

Síntesis de (Z)-2-((piridin-4-il)metileno)-[1,3]dioxolo[4,5-f]-indolin-3-ona y (Z)-2-((piridin-2-il)metileno)-[1,3]dioxolo[4,5-f]-indolin-3-ona, Coordinación a Rodio, y su actividad catalítica en la hidroformilación en fase homogénea de alil y propenilbencenos.

Synthesis of (Z) -2 - ((pyridin-4-yl) methylene) - [1,3] dioxolo [4,5-f]-indolin-3-one and (Z) -2 - ((pyridin-2 -yl) methylene) - [1,3] dioxolo [4,5-f]-indolin-3-one, Rhodium Coordination, and their catalytic activity in the hydroformylation of allyl homogeneous phase and propenilbencenos.

Fernando Cuenú Cabezas¹, Rodrigo Abonia Gonzales², Victoria Alejandra Gómez Andrade ¹.

¹. Grupo de Investigación en compuestos Organometálicos y Catálisis, Programa de Química, Facultad de Ciencias Básicas y Tecnologías, Universidad del Quindío. fercuenu@uniquindio.edu.co. Vagomez@uqvirtual.edu.co.

². Universidad del Valle, Cali, Valle del Cauca, Colombia. Roabonia@gmail.com

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 21 de 2013

*Correspondencia del autor. Grupo de Investigación en compuestos Organometálicos y Catálisis, Programa de Química, Universidad del Quindío. Cra. 15 Calle 12 Norte. Armenia, Quindío, Colombia. e-mail: fercuenu@uniquindio.edu.co

RESUMEN

En este trabajo se reporta, la síntesis del nuevo complejo de $RhCl(\eta^4-1,5-COD)(N-het)$, donde los *N-het* son los derivados piridin-indolinona, (Z)-2-((piridin-4-il)metileno)-[1,3]dioxo[4,5-f]-indolin-3-ona (1) and (Z)-2-((piridin-2-il)metileno)-[1,3]dioxo[4,5-f]-indolin-3-ona (2), los datos espectroscópicos son consistentes con la coordinación de las piridil-indolinonas a través del nitrógeno piridinico. Además, los ligandos se comportan como un excelentes donores σ y un malos aceptores π . Los estudios de las reacciones de hidroformilación de alil y propenilbencenos, mostraron que los complejos de rodio con los ligandos piridil-indolinona son muy activos. los complejos presentaron reacciones competitivas entre la hidroformilación y la isomerización.

Palabras claves: Hidroformilación, Rodio, piridil-indolinonas, Eugenol, Isoeugenol, 4-alilanisol, *trans*-anetol.

ABSTRACT

This paper reports the synthesis of new complexes $[RhCl(\eta^4-1,5-COD)(N-het)]$ where the *N-het* are derivatives of pyridine-indolinone, (Z)-2-((pyridin-4-yl)methylene)-[1,3]dioxolo[4,5-f]-indolin-3-one (1) and (Z)-2-((pyridin-2-yl)methylene)-[1,3]dioxolo[4,5-f]-indolin-3-one (2), the spectroscopic data are consistent with the pyridyl coordination indolinone through pyridine nitrogen. Furthermore, indolinone pyridyl are excellent donor σ and a poor π . acceptor. The complexes showed downfield shifts of the signals of the pyridine ring in NMR. Studies of the hydroformylation of allyl and propenilbencenos showed that the rhodium complexes with pyridyl-indolinone was very active. Additionally, the complexes presented competitive reactions between the hydroformylation and isomerization.

Keywords: Hydroformylation, rhodium, pyridyl-indolinones, Eugenol, Isoeugenol, 4-anisole, *trans*-anethole.

INTRODUCCIÓN

La hidroformilación es una de las reacciones catalizadas homogéneamente más importantes a nivel industrial (1), fue descubierta por Otto Roelen en 1938 (2). La reacción de hidroformilación consiste en la interacción del doble enlace de una olefina con el gas de síntesis, para producir principalmente aldehídos lineales y ramificados (3). Los aldehídos lineales se necesitan en una mayor escala que los ramificados, porque pueden ser usados para la producción de alcoholes. Aproximadamente 9 millones de toneladas métricas por año de aldehídos y alcoholes son producidos usando reacciones de hidroformilación (4). Estos productos son materiales de partida para la síntesis de plastificantes, detergentes, solventes, adhesivos, así como productos agroquímicos y farmacéuticos (5).

Los aldehídos derivados de los alilbencenos, tales como eugenol y 4-alilanisol, muestran actividades biológicas y fitosanitarias, siendo también útiles en las industrias de sabores, perfumes y farmacéutica (6, 7).

El eugenol es un alilbenceno siendo el componente principal de varios aceites esenciales, como el del clavo de olor. Se emplea en la perfumería y como antiséptico en odontología y sus aldehídos tienen interés en la industria de las fragancias y perfumes. Entre las aplicaciones industriales del Eugenol y el Isoeugenol podemos destacar su uso en las industrias cosmética, odontológica, medicinal y alimenticia (saborizante de bebidas, dulces y productos refrigerados) (8).

Mientras muchos trabajos han sido presentados en la hidroformilación de vinil-aromáticos con sistemas catalíticos basados en rodio y platino, pocos trabajos han sido realizados con propenilbencenos, esto es sorprendente puesto que la hidroformilación de propenilbencenos puede generar la formación de una especie ópticamente activa como el 2-fenilbutanal, el cual puede ser oxidado fácilmente al ácido 2-fenilbutanoico, un precursor directo del antiinflamatorio no esterooidal, indobufeno (ver figura 1) (9), utilizado en pacientes que han sufrido derrame cerebral.

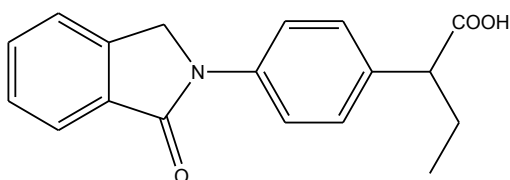


Figura 1. Estructura de Indobufeno.

En contraste a sus análogos de fósforo, los ligandos basados en nitrógeno son usualmente ligandos donores de densidad electrónica menos fuertes, sin embargo, poseen la gran ventaja de ser muy estables al ataque del oxígeno cuando se trabaja a altas temperaturas, ya que los primeros generan el fosfinóxido, que forma complejos muy estables con los metales quedando inertes para realizar las reacciones catalíticas (10). Por lo tanto, en los últimos años se ha intensificado la síntesis de complejos de rodio y paladio con ligandos heterocíclicos, para ser utilizados en diferentes reacciones catalíticas como la hidroaminometilación (11), reacciones tipo Tandem (12), hidroformilación (13), entre otras. Ligandos N-donores se coordinan a metales de transición para ser empleados como catalizadores, en especial con otros ligandos como fosfinas y COD (14).

Nicolau (15), al realizar estudios de hidroformilación de alil y propenilbencenos utilizando fosfinas no modificadas, encontró que cuando el material de partida es un alilbenceno, la regioselectividad hacia el aldehído lineal es del 95%, mientras que si se parte de un propenilbenceno la regioselectividad hacia el aldehído α es del 90 %. Cuando se utilizaron ligandos difosfina, la regioselectividad del sistema se correlaciona con el ángulo de cono de los ligandos quelantes.

Claver (16), al realizar estudios de hidroformilación de *trans*-anetol y estragol (propenil y alilbencenos respectivamente), utilizando difosfitas quirales como ligandos, encontró que las fosfitas presentan una mayor actividad catalítica que las fosfinas reportadas por Nicolau, pero la selectividad hacia el aldehído lineal fue del 86 %. Al realizar el estudio con las fosfitas quirales en el *trans*-anetol, no se observó un exceso enantiomérico en los productos formados.

Hasta el momento no se han realizado estudios de hidroformilación de alil y propenilbencenos utilizando complejos de rodio con ligandos N-heterocíclicos, en éste trabajo realizamos la síntesis de piridilindolinonas su coordinación a rodio y su posterior aplicación en reacciones en fase homogénea de hidroformilación de alil y propenilbencenos.

MATERIALES Y METODOS

Los reactivos y solventes utilizados fueron conseguidos de casas comerciales. El análisis elemental se realizó en un Agilent elemental analyzer, los IR en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca

Shimadzu 3800 con un rango de barrido entre 4000 y 400 cm^{-1} , en pastillas de KBr. Los espectros de RMN en un espectrofotómetro Bruker avance II de 400 MHz en DMSO- d_6 . Los productos de las reacciones catalíticas se analizaron en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 con un detector de ionización de llama; las condiciones de inyección fueron: temperatura del inyector 300°C, detector FID a 300°C con una rampa que inicia a una temperatura de 100°C, luego a 10°/min hasta llegar a 230°C (2 min) y finalmente, a una velocidad de 20°/min hasta 300°C (20 min) con una columna capilar DB-WAX de 30 m x 0.25 mm x 0.1 μm . Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrofotómetro Shimadzu GCMS-QP 2010 operado a 70 eV.

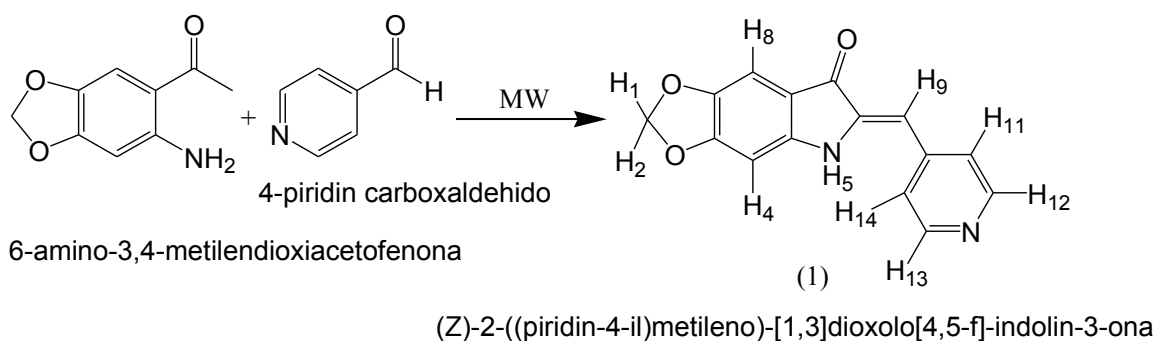
Síntesis (Z)-2-((piridin-2-il)metileno)-[1,3]dioxolo[4,5-f]-indolin-3-ona

Se utilizaron 200.1 mg (1.1179 mmol) de 1-(6-amino-1,3-benzodioxol-5-il)-1-etanona, y 145.3 mg (1.3579 mmol) de 4-piridincarboxaldehído se adicionaron en un vaso de precipitado y se colocaron en un microondas con una frecuencia de salida de 2450 MHz por 135 segundos, los sólidos resultantes de color rojo se lavaron

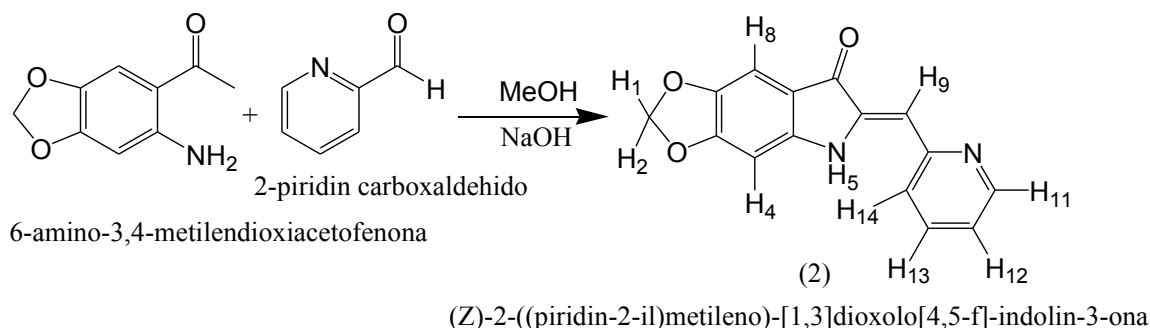
con metanol y se secaron al vacío, obteniéndose 0.2709 g (1.8555 mmol) para un rendimiento del 78.5 %, punto de fusión 268-270°C; análisis elemental para $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, calculado %C 67.67; %H 3.79; % N 10.52, experimental %C 76.74; %H 3.87; % N 10.56, estos datos son similares a los reportados cuando la síntesis de la indolinona se realiza a partir de la chalcona. IR; ν N-H a 3317 cm^{-1} ; ν =C-H (piridina) a 3095 cm^{-1} ; ν_{as} C-H₂ a 2995 cm^{-1} ; ν_{s} C-H₂ a 2890 cm^{-1} ; ν C=O a 1708 cm^{-1} ; ν C=N, ν C=C, δ NH a 1600 cm^{-1} ; ν C=N, C=C a 1673 cm^{-1} ; δ_{s} CH₂, δ NH a 1508 cm^{-1} ; δ_{s} CH₂, δ CH a 1496 cm^{-1} ; ω C-H₂, ω NH a 1376 cm^{-1} ; ω CH a 1137 cm^{-1} . RMN ^1H , (ver esquema 1) 6.11 ppm (s, 2 H) H-2 (1,3-metilendioxo); a 6.44 ppm (s, 1H) H-9; 6.67 ppm (s, 1 H) H-4; 7.02 ppm (s, 1 H) H-8; a 9.86 ppm (s, 1 H) N-H.

Síntesis (Z)-2-((piridin-2-il)metileno)-[1,3]dioxolo[4,5-f]-indolin-3-ona

Se utilizaron 200.1 mg (1.1179 mmol) de 1-(6-amino-1,3-benzodioxol-5-il)-1-etanona, y 145.3 mg (1.3579 mmol) de 2-piridincarboxaldehído se adicionaron en un vaso de precipitado y se colocaron en un microondas con una frecuencia de salida de 2450 MHz por 135 se-



Esquema 1. Síntesis del ligando (1)



Esquema 2. Síntesis del ligando (2)

gundos, los sólidos resultantes de color rojo se lavaron con metanol y se secaron al vacío, obteniéndose 270.9 mg (1.8555 mmol) para un rendimiento del 78.5 %, punto de fusión 233.7-234.8 °C; análisis elemental para $C_{15}H_{10}N_2O_3$, calculado %C 67.67; %H 3.79; %N 10.52, experimental %C 76.74; %H 3.87; %N 10.56, estos datos son similares a los reportados cuando la síntesis de la indolinona se realiza a partir de la chalcona. IR; ν N-H a 3338 cm^{-1} ; ν C=O a 1676 cm^{-1} ; ν C=N, ν C=C, δ NH a 1595 cm^{-1} ; δ_s CH₂, δ NH a 1509 cm^{-1} ; ν O-CO a 1275 cm^{-1} . RMN ¹H, (ver esquema 2), 6.11 ppm (*s*, 2H) H-2; 6.44 ppm (*s*, 1H) H-9; 6.67 ppm (*s*, 1H) H-4; 7.02 ppm (*s*, 1H) H-8; 7.60 ppm (*d*, 2H) H-11; 8.61 ppm (*d*, 2H) H-12; 9.86 ppm (*s*, 1H) H-5.

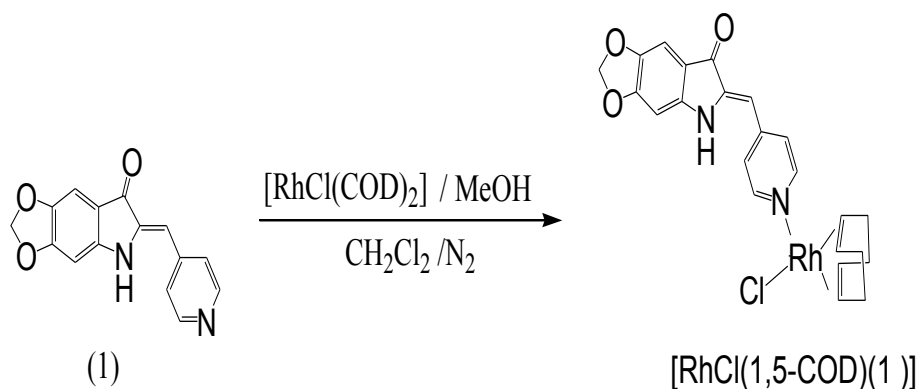
Síntesis del [RhCl(η^4 -1,5-COD)(1)]

Se purgan 2 mL de metanol con nitrógeno gaseoso, luego se adicionan 58.6 mg (0.1188 mmoles) de [RhCl(COD)₂], hasta su completa disolución, y finalmente se adicionan 63.2 mg (0.2377 mmoles) de (1), disueltos en 2 mL de metanol previamente burbujeado con nitrógeno gaseoso. La reacción se deja en agitación a temperatura ambiente (se realiza el seguimiento con placa cromatográfica), después de cinco minutos se observa la formación de un sólido color rojo y a los cuarenta minutos de reacción no se observa la presencia del ligante, la solución se filtra y se realizan lavados con metanol, obteniéndose unos sólidos rojos que pesaron .01145 gramos para un rendimiento del 94%. Punto fusión 255 °C (descomposición). Análisis elemental: Cal-

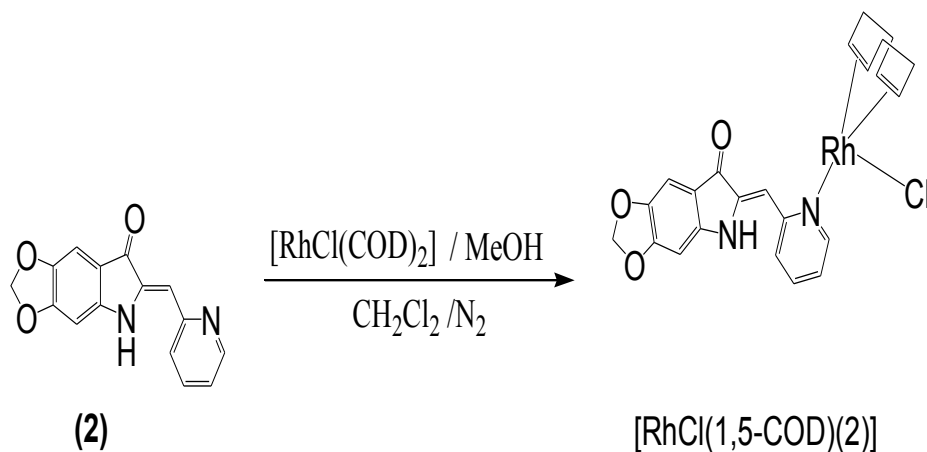
culado %C 53.96; % H 4.30; % N 5.47, experimental %C 54.02; % H 4.36; % N 5.62. ¹. IR; ν N-H a 3256 cm^{-1} ; ν =C-H (piridina) 3054 cm^{-1} ; ν_{as} C-H₂ a 2975 cm^{-1} ; ν_{as} COD 2954 cm^{-1} ; ν_s C-H₂ 2883 cm^{-1} ; ν_s COD 2836 cm^{-1} ; ν C=O 1685 cm^{-1} ; ν C=N, ν C=C, δ NH 1585 cm^{-1} ; ν C=N, C=C 1619 cm^{-1} ; δ_s CH₂, δ NH a 1510 cm^{-1} ; δ_s CH₂, δ CH a 1463 cm^{-1} ; ω C-H₂, ω NH 1376 cm^{-1} ; ω CH 1132 cm^{-1} . RMN ¹H, (ver figura 1) a 9.80 ppm (*s*, 1 H) H-5 (NH2); 8.63 ppm (*d*, 2 H) H-12; 7.60 ppm (*d*, 2H) H-11; 7,00 ppm (*s*, 1 H) H-8; 6.63 ppm (*s*, 1 H) H-4; a 6.39 ppm (*s*, 1 H), a 6,08 ppm (*s*, 2H) H-2; a 4.33ppm (*m*, 4H) H (1,5-COD); a 2.39 ppm (*m*, 4H) CH₂; a 1.92ppm (*m*, 4H) 1,5-COD.

Síntesis del [RhCl(η^4 -1,5-COD)(2)]

La reacción se realizó siguiendo los pasos en la síntesis del complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(1)], 54,2 mgr (0.1099 moles) de [RhCl(1,5-COD)], 58,5 mgr (0.2198 mmoles) de (2). Rendimiento del 93.68 %. Punto fusión 191-193°C (descomposición), análisis elemental, calculado % C 53.96; % H 4.30, % N 5.47; experimental % C 53.88; % H 4.23, % N 5.38. IR; ν N-H a 3369 cm^{-1} ; ν C=O a 1675 cm^{-1} ; ν C=N, ν C=C, δ NH a 1595 cm^{-1} ; δ_s CH₂, δ NH a 1509 cm^{-1} ; ν O-CO a 1275 cm^{-1} . RMN ¹H, (ver esquema 2) 10.05ppm (*s*, 1H) N-H; 8.67ppm (*m*, 1H) H-12; 7.78ppm (*m*, 1H) H-14; 7.59ppm (*m*, 1H) H-13; 7.21ppm (*m*, 1H) H-15; 6.96ppm (*m*, 1H) H-8; 6.84ppm (*m*, 1H) H-4; 6.50ppm (*m*, 1H) N-9; 6.04ppm (*s*, 2H) H-2; 4.41ppm (*m*, 4H) C-H; 2.37ppm (*m*, 4H) CH₂; 1.94ppm (*m*, 4H) CH₂.



Esquema 3. Síntesis del [RhCl(η^4 -1,5-COD)(1)]

Esquema 4. Síntesis de $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(2)]$

Reacciones de hidroformilación

Los complejos $[\text{RhCl}(1,5\text{-}\eta^4\text{-COD})(1)]$ fueron evaluados en la hidroformilación de eugenol, isoeugenol, 4-alilanol y *trans*-anetol con las siguientes condiciones: 80°C, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno 20 mL., tiempo de reacción 5 horas, presión 40 bar (H_2/CO , 1:1).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Complejo $\text{RhCl}(1,5\text{-}\eta^4\text{-COD})(1)$, El análisis elemental muestra que la relación Rh-indolinona, es de 1:1, y la relación de Rh-COD, es 1:1. En el espectro IR del complejo se presentan desplazamientos a mayores o menores frecuencias de las bandas de absorción, mostrando su coordinación al metal.

Una de las características del espectro IR del complejo $[\text{RhCl}(1,5\text{-}\eta^4\text{-COD})(1)]$, es que la frecuencia vibracional del enlace N-H, que en el ligante libre (1) se observa a 3317 cm^{-1} , en el complejo se ha desplazado a 3256 cm^{-1} , siendo consistente con el debilitamiento del enlace, siendo consistente con la pérdida de densidad electrónica por parte de la indolinona, indicando que se comporta como un donador σ . El mismo fenómeno es observado con el enlace C=O, en donde la vibración aparece a 1708 cm^{-1} , en el ligante libre y en el complejo metálico a 1685 cm^{-1} , mostrando el debilitamiento de este enlace, siendo consistente con un aumento en su densidad electrónica, esto puede ser un indicativo de la retrodonación de densidad electrónica que realiza el metal, a los orbitales π^* del ligando indolinona.

El espectro de RMN ^1H del complejo $[\text{RhCl}(1,5\text{-}\eta^4\text{-COD})(1)]$ (ver figura 2), presenta 10 señales, las cuales fueron asignadas como se ve en el esquema 1. Una característica importante de este espectro es que las señales se ven desplazadas, por ejemplo la señal del protón N-H, que en el complejo está a 9.80 ppm, en el ligante libre (1) se observa a 10.00 ppm, mostrando un aumento de la densidad electrónica, esto corrobora lo observado en el espectro IR, en donde el metal realiza una transferencia de carga metal ligando, aumentando la densidad electrónica de algunos de los protones de la indolinona. Además, de las señales del ligante indolinona, se observa una señal a 4.33 ppm, que ha sido asignada a los protones C-H del COD, además las señales a 2.39 ppm y 1.91 ppm, corresponden a los protones CH_2 del COD.

En el espectro Dept 135 del complejo $[\text{RhCl}(1,5\text{-}\eta^4\text{-COD})(1)]$, (ver figura 3) se observan 8 señales, dos de ellas pertenecen a grupos CH_2 : una señal a 102.79 ppm que corresponde al grupo metilendioxi, C-2, (102.30 ppm en el ligante libre) y la otra señal se presenta a 30.67 ppm correspondiente a los carbonos CH_2 del ligante 1,5-COD. Entre 86.26 y 85.90 ppm se observan múltiples señales asignadas a los carbonos olefinicos del ligante 1,5-COD.

Complejo $\text{RhCl}(1,5\text{-}\eta^4\text{-COD})(2)$, El análisis elemental muestra que la relación Rh-indolinona, es de 1:1, y la relación de Rh-COD, es 1:1. La característica primordial del espectro IR del complejo con respecto al ligando (2), es que las frecuencias vibracionales correspondientes al estiramiento del enlace N-H y C=O, muestran desplazamientos a mayores frecuencias, siendo esto consistente con el fortalecimiento del enlace N-H. Lo cual puede ser debido al aumento de la densidad elec-

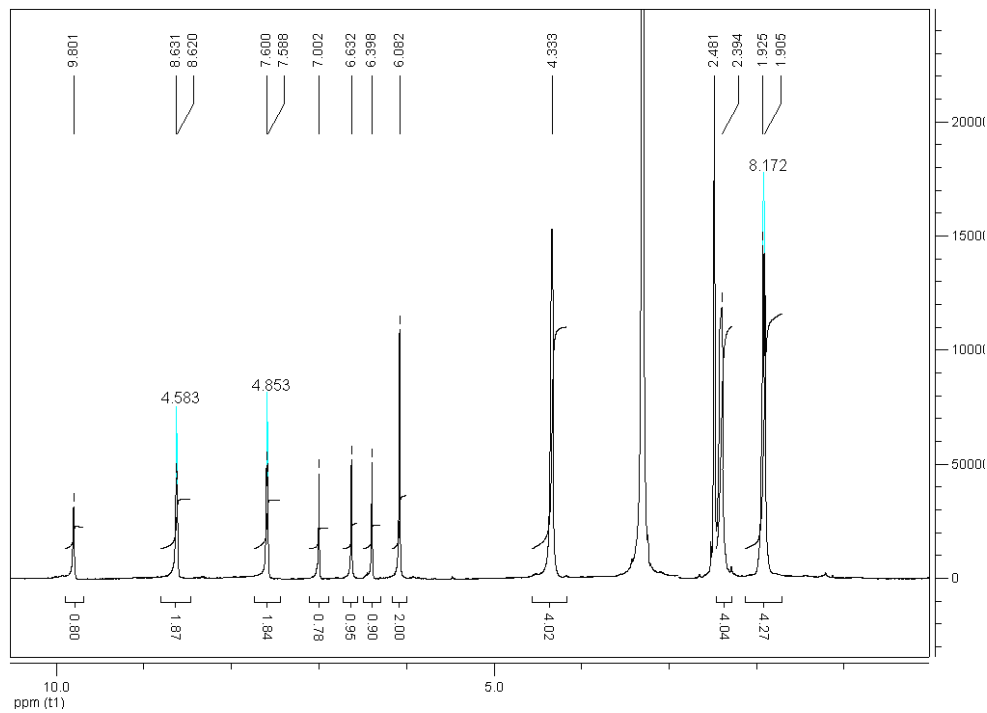


Figura 2. Espectro RMN ¹H de [RhCl(1,5-η⁴-COD)(1)], DMSO-*d*₆

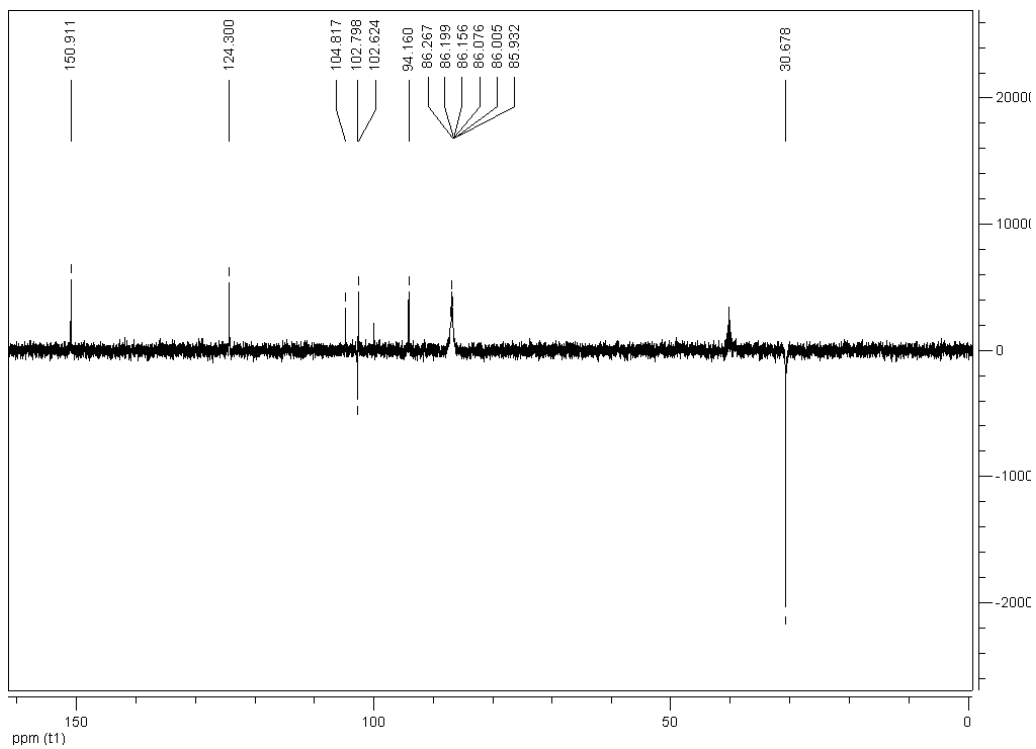


Figura 3. Espectro Dept 135 de [RhCl(1,5-η⁴-COD)(1)], DMSO-*d*₆

trónica por la transferencia de carga metal-ligando en el complejo.

El espectro de RMN ^1H (ver figura 4) del complejo $[\text{RhCl}(\eta^4\text{-1,5-COD})(2)]$, presenta 12 señales, las cuales fueron asignadas con respecto al esquema 2. La señal a 10.05 ppm, correspondiente al protón del N-H, ha sufrido un pequeño desplazamiento a campo alto, con respecto a la señal observada en el ligando libre (10.10 ppm).

El análisis elemental, los espectros IR y RMN en los complejos de rodio con los ligandos piridil-indolinonas, muestran que su coordinación se da a través del nitrógeno piridínico y que el metal realiza transferencias de carga a los orbitales del ligando, así la estructura propuesta para los complejos se muestra en las figuras 5 y 6.

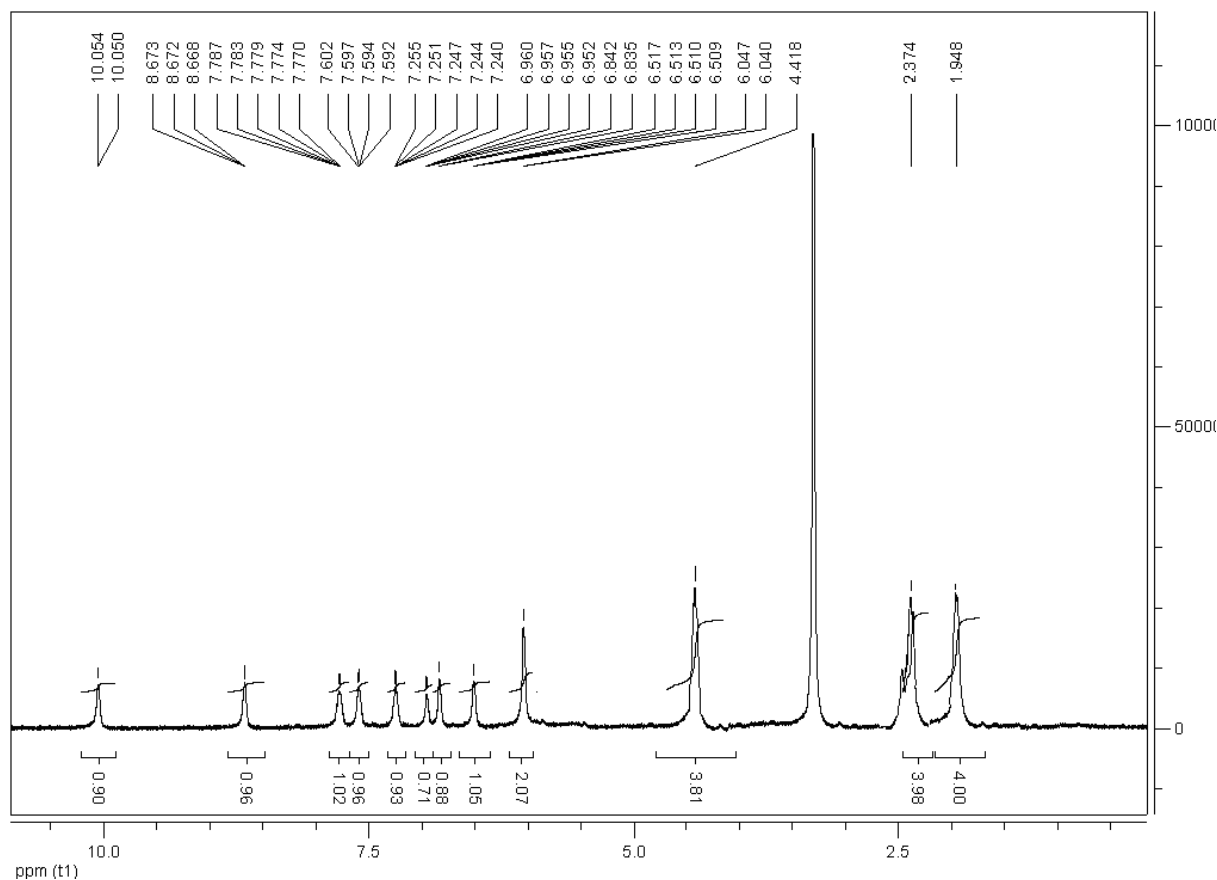


Figura 4. Espectro RMN ^1H de $[\text{RhCl}(1,5\text{-}\eta^4\text{-COD})(2)]$, $\text{DMSO-}d_6$

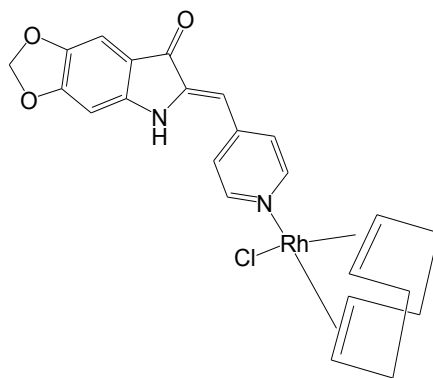


Figura 5. Estructura propuesta para el complejo $[RhCl(1,5-\eta^4-COD)(1)]$

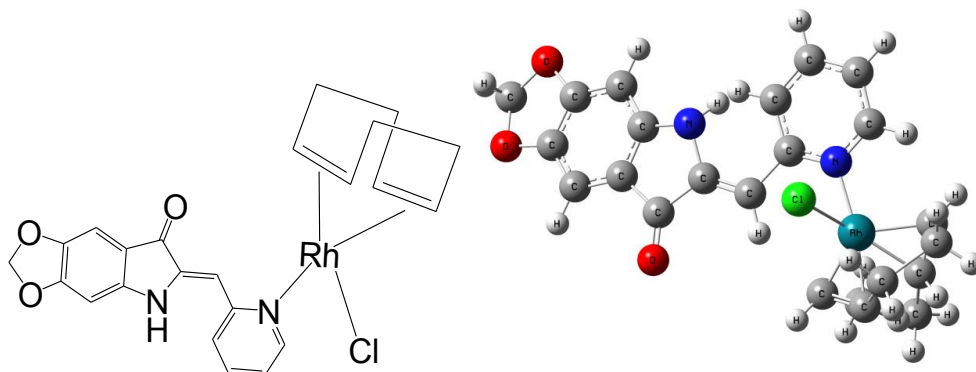


Figura 6. Estructura propuesta para el complejo $[RhCl(1,5-\eta^4-COD)(2)]$

Hidroformilación de alil y propenilbencenos

Las figuras 7 y 8 muestran los alil y propenilbencenos y los productos de las reacciones de hidroformilación de 4-alilanisol y *trans*-anetol.

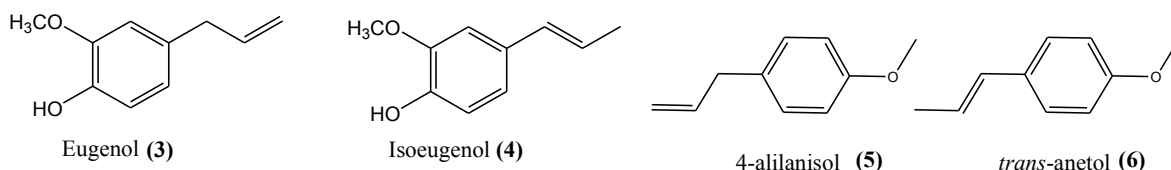


Figura 7. Estructuras de alil y propenilbencenos

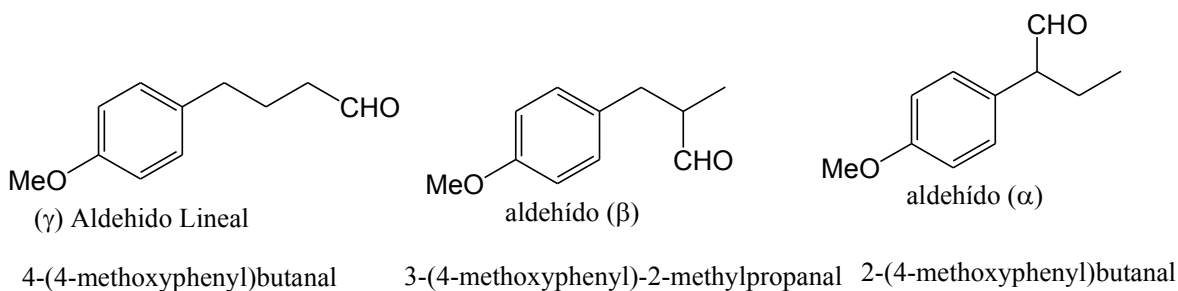


Figura 8. Aldehídos obtenidos en la hidroformilación de 4-alilanisol y *trans*-anetol

Las tablas I y II, permiten mostrar que los complejos presenta una alta selectividad y actividad en las reacciones en fase homogénea de hidroformilación, además, la posición del nitrógeno en el anillo de la piridil-indolinona, afecta la selectividad y actividad catalítica del metal central, especialmente cuando el sustrato es un alilbenceno. Además, en los dos complejos se presentan reacciones competitivas entre la hidroformilación y la isomerización, lo cual afecta posteriormente la selectividad de los aldehídos.

Comparando los complejos $[RhCl(1,5-\eta^4-COD)(1)]$ y $[RhCl(1,5-\eta^4-COD)(2)]$, en la hidroformilación de eugenol, se puede indicar que a pesar que los dos complejos presentan la misma actividad catalítica, (conversión 100 % en 5 horas), la quimioselectividad y la regioselectividad entre ellos es muy diferente, así el complejo $[RhCl(1,5-\eta^4-COD)(1)]$, presenta una mayor quimioselectividad hacia la formación de aldehídos y es más regioselectivo hacia el aldehído lineal, mientras que el complejo $[RhCl(1,5-\eta^4-COD)(2)]$, presenta reacciones de hidrogenación, hidroformilación y de isomerización, generando que además del aldehído lineal y β , se produce el aldehído α .

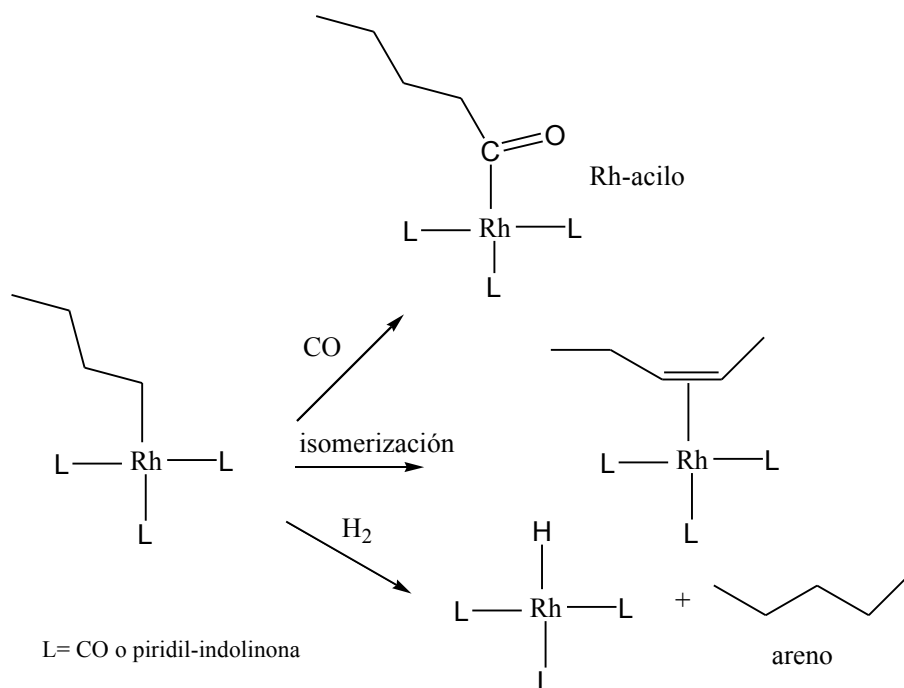
Esto nos indica que los factores estéricos y electrónicos de los complejos inducen que al formarse el metal-alquilo se puedan presentar las siguientes reacciones como se indica en el esquema 5:

La inserción del carbonilo, que da lugar a la formación del acilo.

La reacción de eliminación de hidrógeno β , que da lugar a la isomerización

La adición oxidativa de hidrógeno que daría lugar a la hidrogenación, con formación del areno.

Los resultados en las reacciones de hidroformilación con el ligante 2piridil-indolinona, son consistentes con un ligante fuerte donador σ de densidad electrónica, y un mal aceptor π , lo que genera una alta densidad electrónica en el átomo metálico. Por lo tanto, el metal realizará una fuerte transferencia de carga desde los orbitales $d\pi$ llenos del metal a los orbitales $p\pi^*$ del CO, fortaleciendo los enlaces Rh-CO y por lo tanto, dificultando de este modo la disociación y por consiguiente, la migración del CO al enlace Rh-alquilo, esto hace que se favorezca la reacción de eliminación de hidrógeno β , del intermediario Metal-alquilo, generando la especie H-Rh-(iolefina) y aumentando por lo tanto, la velocidad de las reacciones de isomerización.



Esquema 5. Reacciones competitivas en la hidroformilación de alil y propenilbencenos

Tabla I. Hidroformilación de Eugenol, Isoeugenol, 4-ailianisol y trans-anetol con el complejo $[\text{RhCl}(\eta^3\text{-1,5-COD})(\text{L})]$

Sustrato	TOF (h^{-1})	areno	%conv	%.	Selectividad hacia aldehídos
Eugenol (3)	600	0	100	51	1.3 33.7 65
Isoeugenol (4)	336	0	56	44	17.4 61.8 10.8
4-ailianisol(5)	600	0	100	19	12.8 28.9 58.3
trans-anetol (6)	327	5..6	54	46	41.9 43.6 14.5

Condiciones: Temperatura 80 °C, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno 20 mL., tiempo de reacción 5 horas, presión 40 bar (H_2/CO , 1:1).. TOF = moles sustrato/(moles catalizador tiempo)

Tabla II. Hidroformilación de Eugenol, Isoeugenol, 4-ailianisol y trans-anetol con el complejo [RhCl(η^4 -1,5-COD)(2)]

Sustrato	TOF(h ⁻¹)	areno	%conv	%conv.	Selectividad hacia aldehídos
Eugenol (3)	600	3.8	100	64	14.5 41.0 44.5
Isoeugenol (4)	282	0	47	53	47.4 40.8 11.8
4-ailianisol(5)	600	0	100	61	19.6 41.7 38.7
Trans-anetol (6)	360	9.6	60	40	46.8 38.6 14.6

Condiciones: Temperatura 80 °C, relación catalizador sustrato 1:3000, solvente benceno 20 mL., tiempo de reacción 5 horas, presión 40 bar (H₂/CO, 1:1).

Para poder corroborar estas observaciones, es vital continuar con el estudio de las reacciones de hidroformilación de alil y propenilbencenos, con los complejos de rodio piridil-indolinonas, estudiando además, el efecto de la temperatura, solvente, efecto de la presión.

CONCLUSIONES

Los ligantes piridil-Indolinonas se coordinaron a Rodio y los espectros IR y RMN, muestran que se presentan transiciones de transferencia de carga metal-ligando, lo cual genera desplazamientos a campo alto de algunas de las señales en el complejo.

Los estudio en fase homogénea de hidroformilación, muestran que los complejos son activos y la selectividad es afectada por los factores estéricos y electrónicos del ligante indolinona, así, la indolinona 4-piridil, induce una mayor selectividad hacia aldehídos lineales, mientras que la indolinona 2-piridil, genera que el metal presente reacciones competitivas de hidroformilación, isomerización y de hidrogenación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Quindío por la financiación del proyecto 608 de la vicerrectoría de investigaciones.

BIBLIOGRAFÍA

1. (a) T. Van Vu; H. Kosslick; A. Schulz; J. Harloff; E. Paetzold; H. Lund; U. Kragl; M. Schneider; G. Fulda, *Microporous and Mesoporous Materials* 154 (2012) 100–106; (b) A. A. Dabbawala; H. C. Bajaj; G. V.S. Rao; S. H.R. Abdi, *Applied Catalysis A: General* 419–420 (2012) 185–193; (c) M. Marchetti, S. Paganelli, E. Viel, *J. Mol. Catal. A* 222 (2004) 143–151.
2. (a) H.H. Storch, *Adv. Catal.* 1 (1948) 115; (b) H.H. Storch, N. Golubic, R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley-VCH, 1951. p. 441.
3. C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, H.-W. Bohnen, *Applied Homogeneous Catalytic with Organometallic Compounds – A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, second ed., Wiley-VCH, 2002.
4. S.K. Sharma, P.A. Parikh, R.V. Jasra, *J. Mol. Catal.* 316 (2010) 153–162.
5. (a). C.D. Frohning, C.W. Kohlpaintner, *Appl. Homog. Catal. Organomet. Compd.* (2003) 31–33.
6. (a) D.H. Grayson, *Nat. Prod. Rep.* 3 (1988) 419; (b) H. Siegel, W. Himmele, *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* 19 (1980) 178
7. (a) J.-M. Frances, A. Thorez, Ph. Kalck, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 213; (b) Ph. Kalck, D.C. Park, F. Serein, A. Thorez, *J. Mol. Catal.* 36 (1986) 349; (c) L. Kollár, E. Farkas, J. Bâtiu, *J. Mol. Catal. A* 115 (1997) 83
8. (a) C. Choi, K. Park, J. Lee, Y. Jeon, K. Liu, S. Oh, D. Kim, S. Yea, *Eur. J. Pharm.* 576 (2007), 151; (b) W.E. Erman, *Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1985.
9. (a) L. Kollhar, E. Farkas, J. Batiu, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 115 (1997) 283–288; (b) C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato, M. Marchetti, *Chirality* 3 (1991) 355.
10. (a) G. Erre, S. Enthaler, K. Jung, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 280 (2008) 148; (b) M. Dièguez, O. Pàmies, C. Claver, *Tetrahedron: asymmetry*, 15, (2004), 2113.
11. E. Nagy, B. Heil, S. Torös, *J. Organomet. Chem.* 586 (1999) 101.
12. A. Schmidt, P. Eilbracht, *J. Org. Chem.* 70, (2005), 5528, G. Angelowski, P. Eilbracht, *Tetrahedron*, 59, (2003), 8265.
13. E. Slivinskii, N. V. Kolesnichenko, *Russ. Chem. Bull, Inter. Ed.* 53, (2004) 2449.
14. (a) V. Landaeta, M. Peruzzini, V. Herrera, C. Bianchini, R. Sánchez-Delgado, A. Goeta, F. Zanobini, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 1039. (b) P. Ribeiro, C. Donnici, E. N. dos Santos, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006), 2037.
15. A. C. da Silva, K. C.B. de Oliveira, E. V. Gusevskaya, E. N. dos Santos *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 179 (2002) 133–141
16. M. R. Axet, S. Castellón, C. Claver, *Inorganica Chimica Acta* 359 (2006) 2973–2979
17. (a) F. Cuenú, R. Abonia, J. Cobo, C. Glidewell, *C. Acta Cryst.* C66 (2010) 589–592; (b) P. Cuervo, R. Abonia, J. Cobo, C. Glidewell, *C. Acta Cryst.*, C. 63 (2007), 99–101; (c) J.G. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 13, (1880), 2342; (d) Cuervo Prada Paola Andrea, *SÍNTESIS Y TRANSFORMACIONES QUÍMICAS DE 2-AMINO-4,5-METILENDIOXICHALCONAS*, Tesis Doctoral, Universidad del Valle, Cali- Colombia, 2008, pag 164-179.