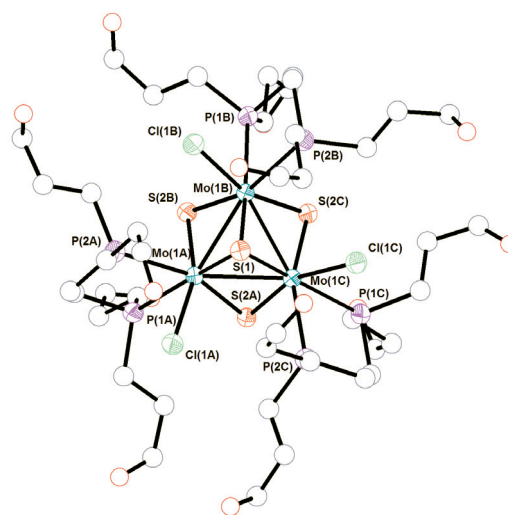
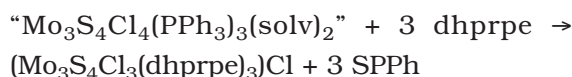
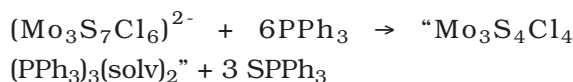


Figura 1. Representación ORTEP (50 % de probabilidad elipsoidal) del $(\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhprpe})_3)^+$ con los átomos numerados.



El producto fue obtenido con 91 % y caracterizado por RMN^{31}P δ (ppm): 32.90 (s,3P), 41.65 (s3P). Análisis Elemental: $\text{C}_{42}\text{H}_{96}\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{P}_6\text{S}_4$: C, 32.8; H, 6.3; O, 12.5%. Encontrado: C, 32.8; H, 7.8, O, 13.0%.

Pruebas catalíticas

Debido a la alta solubilidad presentada por el complejo $(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe})_3\text{Cl}_3)^+$ en agua, se utilizó, por primera vez, como precursor catalítico en la reacción de hidrogenación e hidroformilación de 1-hexeno, tal como se muestra en la figura 2.

En una primera reacción de prueba de hidroformilación, empleando como molécula sonda 1-hexeno (por la alta reactividad del doble enlace terminal) no se observó conversión del sustrato y al final solo se detectó

1-hexeno sin reaccionar. Al realizar la reacción de hidrogenación se obtuvieron conversiones bajas, 10%, hacia el n-hexano. Esto se podría deber a la propia naturaleza del agregado metálico, ya que presenta como ligandos las disfosfinas las cuales son muy voluminosas con sus grupo hidroxilos terminales (8 en total), que si bien proporciona una gran solubilidad en la fase acuosa, dificultan la interacción entre el complejo metálico y el sustrato.

Por lo antes señalado, se procedió entonces a emplear un agente auxiliar que facilitase el contacto entre las fases para in-

tentar mejorar la interacción complejo-sustrato. El agente que se escogió para esta prueba fue el bromuro de cetiltrimetilamnio, conocido por sus siglas en inglés como CTAB. Los resultados de las pruebas para hidroformilación e hidrogenación, se presentan en la tabla 1 y 2 respectivamente.

Es sabido que el efecto del surfactante se atribuye, por un lado, a la formación de micelas, las cuales son favorables porque incrementan el área superficial y facilitan la transferencia del sustrato o complejo a la interfase, con la posterior coordinación con el complejo-sustrato y por el otro, la "cola" de

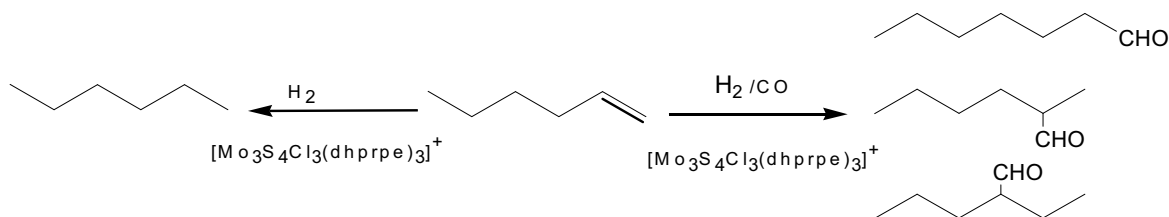


Figura 2. Esquema de reacción de hidrogenación e hidroformilación del 1-hexeno.

Tabla 1
Reacción de Hidroformilación de 1-hexeno. utilizando como precursor $(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe})_3\text{Cl}_3)^+$

Ensayo	CTAB mmol	Conversión Select. Aldeh		Distribución de Productos (%)		
		Total (%)	(%)			
	Isom	Ald. Ram	Ald. Lineal			
1	–	0	0	0	0	0
2	0.001	9	4	5	0	4
3	0.005	42	18	24	3	15

Condiciones de reacción: 1-hexeno (4,7 mmol), agua (30 mL), Complejo: $(1.9 \times 10^{-3} \text{ mmol})$, T: 100 °C, velocidad de agitación: 700 r.p.m. a: Se utilizó un CG/MS.

Tabla 2
Reacción de hidrogenación de 1-hexeno, utilizando como precursor $(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe})_3\text{Cl}_3)^+$

Ensayo	CTAB mmol	Presión de H_2 (psi)	Conversión (%) ^a
1	0	500	10 %
2	0,005	500	32 %
2	0.005	1000	41%

a Condiciones: 1-hexeno (4,7 mmol), agua (30 mL), Complejo: $(1.9 \times 10^{-3} \text{ mmol})$, t: 7 horas T: 100 °C, velocidad de agitación: 700 r.p.m. a: Se utilizó un CG/MS.

la micela se orienta hacia la fase acuosa y forma una capa con carga iónica positiva en la interfase, lo cual atrae alguna especie aniónica que se forme del complejo empleado a la interfase. Así, gran cantidad de catalizador se concentra en la película interfacial y se coordina más fácilmente con la olefina solubilizada en la micela.

Al emplear el agente surfactante CTAB, se observó un incremento de la conversión para ambos sistemas de reacción. En el caso de la reacción de hidroformilación, se obtuvieron conversiones del 42%, con una selectividad de 18% hacia la formación de aldehídos (3% de 2-metilhexanal y 15% de heptanal) y un 24% del producto de isomerización (2-hexeno); en caso de la reacción de hidrogenación, se observó un aumento en la conversión hasta 32% a 500 psi, que alcanzó valores del 41% al duplicar la presión (1000 psi). En la literatura no hay ejemplo de complejos trinucleares de molibdeno utilizados en catálisis bifásica acuosa, sin embargo, Baricelli y colaboradores, reportan para la reacción de hidrogenación de 1-hexeno con el precursor catalítico mononuclear de molibdeno, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCMe})(\text{PPh}_3)_2$, conversiones del 40%, en condiciones similares a las presentadas en este trabajo, pero en catálisis homogénea, resultados comparables a los presentados en este trabajo (18).

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento del proyecto N° AM-004-11 de CDCH-UC.

Conclusiones

Estos ensayos iniciales, nos indican que el precursor catalítico $(\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhrpe})_3\text{Cl}_3)^+$, es activo para la hidrogenación como a la hidroformilación a las condiciones utilizadas en medio bifásico acuoso, con un agente surfactante. Por lo tanto se espera continuar a profundidad con los estudios catalíticos de estas reacciones, variando todas las condiciones del proceso.

Referencias bibliográficas

1. HERRMANN W.A., KOHLPAINTNER C.W.L. *Angew Chem Int Ed Eng* 32 (11):1524-1544. 1993.
2. DILWORTH J.R., PARROTT S.J. *Che Soc Rev* 27:43-55. 1998.
3. SOKOLOV M.N., GUSHCHIN A.L., NAUMOV D.Y., GERASKO O.A., FEDIN V.P. *Inorg Chem* 44(7):2431-2436. 2005.
4. BASALLOTE M.G., ESTEVAN F., FELIZ M., FERNANDEZ-TRUJILLO M.J., HOYOS D.A., LLUSAR R., URIEL S, VICENT C. *Dalton Trans* 530-536. 2004.
5. BASALLOTE M.G., FELIZ M., FERNANDEZ-TRUJILLO M.J., LLUSAR R., SAFONT V.S., URIEL S. *Chem-Eur J* 10(6): 1463-1471. 2004.
6. YU S. B., DROEGEM., SEGAL B., DOWNEY S., SANDERSON T., FELLMANN J., WATSON A. *Inorg Chim Acta* 263(1-2): 61-67. 1997.
7. DARENSBOURG D.J., BISCHOFF C.J. *Inorg Chem* 32(1): 47-53. 1993.
8. REDDY V.S., KATTI K.V., BARNES C.L. *Inorg Chim Acta* 240(1-2): 367-370. 1995.
9. REDDY V.S., KATTI K. V., BARNES C.L. *J Chem Soc Dalton Trans* 7:1301-1304. 1996.
10. ALGARRA A.G., BASALLOTE M.G., FERNÁNDEZ-TRUJILLO M.J., GUILLAMÓN E., LLUSAR R., SEGARRA M.D., VICENT C. *Inorg Chem* 46(18): 7668-7677. 2007.
11. M BASALLOTE. G., FERNÁNDEZ-TRUJILLO M.J., PINO-CHAMORRO J.A., BELTRÁN T.F., CORAO C., LLUSAR R., SOKOLOV M., VICENT C. *Inorg Chem* 51(12): 6794-6802. 2012.
12. T.F. BELTRAN, LLUSAR R., SOKOLOV M., BASALLOTE M.G., FERNANDEZ-TRUJILLO M.J., PINO-CHAMORRO J.A. *Inorg Chem* 52(15): 8713-8722. 2013.
13. SHIVER D. *The Manipulations of Air Sensitive Compounds*. McGraw-Hill. New York. 1969.

-
14. COTTON F.A., KIBALA P.A., MATUSZ M., MCCALEB C.S., SANDOR R.B.W. **Inorg Chem** 28(13): 2623-2630. 1989.
 15. FEDIN V.P., MIRONOV Y.V., SOKOLOV M.N., KOLESOV B.A., FEDOROV V.Y., YU-FIT D.S. Y STRUCHKOV Y.T. **Inorg Chim Acta** 174(2): 275-282. 1990.
 16. F. ESTEVAN, M. FELIZ, R. LLUSAR, J.A. MATA Y S. URIEL, **Polyhedron** 20(6): 527-535, 2001.
 17. BAXLEY G.T., WEAKLEY T.J.R., MILLER W.K., LYON D.K., TYLER D.R. **J Mol Catal A-Chem**, 116(1-2) 191-198. 1997.
 18. BARICELLI P.J., MELEAN L.G., RICARDES S., GUANIPA V., RODRIGUEZ M., ROMERO C., PARDEY A.J., MOYA S., ROSALES M., **J Organomet Chem** 694 (21):3381-3385. 2009.