

# Hidroesterificación e hidroformilación-acetalización de 1-hexeno en etanol catalizada por complejos de rodio inmovilizados en poli(4-vinilpiridina)

*Fernando Hung-Low, Gabriela C. Uzcátegui, Marisol C. Ortega, Juan Álvarez, Álvaro J. Pardey\* y Clementina Longo*

<sup>1</sup>Centro de Equilibrios en Solución, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Fax 58-212-4818723, Caracas, Venezuela.

<sup>2</sup>Centro de Investigación y Desarrollo de Radiofármacos, Facultad de Farmacia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Recibido: 24-04-06 Aceptado: 20-12-06

## Resumen

En este trabajo se describe la catálisis de la hidroesterificación e hidroformilación-acetalización de 1-hexeno por los complejos de rodio(I)  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)$  (cod= 1,5-ciclooctadieno; amina= piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 3,5-lutidina o 2,6-lutidina) inmovilizados sobre poli(4-vinilpiridina) en contacto con 10 mL de etanol; relación molar [1-hexeno]/[Rh] = 100; [Rh]=  $1 \times 10^{-4}$  moles y P(CO)= 0,9 atm a 100°C por 5 h. Los productos mayoritarios son heptanoato de etilo, heptanal y 1,1-dietoxiheptano provenientes de la reacciones de hidroesterificación, hidroformilación y la reacción de adición nucleofílica de etanol sobre el aldehído formado, respectivamente. La distribución de los productos de reacción depende de la naturaleza de la amina coordinada al centro de rodio.

**Palabras clave:** Catálisis; complejos de rodio; poli(4-vinilpiridina); 1-hexeno; reacción de Reppe.

## Hydroesterification and hydroformylation-acetalization of 1-hexene in ethanol catalyzed by rhodium complexes immobilized on poly(4-vinylpyridine)

### Abstract

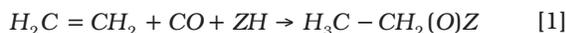
The catalysis of the hydroesterification and hydroformylation-acetalization of 1-hexene by the rhodium(I) complexes,  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{amine})_2](\text{PF}_6)$  (cod= 1,5-cyclooctadiene, amine= pyridine, 2-picoline, 3-picoline, 4-picoline, 3,5-lutidine or 2,6-lutidine) immobilized on poly(4-vinylpyridine) in contact with 10 mL of ethanol; molar ratio [1-hexene]/[Rh]= 100; [Rh]=  $1 \times 10^{-4}$  moles under P(CO)= 0.9 atm at 100°C by 5 h, is described in this work. The mayor products are ethyl-heptanoate, heptanal and 1,1-diethoxyheptane coming from the hydroesterification, hydroformylation reactions and the nucleophilic addition reaction of the ethanol over the formed heptanal, respectively. The reaction product distribution depends on the nature of the coordinate amine to the rhodium center.

**Key words:** Catalysis; reaction of Reppe; rhodium complexes; poly(4-vinylpyridine); 1-Hexene.

\* Autor para la correspondencia. E-mail: [apardey@ciens.luz.ve](mailto:apardey@ciens.luz.ve)

## Introducción

La reacción de Reppe puede ser utilizada para producir ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, anhídridos, lactonas e isocianatos entre otros, utilizando agua, alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos o mercaptanos como el reactivo ZH (Ecuación 1) (1, 2). Cuando el nucleófilo es un alcohol, el proceso es denominado hidroesterificación. Los primeros treinta años de investigación catalítica de la reacción de hidrocarboxilación implicaron, principalmente, el uso de catalizadores metálicos carbonílicos, altas temperaturas y presiones de reacción con bajas selectividades en los productos (1, 3). Todos estos catalizadores fueron utilizados en fase homogénea, por lo que la utilización de condiciones severas u óptimas de reacción fue limitada, dada la baja estabilidad térmica de los catalizadores, además de la dificultad relacionada con la separación de los productos de reacción.



Las naftas, las cuales constituyen corrientes que se extraen del petróleo, están formadas por combinaciones de hidrocarburos insaturados y saturados; típicamente ellas contienen un esqueleto de 6 a 10 átomos de carbono (4). Las naftas livianas, son utilizadas principalmente para la formulación de gasolinas. El contenido de olefinas de una nafta FCC (*Fluid Catalytic Cracking*) es típicamente de un 24% en peso (5) y debe ser menor del 6% en volumen, según las regulaciones actuales. Cantidades mayores de estos compuestos en la gasolina, dan origen a reacciones químicas en los motores de combustión de los vehículos a las altas temperaturas de trabajo, formándose partículas sólidas que obstruyen los inyectores y sistemas de válvulas del motor, disminuyendo su eficiencia.

Con el fin de disminuir el contenido de olefinas en las naftas, estas se pueden someter a un proceso de hidrogenación utilizando catalizadores heterogéneos, transfor-

mando las olefinas en hidrocarburos saturados. En este proceso catalítico, por una parte, se consume una gran cantidad de hidrógeno lo cual se traduce en un excesivo costo y por otra parte tiende a disminuir el octanaje de la mezcla, y por consiguiente su calidad. Con la finalidad de elevar el octanaje de la gasolina y mejorar la calidad de las emisiones, actualmente se utilizan diversos aditivos oxigenados como el metil-*ter*-butiléter o el *ter*-amilmetiléter. Sin embargo, se ha encontrado que estos compuestos al alcanzar el medio ambiente, se depositan en fuentes naturales de agua y que pueden ser ingeridos por el hombre. Por consiguiente, existe la necesidad de explorar otros tipos de aditivos oxigenados que sean más tolerables desde el punto de vista medio ambiental (5).

En tal sentido, las reacciones tipo Reppe catalizadas por complejos de metales de transición podrían, en principio, ser aplicadas para la valoración de corrientes livianas de refinería, permitiendo transformar las olefinas presentes en ellas, en compuestos oxigenados con alto valor agregado, tales como ésteres, aldehídos, acetales, etc., que podrían elevar el octanaje de la gasolina. Estas reacciones permitirían, en principio, la valoración de la gasolina en un solo paso y evitando la costosa hidrogenación catalítica.

Los resultados que se presentan a continuación constituyen un aporte al diseño de sistemas catalíticos eficientes y estables para la reacción tipo Reppe enfocada hacia el mejoramiento de gasolinas. La selección del 1-hexeno como molécula modelo se basa en que ella constituye alrededor de un 33% de las olefinas presentes en las naftas venezolanas (6).

## Materiales y Métodos

El etanol y el 1-hexeno (Aldrich) fueron destilados antes de su uso y el agua fue doblemente destilada. La poli(4-vinilpiridina) (P(4-VP)) entrecruzada (2%) fue donada por Reilly Industries. Todas las mezclas gaseosas He/H<sub>2</sub> (91,5%/8,5%, v/v), CO/CH<sub>4</sub>

(94,16%/5,84%, v/v) y CO/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (84,8%/5,1%/5,3%/4,8%, v/v) fueron adquiridas de BOC Gases y fueron utilizadas sin tratamiento previo. Los complejos de rodio inmovilizados fueron preparados de acuerdo al método reportado en la bibliografía (7). La concentración de Rh de la solución sobrenadante de la mezcla de preparación se determinó por métodos espectrofotométricos empleando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 10 UV-Visible, encontrándose que la inmovilización de los complejos de rodio en 0,5 g de P(4-VP) es mayor que el 99%. Estos complejos serán referidos como complejos Rh(amina)<sub>2</sub>/P(4-VP).

Las corridas catalíticas fueron realizadas en reactores de vidrio de 100 mL provistos de dispositivos para la obtención de muestras gaseosas. Una corrida catalítica típica consiste en la adición en el reactor de 0,5 g de complejo de rodio inmovilizado, 1,24 mL de (1 x 10<sup>-2</sup> mol) de 1-hexeno y 10 mL de etanol (0,17 moles). Luego la mezcla de reacción formada por dos fases (líquida y sólida) es congelada, desgasificada y llevada a temperatura ambiente. Este último procedimiento se repite dos veces más con la finalidad de eliminar el oxígeno presente inicialmente en el reactor. Posteriormente, el reactor y su contenido es cargado con la mezcla CO/CH<sub>4</sub> a la presión parcial de CO requerida (0,7 atm a 25°C; 0,9 atm a 100°C) y suspendida en un baño de glicerina termostataado a 100°C por 5 h. La temperatura específica fue mantenida a ± 0,5°C mediante la agitación continua tanto del baño de glicerina como de la mezcla de reacción (provista de una barra de Teflon). Después de 5 horas se tomaron muestras gaseosas de 1,0 mL (utilizando jeringas de precisión (Sampling Corporation, modelo 70815) de 2,0 mL de capacidad) las cuales fueron analizadas por CG. También, muestras líquidas fueron extraídas y analizadas por CG y CG-MS. El CH<sub>4</sub> fue utilizado como estándar interno. La cuantificación de los productos orgánicos se realizó por el método del factor de respuesta para el análisis por cromatografía de gases (8).

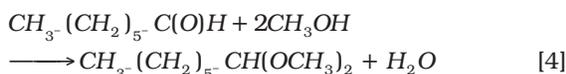
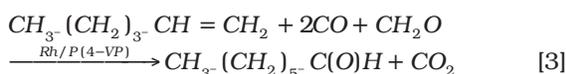
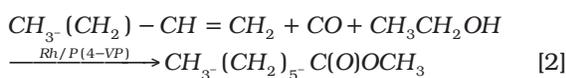
El análisis de las muestras gaseosas fue realizado en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II programable provisto de un detector de conductividad térmica con una columna de 2 m x 0,6 cm rellena de Carbosieve B de (80-100) mesh, utilizando la mezcla de He/H<sub>2</sub> como gas de transporte. El análisis de las muestras líquidas provenientes de la reacción catalítica fue realizado en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II programable provisto de un detector de ionización a la llama con una columna capilar HP-1 (methyl silicone gum) de 50 m x 0,323 mm x 0,17 µm, utilizando He como gas de transporte. Los espectros de masa fueron realizados en un cromatógrafo de gases Varian Chrompack 3800 acoplado a un detector de masa, Varian Chrompack, Saturno 2000 empleando una columna CP-Sil-8-CB (fenildimetilpolisiloxano) de 30 m x 0,250 mm. La temperatura de la columna fue programada de 60 a 290°C (30°C/min) utilizando helio como gas de transporte (1 mL/min). También las muestras líquidas fueron separadas por cromatografía de columna y analizadas en un espectrómetro de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H-NMR Jeol Eclipse 270.

## Resultados y Discusión

Estudios realizados por diferentes grupos de investigación utilizando los complejos de rodio(I) del tipo [Rh(cod)(amina)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) y sus respectivos complejos carbonilados, *cis*-[Rh(CO)<sub>2</sub>(amina)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) como precursores catalíticos para varias reacciones químicas se basan en sus fáciles preparaciones, altas estabildades, y alta o moderada actividad catalítica (9-12). Por tal motivo decidimos explorar el sistemas catalítico basado en la utilización de los complejos de rodio(I), del tipo [Rh(cod)(amina)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>) (cod= 1,5-ciclooctadieno; amina= piridina, 2-picolina, 3-picolina, 4-picolina, 3,5-lutidina o 2,6-lutidina) inmovilizados en poli(4-vinilpiridina) en contacto con etanol para la transformación de 1-hexeno, bajo atmósfera de CO, en compuestos oxigenados, en condiciones de reacción suave.

En la tabla 1 se resumen los resultados de la catálisis de las reacciones de hidroesterificación e hidroformilación de 1-hexeno por los complejos  $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{amina})_2](\text{PF}_6)$  inmovilizados en poli(4-vinilpiridina) en contacto con etanol en atmósfera de CO. El análisis por espectrometría de masa de la fracción líquida dio como resultado la identificación de heptanoato de etilo, heptanal y 1,1-dietoxiheptano, provenientes de las reacciones de hidroesterificación de 1-hexeno. Ecuación [2], hidroformilación de 1-hexeno. Ecuación [3] y la reacción de adición nucleofílica entre el etanol y el heptanal formado. Ecuación [4] (13), respectivamente. Ejemplos de la formación de acetales bajo las condiciones de hidroformilación, catalizada por complejos de rodio en presencia de alcoholes han sido reportados (15, 16).

Por otra parte, los compuestos isoméricos del heptanoato de etilo, heptanal y 1,1-dietoxiheptano fueron también identificados por espectrometría de masas, pero estos no fueron cuantificados, dada la baja proporción en que se encontraban (al nivel de trazas).



Por otra parte, el análisis de la fase gaseosa de las corridas catalíticas permitió identificar la presencia de  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  como únicos productos gaseosos. El  $\text{H}_2$  y cierta cantidad del  $\text{CO}_2$  producido provienen de la reacción de desplazamiento del gas de agua (RDGA), Ecuación [5]. El resto del  $\text{CO}_2$  producido proviene de la reacción de hidroformilación del 1-hexeno, Ecuación [3]. El agua generada bajo las condiciones de reacción proviene tanto de la deshidratación del eta-

nol como de la reacción de adición nucleofílica del etanol con el heptanal, Ecuación [4].



Con el fin de determinar la posibilidad que el  $\text{H}_2$  proveniente de la RDGA hidroformile el 1-hexeno a heptanal en presencia de CO bajo las condiciones de reacción catalítica descrita en la Tabla 1, el siguiente experimento utilizando  $\text{H}_2/\text{CO}$  (gas de síntesis) como alternativa a la mezcla  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  se llevó a cabo: Una muestra de 0.5 g del catalizador  $\text{Rh}(4\text{-pic})_2/\text{P}(4\text{-VP})$  ( $[\text{Rh}] = 2\%$ , p/p), 1.24 mL ( $1 \times 10^{-2}$  moles) de 1-hexeno y 10 mL 2-etoxietanol (libre de agua) fueron añadidos a un reactor de vidrio de 150 mL. Posteriormente, la mezcla fue desgasificada y el reactor fue cargado con la una mezcla de  $\text{CO}/\text{H}_2$  ( $\text{P}(\text{H}_2) = 0,9$  y  $\text{P}(\text{total}) = 1,8$  atm) y calentado a  $100^\circ\text{C}$  por 5 h. Análisis por CG y CG-masa de la fase líquida revelaron la presencia de 2-hexeno como el único producto orgánico, el cual proviene de la isomerización catalítica de 1-hexeno. La ausencia de heptanal, u otro producto derivado de esta olefina, demuestra que el sistema  $\text{Rh}(4\text{-pic})_2/\text{P}(4\text{-VP})$  no hidroformila el 1-hexeno a heptanal por la mezcla  $\text{CO}/\text{H}_2$  bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente. Este resultado prueba que el  $\text{H}_2$  formado con el sistema  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$  no reacciona con el 1-hexeno. Por otra parte, el 2-etoxietanol empleado como medio de reacción para este ensayo en blanco fue seleccionado por que no se deshidrata bajo las condiciones de reacción anteriormente descritas, lo contrario ocurre con el etanol utilizado en las corridas catalíticas.

Se puede observar en esta Tabla que la cantidad de heptanal formado es baja independiente del precursor catalítico de rodio empleado; esto se explica porque el heptanal formado reacciona con cierta cantidad el etanol utilizado como medio de reacción, produciendo el 1,1-dietoxiheptano, Ecuación [4].

Por otra parte, los resultados muestran que los valores de la  $\text{FC}(\text{HE})/24$  h dependen de la naturaleza de la amina coordinada y

decrece en el siguiente orden: 4-picolina > 3,5-lutidina > 2,6-lutidina > 2-picolina = 3-picolina > piridina.

Basándose en los resultados de la Tabla 1 se pudo observar una moderada influencia de los factores estéricos y electrónicos de las aminas coordinadas al centro de rodio sobre las velocidades de formación de los productos de reacción. Por ejemplo la gráfica tipo Hammett (Figura 1), para la hidroesterificación catalítica de 1-hexeno por estos sistemas de  $\text{Rh}(\text{amina})_2/\text{P}(4\text{-VP})$  en contacto con etanol en atmósfera de CO muestra una tendencia a la linealidad para el caso de las aminas que no presentan impedimento estérico marcado. También la pendiente indica un efecto moderado de la basicidad sobre la actividad catalítica. Sin embargo, el incremento estérico (presente en mayor extensión en la 2-picolina y la 2,6-lutidina) efectivamente disminuye la velocidad de la reacción. Debido a que la posición *orto* del metilo en el anillo piridínico disminuye la actividad catalítica, la coordinación de la amina al Rh juega un papel importante en la actividad catalítica. Estos resultados sugieren la presencia de un parámetro estérico crítico que puede ser interpretado como un efecto de competencia por coordinación al centro de rodio. Por ejemplo, el bloqueo efectivo de los grupos metilos en posición *orto* al átomo de nitrógeno del anillo piridínico puede disminuir las velocidades de ciertas reacciones elementales del ciclo catalítico que requieran sitios de coordinación vacantes del centro de rodio.

Vallarino y Sheargold (17) reportaron que el isomerismo y las interacciones intermetálicas del estado sólido en complejos planos cuadrados de rodio(I),  $[\text{RhX}(\text{CO})_2(\text{amina})]$  (X= Cl, Br, amina= 2-picolina, 2,6-lutidina, etc.) pueden ser explicados en términos del bloqueo efectivo de las posiciones axiales por los grupos metilos ubicados en posición *orto* del ligando amina, los cuales previenen efectivamente las interacciones entre los centros de rodio adyacentes. Los resultados de sus estudios, muestran que los complejos en

los cuales el ligando amina posee un alto impedimento estérico son obtenidos en la forma “no pilariada” mientras que la forma “pilariada” es común para los amino-ligandos que no presentan impedimentos estéricos.

Es importante destacar que bajo las condiciones de reacción se forma  $\text{CO}_2$  el cual proviene tanto de la catálisis de la RDGA. Ecuación [5] como de la hidroformilación de 1-hexeno bajo las condiciones de la RDGA, Ecuación [3]. Los balances de masa muestran que al restarle a la cantidad de  $\text{CO}_2$  total, la cantidad de  $\text{CO}_2$  proveniente de la hidroformilación basada en la estequiometría de la Ecuación [3] se obtiene la cantidad de  $\text{CO}_2$  proveniente de la RDGA la cual concuerda dentro del error experimental con la relación molar  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  1/1, en concordancia con la Ecuación [5]. (Tabla 2).

También se observa que la actividad catalítica de la RDGA por este sistema  $\text{Rh}(\text{amina})_2/\text{P}(4\text{-VP})$  está influenciada por los factores estéricos y electrónicos de la amina coordinada. Por ejemplo, la actividad catalítica  $\text{FC}(\text{H}_2)/24$  h hacia la RDGA sigue el orden: 4-picolina > 3,5-lutidina = 3-picolina > 2-picolina > piridina > 2,6-lutidina. Una tendencia similar fue observada en la catálisis de la RDGA por este sistema de  $\text{Rh}(\text{amina})_2/\text{P}(4\text{-VP})$  en contacto con 80% de 2-etoxietanol acuoso a la  $\text{P}(\text{CO}) = 0,9$  atm a  $100^\circ\text{C}$  (5).

Con la finalidad de determinar el porcentaje de 1,1-dietoxiheptano formado de la reacción no catalizada por el sistema  $\text{Rh}(\text{amina})_2/\text{P}(4\text{-VP})$ , se realizó un blanco a partir de heptanal y en ausencia de catalizador bajo las siguientes condiciones de reacción: Heptanal = 1,00 mL ( $7 \times 10^{-3}$  moles), 10 mL de etanol (0,17 moles),  $\text{P}(\text{CO}) = 0,9$  atm a  $100^\circ\text{C}$  por 5 horas. El resultado de la experiencia muestra que un 15% de heptanal es convertido en 1,1-dietoxiheptano en 5 h. Por otra parte, cuando se utiliza en el medio de reacción el catalizador de rodio  $[\text{Rh}(\text{cod})(4\text{-pic})_2](\text{PF}_6)_2/\text{P}(4\text{-VP})$  (el más activo entre los examinados) bajo idénticas condiciones de reacción se observa una conversión de un

Tabla 1  
RDGA, hidroesterificación e hidroformilación-acetalización de 1-hexeno en etanol, catalizada por los complejos Rh(cod)(amina)<sub>2</sub> (PF<sub>6</sub>) innovilizadas en poli(4-vinilpiridina)<sup>a</sup>

Amina (pKa) <sup>b</sup>	[CO <sub>2</sub> ] (Total) mol x 10 <sup>-4</sup>	FC(CO <sub>2</sub> ) <sup>c</sup> Total	[H <sub>2</sub> ] mol x 10 <sup>-4</sup>	FC(H <sub>2</sub> ) <sup>c</sup>	[HE] <sup>c,d</sup> mol x 10 <sup>-4</sup>	FC(HE) <sup>c,d</sup>	[Heptanal] mol x 10 <sup>-4</sup>	[DEH] <sup>e</sup> mol x 10 <sup>-4</sup>
Piridina (5,27)	4,6	22	1,5	7	2,3	11	0,2	2,9
3-Picolina (5,52)	8,3	40	2,1	10	3,7	18	0,1	6,0
2-Picolina (5,97)	11,3	54	1,9	9	3,7	18	0,1	9,4
4-Picolina (6,00)	7,7	37	2,7	13	10,8	52	0,1	5,2
3,5-Lutidina (6,63)	8,1	39	2,1	10	7,8	37	0,1	5,6
2,6-Lutidina (6,75)	8,8	19	1,3	6	8,8	42	0,1	2,9

<sup>a</sup>Rh = 1,9 % p/p, (1 x 10<sup>-4</sup> mol), 0,5 g de P(4-VP), 1-hexeno = 1,24 mL (1 x 10<sup>-2</sup> mol), 1-hexeno/Rh = 100, 10 mL (0,17 mol) de etanol, P(CO) = 0,9 atm a 100°C por 5 h.  
<sup>b</sup>De la Ref. 14. <sup>c</sup>FC(producto) = [(moles de producto)/((mol de Rh) x (tr))] x 24 h, donde (tr) = tiempo de reacción en horas. Incertidumbre experimental 10%.  
<sup>d</sup>HE = heptanoato de etilo. <sup>e</sup>DEH = 1,1-dietoxiheptano.

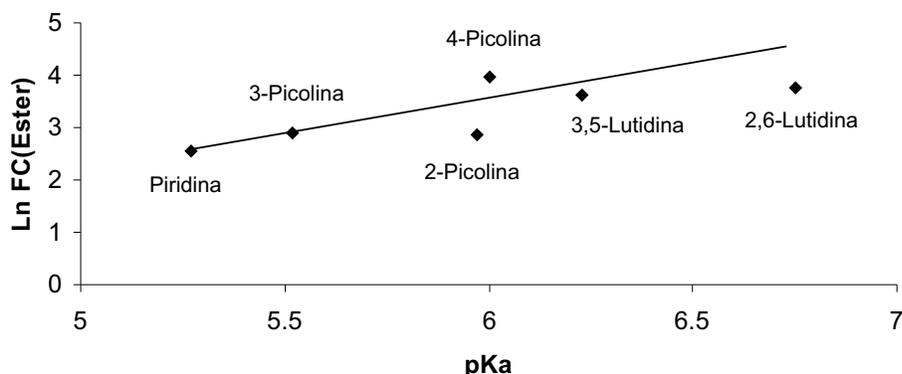


Figura 1. Grafica tipo Hammet. Las condiciones de reacción se describen en la Tabla 1. (Línea dibujada con propósitos ilustrativos).

Tabla 2

Moles de los productos gaseosos provenientes de la RDGA en la hidroesterificación catalítica del 1-hexeno en etanol<sup>a</sup>.

Amina	pKa <sup>b</sup>	Moles (1 x 10 <sup>-4</sup> )		FC(gas) <sup>c</sup>	
		H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Piridina	5,27	1,5	1,7	7	8
3-Picolina	5,52	2,1	2,3	10	11
2-Picolina	5,97	1,9	1,9	9	9
4-Picolina	6,00	2,7	2,5	13	12
3,5-Lutidina	6,23	2,1	2,4	10	11
2,6-Lutidina	6,75	1,3	1,1	6	5

<sup>a</sup>Rh=1,9 % p/p, (1 x 10<sup>-4</sup> mol), 0,5 g de P(4-VP), 1-hexeno=1,24 mL (1 x 10<sup>-2</sup> mol), 1-hexeno/Rh=100, 10 mL (0,17 mol) of etanol, P(CO)=0,9 atm a 100°C por 5 h. <sup>b</sup>De la Ref. 12. <sup>c</sup>FC(gas)=[(moles de gas)/(mol of Rh) x (tr)] x 24 h, donde (tr)= tiempo de reacción en horas. Incertidumbre experimental <10%.

22% de heptanal a 1,1-dietoxiheptano en 5 h. Estos resultados muestran que al restar de la reacción catalítica el valor del blanco se obtiene que un 7% de la conversión corresponde al proceso catalítico e indicando que la mayoría del acetal formado bajo las condiciones de la reacción proviene del proceso no catalítico.

Estudios cinéticos y mecanísticos del sistema análogo Rh(4-pic)<sub>2</sub>/P(4-VP) en metanol, muestran que la formación de heptanoato de etilo y heptanal ocurren por la metanólisis y la hidrogenación de acilos ro-

dio formados *in situ* bajo las condiciones de reacción catalítica, respectivamente (18).

## Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el heptanoato de etilo y el heptanal pueden ser obtenidos por la hidroesterificación y la hidroformilación de 1-hexeno catalizadas por los complejos Rh(cod)(amina)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> inmovilizados en poli(4-vinilpiridina) en contacto con etanol bajo atmósfera de monóxido de carbono. La formación del pro-

ducto colateral 1,1-dietoxiheptano proviene de la reacción de adición nucleofílica de etanol sobre el aldehído formado. También estos complejos Rh(amina)<sub>2</sub>/P(4-VP) catalizan la RDGA bajo las condiciones de reacción. El sistema Rh(4-pic)<sub>2</sub>/P(4-VP) mostró ser el más activo entre los catalizadores examinados en este estudio. Por otra parte, las velocidades de las reacciones de la RDGA y la hidroesterificación disminuyen marcadamente con el incremento del impedimento estérico de la amina coordinada.

Estos productos oxigenados (éster y acetal) son en principio los más apropiados a obtener en la transformación "in situ" de las olefinas presentes en las naftas y nuestra aproximación constituye un aporte promisorio para un futuro proceso catalítico industrial para el mejoramiento de gasolinas basados en reacciones del tipo Reppe.

### Agradecimiento

Los autores agradecen al CDCH (PG: 03.12.4957.2002) y al Fonacit (Proyecto S1-2002000260) por financiar esta investigación y al Programa Iberoamericano CYTED (Proyecto V-9). También agradecemos a la compañía Reilly Industries por la donación de la P(4-VP) (lote no. 70515AA).

### Referencias Bibliográficas

- PINO P., PIACENTI F., BIANCHI M., WENDER I., PINO P. **Organic Synthesis via Metal Carbonyls** Vol. 2, Wiley, New York (USA), pp. 233-296, 1977.
- KISS G. **Chem Rev** 101: 3435 - 3456, 2001.
- LEVERING DR., GLASEBROOK AL. **J Org Chem** 23: 1836 - 1839, 1958.
- HAWLEY G.G. **Diccionario de química y de productos químicos**, 2da edición, Ediciones Omega, S.A., Barcelona (España), pp. 596-597, 1985.
- ROSA-BRUSSIN M., AVENDAÑO F. **Catalizadores-Procesos: Curso Básico, Material de Apoyo** Caracas (Venezuela), p. 284, 2004.
- LE PAGE J.F. **Catalyse de contact**, Technip, Paris (Francia), pp. 411, 1978.
- PARDEY A.J., FERNÁNDEZ M., CANESTRARI M., BARICELLI P., LUJANO E., LONGO C., SARTORI R., MOYA SA. **React Kinet Catal Lett** 67: 325-331, 1999.
- MCNAIR HM., MILLER J.M. **Basic Gas Chromatography**, Wiley-Interscience, New York (USA), pp. 126-141, 1997.
- DENISE B., PANNETIER G. **J Organometal Chem** 63: 423-430, 1973.
- LINARES C., MEDIAVILLA M., PARDEY A.J., BARICELLI P., LONGO C., MOYA S.A. **Catal Lett** 50: 183-185, 1998.
- PARDEY A.J., FERNÁNDEZ M., ALVAREZ J., URBINA C., MORONTA D., LEON V., LONGO C., BARICELLI P., MOYA S.A. **J Mol Catal A** 164: 225-234, 2000.
- KUMARI N., SHARMA M. DAS P., DUTTA D.K. **Appl Organometal Chem** 16: 258-264, 2002.
- MORRINSON R.T., BOYD R.N. **Organic Chemistry**, 3<sup>er</sup> ed, Allyn and Bacon, Boston (USA), pp. 631, 1973.
- SCHOFIELD K. **Hetero-Aromatic Nitrogen Compounds**, Plenum Press, New York (USA), pp. 146-148, 1967.
- VAN LEEUWEN PWN., CLAVER C., VAN LEEUWEN PW., **Rhodium catalyzed Hydroformylation**, Kluwer, Academia Publishers, New York (USA), pp. 165-166, 2000.
- EL ALI B., TIJANI J., FETTOUHI M. **J Mol Catal A** 230: 9-16, 2005.
- VALLARINO L.M., SEARGOLD S.W. **Inorg Chim Acta** 36: 243-452, 1979.
- HUNG-LOW F., UZCÁTEGUI G.C., ORTEGA M.C., RIVAS A.B., YANEZ J.E., ALVAREZ J., PARDEY A.J., LONGO C. **Catal Today** 107-108: 273-281, 2005.