



Vol. 25, No 3, 4
Julio - Diciembre 2017

CIENTIFICA



An International Refereed Scientific Journal
of the Facultad Experimental de Ciencias
at the Universidad del Zulia

Esta publicación científica en
formato digital es continuidad
de la revista impresa

Depósito Legal: pp 199302ZU47

ISSN: 1315-2076

CIENCIA 25 (3,4), 129 - 135, 2017
Maracaibo, Venezuela

Hidroformilación de 1-hexeno catalizada por sistemas de níquel conteniendo fosfinas como ligandos espectadores (Hidroformilación de 1-hexeno con sistemas de níquel)

Merlín Rosales^{1}, Darwin Lugo¹, Ángel González¹ y Pablo Baricelli².*

¹ Departamento de Química, Laboratorio de Química Inorgánica, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

² Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Valencia, Carabobo.

Recibido: 25-10-2017 Aceptado: 30-11-2017

Resumen

En el presente trabajo se estudió la hidroformilación de 1-hexeno empleando sistemas catalíticos formado *in situ* por la adición de trifenilfosfina a la sal de níquel, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bajo condiciones moderadas de reacción (125 °C, 50 atm de gas de síntesis). El sistema que presentó la mayor actividad catalítica fue el preparado por adición de 8 equivalentes de trifenilfosfina a la sal de níquel ($\text{Ni}/8 \text{PPh}_3$), obteniéndose una relación n/i cercana a 3. La adición de aminas produce la inhibición de esta reacción. Los sistemas con fosfinas bi- y tridentadas fueron catalíticamente inactivos para esta reacción. Un estudio de química de coordinación permitió aislar el complejo $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, el cual se propone como el posible estado de reposo para la reacción de hidroformilación.

Palabras Claves: Hidroformilación, catálisis, 1-hexeno, níquel, trifenilfosfina.

Hydroformylation of 1-hexene catalyzed by nickel systems containing phosphines as ancillary ligand (Hydroformylation of 1-hexene with nickel systems)

Abstract

In the present work, it was studied the hydroformylation of 1-hexene by using catalytic systems formed *in situ* by addition of triphenylphosphine to the nickel salt, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, under mild reaction conditions (125 °C and 50 atm syn-gas). The system that presented the highest catalytic activity was the one prepared by addition of 8 equivalents of triphenylphosphine to the nickel salt ($\text{Ni}/8\text{PPh}_3$), obtaining a n/i ratio close to 3. The addition of amines produces the inhibition of this reaction. The systems containing bi- and tridentate phosphine showed to be inactive for this reaction. A coordination chemistry study allowed us to isolate and characterize the complex $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, which is proposed as the possible resting state for the hydroformylation reaction.

Keywords: Hydroformylation, catalysis, 1-hexene, nickel, triphenylphosphine.

* merlinrosalesaiz@gmail.com

Introducción

La hidroformilación de olefinas, también denominada Proceso OXO, es la reacción de olefinas y otros sustratos insaturados con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, comúnmente denominada gas de síntesis, para la obtención de aldehídos, la cual es catalizada por complejos de metales de transición en fase homogénea o en medio bifásico líquido-líquido. Los aldehídos se forman por la adición de un átomo de hidrógeno y de un grupo formilo al doble enlace del sustrato, aunque también se pueden generar olefinas internas y alcanos por isomerización e hidrogenación del sustrato, respectivamente, o alcoholes por hidrogenación de los productos [1, 2].

Las reacciones de hidroformilación constituyen una herramienta de síntesis bien conocida para la obtención de una gran variedad de productos orgánicos y una de las mayores aplicaciones industriales de la catálisis organometálica [1-4]. En años recientes han surgido nuevas aplicaciones en diversas áreas, tales como la obtención de combustibles ecológicos [5-9] y productos de alto valor agregado en química fina y para la industria farmacéutica [10-13].

Los catalizadores utilizados están basados principalmente en complejos hidruro-carbonilo de cobalto [14] y rodio [15-18] no modificados o modificados con ligandos fosfinas o fosfitos mono-, bi- y tridentados como ligandos espectadores. Sin embargo, también se ha reportado el uso de otros metales de transición como el hierro, rutenio, osmio, iridio, paladio y platino [19].

En la última década ha habido un incremento sustancial en el número de artículos relacionados con el uso de complejos de metales de transición abundantes en catálisis [20]. Sin embargo, aparte del cobalto [14] y del hierro [19], en la bibliografía solo se ha mencionado muy brevemente el uso de sistemas de manganeso para reacciones de hidroformilación de olefinas [21]. En 2009, Tang et al [22] reportaron el uso de una mezcla de acetato de níquel, bromuro cúprico, trifenilfosfina y ácido metanosulfónico para la hidroformilación de acetileno para la obtención de ácido acrílico obteniéndose altas conversiones y regioselectividad. También se ha reportado el uso de complejos de níquel con fosfinas bidentadas sulfonadas para la hidroformilación bifásica de olefinas [23].

En el presente trabajo se reporta el primer estudio de la hidroformilación homogénea de 1-hexeno a aldehídos utilizando sistemas de níquel conteniendo ligandos fosfinas, bajo condiciones moderadas de reacción.

Materiales y métodos

Todas las reacciones de síntesis y catálisis se realizaron bajo atmósfera inerte de nitrógeno utilizando técnicas de Schlenk y una línea de vacío. Los precatalizadores que se utilizaron en las reacciones de hidroformilación se formaron *in situ* por adición de los equivalentes necesarios de la fosfina correspondiente a la sal hexahidratada de dicloruro de níquel, bajo las condiciones de reacción correspondientes.

Las reacciones de hidroformilación se llevaron a cabo en un reactor de acero Parr Instruments modelo 4843, provisto de una consola para medir digitalmente la presión, la temperatura y la velocidad de agitación de la mezcla de reacción. En un experimento típico, en un vaso de vidrio PYREX dentro del reactor se colocaron el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11,9 mg; 0,05 mmol), los equivalentes necesarios de la fosfina correspondiente, el 1-hexeno (1,9 mL; 15 mmol) y n-heptano (1 mL; 6,8 mmol) como estándar interno en tolueno (27,1 mL) como solvente. 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 (125 °C), momento en el cual se cargó con la presión correspondiente de gas de síntesis; éste se considera como el tiempo cero de la reacción. Cada reacción fue repetida al menos dos veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados.

Las mezclas de las reacciones catalíticas se analizaron por cromatografía de gases, usando un equipo marca VARIAN Serie 3300, acoplado a un detector de ionización a la llama (temperaturas del inyector, de la columna (isotérmica) y del detector: 200, 115 y 220 °C, respectivamente; flujo del nitrógeno: 30 mL/min; tiempo total de corrida: 8 min).

El estudio de química de coordinación consistió en la reacción de la sal de níquel con los componentes de la reacción catalítica. En un reactor de alta presión se colocaron el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (120 mg; 0.5 mmol) y la trifenilfosfina (1,0 g; 4 mmol) en benceno (10 mL). El reactor se purgó tres veces con carga y descarga de monóxido de carbono, se cargó con 10 atm de monóxido de carbono y se colocó en un baño de aceite de silicona estabilizado a la temperatura de 125 °C. Después de cuatro horas de reacción, la solución fue transferida a un balón de tres bocas y se evaporó al vacío, obteniendo un sólido de color verde pálido. Rendimiento: 0,3 g (97 %). Este sólido también se obtuvo cuando se usó gas de síntesis en vez de monóxido de carbono.

El sólido obtenido en el estudio de química de coordinación fue analizado por espectroscopía IR y resonancia magnética nuclear (RMN) de protones y fósforo. El espectro IR (en discos de KBr) fue

realizado en un instrumento Shimadzu 8300 FT-IR, mientras que los espectros de RMN de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en cloroformo deuterado (CDCl_3) fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AM-300; los desplazamientos químicos se expresan en ppm con respecto al SiMe_4 y H_3PO_4 , respectivamente.

Resultados y discusión

Las reacciones de hidroformilación de 1-hexeno fueron realizadas usando precatalizadores de níquel conteniendo ligandos fosfinas, los cuales se prepararon *in situ* por la adición de los equivalentes correspondientes de la fosfina respectiva a la sal de dicloruro de níquel hidratado, donde las fosfinas utilizadas fueron la trifenilfosfina (PPh_3), la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) y la 1,1,1-tri(difenilfosfinometil)etano (trifos). La selección de los sistemas catalíticos se basó en tres hechos fundamentales: i) los metales del grupo 10 han mostrado ser catalizadores muy activos en reacciones de hidroformilación de olefinas, ii) las sales de níquel muestran una tendencia para formar con facilidad complejos organometálicos carbonílicos, uno de los ligandos participativos de la reacción de hidroformilación de olefinas, y iii) la presencia de fosfinas como ligandos espectadores debe, por un lado, estabilizar ligeramente el precursor catalítico y, por el otro, producir a través de sus efectos electrónicos y estéricos una mayor actividad catalítica y una mejor selectividad hacia la formación de los productos lineales.

Hidroformilación de 1-hexeno con sistemas de níquel

Los precursores $\text{Ni}/n\text{PPh}_3$ mostraron ser catalíticamente activos para la hidroformilación homogénea de 1-hexeno bajo condiciones moderadas de reacción, las cuales fueron realizadas usando una relación sustrato:catalizador (S/C) de 300, variando los equivalentes de trifenilfosfina añadidos a la sal de níquel, la temperatura y la presión de gas de síntesis. En estas reacciones se observó la presencia de una mezcla del aldehído lineal (heptanal) y del ramificado (2-metilhexanal), sin observarse la formación de productos de hidrogenación de la olefina ni de los aldehídos, ni la isomerización de la olefina (Figura 1).

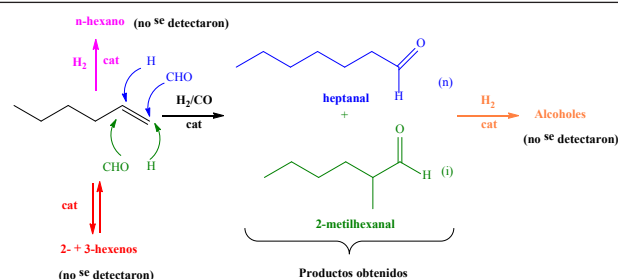


Figura 1. Productos posibles de la hidroformilación catalítica de 1-hexeno.

El primer parámetro optimizado fue la temperatura, encontrándose que el valor óptimo fue de $125\text{ }^\circ\text{C}$; a temperaturas inferiores los sistemas eran inactivos, mientras que a temperaturas más altas se observó que las reacciones no eran reproducibles, debido a descomposición parcial de la especie activa.

En la Tabla 1 se muestran las actividades catalíticas en unidades de moles de productos obtenidos por mol de catalizador (“turnover number”, TON), así como también la regioselectividad del proceso medida como la relación entre los moles del aldehído lineal y los del aldehído ramificado (relación n/i) a varias relaciones $[\text{Ni}]:[\text{PPh}_3]$ y a varias presiones, estableciéndose como tiempo de reacción 4 h.

Tabla 1. Actividades catalíticas (TON)^a y regioselectividades (relación n/i)^b de los sistemas de níquel con trifenilfosfina para la hidroformilación de 1-hexeno.

[Ni]/[PPh ₃]	Presión (atm)		
	10	30	50
1:2	—	6 (1.0)	21 (2.0)
1:4	9 (2.0)	237 (2.8)	213 (1.7)
1:8	132 (3.7)	238 (3.0)	273 (2.6)
1:10	57 (4.6)	21 (3.2)	18 (1.7)

Condiciones: $[\text{Ni}] = 1.67\text{ mM}$, $[1\text{-hexeno}] = 0.5\text{ M}$, $[n\text{-heptano}] = 0.25\text{ M}$, $T = 125\text{ }^\circ\text{C}$, solvente: tolueno, tiempo = 4h. ^a Valores expresados en TON como moles de producto por mol de cat. ^b Los valores entre paréntesis corresponden a la relación n/i (moles de heptanal/moles de 2-metilhexanal). El porcentaje de conversión total es 1/3 de los TON.

Como se puede observar, a 10 atm de gas de síntesis, existe un incremento sustancial en la actividad catalítica cuando se aumenta la relación níquel:fosfina de 1:2 a 1:8. Sin embargo, al aumentar aún más esta relación la actividad disminuye considerablemente. Esto se puede explicar debido a que con un exceso de fosfina se desfavorece la coordinación del sustrato a la esfera de coordinación

del metal. Por otro lado, la selectividad de la reacción hacia el aldehído lineal o normal aumenta al incrementarse la relación níquel:fosfina por el efecto estérico; en este caso se observa un incremento en la relación n/i de 2,0 hasta 4,6.

Por otro lado, a 30 atm de gas de síntesis se observó un incremento en la actividad catalítica con respecto a los resultados obtenidos a 10 atm. Sin embargo, las regioselectividades (relación n/i) son ligeramente menores; un aspecto importante es que los TON's correspondientes a las relaciones 1:4 y 1:8 son muy similares. En cuanto a la regioselectividad, la relación n/i aumenta de 1,0 hasta 3,2 cuando se incrementa la relación Ni/PPh₃ de 1:2 hasta 1:10.

Finalmente, cuando la presión se incrementa a 50 atm, se observa un incremento pequeño en la actividad catalítica con respecto a la observada a 30 atm de presión de gas de síntesis, observándose nuevamente la mayor conversión para una relación Ni/PPh₃ de 1:8. En cuanto a las selectividades estas fueron menores que las observadas para 10 y 30 atm de gas de síntesis. Esto se puede explicar debido a que el exceso de monóxido de carbono (CO) ayuda a estabilizar especies con mayor número de ligandos carbonilos.

Al observar detalladamente la Tabla 1, se puede concluir que la relación Ni/PPh₃ de 1:8 fue la que presentó las mayores actividades catalíticas a las diferentes presiones de gas de síntesis. Sin embargo, la relación n/i disminuye de 3,7 hasta 2,6 cuando se incrementa la presión de gas de síntesis.

La adición de una amina, piridina o una alquilamina (etil-, dietil- o trietilamina), al medio de reacción (0,5-1,0 mL) suprime casi completamente la actividad catalítica de estos sistemas, lo cual se puede explicar debido a que el nitrógeno presente en estas bases orgánicas se puede coordinar al centro metálico, compitiendo con la olefina por el sitio de coordinación vacante de la especie activa.

Finalmente, los sistemas de níquel con uno y dos equivalentes de fosfinas bidentadas (dppe, dppp y dppb) y tridentadas (trifos) resultaron ser inactivos catalíticamente bajo las condiciones de reacción utilizadas en el presente trabajo.

Química de coordinación relacionada con la reacción de hidroformilación catalizada por sistemas de níquel/trifenilfosfina

Con la finalidad de conocer más detalles sobre el mecanismo de reacción de la hidroformilación de olefinas catalizada por los sistemas Ni/trifenilfosfina, se estudió la interacción de la sal de níquel con un exceso de la fosfina en presencia de monóxido de carbono o de gas de síntesis.

La reacción de la sal hidratada de cloruro de níquel con monóxido de carbono (CO) o con gas de síntesis (CO/H₂), en presencia de ocho equivalentes de trifenilfosfina en benceno a 125 °C produjo, después de su precipitación, un sólido de color verde claro. El espectro IR (Figura 2) muestra, además de las señales correspondientes a la trifenilfosfina, dos señales intensas a 2003 y 1930 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento C-O de los ligandos carbonílicos. El espectro de ¹H RMN (Figura 3) en cloroformo deuterado muestra dos multipletes en 7.7 y 7.2 ppm, correspondientes a los protones aromáticos de los grupos fenilos de las fosfinas. Finalmente, el espectro de ³¹P{¹H} RMN (Figura 4) en cloroformo deuterado, muestra la presencia de un singlete en 34.0 ppm, más una pequeña señal correspondiente a la fosfina libre. Estos datos son consistentes con un complejo organometálico de geometría tetraédrica conteniendo únicamente ligandos trifenilfosfina y carbonilos. Sin embargo, la presencia de dos señales carbonílicas puede ser interpretada a través de la formación de dos posibles especies con uno o dos ligandos trifenilfosfina, [Ni(CO)₃(PPh₃)] o [Ni(CO)₂(PPh₃)₂], las cuales presentarían simetría C_{3v} y C_{2v}, respectivamente, como se muestra en la Figura 5. Un análisis vibracional de ambas especies muestra la presencia de dos bandas carbonílicas en ambos casos: de simetría A₁ + E para la especie tricarbonílica y A₁ + B₂ para la especie dicarbonílica. En virtud de lo agudo de las dos bandas carbonílicas encontradas como producto de reacción, se considera que la estructura más probable es la que presenta dos ligandos carbonílicos y dos ligandos trifenilfosfina (estructura con simetría C_{2v}), debido a que posee dos bandas carbonílicas correspondientes a dos representaciones irreducibles unidimensionales, que generalmente son más agudas que las bidimensionales.

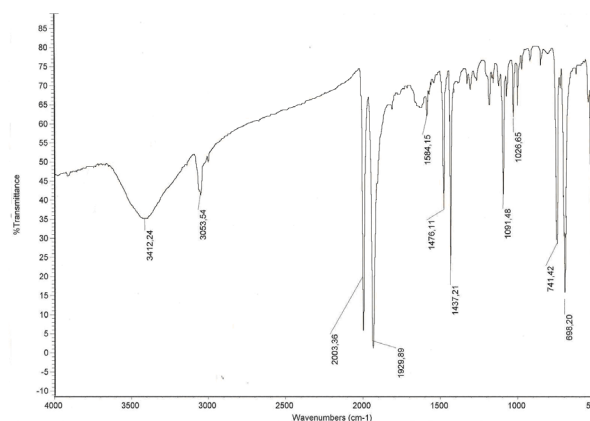


Figura 2. Espectro IR (KBr) del producto de la interacción de NiCl₂·6H₂O con exceso de trifenilfosfina en presencia de monóxido de carbono

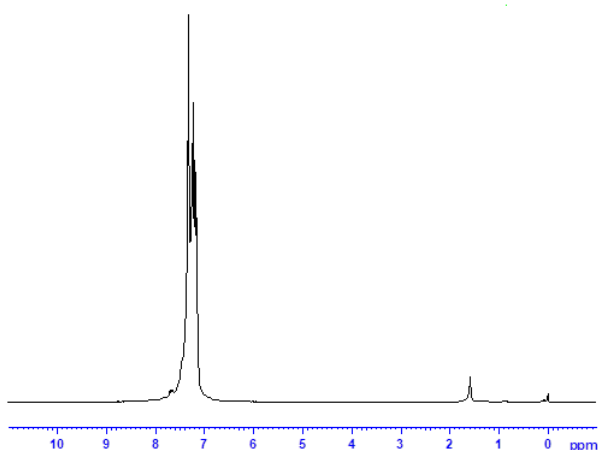


Figura 3. Espectro ^1H RMN (CDCl_3) del producto de la interacción de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con exceso de trifenílfosfina en presencia de monóxido de carbono

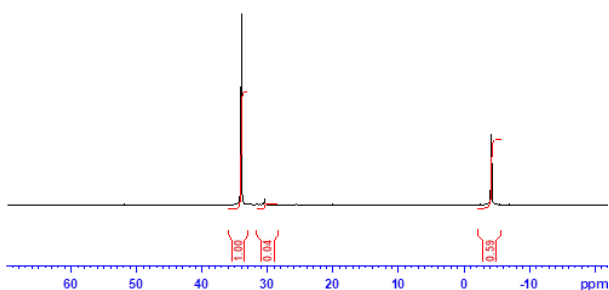


Figura 4. Espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CDCl_3) del producto de la interacción de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con exceso de trifenílfosfina en presencia de monóxido de carbono

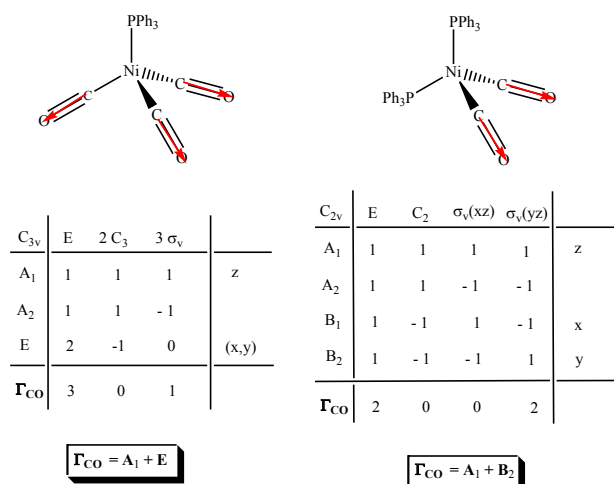


Figura 5. Análisis vibracional de los productos posibles de la interacción de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con exceso de trifenílfosfina en presencia de monóxido de carbono.

En trabajos anteriores, Tolman [24, 25] reportó que el complejo de níquel con una sola trifenílfosfina, $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$, presenta una banda de simetría A_1 en $2068,9 \text{ cm}^{-1}$, mientras que en la especie bis(trifenílfosfina) aparece en 2000 cm^{-1} . Adicionalmente, Le Page [26] reportó que el complejo $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, sintetizado a partir del complejo $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, presentó dos bandas en 1997 y 1936 cm^{-1} , mientras que los espectros ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN mostraron un multiplete en 7.4 - 7.1 ppm y un singlete a 32.8 ppm, respectivamente.

Sobre la base de estos resultados se propone que bajo las condiciones de hidroformilación se forma la especie $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, la cual se puede considerar como el estado de reposo (“resting state”) del proceso catalítico.

Ciclo catalítico para la hidroformilación de 1-hexeno

Aunque no se realizó un estudio cinético y mecanístico detallado para la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el sistema $\text{Ni}/8\text{PPh}_3$, los resultados de actividad catalítica y selectividad encontrados en el presente trabajo, así como el conocimiento que se tiene de la reacción de hidroformilación, se propuso un ciclo catalítico, el cual se muestra en la Figura 6. Se sugiere que la especie catalíticamente activa es $[\text{Ni}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (A), la cual se forma por disociación de un ligando carbonílico de la especie dicarbonílica correspondiente. Adición oxidante de hidrógeno produce la especie dihidruro, $[\text{Ni}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (B), la cual reacciona con la olefina para generar $[\text{Ni}(\text{H})(\text{alquilo})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (C); esta especie se forma por coordinación de la olefina previa disociación de un ligando (CO o PPh_3), transferencia del hidruro a la olefina y coordinación del ligando previamente disociado. Transferencia del grupo alquilo al ligando carbonilo en la especie C, promovida por la coordinación de una nueva molécula de CO , genera la especie $[\text{NiH}(\text{alquilo})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (D). Eliminación reductora del aldehído correspondiente regenera la especie catalíticamente activa y restablece el ciclo catalítico. A presiones de gas de síntesis altas (50 atm), se pueden estar formando especie tri- o tetracarbonílicas, $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ o $\text{Ni}(\text{CO})_4$, lo cual explicaría las bajas relaciones $n/1$ observadas bajo estas condiciones.

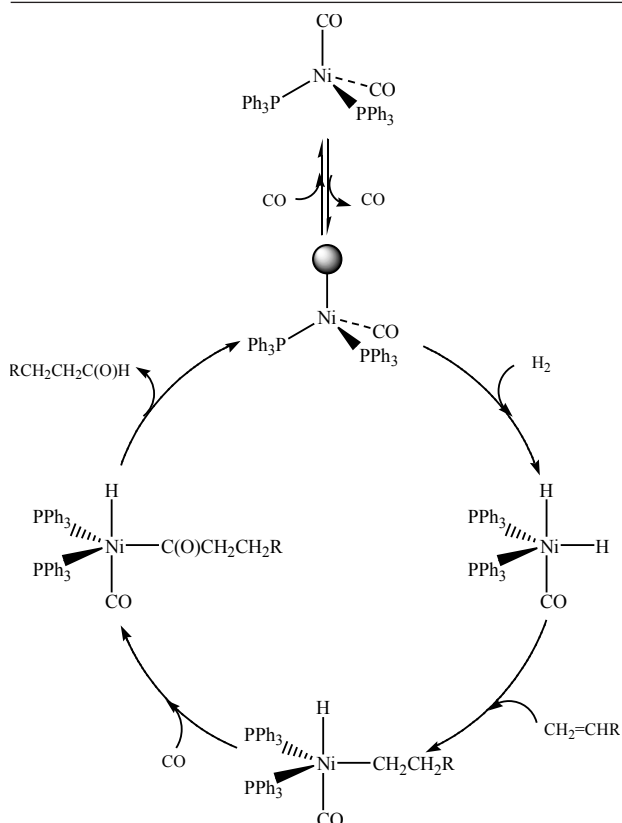


Figura 6. Ciclo catalítico propuesto para la hidroformilación de 1-hexeno catalizada por el complejo $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

Conclusiones

Los sistemas de níquel formados *in situ* por adición de trifenilfosfina, mostraron ser precatalizadores activos para la hidroformilación de 1-hexeno, encontrándose la mayor actividad cuando se utilizó una relación $[\text{Ni}]:[\text{PPh}_3]$ de 1:8. Las mejores condiciones de reacción encontradas fueron: 50 atm de gas de síntesis y temperatura de 125 °C. Bajo estas condiciones de reacción se encontró una regioselectividad de 78 % hacia el aldehído lineal (relación n/i de 3.7); esta reacción se inhibe totalmente por la adición de aminas. El complejo $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ se forma bajo las condiciones de hidroformilación y se considera que a partir de este se forma la especie catalíticamente activa por disociación de un ligando carbonilo.

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.

Referencias bibliográficas

- BAYON J.C. Carbonilación en Fundamentos y Aplicaciones de la Catálisis Homogénea (Eds. ORO, L.A., SOLA, E.), INO Reproducciones S.A. Zaragoza (España). 75-92. 2000
- 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). 149-190. 2001.
- FROHNING C.D., KOHLPAINTNER C.W., BOHNEN H-W. Hydroformylation (OXO Synthesis, Roelen Reaction) in Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds (Eds. CORNILS B, HERRMANN W.A.). Vol 1. 2nd Edn. Wiley. Weinheim. 31-103. 2002.
- BHADURI S., MUKESH D. Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications. Wiley. Nueva York (USA). 141-152. 2014.
- GUANIPA V.J., MELEAN L.G., MODROÑO-ALONSO M., GONZÁLEZ A., ROSALES M., LÓPEZ-LINARES F., BARICELLI P.J. Appl Catal A: Gen 358:21. 2009.
- MODROÑO-ALONSO M., GUANIPA V.J., MELEAN L.G., ROSALES M., GONZÁLEZ A., BARICELLI P.J. Appl Catal A: Gen 358:211. 2009.
- MELEAN L.G., RIVERA S., GUANIPA V.J., MODROÑO-ALONSO M., GONZÁLEZ A., ROSALES M., BARICELLI P.J. Hydrocarbon World 6:12. 2011.
- ROSALES M., BARICELLI P.J., GONZALEZ A. Ciencia 20: 73-85. 2012.
- BARICELLI P.J., MELEAN L.G., MODROÑO-ALONSO M., RODRÍGUEZ A., ROSALES M., GONZÁLEZ A. Catal Today 247:124. 2015.
- BEHR A., WESTFECHTEL A., PÉREZ GOMES J Chem Eng Technol 31:700. 2008.
- WHITEKER G.T., COBLEY C.J. Top Organomet Chem 42:35. 2012.
- FRANKE R., SELENT D., BÖRNER A. Chem Rev 112:5675, 2012.
- ROSALES, M., ROSALES, J., PACHECO, I., BARICELLI, P.J., MELEÁN, L.G., ARGUELLO, E. Ciencia 22: 95-103. 2014.
- HEBRARD, F., KALCK, P. Chem Rev 109:4272-4282. 2009.

15. VAN LEEUWEN P.W.N.M., CLAVER C. Rhodium catalyzed hydroformylation. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht (The Netherlands). 2000.
16. DEL RIO, I., PAIMES, O., VAN LEEUWEN P.W.N.M., CLAVER, C. J. *Organomet Chem* 608: 115-121, 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. PROSPECH, J., FLEISCHER, I., FRANKE, R., BUSCHHOLZ, S., BELLER, M. *Angew Chem Int Ed* 52:2852-2872. 2013
20. CHIRIK, P., MORRIS, R. *Acc Chem Res* 48: 2495. 2015
21. BEHR, A., NEUBERT, P. *Applied homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH, Alemania. 274-281. 2012.
22. TANG, C., ZENG T.Y., CAO, P., YANG, X., Wang, G. *Catal Lett* 129: 189-193. 2009
23. BARTIK, T., BUM, B.B., BARTIK, B., HANSON, B.E. *Inorg Chem* 33: 164-169. 1994
24. TOLMAN, C.A. *Chem Rev* 77: 313-348. 1977.
25. TOLMAN, C.A. *J Am Chem Rev* 92: 2956-2965. 1970.
26. LE PAGE, M.D. The synthesis, characterization and reactivity of nickel-2-pyridinephosphine complexes. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. Department of Chemistry. The University of British Columbia. 2000.



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

CIENCIA

Vol.25 N°3, 4

*Esta revista fue editada en formato digital y publicada en diciembre de 2017, por el **Fondo Editorial Serbiluz**, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela*

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve