

CIENCIA 22 (Número Especial), 95 - 103, 2014
Maracaibo, Venezuela

Hidroformilación homogénea y bifásica acuosa de oleato de metilo usando sistemas rodio/fosfina como precatalizadores

Merlín Rosales^{1*}, Jairo Rosales¹, Inés Pacheco¹, Pablo Baricelli², Luis G. Meleán²
y Eduardo Arguello³

¹Departamento de Química, Laboratorio de Química Inorgánica, Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Maracaibo, Venezuela. ²Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Carabobo.

³Universidad de Cartagena, Facultad de Farmacia, Cartagena de Indias, Colombia.

Recibido: 13-02-14 Aceptado: 30-05-14

Resumen

En el presente trabajo se estudió la hidroformilación de oleato de metilo (OM) utilizando sistemas de rodio con ligandos fosfina, tales como la trifetilfosfina (PPh₃), la difenil(fenil-*m*-sulfonato de sodio)fosfina (trifenilfosfina monosulfonada, tffms), la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (difos) y la 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (trifos); se utilizó el sistema no modificado de rodio (Rh) para efectos comparativos. Los sistemas Rh/fosfina resultaron ser precatalizadores muy activos para la hidroformilación homogénea de este sustrato (Rh/3PPh₃ > Rh > Rh/PPh₃ > Rh/difos > Rh/trifos), bajo condiciones moderadas de reacción (T = 100°C, P = 15-55 atm), encontrándose porcentajes de conversión mayores al 80% a 55 atm; el producto mayoritario fue el 9-formilestearato de metilo, con regioselectividades en el rango de 93 a 96%. Finalmente, se llevó a cabo la hidroformilación de OM en medio bifásico-acuoso utilizando el sistema de Rh/3tffms; este sistema resultó ser catalíticamente activo para esta reacción y regioselectivo hacia el 9-formilestearato de metilo pudiendo ser reutilizada la fase acuosa hasta dos veces sin pérdida de la actividad y selectividad.

Palabras claves: Hidroformilación, oleato de metilo, rodio, fosfina.

Homogeneous and aqueous-biphasic hydroformylation of methyl oleate by using rhodium/phosphine systems as precatalysts

Abstract

In the present work, the hydroformylation of methyl oleate (MO) using rhodium systems with phosphine ligands, such as triphenylphosphine (PPh₃), diphenyl(sodium-*m*-sulfonylphenyl)phosphine (monosulfonated triphenylphosphine, tppms), 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane (diphos) and 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane (triphos) was studied; the unmodified rhodium catalyst (Rh) was used for comparison. The Rh/phosphine systems proved to be very active precatalysts for the homogeneous hydroformylation of this substrate

* Autor para la correspondencia: merlinrosalesaiz@gmail.com

(Rh/3PPh₃ > Rh > Rh/PPh₃ > Rh/diphos > Rh/triphos), under mild reaction conditions (T= 100°C, P= 15-55 atm), obtaining conversions over 80% at 55 atm; the major product was methyl 9-formylstearate, with regioselectivities in the range of 93 to 96%. Finally, OM hydroformylation in aqueous-biphasic medium was carried out using the Rh system containing monosulfonated triphenylphosphine, Rh/3tppms; this system proved to be catalytically active for this reaction and regioselective toward methyl 9-formylstearate and the aqueous phase can be reused up to two times without loss of activity and selectivity.

Keywords: Hydroformylation, methyl oleate, rhodium, phosphine.

Introducción

La hidroformilación de olefinas ha sido extensamente estudiada debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas (1). En la actualidad un gran número de investigaciones están dirigidas hacia la hidroformilación de olefinas naturales como alilbenzenos y terpenos, y más recientemente de aceites vegetales y moléculas modelo (2). Los aceites vegetales consisten de ésteres de triglicéridos con tres ácidos dominantes que presentan dobles enlaces internos: oleico, linoleico y linoléico.

La hidroformilación de aceites vegetales (AV) y de compuestos modelo, como por ejemplo el oleato (OM) y el linoleato de metilo (LM), es de gran importancia debido al interés que se tiene en la actualidad en materiales biológicos como fuentes renovables de energía y como materia prima para la obtención de productos de alto valor agregado. En las últimas décadas, los AV se han usado para la producción de biodiesel. Sin embargo, investigaciones recientes han mostrado que los AV puros no son un reemplazo directo de combustibles biodiesel debido a la alta viscosidad y a su alta masa molecular. Para solventar estos problemas, se ha usado la transesterificación, la cual consiste en la reacción de un AV con un alcohol en presencia de una base fuerte para liberar las tres cadenas ésteres del esqueleto glicerina; los ésteres grasos obtenidos se denominan biodiesel y se pueden usar puros o mezclados con diesel de petróleo (3, 4).

Por otro lado, los productos de hidroformilación de materiales grasos insatura-

dos generan productos que, dependiendo del catalizador y del sustrato utilizado, pueden tener aplicación como lubricantes, plastificantes, gomaespuma y como material de recubrimiento (4).

A pesar de la gran importancia de estudiar la hidroformilación de ésteres de ácidos grasos, existen muy pocos reportes de la hidroformilación de AV y de moléculas modelo utilizando sistemas catalíticos de cobalto y rodio.

Frankel y col. (5) reportaron el uso de complejos de cobalto para la hidroformilación (P(CO/H₂)= 240-320 atm) de ésteres de ácidos grasos (OM y LM). Con el complejo Co₂(CO)₈, a 100-110°C se obtuvieron los aldehídos como productos, mientras que a temperaturas entre 175 y 190°C se produjeron los alcoholes correspondientes; los productos obtenidos fueron mayoritariamente los productos ramificados (una mezcla de 5-hasta 13-formil- o hidroximetilestearato). Con el aumento de la temperatura y en presencia del catalizador modificado con tributilfosfina se incrementó la proporción del producto lineal (19-hidroxinonadecanoato de metilo).

Posteriormente, estos autores reportaron el uso de un sistema rodio/trifenilfosfina para la hidroformilación de AV y de derivados de ácidos grasos insaturados. La hidroformilación de OM fue realizada bajo condiciones moderadas de reacción (95-110°C y 30-130 atm CO/H₂), obteniendo tanto el 9- y el 10-formilestearato de metilo (FEM) en un 90-99% (6). Cuando el sustrato es un AV, a 100°C y 70 atm de presión

este sistema conlleva a una mezcla de FEM, formiloleato de metilo (FOM) y diformiltearato (DFE), mientras que a 150°C y 100 atm los únicos productos fueron FEM y DFE (7). Los grupos de Frankel y Pryde han publicado revisiones de estos y otros trabajos relacionados con la hidroformilación de AV y moléculas modelo (8, 9).

El grupo de investigación de van Leeuwen (10) reportó la hidroformilación de OM de alta pureza y técnico (conteniendo 84% de OM y 13.5% de LM) utilizando un catalizador de rodio modificado con un fosfito voluminoso, el tris(2-*ter*-butil-4-metilfenil)fosfito, obteniéndose actividades bastante altas, las cuales fueron medidas como frecuencia catalítica (400-500 mol de producto por mol de catalizador por hora), bajo condiciones moderadas de reacción (T= 50-120°C, P(CO/H₂)= 50-80 atm en tolueno) para el OM puro y actividades un poco menores para el OM técnico.

Finalmente, Kandamarachchi y col. (11, 12) han estudiado la hidroformilación de AV, tales como los aceites de soya y de linaza, y moléculas modelo (OM, LM, trioleina y trilinoleina) usando sistemas de rodio conteniendo ligando trifenilfosfina y trifenilfosfito, bajo condiciones moderadas de reacción, resultando el sistema con PPh₃ más activo que el sistema con P(OPh)₃.

En el presente trabajo se reporta un estudio detallado de la hidroformilación homogénea y bifásica acuosa de OM utilizando sistemas de rodio conteniendo ligandos fosfinas, bajo condiciones moderadas de reacción.

Materiales y métodos

Todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera inerte. El OM se preparó por esterificación del ácido oleico con metanol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador y se purificó por destilación antes de ser usado (13). El complejo Rh(acac)(CO)₂ se sintetizó de acuerdo al método reportado en

la literatura (14), mientras que los precatalizadores que se utilizaron en las reacciones de hidroformilación se formaron *in situ* por adición de los equivalentes necesarios de la fosfina correspondiente al complejo dicarbonílico de rodio.

Las reacciones de hidroformilación tanto en fase homogénea como en medio bifásico acuoso se llevaron a cabo en un reactor de acero Parr Instruments modelo 4843, el cual consta de un puerto para la extracción de muestras y de una consola donde se pueden medir digitalmente la presión, la temperatura y la velocidad de agitación de la mezcla de reacción.

En un experimento típico de hidroformilación homogénea, en un vaso de vidrio pyrex dentro del reactor se colocaron los componentes del sistema catalítico (complejo de rodio y la fosfina correspondiente), el OM y el solvente tolueno (volumen total de reacción 30 o 40 mL). El sistema se desoxigenó mediante tres ciclos de carga y descarga con gas inerte y se comenzó a calentar hasta alcanzar la temperatura de trabajo (100°C), momento en el cual se cargó con la presión correspondiente de gas de síntesis (15 o 55 atm); éste se considera como el tiempo cero de la reacción. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción periódicamente y se analizaron por cromatografía de gases, usando un equipo marca VARIAN Serie 3300, acoplado a un detector de ionización a la llama (FID). Adicionalmente, los productos de estas reacciones se caracterizaron en un cromatógrafo de gases HEWLETT PACKARD 5890 SERIE II PLUS con detector cuadrupolar de masa (impacto electrónico) y una columna ULTRA HP-2 (5% de fenilmetilsilicona) de 25 m, utilizando helio como gas de arrastre; la cuantificación se llevó a cabo en un computador HP VECTRA XM SERIE III acoplado al espectrómetro de masa. Cada reacción fue repetida al menos dos veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Para calcular las velocidades, se graficó la concentración molar de los productos aldehídos en función del tiempo en segundo a porcentajes de hidroformilación bajos para aplicar el método de las velocidades iniciales (15).

Las reacciones de hidroformilación en medio bifásico acuoso se realizaron de una manera similar a la reacción homogénea ($T= 100^{\circ}\text{C}$, $P= 55\text{ atm}$), disolviendo los componentes del sistema catalítico en agua (15 mL), mientras que los componentes orgánicos se disolvieron en tolueno (volumen total de la fase orgánica: 15 mL). Una vez finalizada la reacción, la mezcla catalítica se dejó reposar hasta la separación espontánea de las capas y la capa acuosa fue removida cuidadosamente mediante un embudo de separación bajo atmósfera inerte. Para las reutilizaciones sucesivas, se tomó la capa acuosa que contiene el sistema catalítico y se añadió una nueva solución orgánica conteniendo el OM y el estándar interno.

Resultados y discusión

1. Hidroformilación homogénea de oleato de metilo con sistemas Rh/fosfina

Los complejos de rodio que se utilizaron como precatalizadores en las reacciones de hidroformilación de oleato de metilo (OM) se formaron *in situ* por adición de uno o tres equivalentes de trifenilfosfina (Rh/ PPh_3 y Rh/ 3PPh_3 , respectivamente), de un equivalente de 1,2-bis(difenilfosfino)etano (Rh/difos) o de un equivalente de 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (Rh/trifos) al complejo Rh(acac)(CO) $_2$. Estos sistemas forman, bajo las condiciones de hidroformilación, complejos hidruro-carbonilo de rodio (I) de estructura bipirámide trigonal (bpt), que por disociación de un ligando generan las especies catalíticamente activas (ECA) correspondientes de estructura planar cuadrada, tal como se muestra en la figura 1. Cuando se adiciona un equivalente de trifenilfosfina,

la especie que se genera es RhH(CO) $_2$ (PPh_3) mientras que usando tres equivalentes se favorece la ECA con dos trifenilfosfina, RhH(CO)(PPh_3) $_2$ (16). Para los sistemas con fosfinas bi- y tridentadas se favorecen especies hidruro-carbonilo enlazados de modo κ^2 , es decir con dos átomos de fósforo coordinados (16-18).

En la figura 2 se muestran los posibles productos de la hidroformilación del OM, el 9- y el 10-formilestearato (FEM); sin embargo, bajo las condiciones de reacción es posible la formación de algunos sub-productos, tales como el compuesto saturado originado por la hidrogenación del doble enlace C=C, el estearato de metilo (EM) o compuestos insaturados producto de la isomerización del sustrato, isomerización *cis-trans* a elaidato de metilo o por migración de doble enlace (19), lo cual a su vez puede conducir a la formación de otros FEM por su consecuente hidroformilación.

Los precursores Rh/fosfina mostraron ser catalíticamente activos para la hidroformilación homogénea de OM bajo condiciones moderadas de reacción. Se observaron, además de la formación de algunos isómeros, dos productos de hidroformilación. El espectro de masas del producto mayoritario (figura 3) muestra el pico del ion molecular a $M^+ 326\text{ u.m.a}$, el cual corresponde a la masa molecular del formilestearato de metilo (FEM). El siguiente pico se observa a una relación m/z de 296 u.m.a asignable a la pérdida de 30 u.m.a correspondiente a la generación de formaldehído. Además, se observaron dos picos de mayor intensidad (pico base) a 264 y 222 u.m.a, respectivamente; el primero correspondiente a la disminución de 32 unidades del fragmento de 296 u.m.a. (pérdida de metanol) y el segundo corresponde a la pérdida de 74 unidades del fragmento de 296 u.m.a. por la formación del enolato MeOC(OH)=CH_2 a través del rearrreglo de McLafferty. Finalmente el pico de 214 u.m.a. corresponde al fragmento $M+1$ producto de la pérdida de 113 unidades del pico

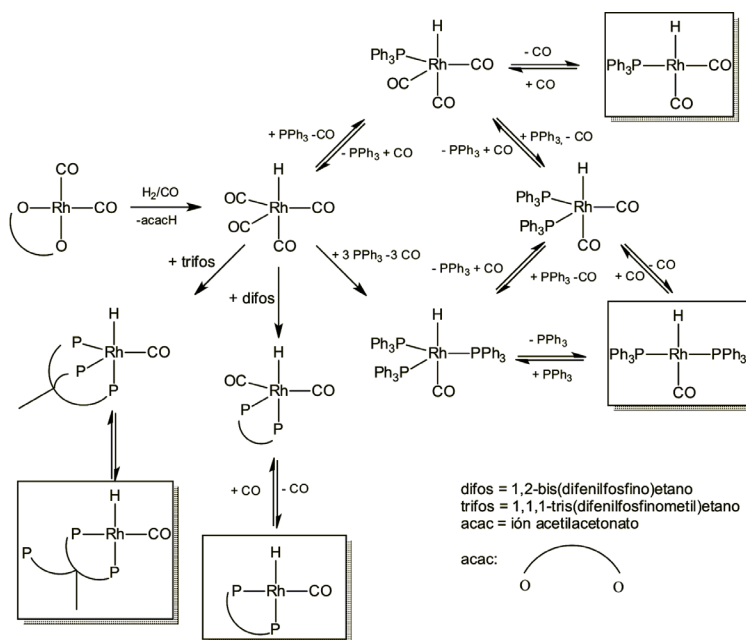


Figura 1. Especies organometálicas que se forman en las reacciones de hidroformilación con sistemas de Rh conteniendo fosfinas mono-(16), bi- (17) y tridentadas (18).

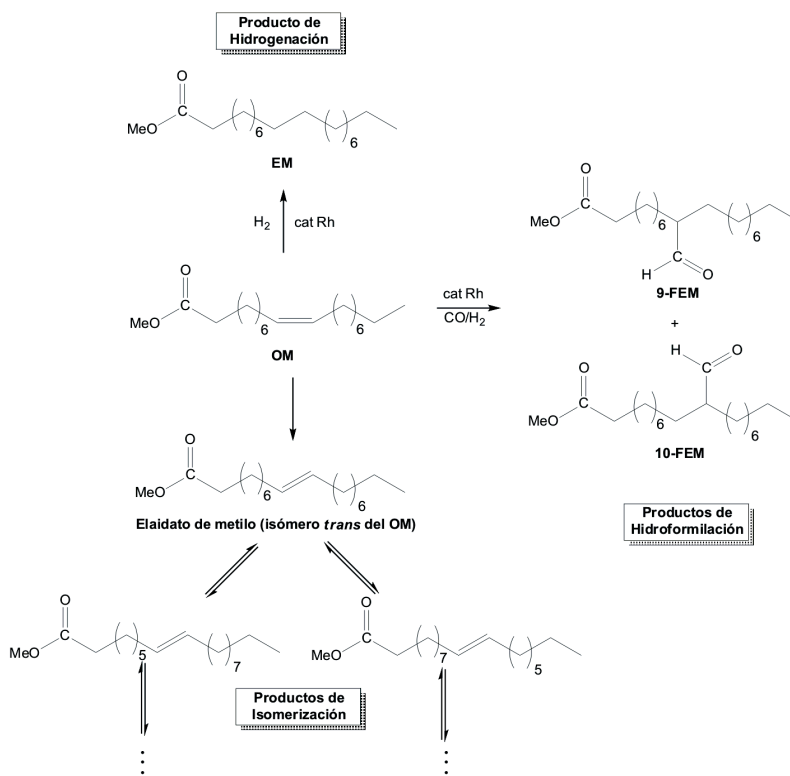


Figura 2. Productos posibles de la reacción de hidroformilación del oleato de metilo.

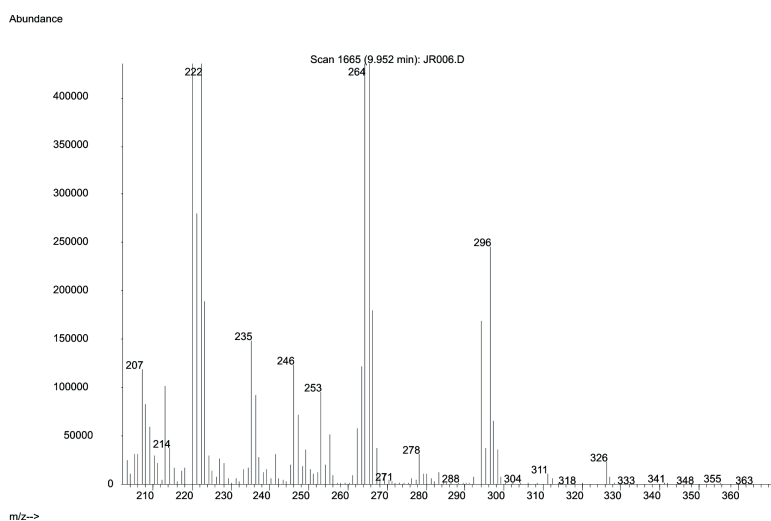


Figura 3. Espectro de masas del producto mayoritario de la hidroformilación del oleato de metilo: 9-formilestearato de metilo (9-FEM).

de ión molecular, lo que establece que el grupo formilo se encuentra en posición 9. Sobre la base de estos resultados se puede inferir que el producto mayoritario es el 9-formilestearato de metilo (9-FEM), mientras que el producto minoritario podría ser el 10-FEM. En ninguna de las reacciones se observó la formación del producto de hidrogenación, el estearato de metilo (EM). Un perfil de la hidroformilación de OM con el sistema de Rh/3PPh₃ se muestra en la figura 4. Como se puede observar en los primeros 15 min (900 s) se observa únicamente la formación de isómeros (13%) y a partir de ese momento se comienza a formar el 9-FEM, incrementándose linealmente en las primeras 2 h (7200 s), alcanzando un 28% en el transcurso de 4 h (14.400 s); el 10-FEM se obtiene solamente en un 1% mientras que los isómeros se mantienen en un porcentaje alrededor del 10% durante toda la reacción.

Si se toma en cuenta la porción lineal de la gráfica de concentración molar de aldehídos en función del tiempo en segundos se puede determinar la velocidad inicial de la reacción. En la tabla 1 se muestran los resultados de actividad catalítica en porcentaje de conversión (4 h) y en velocidad inicial

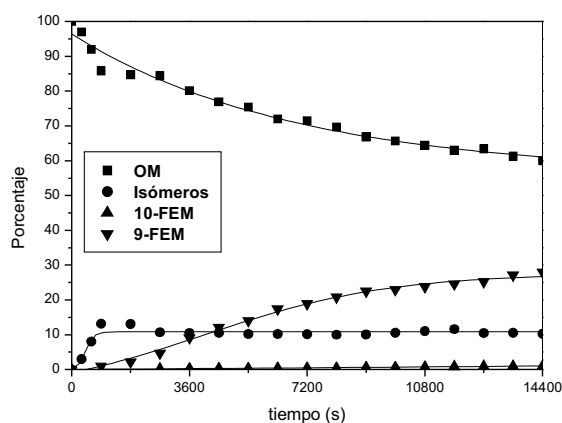


Figura 4. Perfil de reacción de la hidroformilación homogénea del oleato de metilo catalizada por el sistema Rh/3PPh₃.

(v_i) para los sistemas Rh/fosfina; se evaluó la actividad de sistema de rodio no modificado con fosfina (Rh) para efectos de comparación. Como se puede observar, el orden de actividad catalítica fue Rh/3PPh₃ > Rh > Rh/PPh₃ > Rh/difos > Rh/trifos; la menor actividad de los sistemas con fosfinas bi- y tridentadas se debe probablemente al mayor efecto estérico comparado con la trifenilfosfina. Este es el primer estudio del uso de

Tabla 1

Actividades catalíticas y selectividades para la hidroformilación homogénea del oleato de metilo con los sistemas Rh/fosfina, bajo condiciones moderadas de presión (15 atm)

Sistema Catalítico	Especie activa	% aldehídos	% Isómeros	(9)/(10)	10 ⁶ v _i
Rh	RhH(CO) ₃	13	12	20	(2,13 ± 0,15)
Rh/PPh ₃	RhH(CO) ₂ (PPh ₃)	11	13	20	(1,70 ± 0,15)
Rh/3PPh ₃	RhH(CO)(PPh ₃) ₂	28	11	24	(3,84 ± 0,18)
Rh/difos	RhH(CO)(κ ² -difos)	8	12	17	(0,88 ± 0,02)
Rh/trifos	RhH(CO)(κ ² -trifos)	6	14	15	(0,76 ± 0,01)

Condiciones: (Rh) = 1.25 mM, (OM) = 0.125 M, T = 100°C, t = 4h, solvente: tolueno (V_{total} = 40 mL).

Tabla 2

Actividades catalíticas y selectividades para la hidroformilación homogénea del oleato de metilo con los sistemas Rh/fosfina, bajo condiciones mas altas de presión (55 atm)

Sistema Catalítico	Especie activa	TOF	t (h)	% aldehídos	% Isómeros	(9)/(10)
Rh	RhH(CO) ₃	20	4	80	10	19
Rh/PPh ₃	RhH(CO) ₂ (PPh ₃)	17	5	84	9	20
Rh/3PPh ₃	RhH(CO)(PPh ₃) ₂	29	3	85	8	21
Rh/difos	RhH(CO)(difos)	14	6	84	8	20
Rh/trifos	RhH(CO)(trifos)*	13	6	82	9	19

Condiciones: (Rh) = 1.67 mM, (OM) = 0.167 M, T = 100°C, solvente: tolueno (V_{total} = 30 mL); TOF: mol de producto por mol de catalizador en una hora.

sistemas de rodio con fosfinas bi- y tridentadas reportado en la literatura. Los sistemas requieren de un periodo de inducción para la formación de las especies activas menor a 10 min para el sistema no modificado de rodio, de alrededor de 10 min para los sistemas con trifenilfosfina y mayor de 15 min para los sistemas con fosfinas bi- y tridentadas. Los porcentajes de isomerización oscilan entre 11 y 14%, mientras que las relaciones entre el producto 9-FEM y 10-FEM (relación (9)/(10)) es 20 y 24 para los sistemas con trifenilfosfina (1 y 3 equivalentes, respectivamente) y menores para las fosfinas bi- y tridentadas (17 y 15, respectivamente). La variación de los equivalentes de PPh₃ no afecta significativamente la actividad hacia los productos de hidroformilación ni de los sub-productos.

Cuando la presión se incrementa de 15 a 55 atm, todos los sistemas mostraron actividades muy elevadas (tabla 2), obteniéndose conversiones finales hacia los aldehídos que varían entre 82 y 85% (relaciones (9)/(10)) alrededor de 20) con porcentajes de isomerización inferiores a 10%.

2. Hidroformilación de oleato de metilo con el sistema Rh/3tffms en medio bifásico acuoso

Como se sabe, uno de los problemas principales asociados con la catálisis homogénea es la recuperación y reciclaje del catalizador; una manera elegante de solventar este problema de separación es la utilización de la catálisis bifásica acuosa (20). En vista de los resultados obtenidos en el medio ho-

Tabla 3
Actividades catalíticas y selectividades para la hidroformilación bifásica acuosa del oleato de metilo con el sistemas Rh/3TFFMS

Reutilización	% aldehídos	% Isómeros	(9)/(10)
Original	54	8	14
Primera	50	10	15
Segunda	52	10	19
Tercera	10	15	30

Condiciones: (Rh) = 3.3 mM en agua (15 mL), (OM) = 0.33 M en tolueno ($V_{\text{total}} = 15 \text{ mL}$), $P(\text{CO}/\text{H}_2) = 55 \text{ atm}$, $T = 100^\circ\text{C}$.

mogéneo con el sistema Rh/3PPh₃, se llevaron a cabo reacciones en medio bifásico acuoso utilizando la trifenilfosfina monosulfonada (tffms). La hidroformilación bifásica acuosa de OM fue realizada con el sistema Rh/3tffms (tabla 3), pudiendo ser reutilizado el sistema catalítico de la fase acuosa dos veces sin pérdida de la actividad ni cambios significativos en la selectividad, encontrándose una conversión superior al 60%, con una actividad promedio hacia la formación de los aldehídos del 52%; la reacción de isomerización es igual o menor del 10%. Uno de los factores a los cuales se puede atribuir la alta actividad para esta reacción, es que el ligando hidrosoluble utilizado, la trifenilfosfina monosulfonada (TFFMS), posee propiedades tensoactivas, lo cual le permite al complejo alcanzar altas concentraciones en la interfase y de esta manera favorecer la reacción de hidroformilación del OM hacia la producción de aldehídos (21, 22).

Conclusiones

Los sistemas de rodio formados *in situ* por adición de trifenilfosfina, difosfina y trifosfinas mostraron ser precatalizadores activos para la hidroformilación de oleato de metilo a 9-formilestearato de metilo, con regioselectividades superiores al 93%; el catalizador más activo fue Rh/3PPh₃. El sistema análogo con trifenilfosfina monosulfonada, Rh/3TFFMS, resultó ser catalíticamente activo para la hidroformilación bifásica acuosa

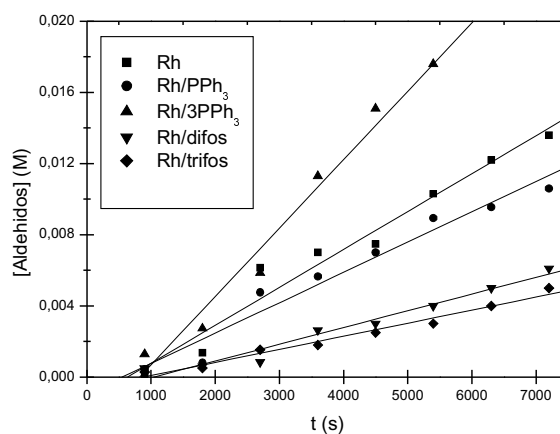


Figura 5. Región lineal de las gráficas [aldehído] *versus* tiempo para la hidroformilación homogénea del oleato de metilo catalizada por los sistemas Rh/fosfina.

del OM, pudiendo ser reutilizada la fase acuosa que contiene el catalizador hasta dos veces sin pérdida de la actividad y selectividad (porcentaje promedio 52%, regioselectividad promedio de 94% hacia la formación del 9-FEM). Este es el primer trabajo relacionado con el uso de sistemas de rodio con fosfinas bi- y tridentadas en la hidroformilación homogénea de OM reportado en la literatura, así como también el primer reporte de esta reacción catalizada en medio bifásico acuoso.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la División de Investigación de la Facultad Experimental de Ciencias y al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de la Universidad del Zulia por los financiamientos otorgados para la realización del presente trabajo.

Referencias bibliográficas

1. BHADURI S., MUKESH D. **Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications**. John Wiley and Sons Publications. Nueva York (USA). 70-73. 2000.
2. ROSALES M., BARICELLI P.J., GONZALEZ A. **Ciencia** 20: 73-85. 2012.
3. KURZIN A.V., EVDOKIMOV A.N., PAVLOKA O.S., ANTIPINA V.B. **Russ J App Chem** 80: 842-845. 2007.
4. ALTIPARMAK D., KESKIN A., KOCA A., GÜRÜ M. **Biores Tecn** 98: 241-246. 2007.
5. FRANKEL E.N., METLIN S., ROHWEDDER W.K., WENDER I. **J Am Oil Chem Soc** 46: 133-138. 1969.
6. FRANKEL E.N. **J Am Oil Chem Soc** 48: 248-253. 1971.
7. FRANKEL E.N. THOMAS F.L. **J Am Oil Chem Soc** 49: 10-16. 1972.
8. PRYDE E.H., FRANKEL E.N., COWAN, J.C. **J Am Oil Chem Soc** 49: 451-456. 1972.
9. PRYDE E.H. **J Am Oil Chem Soc** 61: 419-4425. 1984
10. MUILWIJK K.F., KAMER P.C.J., VAN LEEUWEN P.W.N.M. **J Am Oil Chem Soc** 74: 223-228. 1997.
11. KANDANARACHCHI P., GUO, A., PETROVIC Z. **J Mol Catal A Chem** 184: 65-71. 2002.
12. KANDANARACHCHI P., GUO, A., DEMYDOV D., PETROVIC Z. **J Am Oil Chem** 79 (12): 1221-1225. 2002.
13. FOX M.A, WHITESELL J.K. **Química Orgánica** 2da Edición. Addison Wesley. México. pp. 531-534. 2000.
14. VARSHAVSKII Y.S., CHERKASOVA T.G. **Russ J Inorg Chem Engl Transl** 12: 899-900. 1967.
15. CASADO J., LOPEZ-QUINTELA M.A., LORENZO-BARRAL F.M. **J Chem Ed** 63:450. 1986.
16. VAN LEEUWEN P.W.N.M., CLAVER C. **Rhodium catalyzed hydroformylation**. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 62-105. 2000.
17. ROSALES M., GONZALEZ A., GUERRERO Y., PACHECO I., SANCHEZ-DELGADO R.A. **J Mol Catal A: Chem** 270: 241-249. 2007.
18. ROSALES M., CHACON G., GONZALEZ A., PACHECO I., BARICELLI P. MELEAN L.G. **J Mol Catal A: Chem** 270: 250-256. 2007.
19. ANDIELKOVIC D. D., MIN B., AHN D., LAROCK R. C. **J Agric Food Chem** 54: 935-9543 y referencias citadas.
20. JOO F. **Aqueous Organometallic Catalysis in Catalysis by Metal Complexes** (Eds. James B., van Leeuwen P.W.N.M.). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 1-9. 2001.
21. ANDRIOLLO A, BOLIVAR A., LOPEZ F.A., PAEZ D:E. **Inorg Chim Acta** 238:187. 1995.
22. SANCHEZ-DELGADO R.A., MEDINA M., LOPEZ-LINARES F., FUENTES A. **J Mol Catal** 116:167. 1997.