

165
1

Universidad Nacional Autónoma de México
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
CUAUTITLAN



**HIDROGENACION CATALITICA EN FASE HOMOGENEA
DE SUSTRATOS CARBONILICOS α - β INSATURADOS CON
COMPLEJOS DE COORDINACION DE METALES DEL
GRUPO VIII**

ESTUDIO MONOGRAFICO

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A**

IRMA GALAN TELLEZ

**DIRECTOR DE LA TESIS
M. EN. C. ARMANDO CABRERA ORTIZ**

1 9 7 9



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Introducción	1
Capítulo I. Generalidades	
1.1 Catálisis homogénea	4
1.2 Activación de hidrógeno molecular	8
1.3 Mecanismos de activación de hidrógeno	12
1.4 Activación de sustrato	16
1.5 Transferencia de hidrógeno	19
Capítulo II. Propiedades generales de los metales del grupo VIIIb.	
2.1 Grupo VIIIb	22
2.2 Primera serie	23
2.3 Grupo del platino	27
Capítulo III. Hidrogenación catalítica de sustratos carbonílicos α - β insaturados con compuestos de coordinación.	
3.1 Compuesto de coordinación de cobalto ..	33
3.2 Compuesto de coordinación de rutenio ..	35
3.3 Compuestos de coordinación de rodio ..	43
3.4 Compuesto de coordinación de iridio ...	60
3.5 Compuesto de coordinación de platino ..	61

Conclusiones 64

Bibliografía 65

INTRODUCCION

En años recientes el más significativo avance en el campo de la catálisis, ha sido el descubrimiento y elucidación de varias reacciones catalíticas en fase homogénea, empleando compuestos de coordinación de metales de transición como entidades catalíticas. Ejemplos de estas reacciones de interés científico e industrial son: hidrogenación, hidroformilación, dimerización, polimerización y oxidación.

En lo que toca a la hidrogenación catalítica en fase homogénea de compuestos orgánicos, el primer ejemplo de este tipo de reacción fue publicado por Calvin (1) en 1938 en que reportó la reducción de quinona a hidroquinona por medio de un compuesto cuproso de acetato-quinolina.

El gran interés que ha despertado la hidrogenación catalítica en fase homogénea se debe a las diversas ventajas que presenta su uso: alta eficiencia, selectividad, estereoespecificidad, facilidad de recuperación del catalizador y condiciones apropiadas para efectuar estudios cinéticos.

Se han efectuado diversas investigaciones acerca de la hidrogenación de enlaces olefínicos, acetilénicos y de grupos carbonilo, encontrándose que los compuestos de coordinación de meta

les del grupo VIIIb actúan eficazmente como catalizadores, debido a sus propiedades electrónicas.

La hidrogenación selectiva de compuestos carbonílicos α - β no saturados empleando como catalizadores compuestos de coordinación de metales de transición ofrece muchas ventajas en la sin tesis de compuestos orgánicos y de interés industrial.

Los objetivos del presente trabajo son recopilar, ordenar y clasificar los estudios efectuados hasta la fecha sobre la hidrogenación catalítica en fase homogénea de compuestos carbonílicos α - β insaturados con compuestos de coordinación de metales del grupo VIIIb. Este estudio monográfico servirá como una fuente de información en la que el lector podrá encontrar de manera ordenada los avances que se han tenido hasta el momento en esta área de la investigación.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 CATALISIS HOMOGENEA

Cualquier sustancia que modifica la velocidad de una -- reacción química sin que ella misma sufra alteración se denomina catalizador y al fenómeno en sí se le denomina catálisis. La velocidad de una reacción se determina por la energía de activación y el catalizador funciona disminuyendo o aumentando esta energía.

La catálisis puede ser homogénea o heterogénea, depen-- diendo de que el catalizador forme una sola fase con los reactivos o constituya una fase separada (2). En los sistemas heterogéneos el proceso catalítico ha de tener lugar necesariamente en la superficie del catalizador, puesto que sólo ésta es expuesta a las sustancias reaccionantes. En cambio, los catalizadores - homogéneos se dispersan en el reactivo, permitiendo que todas - las moléculas del catalizador tomen parte en la reacción.

No necesariamente el catalizador y el reactivo deben en - contrarse en el mismo estado físico al no estar bajo las condicio nes de reacción, sino que puede estar presente algún agente que los mantenga en el mismo estado físico o fase. Así pues, en - los procesos homogéneos puede hacerse un uso más eficiente del catalizador que en los procesos heterogéneos.

Existen dos tipos de sistemas catalíticos homogéneos (3):

a) Catálisis homogénea en gases. b) Catálisis homogénea en solución. En el primer caso la reacción es acelerada o frenada sobre catalizadores gaseosos y en el segundo se emplea un soluto como catalizador.

En la catálisis homogénea en solución la naturaleza del medio o solvente influye en las condiciones de la reacción catalítica, existiendo una estrecha relación entre el solvente y la reactividad del sistema.

Las reacciones que ilustran el mecanismo simple de activación de un catalizador son las siguientes (4):



designándose S al sustrato, C al catalizador, P al producto y X a un compuesto intermedio. La catálisis homogénea sigue el esquema anterior en la mayoría de los casos.

Un proceso catalítico en fase homogénea que ha sido objeto de estudio en los últimos años, es la reducción de sustratos orgánicos usando como catalizadores compuestos de coordinación de metales de transición.

La actividad catalítica de los compuestos de coordinación de metales de transición para reacciones del tipo anterior se debe a los factores siguientes (5):

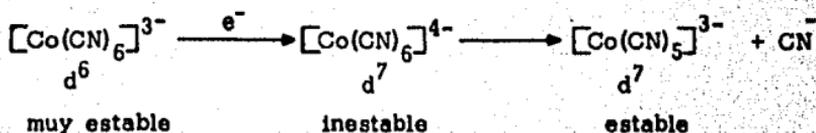
1) La habilidad de los metales de transición para formar compuestos estables con ligantes como el H⁻ o grupos alquilo (unión σ) y con olefinas y acetilenos (unión π).

2) La estabilidad relativa y alta reactividad de algunos compuestos de coordinación de metales de transición, debido a que por sus propiedades electrónicas y estructurales muestran altos grados de reactividad similares a los de intermediarios encontrados en reacciones orgánicas, pudiendo establecerse una comparación entre un radical libre y un compuesto pentacoordinado de configuración electrónica nd^7 .

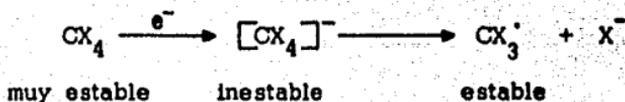
En un compuesto de coordinación de geometría octaédrica nd^6 los seis electrones en d pueden acomodarse en los orbitales t_{2g} , cualquier electrón adicional entraría al orbital e_g^* siempre y cuando los ligantes sean de campo fuerte, desestabilizando el número de coordinación seis y favoreciendo la formación de un compuesto de número de coordinación cinco (6).

Cuando se adiciona un electrón a un compuesto de coordi-

nación nd^6 muy estable como por ejemplo $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, la formación de un compuesto pentacoordinado nd^7 se ve favorecida como se muestra a continuación:



El proceso anterior es análogo a la adición de un electrón a un compuesto orgánico saturado CX_4 ; los orbitales de enlace se encuentran llenos, por lo tanto el electrón adicional tiene que entrar a un orbital de antienlace desestabilizándose el número de coordinación cuatro y generándose un radical libre.



De manera similar pueden establecerse comparaciones entre un carbeno y un compuesto tetracoordinado nd^6 , entre un ión carbonio y un compuesto pentacoordinado nd^6 y entre un carbanión y un compuesto pentacoordinado nd^6 .

3) La habilidad de ciertos compuestos de coordinación de promover rearrreglos de sus configuraciones electrónicas, permitiendo la entrada de nuevos ligantes que cambien el número de coordinación del metal central y/o el estado de oxidación.

1.2 ACTIVACION DE HIDROGENO MOLECULAR

Se ha encontrado (7) que una de las características que debe tener un compuesto de coordinación para catalizar reacciones de hidrogenación, es la capacidad para activar hidrógeno molecular, la cual va a depender de la habilidad del ión metálico o del compuesto de coordinación para inducir la ruptura del enlace H-H y formar el correspondiente enlace M-H.

La ligadura M-H debe tener la suficiente estabilidad termodinámica que le permita existir, pero a la vez debe ser lo suficientemente lábil para que la transferencia de hidrógeno del compuesto de coordinación al sustrato sea fácil y rápida.

En la hidrogenación catalítica en fase homogénea juegan un papel muy importante el tipo de solvente y de sustrato, así como las propiedades electrónicas y estéricas de los ligantes del compuesto de coordinación.

El proceso de activación de hidrógeno molecular fue estudiado por Nyholm (8), que propuso la transferencia de la densidad electrónica de orbitales llenos del metal al orbital aceptor σ^* de un átomo de hidrógeno de la molécula H_2 .

Por otro lado Halpern sugirió (9) que el proceso de activación de hidrógeno molecular involucra el desplazamiento de elec-

trones de enlace del H_2 al orbital vacante del metal, lo cual explicaba satisfactoriamente la formación de un compuesto de coordinación activado a partir de una molécula electrónicamente saturada como el hidrógeno molecular.

Los conceptos de Nyholm tienen más validez que los de Halpern si se toma en cuenta que los sistemas activadores de hidrógeno molecular tienen por lo general alta densidad electrónica.

Se sabe que muchos compuestos de coordinación de metales de transición activan hidrógeno molecular en solución; no obstante, hay muy pocos capaces de catalizar la hidrogenación de sustratos orgánicos insaturados. La incapacidad de un compuesto de coordinación para catalizar hidrogenaciones puede deberse a que no existe activación de hidrógeno molecular o bien, a que la transferencia de hidrógeno sea cinéticamente o termodinámicamente impedida.

La habilidad para activar hidrógeno molecular en solución se ha demostrado para compuestos de coordinación de los siguientes metales de transición (10) (11): Co^I , Co^{II} , Pd^{II} , Rh^I , Rh^{III} , Ru^O , Ru^{II} , Ru^{III} , Ir^I , Os^O , Fe^O , Ni^{II} y Pt^{II} .

Los compuestos de coordinación que son activadores de -

hidrógeno deben formar hidruros lábiles en solución, los cuales son intermediarios esenciales en las reacciones de hidrogenación en fase homogénea (12).

La ligadura M-H de un compuesto hidruro debe ser lábil, ya que el ión hidruro debe ser transferido al sustrato para regenerar el catalizador original. La labilidad de esta ligadura depende de la energía total de estabilización del campo de los ligantes del catalizador original y del hidruro formado después, por lo tanto la ruptura de la ligadura M-H se lleva a cabo con mayor facilidad que la ruptura de las otras ligaduras del compuesto de coordinación (13).

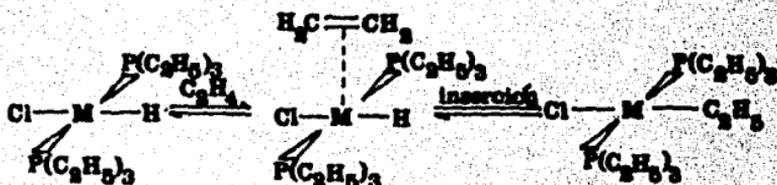
Vaska (14) comprobó experimentalmente la formación de hidruros con el compuesto $[\text{Ir}^{\text{I}} \text{Cl} (\text{CO}) (\text{PPh}_3)_2]$ el cual absorbe hidrógeno molecular en solución bencénica a 25°C y 1 atm de presión de hidrógeno, para formar el compuesto de coordinación $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H})_2 \text{Cl} (\text{CO}) (\text{PPh}_3)_2]$.

El compuesto de coordinación que contiene al menos una ligadura M-H debe activar al sustrato insaturado para que el ión hidruro pueda pasar a éste por medio de una reacción de inserción. La reacción de inserción deja sitios vacantes en el catalizador en los cuales es posible activar una nueva molécula --

reaccionante.

La importancia de los "sitios vacantes" o la "no saturación coordinativa" en los compuestos de coordinación se acepta como un factor fundamental en el comportamiento de los catalizadores homogéneos (15) como se observa en la Figura I.

FIGURA I



Por lo expuesto anteriormente puede concluirse que existen tres procesos básicos en la reducción catalítica de sustratos:

- 1) Activación de hidrógeno molecular para formar la ligadura M-H.
- 2) Activación del sustrato para su inclusión en la esfera de coordinación del metal.
- 3) Transferencia de hidrógeno del metal al sustrato coordinado por medio de una reacción de inserción.

Generalmente los tres procesos ocurren en el centro metálico.

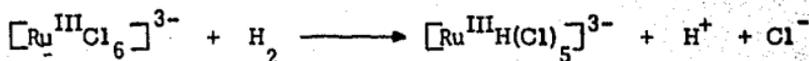
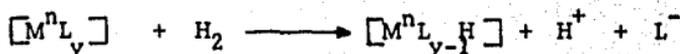
1.3 MECANISMOS DE ACTIVACION DE HIDROGENO

Halpern (5) ha estudiado tres mecanismos de activación de hidrógeno molecular:

- 1) Rompimiento heterolítico.
- 2) Rompimiento homolítico.
- 3) Formación de dihidruros por adición oxidativa.

1) ROMPIMIENTO HETEROLITICO

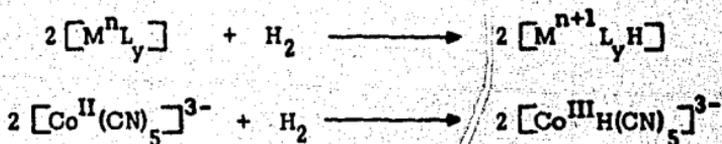
El rompimiento heterolítico para la formación de monohidruros es un mecanismo en el cual uno de los ligantes aniónicos originales del compuesto de coordinación es reemplazado por H^- , sin existir cambio en el número de oxidación del átomo metálico (16).



La reactividad hacia el hidrógeno molecular depende de la estabilización del compuesto hidruro y de la facilidad de desplazamiento del ligante original, así como de la disponibilidad de una base adecuada (disolvente o ligante desplazado) para estabilizar al protón formado.

2) ROMPIMIENTO HOMOLITICO

En el mecanismo de rompimiento homolítico o vía radical se forma un hidruro lábil, que en ausencia de sustrato reduce al compuesto de coordinación, existiendo oxidación formal del metal sin desplazamiento de ligante, requiriéndose dos moléculas del compuesto de coordinación.



3) ADICION OXIDATIVA

La adición oxidativa ocurre sin desplazamiento de ligante y con aumento en el número de oxidación formal del metal:



Para los compuestos de coordinación de configuración electrónica nd^8 la facilidad de adicionar oxidativamente hidrógeno molecular tiene la secuencia:

$Os^0 > Ru^0 > Fe^0, Ir^I > Rh^I > Co^I, Pt^{II} \gg Pd^{II} \gg Ni^{II}$. Existen - do oxidación del metal central a la configuración nd^6 y formación

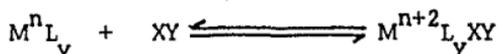
de especies cis-dihidruo.

También se sabe que presentan reacción de adición oxidativa los compuestos de coordinación de los siguientes metales (11): Ni^0 , Pd^0 y Pt^0 , en los cuales existe pérdida de dos electrones en su configuración.

Las condiciones para que se realice una reacción de adición oxidativa se pueden resumir de la manera siguiente (17):

- a) Densidad de electrones de no enlace en el metal central M del compuesto de coordinación.
- b) La existencia de dos sitios vacantes de coordinación en el compuesto ML_y , que permitan la formación de dos nuevos enlaces.
- c) Un metal M cuyos estados de oxidación se encuentren separados por dos unidades.
- d) Que la molécula a adicionarse sea "activada", en el caso del hidrógeno molecular (11) los orbitales de antienlace σ^* son importantes para efectuar la polarización $H^{\delta+} - H^{\delta-}$ requerida antes de romper el enlace H-H.

Ahora bien, al no existir pérdida de ligante se presenta un equilibrio de la siguiente naturaleza:



El equilibrio anterior se desplaza hacia uno u otro lado dependiendo de la naturaleza del metal y sus ligantes, de la naturaleza de la molécula adicionada XY, de los enlaces M-X y M-Y formados, de la concentración de los reactivos, así como del medio en que se realice la reacción.

Es importante hacer notar que los estados de oxidación más altos son más estables en los metales más pesados, por ejemplo el Ir^{III} es más estable que el Rh^{III} (18).

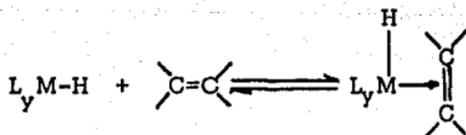
Por otro lado, los factores que incrementan la densidad electrónica en el metal, tienden a facilitar las reacciones de adición oxidativa.

Los metales actúan como nucleófilos y la energía involucrada en la oxidación del metal se compensa con la formación de enlaces M-H. En los compuestos de coordinación de geometría cuadrada la estabilidad de estos enlaces depende de los ligantes trans a ellos, un aumento en el efecto trans de los ligantes debilita los enlaces M-H trans al ligante en consideración.

1.4 ACTIVACION DE SUSTRATO

Se ha aceptado que es necesaria la coordinación de un compuesto insaturado en el sitio vacante del compuesto de coordinación para que se lleve a cabo la hidrogenación (7). En la hidrogenación de compuestos olefínicos la coordinación va generalmente a través de la formación de un compuesto de coordinación π que sirve tanto para disminuir el carácter de doble ligadura del sustrato (activación) como para colocarlo en una posición favorable (cis) a la interacción con el ligante hidruro, el cual puede encontrarse en el compuesto de coordinación, o bien ser introducido por la activación de hidrógeno molecular.

La reacción de activación de sustrato olefínico puede ilustrarse de la manera siguiente:

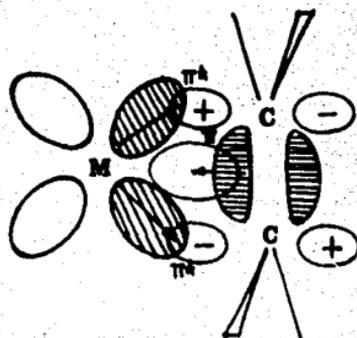


En los compuestos de coordinación π olefínicos el eje de simetría de la olefina es perpendicular al plano de coordinación, de tal manera que la ligadura esperada de enlace olefina-metal llegaría al centro del enlace carbono-carbono.

El enlace entre el metal y la olefina se considera formado

por un enlace σ carbono-metal debido a la donación de la densidad electrónica π de la olefina a un orbital aceptor σ del metal y por un enlace de retrodonación metal-carbono debido al flujo de densidad electrónica del orbital "d" lleno del metal a un orbital π^* de antienlace del carbono (19), como aparece en la - Figura II.

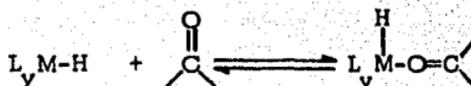
FIGURA II



Aparentemente se conserva el doble enlace de la olefina, pero los enlaces formados entre la olefina y el metal tienden a debilitar el doble enlace carbono-carbono. Se ha encontrado que los sustituyentes olefínicos aceptores de electrones aumentan la distancia del enlace carbono-carbono, haciéndola similar a la longitud de un enlace sencillo carbono-carbono (17), además los sustituyentes olefínicos aceptores de electrones facilitan la coordinación de la olefina al metal.

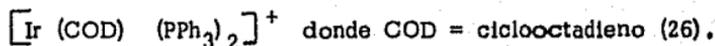
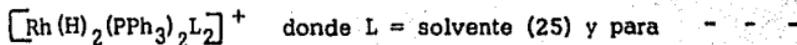
Se ha postulado la existencia de compuestos π hidruros metal-olefina formados durante la hidrogenación de olefinas, siendo el paso determinante de la velocidad de reacción la formación de dichos compuestos π . Entre ellos se encuentran los reportados con $[\text{Rh Cl (PPh}_3)_3]$ (20)(21); con $[\text{Ru Cl}_2 (\text{PPh}_3)_3]$ (22), (23); con $[\text{Co (CN)}_5]^{3-}$ (24); con $[\text{Ir Cl (CO) (PPh}_3)_2]$ y $[\text{Rh Cl (CO) (PPh}_3)_2]$ (13).

Por otro lado, la activación de sustratos carbonílicos por hidruros metálicos se realiza a través del oxígeno, pudiendo representarse de la manera siguiente:



Se ha sugerido que los electrones del grupo carbonilo se involucran en el enlace σ y que la coordinación del par no compartido del oxígeno posiblemente se deba a efecto inductivo (19).

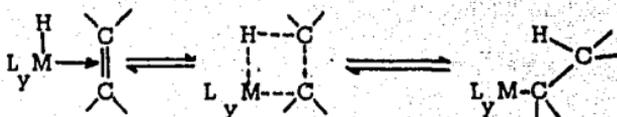
El tipo de enlace anterior se ha demostrado para la hidrogenación de aldehídos y cetonas con los compuestos - - -



1.5 TRANSFERENCIA DE HIDROGENO

Los compuestos de coordinación llevan a cabo reacciones de inserción (27) en las cuales un átomo o grupo unido directamente al metal se transfiere a uno de los ligantes del compuesto de coordinación.

Se ha propuesto un mecanismo para la transferencia de hidruro al sustrato olefínico coordinado vía un estado de transición de cuatro centros (11) con posterior reacción de inserción de hidrógeno:

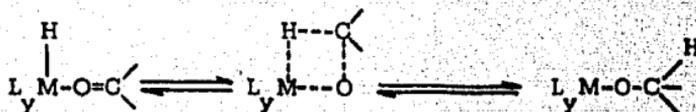


En este mecanismo se postula como intermediario durante la migración reversible del hidruro a la olefina un compuesto de coordinación metal-alquilo.

Un solvente fuertemente coordinado o un compuesto π -olefínico débil dan lenta adición de hidrógeno (22).

La transferencia de hidrógeno ocurre entre sitios *cis* del compuesto de coordinación, el compuesto saturado muestra adición *cis* de hidrógeno molecular.

La transferencia de hidrógeno a un sustrato carbonílico - coordinado también se ha propuesto vía un intermediario de cuatro centros (25):



En el mecanismo se involucra la migración del hidruro al carbono del grupo carbonilo.

Para comprender mejor los mecanismos de catálisis homogénea con compuestos de coordinación de metales del grupo VIIIb es conveniente revisar de manera general las geometrías y estados de oxidación más comunes de estos metales, como se verá en el Capítulo II.

CAPITULO II

PROPIEDADES GENERALES DE LOS METALES DEL GRUPO VIIIb

2.1 GRUPO VIIIb

El grupo VIIIb de la tabla periódica de los elementos se encuentra formada por los metales siguientes:

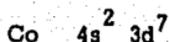
Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

A pesar de que existen similitudes verticales entre los nueve elementos del grupo VIIIb, se acostumbra estudiarlos por separado por las fuertes relaciones horizontales que existen entre ellos; la química de los elementos de la primera serie: hierro, cobalto y níquel difiere bastante de la química de los otros seis miembros del grupo.

Se conoce como metales del platino a los miembros de la segunda y tercera series de transición del grupo VIIIb: rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino, por las similitudes que presenta su comportamiento (28).

2.2 PRIMERA SERIE

Las configuraciones electrónicas de valencia de los miembros de la primera serie son:



Los estados de oxidación (II) y mayores de (II) son los más comunes en compuestos de coordinación con ligantes σ unidos. Los estados de oxidación altos son difíciles de obtener, estados de oxidación menores de (II) se encuentran en compuestos de coordinación con ligantes π unidos o con compuestos organometálicos (17).

HIERRO

El estado de oxidación más alto conocido para el hierro es de (VI), sin embargo los estados de oxidación más importantes son (II) y (III), que corresponden a las configuraciones electrónicas $3d^6$ y $3d^5$ respectivamente (29).

La mayoría de los compuestos de coordinación de Fe^{II} son octaédricos de spin alto $t_{2g}^4 e_g^2$. Los compuestos de coordina

ción de spin bajo t_{2g}^6 se forman sólo con ligantes de campo -- fuerte. El Fe^{II} presenta menos tendencia que el Co^{II} y el Ni^{II} a la formación de compuestos de coordinación tetraédricos (30).

La mayoría de los compuestos de coordinación de Fe^{III} - son octaédricos de spin alto $t_{2g}^3 e_g^2$, los compuestos de coordinación de spin bajo t_{2g}^5 se forman solamente con ligantes de - campo fuerte (29).

Existen pocos compuestos de coordinación tetraédricos de Fe^{III} . Los estados de oxidación más bajos del hierro se presentan con ligantes carbonilo (17).

COBALTO

Los estados de oxidación más comunes para el cobalto - son (II) y (III) que corresponden a las configuraciones electrónicas $3d^7$ y $3d^6$ (30).

La tendencia a disminuir los estados de oxidación muy al - tos y a aumentar la estabilidad del estado (II) con respecto al - (III) persiste en el cobalto, el estado de oxidación mayor en que se encuentra éste es de (IV) (17).

Los compuestos de coordinación de Co^{II} más comunes son

octaédricos y tetraédricos, existiendo unos cuantos cuadrados y de bipirámide trigonal.

El Co^{II} es el metal que forma el mayor número de compuestos de coordinación tetraédricos. Dada la pequeña diferencia de estabildades que existe entre los compuestos de coordinación octaédricos y tetraédricos de Co^{II} , existen varios casos en los que se presentan ambas geometrías con ligantes idénticos (17).

Los compuestos tetraédricos de Co^{II} se presentan por lo general con ligantes aniónicos monodentados (Cl^- , Br^- , etc), los compuestos de coordinación cuadrados se forman con monoaniones bidentados (17).

La mayoría de los compuestos de coordinación octaédricos de Co^{II} son de spin alto $t_{2g}^5 e_g^2$ con tres electrones desapareados, sin embargo se pueden formar compuestos de spin bajo $t_{2g}^6 e_g^1$ con ligantes de campo fuerte (29).

El Co^{III} forma varios compuestos de coordinación de geometría octaédrica especialmente con ligantes que poseen nitrógeno. Casi todos los compuestos de coordinación del Co^{III} son de spin bajo t_{2g}^6 (30).

NIQUEL

Sólo se conoce hasta el estado de oxidación (IV) siendo común el estado (II) (30).

El Ni^{II} de configuración electrónica $3d^8$ forma compuestos de coordinación octaédricos, tetraédricos y cuadrados entre los que existe equilibrio.

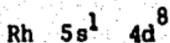
Tanto los compuestos de coordinación octaédricos como los tetraédricos del Ni^{II} tienen dos electrones desapareados (17).

Los compuestos de coordinación de geometría cuadrada del Ni^{II} son de spin bajo debido a la diferencia que existe entre la energía de los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ cuando el arreglo octaédrico se transforma en cuadrado (29).

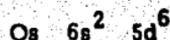
2.3 GRUPO DEL PLATINO

El grupo del platino está formado por la segunda y tercera series de transición del grupo VIIIb, cuyos elementos y configuraciones electrónicas de valencia son las siguientes:

SEGUNDA SERIE



TERCERA SERIE



Los seis elementos anteriores se estudian juntos por las similitudes que presentan en su comportamiento al formar compuestos con ligantes ácidos π , como las siguientes (17):

- Todos los elementos excepto Pd y Pt forman carbonilos binarios, haluros carbonilos y compuestos carbonilo de coordinación.
- Todos los elementos presentan alta tendencia a formar enlaces con el carbono de olefinas y acetilenos.
- Forman compuestos de coordinación con triaril y trialquil fosfinas y fosfitos, así como con R_3As y R_2S . También forman compuestos de coordinación neutros con CO.
- Forman compuestos hidruros.

e) Los compuestos de coordinación formados con Rh^I , Ir^I , Pd^{II} y Pt^{II} presentan geometría cuadrada pudiendo tener reacciones de adición oxidativa en las cuales el metal central pasa de una configuración electrónica nd^8 a nd^6 .

RUTENIO Y OSMIO

Su química se asemeja poco a la del hierro, excepto la de compuestos de coordinación con ligantes como CO y PR_3 . Los más altos estados de oxidación son (VII) y (VIII) (30).

Se conocen varios compuestos de coordinación de Ru^{II} y Os^{II} de configuración electrónica nd^6 con ligantes π como CO y PR_3 y sus reacciones proceden con retención de la geometría octaédrica. El compuesto $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ que se presenta como bipirámide trigonal es la excepción de los compuestos de coordinación de Ru^{II} que presentan geometría octaédrica (17).

El estado de oxidación (III) que corresponde a la configuración electrónica nd^5 es más común para el Ru que para el Os, presentando geometría octaédrica de spin bajo con dadores de oxígeno como las β dicetonas (29).

RODIO E IRIDIO

Los estados de oxidación más comunes del rodio son (I) y

(III), y los del iridio son (I), (II) y (IV) (17).

El Rh^I e Ir^I de configuración electrónica nd^8 presentan una gran tendencia a la formación de compuestos de coordinación catiónicos y neutros. Los compuestos de coordinación de Rh e Ir (I) son por lo general de geometría cuadrada con ligantes como CO, fosfinas terciarias, alquenos e hidruros. La adición oxidativa a este tipo de compuestos da las especies de Rh^{III} e Ir^{III} de configuración electrónica nd^6 (29).

El Rh^{III} y el Ir^{III} forman compuestos de coordinación octaédricos con ligantes que contienen nitrógeno, CO y PR_3 , muchos de los cuales se obtienen por adición oxidativa a las especies cuadradas.

El Rh^{III} forma varios compuestos amino de coordinación.

Los compuestos de coordinación octaédricos en estado de oxidación (III) del Rh e Ir son de spin bajo, debido a la tendencia que presentan los sistemas de configuración electrónica nd^6 a adoptar una configuración t_{2g}^6 diamagnética, ya que a campo intenso es más probable que los electrones ocupen los orbitales más estables (17).

El Ir^{IV} de configuración electrónica $5d^5$ se presenta en -

compuestos de coordinación octaédricos t_{2g}^5 con un electrón desepareado.

PALADIO Y PLATINO

Los principales estados de oxidación del paladio y el platino son (II) y (IV), existe una química muy limitada en el estado (0) con fosfinas terciarias y ligantes carbonilo. En contraste al níquel no existe evidencia del estado de oxidación (III) en ambos metales (17).

Los compuestos de coordinación de Pd^{II} y Pt^{II} de configuración electrónica nd^8 son por lo general cuadrados. El Pd^{II} y el Pt^{II} muestran preferencia por ligantes con nitrógeno, halógenos, cianuros y grupos dadores como P, As, S y Se y poca afinidad por oxígeno. La habilidad para unirse a estos átomos dadores se debe a la formación de enlaces π metal-ligante por sobreposición de orbitales $d\pi$ del metal con orbitales $d\pi$ vacantes en la capa de valencia de los ligantes (17).

La formación de especies catiónicas aún cuando ligantes σ unidos y de especies aniónicas con iones haluro contrasta con la química del Rh e Ir, donde la mayoría de los compuestos de coordinación tienen enlaces π .

Los compuestos de coordinación de Pt^{II} son más estables que los de Pd^{II} cinética y termodinámicamente (30).

Con el panorama general presentado acerca de la catálisis homogénea y las propiedades de los metales del grupo VIIIb, pueden entenderse mejor las reacciones de hidrogenación catalítica en fase homogénea de compuestos carbonílicos α - β insaturados con compuestos de coordinación de metales del grupo VIIIb.

A continuación se hace una clasificación de los compuestos de coordinación que se han utilizado para este tipo de reacción, revisando los rendimientos, condiciones de reacción y selectividad que se han obtenido con cada uno de ellos.

CAPITULO III
HIDROGENACION CATALITICA DE SUSTRATOS
CARBONILICOS α - β INSATURADOS CON
COMPUESTOS DE COORDINACION

3.1 COMPUESTO DE COORDINACION DE COBALTO

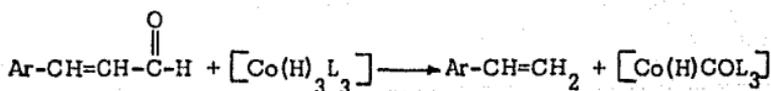
TRIHIDRIDO TRIS (TRISOPROPIL FOSFITO) COBALTO (III)

Los compuestos de coordinación del tipo $[n^3-C_3H_5CoL_3]$ donde L = trisopropil fosfito (31) han tenido mucha importancia - por su habilidad para catalizar la hidrogenación de arenos en con-
diciones moderadas.

El compuesto anterior forma un trihidruro en presencia de hidrógeno molecular, se tiene (31):



El compuesto trihidrido tris (trisopropil fosfito) cobalto - (III); $[Co(H)_3(P(O-i-C_3H_7)_3)_3]$ cataliza selectivamente la - hidrogenación de cetonas $\alpha-\beta$ no saturadas a cetonas saturadas (32). Los aldehídos $\alpha-\beta$ insaturados no se pueden reducir em-
pleando este catalizador, ya que existe una lenta descarbonila -
ción del sustrato orgánico, teniéndose la siguiente reacción:



La velocidad de hidrogenación de cetonas $\alpha-\beta$ insatura - das empleando como entidad catalítica la especie $[Co(H)_3L_3]$,

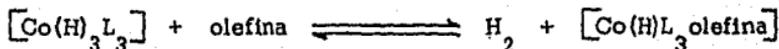
es dependiente de la temperatura, pero se conserva la selectividad.

Se ha logrado hidrogenar cetonas α - β insaturadas empleando proporciones sustrato-catalizador 100:1 a 70°C y 1 atm de presión de hidrógeno durante 24 horas, obteniéndose los resultados de la tabla I (30).

TABLA I

SUSTRATO	PRODUCTO	%
2-ciclohexenona	Ciclohexanona	70
Benzal acetona	Benzil acetona	50
Benzal acetofenona	Benzil acetofenona	45
Cinamaldehído	3-Fenil propionaldehído	1

El $[\text{Co}(\text{H})_3\text{L}_3]$ puede perder fácilmente hidrógeno molecular, las olefinas presentan una reacción reversible con el trihidruro que juega un papel muy importante en las propiedades catalíticas del compuesto. Se tiene:



3.2 COMPUESTO DE COORDINACION DE RUTENIO

DICLORO TRIS (TRIFENILFOSFINA) RUTENIO (II)

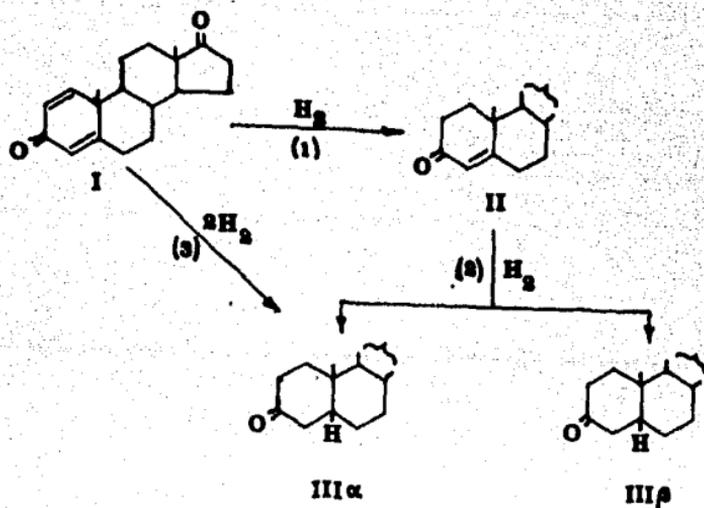
Nishimura y Tsuneda encontraron en 1969 (33) que el compuesto dicloro tris (trifenilfosfina) rutenio (II); $[\text{Ru Cl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ - hidrogenaba selectivamente esteroides 1,4-dien-3-ona a 4-en-3-ona. Hidrogenaron 1,4-androstadien-3, 17-diona (I) con el compuesto - $[\text{Ru Cl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ obteniéndose hidrogenación selectiva a - - 4-androsten-3, 17-diona (II) y una pequeña cantidad de androstan-3, 17-diona (III) (isómero α) Figura III.

La producción del compuesto II disminuyó con la elevación de la temperatura de reacción, existiendo aumento en la velocidad de hidrogenación. La selectividad de obtención del compuesto II varía con la presión: a mayor presión de hidrógeno, mayor proporción de la especie I convertida y mayor proporción del compuesto II formado. Por lo tanto un alto rendimiento de compuesto II puede obtenerse a 50°C y 125 atm de presión de hidrógeno, empleando solución bencénica con sustrato (I)-catalizador en proporción 5:1, obteniéndose 94% del compuesto II y 6% del compuesto III α .

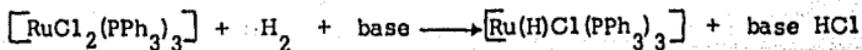
La proporción de los compuestos II y III α a lo largo -

de la reducción permanece prácticamente constante, lo que indica que ambos se producen simultáneamente a partir del compuesto I. La muy prolongada hidrogenación de la especie II da pequeñas cantidades del compuesto III (isómeros α y β). El diagrama de la reacción de hidrogenación de 1,4-androstadien-3, 17-diona (I) se representa en la Figura III.

FIGURA III



Se sabe que las bases promueven la formación del hidruro de rutenio (34), que es la especie activa de la hidrogenación, como se ilustra con la siguiente reacción:



Nishimura y sus colaboradores continuaron sus investigaciones con el compuesto $[\text{Ru Cl}_2 (\text{PPh}_3)_3]$, (donde PPh_3 = trifenilfosfina) estudiaron el efecto de bases adicionadas como solventes y el efecto sobre la actividad catalítica de los sustituyentes en posición para en las fosfinas (35).

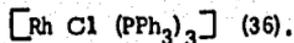
Estos investigadores efectuaron la hidrogenación del compuesto 1,4-androstadien-3,17-diona (I) en presencia de varias bases como solventes y se observó un aumento en la velocidad de hidrogenación en el orden siguiente: trietilamina \approx dietilamina $>$ anilina $>$ butilamina $>$ benceno $>$ piridina.

Al efectuarse la hidrogenación del compuesto I empleando trietilamina como solvente se encontró que la cantidad formada del compuesto III α en el paso 2 (Figura III) disminuía en comparación a la cantidad obtenida en ausencia de amina. Por otro lado, la hidrogenación de la especie II a las especies III α y III β , que es prácticamente nula en ausencia de amina, ocurre lentamente con ella.

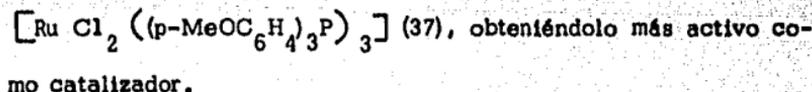
La proporción de los compuestos III α y III β formada disminuye al final de la hidrogenación, indicando un aumento en la contribución de la cetona saturada obtenida a partir del compuesto II.

De la utilización del compuesto de coordinación de rutenio con distintos sustituyentes en posición para en la trifenilfosfina se concluyó que la actividad catalítica del compuesto de coordinación se mejoraba con sustituyentes dadores de electrones como p-metoxi y p-metil, y que la actividad catalítica del compuesto de coordinación se disminuía con grupos aceptores de electrones como el p-fluor.

Los efectos de los sustituyentes en posición para demostraron ser más pronunciados que en el caso del compuesto - - - -



Dos años más tarde, Nishimura y sus colaboradores mejoraron el procedimiento de preparación del compuesto - - - - -



La tri(p-metoxi fenil) fosfina es mucho menos soluble en etanol que la trifenilfosfina, por lo tanto el volumen empleado de etanol (33) (120 ml por 1 g de $\text{Ru Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 6 equivalentes molares de fosfina) resultaba insuficiente para la preparación del compuesto metoxi de coordinación. El compuesto de coordinación formado con esta cantidad de etanol estaba contaminado con fosfina libre, disminuyendo la actividad catalítica del compuesto.

El empleo de un volumen mayor de etanol (160 ml por 1 g de $\text{Ru Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 6 equivalentes molares de fosfina) y la filtración del precipitado antes de que se enfríe la mezcla de reacción a temperatura ambiente, mejoran el % de obtención del compuesto $[\text{Ru Cl}_2 ((\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{P})_3]$ así como la actividad catalítica del compuesto (37).

Nishimura y su grupo de investigadores utilizaron 500 mg de sustrato en presencia de 0.026 mmol del compuesto de coordinación anterior y 0.034 mmol de trietilamina a 50°C y 100 atm de presión de hidrógeno (37). Encontraron que el compuesto $[\text{Ru Cl}_2 ((\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{P})_3]$ es cinco veces más activo como catalizador que el compuesto que contiene trifenilfosfina como ligante en la hidrogenación de 4-androsten-3, 17-diona (II), y treinta veces más activo que el de trifenilfosfina en la hidrogenación del compuesto 1,4-androstadien-3, 17-diona (I).

El compuesto de coordinación que contiene tri-p-metoxi fenilfosfina como ligante es más selectivo que el de trifenilfosfina para la formación de la especie II en la hidrogenación consecutiva: $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{cetona saturada}$. Por otro lado, la cantidad de cetona saturada que se forma directamente de la especie I se incrementa ligeramente.

El empleo de un volumen mayor de etanol (160 ml por 1 g de $\text{Ru Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y 6 equivalentes molares de fosfina) y la filtración del precipitado antes de que se enfríe la mezcla de reacción a temperatura ambiente, mejoran el % de obtención del compuesto $[\text{Ru Cl}_2 (\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$ así como la actividad catalítica del compuesto (37).

Nishimura y su grupo de investigadores utilizaron 500 mg de sustrato en presencia de 0.026 mmol del compuesto de coordinación anterior y 0.034 mmol de trietilamina a 50°C y 100 atm de presión de hidrógeno (37). Encontraron que el compuesto $[\text{Ru Cl}_2 (\text{p-MeOC}_6\text{H}_4)_3\text{P}]_3$ es cinco veces más activo como catalizador que el compuesto que contiene trifenilfosfina como ligante en la hidrogenación de 4-androsten-3, 17-diona (II), y treinta veces más activo que el de trifenilfosfina en la hidrogenación del compuesto 1,4-androstadien-3, 17-diona (I).

El compuesto de coordinación que contiene tri-p-metoxi fenilfosfina como ligante es más selectivo que el de trifenilfosfina para la formación de la especie II en la hidrogenación consecutiva: $\text{I} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{cetona saturada}$. Por otro lado, la cantidad de cetona saturada que se forma directamente de la especie I se incrementa ligeramente.

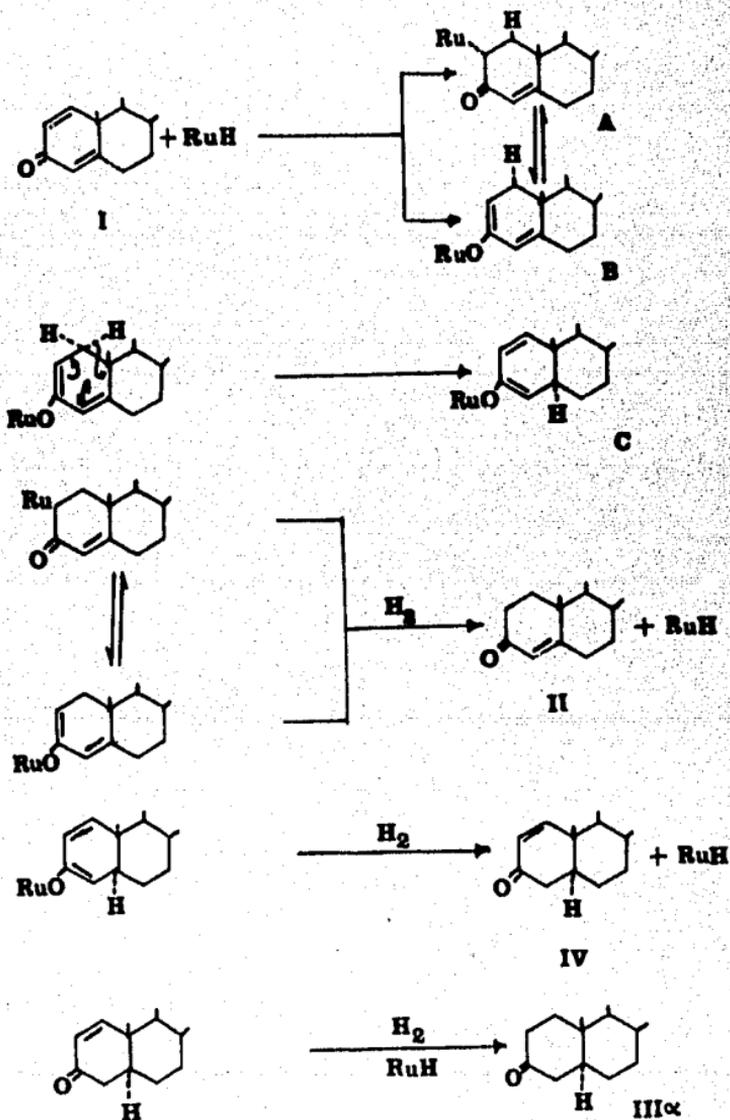
En 1975 Nishimura y sus colaboradores explicaron el mecanismo de formación de la cetona saturada III α (38). La especie activa es el compuesto $[\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3]$ formado por la hidrogenólisis del compuesto $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (abreviado RuH).

El primer paso en la hidrogenación de la 1,4-androstadien-3,17-diona (I) es la adición del compuesto RuH al compuesto I, y ocurre probablemente por la cara α . Aunque el modo de adición de RuH a una cetona α - β insaturada no se conoce, podría ocurrir de las maneras siguientes: 1,2 al doble enlace C_1 - C_2 para dar el compuesto A o bien 1,4 para dar el compuesto B, como se muestra en la Figura IV.

Si se asume que la isomerización de B a C por un rearrreglo hidruro 1,5 en el sistema cíclico conjugado podría ocurrir durante la hidrogenación del compuesto A o del B, la formación estereoselectiva de la cetona III α podría explicarse por el rearrreglo hidruro que se esperarfa ocurrirfa sin dificultad entre las posiciones 1 α y 5 α , asistidas por el sistema cíclico.

Se cree que la fuerza que favorece la isomerización del compuesto B disminuye la densidad electrónica del átomo de carbono 5, que podría ser causada por la coordinación del anión enolato al rutenio.

FIGURA IV



El HCl liberado durante la formación del compuesto hidru_ ro puede contribuir a la disminución de la densidad electrónica - por interacción con los ligantes trifenilfosfina.

El hecho de que la adición de trietilamina disminuya la - formación de cetona saturada comprueba lo dicho anteriormente, - ya que el rendimiento de ésta disminuye de 10.5 a 1.7%.

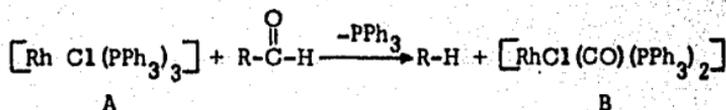
Se observó que los compuestos C y IV son hidrogenados - más rápidamente que las especies que producen el compuesto II al hidrogenarse, por lo cual se sugiere que los compuestos C y IV tienen configuraciones 5α , lo cual se confirma con el hecho de que 5α -1-androsten-3,17-diona (IV) se hidrogena más rápi- damente que el compuesto I con el compuesto de coordinación de rutenio en condiciones similares de reacción.

3.3 COMPUESTOS DE COORDINACION DE RODIO

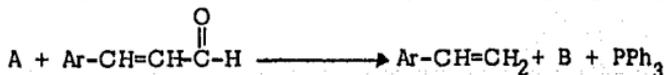
COLORO TRIS (TRIFENILFOSFINA) RODIO (I)

1.- COMPUESTOS ACICLICOS

Tsuji reportó en 1965 (30) que el compuesto cloro tris(trifenilfosfina) rodio (I); $[\text{Rh Cl (PPh}_3)_3]$ (A) era capaz de descarboxilar aldehídos aún a temperatura ambiente. La solución roja del compuesto A de coordinación se tornaba amarilla en presencia de aldehídos, formándose cristales amarillos del compuesto cloro-carbonil bis(trifenilfosfina) rodio (I); $[\text{Rh Cl (CO) (PPh}_3)_2]$ (B) y el correspondiente compuesto descarboxilado. La reacción se esquematiza de la manera siguiente:



Tanto los aldehídos como los aldehídos α - β no saturados presentan la reacción anterior, encontrándose que por ejemplo el cinamaldehído se descarboxila en solución bencénica a temperatura ambiente o reflujo, formándose estireno y compuesto B de coordinación.

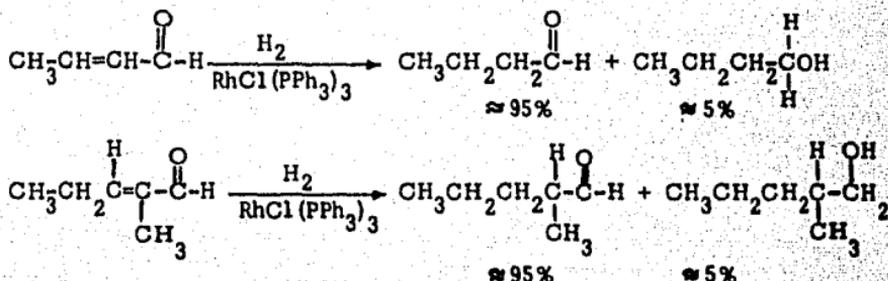


Las observaciones de Tsuji fueron confirmadas un año después por Osborn y sus colaboradores (7), quienes encontraron que el formaldehído acuoso podía ser empleado como agente oxidante y fuente de monóxido de carbono en la preparación del compuesto $[\text{Rh Cl (CO) (PPh}_3)_2]$ a partir de $\text{Rh Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rápida, económica y eficientemente. El procedimiento actual de síntesis de este compuesto de coordinación se reportó en 1969 por Evans y Osborn (40).

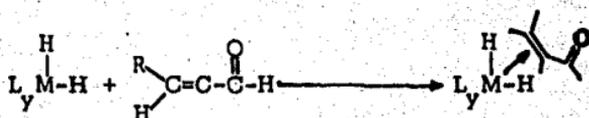
El hecho de que los aldehídos se descarbonilaran en presencia del compuesto $[\text{Rh Cl (PPh}_3)_3]$ limitó el uso de éste como catalizador en la hidrogenación de aldehídos.

La descarbonilación de aldehídos fue evitada por Jardine y Wilkinson (41) empleando soluciones diluidas ($< 0.2\text{M}$) de aldehído y añadiendo éste al catalizador hidrogenado. Se hidrogenaron soluciones bencénicas 0.15M de 2-butenal y trans 2-metil-2-pentanal a 25°C y 0.78 atm de presión de hidrógeno con concentraciones de 10^{-3} M de $[\text{Rh Cl (PPh}_3)_3]$.

Los productos de reacción se analizaron por cromatografía de gases, encontrándose reducción completa de la función olefínica, pero el uso de detectores de alta sensibilidad evidenció la existencia de bajas cantidades de alcohol saturado (menos del 5%)



Se observó que los aldehídos insaturados se reducían más lentamente que el propanal debido quizá a la estereoquímica menos favorable del doble enlace olefínico, que dificulta el paso de activación de la olefina a la especie cis-dihidruro.



Se encontró experimentalmente (41) que el aumento de la presión de hidrógeno permitía un aumento en la concentración de catalizador y que las altas presiones de hidrógeno aumentaban la velocidad de hidrogenación prolongando el tiempo de vida del catalizador por supresión de la reacción de descarbonilación. De manera que fue posible reducir 2-butenal 1.55 M con solución del compuesto de coordinación 9.4×10^{-3} M a 55 atm de presión de hidrógeno, incrementándose la proporción de alcohol obtenido a un 18.5%.

Jardine y Wilkinson (41) encontraron que la hidrogenación catalítica en fase homogénea de aldehídos α - β insaturados en presencia del compuesto $[\text{Rh Cl (PPh}_3)_3]$ da altos rendimientos del aldehído saturado, es decir existe hidrogenación selectiva de la función olefínica.

Harmon y sus colaboradores (42) investigaron el uso del compuesto $[\text{Rh Cl (PPh}_3)_3]$ en la hidrogenación catalítica de aldehídos y cetonas α - β insaturados. Se encontró que el empleo de soluciones de etanol absoluto evitaba parcialmente la des carbonilación de aldehídos.

Se emplearon soluciones bencénicas o etanólicas absolutas conteniendo proporciones molares 1:0.35 de sustrato y catalizador a 60° C y presiones de hidrógeno entre 4.08 y 5.44 atm durante un tiempo de 8 a 12 horas. Los productos de reacción se analizaron por RMN e IR, los resultados se muestran en la Tabla II.

TABLA II

SUSTRATO	PRODUCTO	%
Benzal acetona	4-Fenil-2-butanona	100
3,4-Difenil-3-buten-2-ona	No hay reducción	
Cinamaldehído	Hidrocinamaldehído	60
	Etil benceno	40
o-Nitro cinamaldehído	o-Nitro hidrocinamaldehído	60
	o-Nitro etil benceno	40
α -Metil cinamaldehído	No hay reducción	

El examen de los resultados anteriores permitió a los investigadores (42) confirmar los resultados y conclusiones de Jardine y Wilkinson en el sentido de que la reducción de aldehídos y cetonas α - β insaturados depende de la influencia estérica de los sustituyentes olefínicos, ya que sustratos como 3,4-difenil-3-buten-2-ona y α -metil cinamaldehído no presentan reducción. Además se confirmó que existe reducción selectiva de la función olefínica de compuestos carbonílicos α - β insaturados.

Un mecanismo que explique satisfactoriamente la hidrogenación selectiva de la función olefínica de aldehídos y cetonas α - β insaturados es el propuesto por Jardine y Osborn (20) para la hi -

drogenación de olefinas, que se ilustra en la Figura V.

En este mecanismo el compuesto de geometría cuadrada - cloro tris(trifenilfosfina) rodio (I); $[\text{Rh Cl (PPh}_3)_3]$ especie 1 - se disocia en solución dejando una fosfina libre y formando la especie 2, en la cual una posición del compuesto de coordinación se encuentra ocupada por solvente. La especie solvatada es capaz de efectuar adición oxidativa de hidrógeno molecular, dando origen a la especie 3 que es un compuesto cis-dihidruro de geometría octaédrica.

El paso determinante de la velocidad de hidrogenación se atribuye a la formación del compuesto π olefínico, especie 6, esto explica satisfactoriamente que los aldehídos y cetonas α - β insaturados se reduzcan más lentamente que aldehídos y cetonas saturados, por el impedimento estérico que presenta el grupo carbonilo para que se coordine la porción olefínica del sustrato al compuesto hidruro.

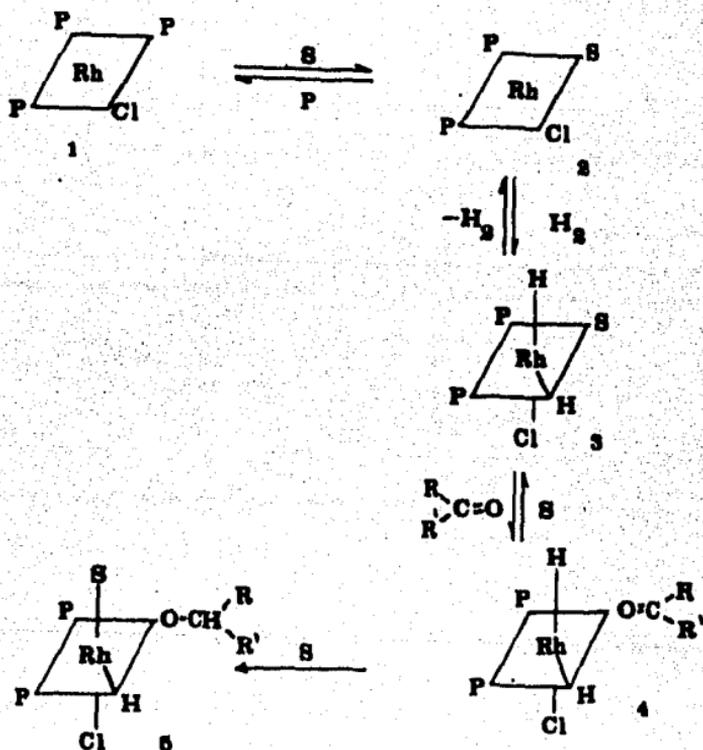
Por otro lado, la ausencia de reducción se presenta cuando el doble enlace carbono-carbono del compuesto carbonílico α - β no saturado se encuentra sustituido con grupos de gran tamaño, - también puede explicarse este hecho por la dificultad que tiene - la olefina de coordinarse al hidruro y siendo éste el paso deter -

minante en la hidrogenación era de esperarse que no se efectuará la reducción.

La formación del alcohol saturado podría explicarse tomando en cuenta que no existe evidencia de formación de alcohol saturado, esto implica que el grupo carbonilo de compuestos carbonílicos α - β insaturados no puede coordinarse directamente al hidruro de coordinación. Debe existir primero la coordinación del enlace olefínico al hidruro, obteniendo el producto carbonílico saturado, especie 7, como se mostró en la Figura V.

El compuesto 7 puede coordinarse al compuesto hidruro, - ocurriendo tal vez una reacción como la propuesta por Schrock y Osborn (25) para la hidrogenación de compuestos carbonílicos, - que se muestran en la Figura VI. Como la formación del alcohol saturado requiere de dos moles de hidrógeno molecular, es lógico que se forme éste en poca proporción a presiones moderadas de hidrógeno, y que aumente su proporción a presiones elevadas de hidrógeno.

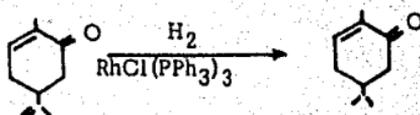
FIGURA VI



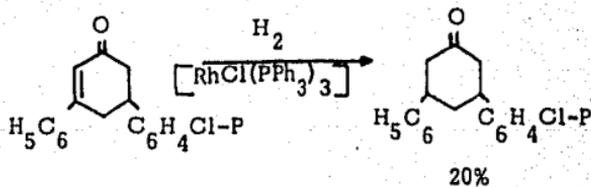
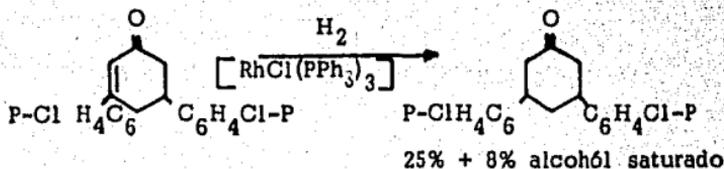
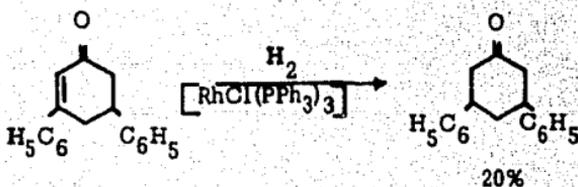
S = Solvente R = Alquilo P = PPh₃ R' = H ó alquilo

2.- COMPUESTOS CICLICOS

Birch y Walker (43) hidrogenaron carvona en presencia del compuesto cloro tris(trifenilfosfina) rodio (I), apreciándose rápida hidrogenación del grupo isopropilideno, dando carvotan acetona.

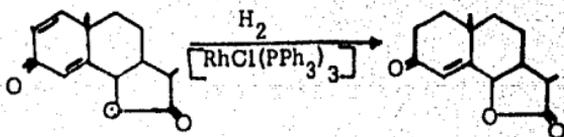


Meyer (44) empleó $[\text{Rh Cl (PPh}_3)_3]$ para la hidrogenación catalítica de 3,5-diaril ciclohexenonas en solución bencénica empleando proporciones de sustrato y catalizador 25:1, a 60°C y 4.4 atm de presión de hidrógeno, durante 70 horas obteniéndose los siguientes resultados:



Los resultados obtenidos por Meyer confirman lo dicho anteriormente en el sentido de que los sustituyentes olefínicos - - aceptores de electrones facilitan la coordinación del enlace olefínico al hidruro de coordinación, facilitando el paso determinante de la velocidad de hidrogenación, por lo cual es razonable obtener mayor proporción de cetona saturada cuando se tiene el grupo $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ sustituido en la olefina.

Sims y sus colaboradores (45) redujeron santolina en solución benceno-etanol con el compuesto $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ a hidrosantolina obteniéndose 90% de rendimiento.



ESTEROIDES

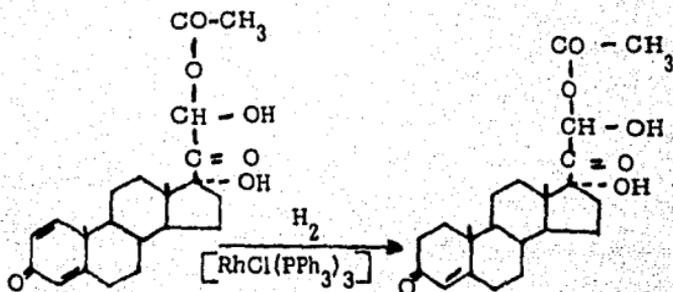
La hidrogenación de compuestos esteroidales merece ser - tratada por separado de los compuestos cíclicos porque la hidrogenación de esteroides del tipo 1,4-dien-3-ona muestra una marcada selectividad hacia la hidrogenación del doble enlace de la posición 1.

Birch y Walker (43) redujeron selectivamente el doble enlace en la posición 1 de esteroides 1,4-dien-3-ona, obteniendo como producto 4-en-3-ona, que puede sufrir lenta reducción en la posición 4.

Se hidrogenó testosterona con $[RhCl(PPh_3)_3]$ en solución bencénica, empleando proporción sustrato catalizador 10:1 a 25°C y 1 atm de presión de hidrógeno durante 5 días, obteniéndose 53.2% del compuesto 17 β -hidroxi-5 α -androstan-3-ona.

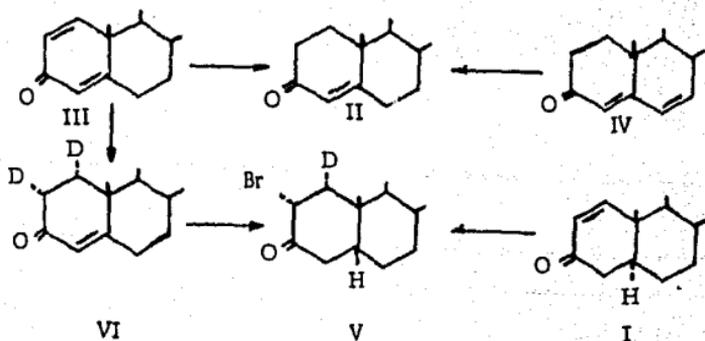


Se efectuó también la hidrogenación de 21-acetato-17 α , -21-dihidroxipregna-1,4-dien-3,20-diona con el mismo compuesto como catalizador, en este caso la proporción de sustrato a catalizador fue 1:1 durante 3 horas a las mismas condiciones de temperatura y presión, obteniéndose 55.6% de 21-acetato-17 α , -21-dihidroxipreg-4-en-3, 20-diona.



Djerassi (46) efectuó estudios con esteroides empleando - 100 mg de esteroide disueltos en 20 ml de solución 0,005 M de [Rh Cl (PPh₃)₃] a 25°C y 1 atm de presión de hidrógeno, encontrando que las 1-en-3-onas (I) se reducían rápidamente en un tiempo de 6 a 12 horas, mientras que las 4-en-3-onas se recuperaban sin cambio después de 16 horas, pero si el tiempo de hidrogenación se elevaba a 72 horas se obtenía un 20% de cetona, Figura VII.

FIGURA VII



Los resultados anteriores sirvieron de base a Djerassi para el estudio de la selectividad de la hidrogenación de dienonas usando $[\text{Rh Cl} (\text{PPh}_3)_3]$ en periodos de 16 a 72 horas, encontrando que 1,4 androstadien-3,17-diona (III) y 4,6-androstadien-3,17-diona (IV) se convierten en 4-en-3-onas (II) de un 75 a un 85%, el resto del producto corresponde a dicetona saturada, por lo tanto existió hidrogenación selectiva del doble enlace 1, ver-Figura VII.

La deuteración catalítica de 1-colesten-3-ona (I) procede en la cara α , la deuteración catalítica del compuesto III procede también por la cara α dando un 85% de 4-androsten-3,17-diona-1 α , 2 α - d_2 (VI) donde d=deuterio.

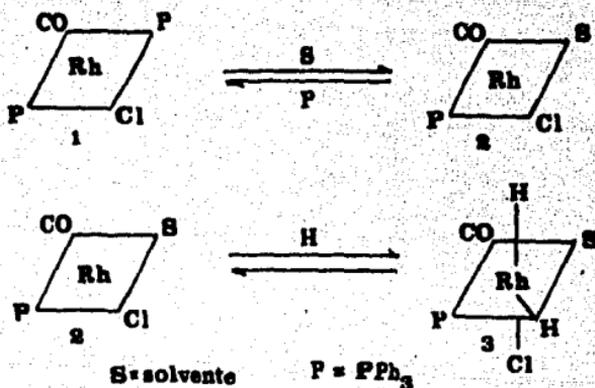
TRANS CLORO CARBONIL BIS(TRIFENILFOSFINA) RODIO (I)

El compuesto trans-cloro carbonil bis(trifenilfosfina) rodio (I); $[\text{Rh Cl} (\text{CO}) (\text{PPh}_3)_2]$ se utilizó en la hidrogenación de trans-2-metil-2-pentanal (41) a 80°C y 80 atm de presión de hidrógeno, obteniéndose la reducción total del sustrato a 2-metil pentanal.

El mecanismo de reducción podría ser similar al propuesto para el compuesto $[\text{Rh Cl} (\text{PPh}_3)_3]$, ya que el compuesto car

bonflico de coordinación también presenta geometría cuadrada y - se disocia en solución formando la especie solvatada $[\text{Rh Cl (CO) (PPh}_3\text{) (S)}]$ donde S=solvente, la cual puede adicionar oxidativamente hidrógeno molecular formando la especie cis-dihidruo (13). Ver Figura VIII.

FIGURA VIII



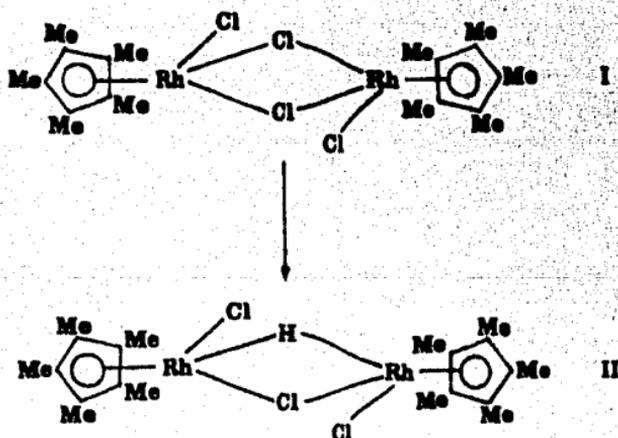
La especie 3 de la figura anterior probablemente sigue -- las reacciones de la Figura V para la formación del aldehído saturado.

μ -CLORO- μ -HIDRIDO DICLORO BIS(PENTAMETIL CICLOPENTA-DIENIL) DIRODIO (III)

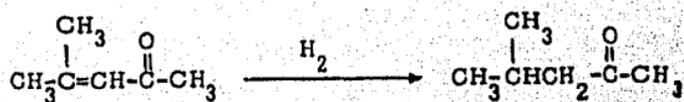
El compuesto de fórmula $[\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Cl}_2]_2$ (I) actúa -

eficientemente como catalizador en reacciones de hidrogenación catalítica en fase homogénea de olefinas (47), sin embargo el verdadero catalizador es el compuesto hidruro formado por la activación heterolítica de hidrógeno molecular, existiendo salida de un cloruro.

El compuesto $[(\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \text{H Cl}_3)]$ (II) se obtiene a partir del compuesto I en presencia de borhidruro de sodio o alcohol isopropílico.



White y sus colaboradores (48) hidrogenaron 11.8 mmol de óxido de mesitilo con 0.08 mmol del compuesto II en solución de alcohol isopropílico, a 24°C y 100 atm de presión de hidrógeno, existiendo reducción selectiva de la función olefínica.



3.4 COMPUESTO DE COORDINACION DE IRIDIO

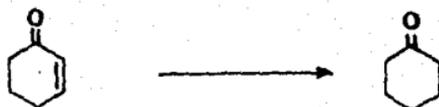
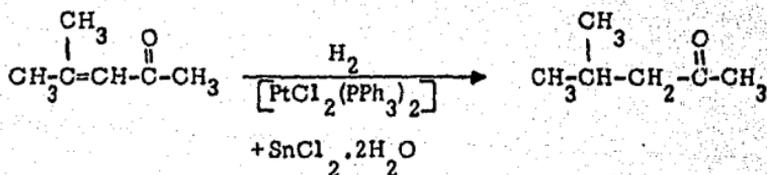
TRANS-CLORO CARBONIL BIS(TRIFENILFOSFINA) IRIDIO (I)

El compuesto trans-cloro carbonil bis(trifenilfosfina) iridio (I): $[\text{Ir Cl (CO) (PPh}_3)_2]$ hidrogenó 2-butenal (41) en solución bencénica a 40°C y 70 atm de presión de hidrógeno, efectuándose lentamente la reducción del sustrato, obteniéndose 1% de conversión en 24 horas, pero el empleo de tolueno en lugar de benceno a 40°C y 1 atm de presión durante tres días llevó a la formación de 2% de butenal y 2% de butanol.

3.5 COMPUESTO DE COORDINACION DE PLATINO

CIS-DICLORO BIS(TRIFENILFOSFINA) PLATINO (II)

La mezcla catalítica $[PtCl_2(PPh_3)_2] + SnCl_2 \cdot 2H_2O$ se formó a partir de 0.5 mmol del compuesto de coordinación de platino y 5.0 mmol de la sal de estaño (49), con esta mezcla a $-90^\circ C$ y 14 atm de presión de hidrógeno se efectuó la hidrogenación de 10 mmol de óxido de mesitilo obteniéndose 67% de cetona saturada, la hidrogenación de 20 mmol de 2-ciclohexenona produjo 100% de la cetona saturada.



Los ligandos trifenilfosfina del compuesto son importantes en la estabilización del estado de oxidación del metal de la coordinación a la olefina; no se efectúa la formación del compuesto olefínico coordinado si no se emplea cocatalizador $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. La adición de la sal de estaño mejora la catálisis aún cuando el

intermediario hidruro pueda formarse en su ausencia.

Se han efectuado las siguientes observaciones en las reacciones de hidrogenación de olefinas con $[\text{Pt Cl}_2 (\text{PPh}_3)_2]^+$ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

1) La formación del hidruro es un paso esencial en las reacciones de hidrogenación, pero no es el paso determinante de la velocidad de hidrogenación, ya que ésta es la misma empleando - -

$[\text{Pt Cl}_2 (\text{PPh}_3)_2]$ ó con $[\text{Pt (H) Cl} (\text{PPh}_3)_2]$ como catalizador.

2) La formación del compuesto coordinado metal-olefina es tan importante como la formación del compuesto hidruro, pero ninguna determina la velocidad de reacción.

3) El compuesto hidruro-olefínico puede ser considerado intermedio en la reacción y su formación el paso determinante de la velocidad de reacción.

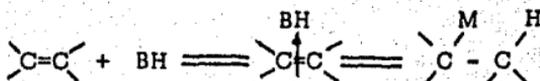
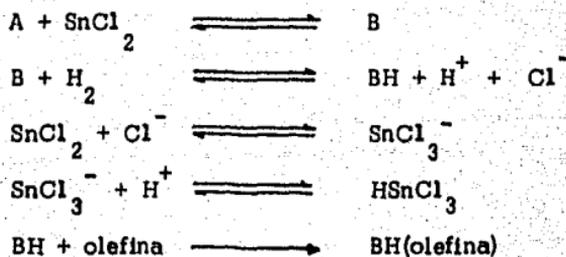
Las observaciones anteriores sugirieron los siguientes pasos de reacción:

i) La formación del hidruro de coordinación envuelve la formación de un compuesto platino-estaño coordinado.

ii) La formación del hidruro olefínico de coordinación.

iii) Migración del hidruro al compuesto insaturado, formándose un compuesto de coordinación alquílico.

Si $A = [Pt Cl_2 (PPh_3)_2]$ y $B = [Pt (SnCl_3) Cl (PPh_3)_2]$ el mecanismo de reacción se puede ilustrar de la manera siguiente (50):



CONCLUSIONES

La catálisis homogénea con compuestos de coordinación continúa siendo un campo extenso de investigación. En la actualidad las investigaciones científicas tienden a descubrir nuevas reacciones catalíticas, así como a elucidar de manera más detallada y completa los mecanismos de muchas reacciones que hasta ahora no han sido explicados satisfactoriamente.

Sin embargo, existen pocas investigaciones sobre hidrogenación catalítica en fase homogénea de compuestos carbonílicos α - β insaturados con compuestos de coordinación de metales de transición del grupo VIIIb, siendo que presenta un campo de investigación muy extenso, ya que las reacciones de este tipo facilitan la comprensión de mecanismos biológicos como en el caso de los esteroides.

Aunado a lo anterior, la selectividad en la hidrogenación catalítica de compuestos carbonílicos α - β insaturados, es de gran importancia para la síntesis de compuestos orgánicos que son difíciles de obtener por procedimientos convencionales.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Calvin M., *Trans. Faraday Soc.*, 34, 1181, (1938).
- (2) Maron S. y Prutton C., *Fundamentos de Fisicoquímica*
Ed. Limusa, México (1973).
- (3) Berkman S., Morell J. y Egloff R., *Catalysis inorganic
and organic*, Reinhold Publishing. Co., New York (1940).
- (4) Castellan G., *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interameri-
cano, S.A., México (1973).
- (5) Halpern J., *Disc. Faraday Soc.*, 46, 7, (1968).
- (6) Halpern J., *Advan. Chem. Ser.*, 70, 1, (1968).
- (7) Osborn J.A., Jardine F.H., Young J.F. y Wilkinson G., -
J. Chem. Soc. A., 1711, (1966).
- (8) Halpern J. y Nyholm F., *Proc. Th. Inter. Cong. Catal.*,
Vol. 1, Amsterdam (1965).
- (9) Halpern J., *Quart. Rev.*, 10, 463, (1956).
- (10) Halpern J. y James B.R., *Can. J. Chem.*, 44, 671, (1966)
- (11) Wilkinson G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5055, (1968).
- (12) Young J., Osborn J.A., Jardine F.H. y Wilkinson G.,
Chem. Comm., 131, (1965).
- (13) Vaska K. y Rhodes R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4979,
(1965).

- (14) Vaska L. y Di Luzio J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 679, (1962).
- (15) Osborn J.A., *Endeavour*, 26, 144, (1967).
- (16) Halpern J., *Ann. Rev. Physic. Chem.*, 16, 103, (1965).
- (17) Cotton F. y Wilkinson G., *Advanced inorganic chemistry*, Interscience Publishers, Third edition, New York (1972).
- (18) Vaska L., Loomis S., y Warren M., *J. Am. Chem.Soc.*, 93, 6671, (1971).
- (19) Jones R., *Chem. Rev.*, 68, 785, (1968).
- (20) Jardine F.H., Osborn J.A. y Wilkinson G., *J. Chem. Soc. A.*, 1574, (1967).
- (21) Allen S. y Yoshinobu T., *J. Org. Chem.*, 35, 543, (1970).
- (22) Halpern J., Harrod S. y James L., *J. Am. Chem.Soc.*, 83, 753, (1961).
- (23) Evans D., Osborn J.A., Jardine F.H. y Wilkinson G., - *Nature*, 208, 1203, (1965).
- (24) Katsutoide O., *Bull, Chem. Soc. Jap.*, 48, 1114, (1975).
- (25) Schrock R.R. y Osborn J.A., *Chem. Comm.*, 567, (1970).
- (26) Shapley J.R., Schrock R.R. y Osborn J.A., *J.Am. Chem. Soc.*, 91, 2816, (1969).
- (27) Whitesides G.M. y Gaasch J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 5258, (1972).

- (28) Heslop R.B. y Robinson P.L., *Inorganic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, third edition, New York, (1967).
- (29) Duffy J.A., *General Inorganic Chemistry*, Longman, second edition, Great Britain, (1975).
- (30) Gould E.S., *Inorganic Reactions and Structure*, Holt Rinehart and Wiston, Inc., first edition, New York, (1962).
- (31) Rakowski M.C., Hirsekorn F.J., Stuhl L.S. y Muetterties E.L., *Inorg. Chem.*, 15, 2379, (1976).
- (32) Rakowski M.C. y Muetterties E.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 739, (1977).
- (33) Nishimura S. y Tsuneda K., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 42, 852, (1969).
- (34) Hallman S., Evans D. y Osborn J.A., *Chem. Comm.*, 305, (1967).
- (35) Nishimura S., Ichino T., Akimoto A. y Tsuneda K., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 46, 279, (1973).
- (36) O'Connor C. y Wilkinson G., *Tetrahedron Lett.*, 1375, (1969).
- (37) Nishimura S., Yumoto O., Tsuneda K. y Mori H. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48, 2603, (1975).
- (38) Nishimura S., Ichino T., Akimoto A., Tsuneda K. y Mori H., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48, 2852, (1975).

- (39) Tsuji J. y Ohno K., *Tetrahedron Lett.*, 3969, (1965).
- (40) Evans D., Osborn J.A. y Wilkinson G., *Inorganic Synthesis*, Vol. XI, 99, (1969).
- (41) Jardine F.H. y Wilkinson G., *J. Chem. Soc. C.*, 270, (1967).
- (42) Harmon R.E., Parsons J.L., Dean W.C., Gupta S.K., *J. Org. Chem.*, 34, 3684, (1969).
- (43) Birch A.Y. y Walker K.A.M., *J. Chem. Soc. C.*, 1894, (1969).
- (44) Meyer A.Y. y Schlesinger J., *Isr. J. Chem.*, 8, 671, (1970).
- (45) Sims J.J., Honwad V.K. y Selman L.H., *Tetrahedron Lett.*, 87, (1969).
- (46) Djerassi C. y Gutzwiller J., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4537, (1966).
- (47) Moseley K., Kang J.W. y Maitlis P.M., *J. Chem. Soc. A.*, 2276, (1970).
- (48) White C., Gill D.S., Kang J.W., Lee H.B., y Maitlis P.M., *Chem. Comm.*, 734, (1971).
- (49) Hassan A.T. y Bailar J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4330, (1967).
- (50) Hassan A.T. y Bailar J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3420, (1967).

- (39) Tsuji J. y Ohno K., *Tetrahedron Lett.*, 3969, (1965).
- (40) Evans D., Osborn J.A. y Wilkinson G., *Inorganic Synthesis*, Vol. XI, 99, (1969).
- (41) Jardine F.H. y Wilkinson G., *J. Chem. Soc. C.*, 270, (1967).
- (42) Harmon R.E., Parsons J.L., Dean W.C., Gupta S.K., *J. Org. Chem.*, 34, 3684, (1969).
- (43) Birch A.Y. y Walker K.A.M., *J. Chem. Soc. C.*, 1894, (1969).
- (44) Meyer A.Y. y Schlesinger J., *Isr. J. Chem.*, 8, 671, (1970).
- (45) Sims J.J., Honwad V.K. y Selman L.H., *Tetrahedron Lett.*, 87, (1969).
- (46) Djerassi C. y Gutzwiller J., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4537, (1966).
- (47) Moseley K., Kang J.W. y Maitlis P.M., *J. Chem. Soc. A.*, 2276, (1970).
- (48) White C., Gill D.S., Kang J.W., Lee H.B., y Maitlis P.M., *Chem. Comm.*, 734, (1971).
- (49) Hassan A.T. y Ballar J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4330, (1967).
- (50) Hassan A.T. y Ballar J.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3420, (1967).