

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CATALIZADORES
DE RUTENIO

monografía

que para obtener el título de:

QUIMICO

presenta:

JESÚS VALDES MARTINEZ

Jesús Valdez Martínez



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.

PRESIDENTE:

ALBERTO OBREGON PEREZ

VOCAL:

MARTHIA RODRIGUEZ PEREZ

SECRETARIO:

LENA RUIZ AZUARA DE RAMIREZ

1er. SUPLENTE:

ALBERTO ALARCON DIAZ

2o. SUPLENTE:

DIANA CRUZ VALDERDE

Sitio en que se desarrollo el tema:

DEPg. FACULTAD DE QUIMICA.

Sustentante:

JESUS VALDES MARTINEZ.

Asesor:

LENA RUIZ AZUARA DE RAMIREZ.

a MAYRA.

INDICE GENERAL.

PREFACIO	iii
ABREVIATURAS	iv
I. CATALISIS	1
Catálisis y termodinámica	2
Catálisis y cinética	2
Catálisis por compuestos de coordinación	4
II. METALES DEL GRUPO DEL PLATINO	7
Rutenio	9
III. CATALIZADORES DE RUTENIO	13
Introducción	13
Tabla. Catalizadores anclados a polímeros	15
III.1 Hidrogenación y deshidrogenación	16
Introducción	16
Ciclos de hidrogenación	16
Estructura y reactividad de los hidruros de complejos metálicos	18
Deshidrogenación	22
Hidrogenación y deshidrogenación con catalizadores de rutenio	23
Tabla. Catalizadores para hidrogenación.	
homogénea	27
heterogénea	30
Tabla. Transferencia de hidrógeno. deshidrogenación	31

III.2 Hidrogenación de CO. Obtención de hidrocarburos	32
Catalizadores para la síntesis de Fischer-Tropsch	33
Tabla. Hidrogenación de CO. Obtención de hidrocarburos	35
III.3 Reacciones de isomerización	37
Isomerización con catalizadores de rutenio	38
Tabla. Reacciones de isomerización	42
III.4 Reacciones de carbonilación e hidroformilación	44
Tabla. Reacciones de carbonilación e hidroformilación	46
III.5 Procesos de purificación	48
Eliminación de monóxido de carbono	48
Eliminación de hidrocarburos	49
Eliminación de óxidos de nitrógeno	49
Tabla. Procesos de purificación	51
III.6 Reacciones varias	53
Tabla. Reacciones varias	55
CONCLUSIONES	58
APENDICE	59
BIBLIOGRAFIA	60

PREFACIO.

La siguiente monografía tiene el propósito de presentar una revisión bibliográfica, de las aplicaciones de compuestos de rutenio como catalizadores, dedicando especial atención a los trabajos realizados entre los años de 1978-1979, sin excluir algunos realizados en años anteriores.

El enfoque del trabajo ha sido el de llevar las referencias originales, a aquel que pueda estar interesado.

Este no es de ninguna manera un trabajo aislado, sino que forma parte de los estudios que sobre la química del rutenio se realizan en la DEPg de la Facultad de Química de la UNAM, por el grupo dirigido por la Dra. Lena Ruiz.

ABREVIATURAS.

acac	-acetil-acetonato
C	-grados centígrados
diop	-2,2-dimetil-1-3-dioxalan-4-5-bis(metilen) bis(difenilfosfina)
DMSO	-dimetil sulfóxido
EELS	-Electron Energy Loss Spectroscopy
F-T	-síntesis de Fischer-Tropsch
IR	-Infrarojo
N	-metal
Me	-metilo
NMDP	-neometildifenilfosfina
(P)	-patente
PPh ₃	-trifenilfosfina
S	-sustrato
SIMS	-Secondary Ion Mass Spectroscopy
XPS	-X ray Photoexcitation Spectroscopy

C A P I T U L O I.

CATALISIS.

Debido a lo complejo del estudio de un sistema de reacción al que se le agrega un catalizador, la catálisis ha basado su desarrollo fundamentalmente en modos y esquemas empíricos (160). Puede decirse que no existen teorías que predigan con exactitud, cual es el catalizador más adecuado para una determinada reacción química (206), sin embargo contamos con teorías y correlaciones, que pueden establecer, el tipo de catalizador que debe utilizarse en reacciones con características comunes. Estas correlaciones se han desarrollado más, para procesos catalíticos homogéneos, por ser éstos más fáciles de estudiar que los procesos catalíticos heterogéneos.

DEFINICION DE CATALIZADOR.

Catálisis proviene del griego Katalysis, que significa romper. En 1836 Berzelius le dió su actual significado. Berzelius consideró que la catálisis era una manifestación de la afinidad electroquímica. Con el desarrollo de la fisicoquímica a finales del siglo XIX, especialmente el descubrimiento de las leyes del equilibrio químico y los inicios de la teoría de "Velocidad de Reacción" la catálisis se convirtió en un fenómeno cinético. En 1902 Ostwald definió a los catalizadores como agentes que incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin afectar el equilibrio químico. Esta definición es frecuentemente citada, pero sólo es válida para reacciones reversibles y no incorpora ninguna forma de autocatálisis.

En general podemos decir que un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto.

Es interesante destacar que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles.

CATALISIS Y TERMODINAMICA.

Del hecho de que un catalizador en un medio reaccionante, no modifique las variables termodinámicas del sistema, se derivan las siguientes consecuencias:

- a) Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinamicamente imposibles.
- b) El valor de la constante de equilibrio de una reacción química, es independiente de cualquier fenómeno catalítico. La reacción catalizada únicamente presenta valores de conversión mayores, respecto al sistema no catalizado para tiempos inferiores al necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico (fig. 1).
- c) El calor de reacción de un sistema catalítico es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada.

El estudio termodinámico de una reacción química desconoce la mecánica de la reacción y, por lo tanto, todo lo relacionado con el fenómeno catalítico.

CATALISIS Y CINETICA.

En general el estudio de la velocidad de una reacción o el planteamiento de un modelo cinético, se veri-

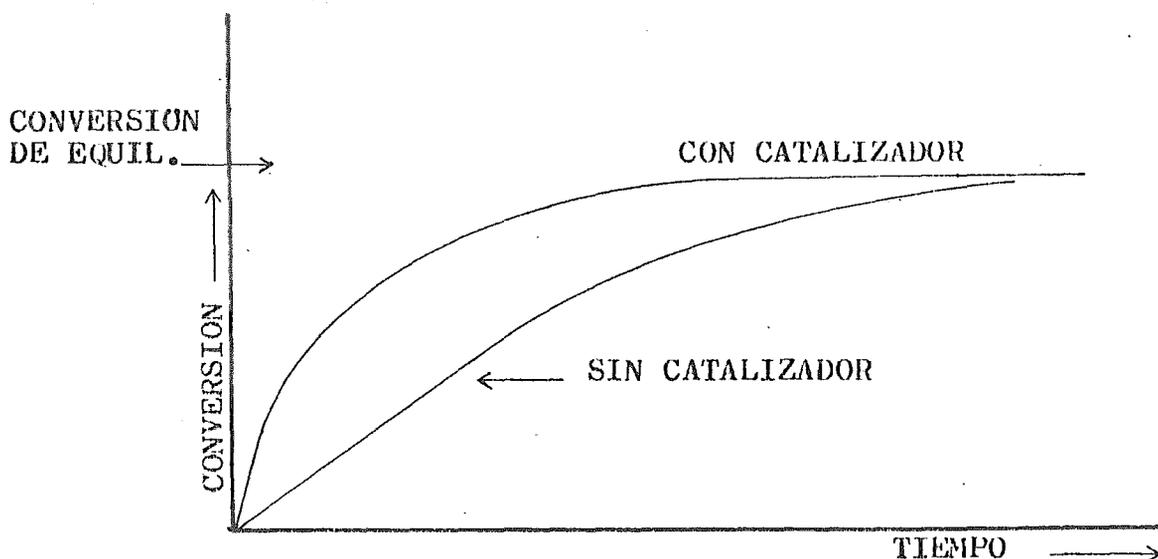


Fig. 1.- Conversión frente al tiempo de un sistema con y sin catalizador.

fica atendiendo fundamentalmente a los siguientes objetivos:

- a) Conocer la influencia de diferentes variables de operación sobre la dinámica de la reacción.
- b) Profundizar en el conocimiento o esclarecer el mecanismo de la reacción.
- c) Determinar una expresión matemática que describa la cinética de la reacción.

Podemos clasificar las reacciones catalíticas dependiendo del número de fases presentes en homogéneas y heterogéneas; sin embargo, existen reacciones como las enzimáticas en las que ésta clasificación no es clara. Por otro lado pueden coexistir reacciones heterogéneas y homogéneas.

Las expresiones más comunes para la velocidad de reacción son las siguientes:

a) Reacción catalítica homogénea

$$V = \frac{1}{v} \frac{dn}{dt}$$

En donde "v" es el volúmen del sistema, "V" es la velocidad de la reacción y "dn" representa las moles de producto obtenido en un tiempo "dt".

b) Reacción catalítica heterogénea

Suele expresarse como moles de sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y unidad de peso o volúmen del catalizador

$$V = \frac{1}{w} \frac{dn}{dt}$$

donde "w" es el peso o volúmen del catalizador.

CATALISIS POR COMPUESTOS DE COORDINACION.

Entre los desarrollos más significativos en el campo de la catalisis en los años recientes, se encuentra el descubrimiento y dilucidación de varias nuevas y frecuentemente novedosas reacciones catalíticas de los iones de los metales de transición y compuestos de coordinación.

Varios factores contribuyen a la capacidad catalizadora de los complejos metálicos. Entre ellos:

a) La existencia de relativamente estables pero altamente reactivos complejos de los metales de transición que, en virtud de su configuración electrónica y número de coordinación, exhiben reactividades similares a la de los intermediarios en química orgánica, especialmente radicales libres, carbenos y carbaniones.

b) La habilidad de los metales de transición para estabilizar intermediarios inestables por coordinación como ligantes en complejos relativamente estables pero reactivos.

c) La habilidad de ciertos complejos de metales de transición para promover rearreglos dentro de su esfera de coordinación en virtud de la existencia de dos o más configuraciones estables de los complejos difiriendo en número de coordinación y/o número de oxidación.

Un ejemplo de esto es la existencia de dos configuraciones estables, correspondientes a los números de coordinación 4 y 5, en complejos d^8 . Esto facilita rearreglos tales como el propuesto para la siguiente reacción de hidroformilación



d) La habilidad de los átomos de los metales de transición para ensamblar y/o orientar dentro de los marcos de su esfera de coordinación varios componentes de una reacción.

Un ejemplo de una reacción en la que este efecto es importante, es la dimerización estereoespecífica del norbornadieno a "bismar-S" (II) por el catalizador binuclear, $\text{Zn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ a través del intermediario propuesto por Schrauzer et al. (16), figura 2.

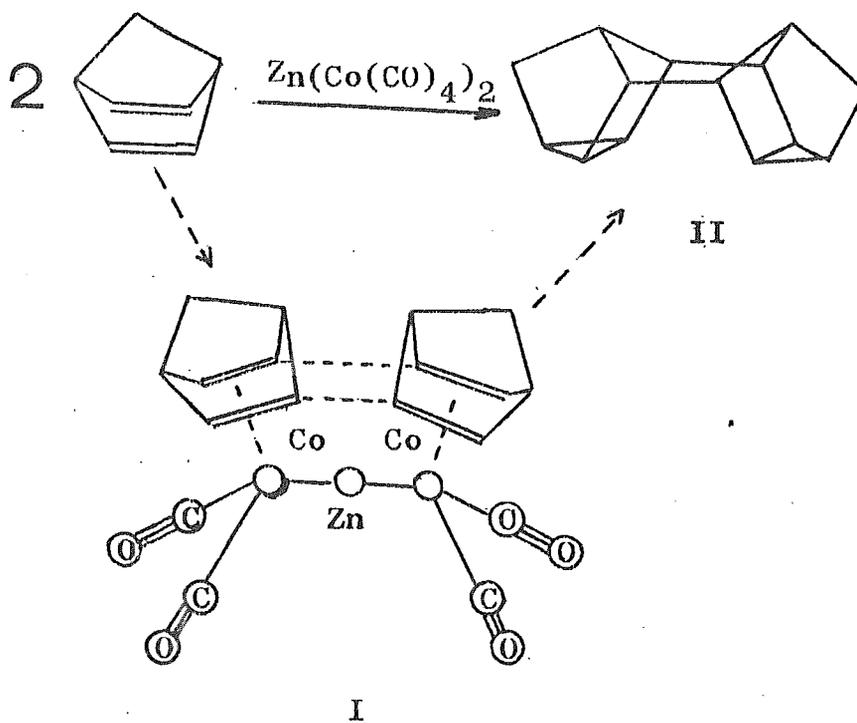


Fig. 2. Dimerización estereoespecífica de norbornadieno a bismar-S.(II), a través del intermediario (I).

C A P I T U L O I I .
METALES DEL GRUPO DEL PLATINO.

Los metales del grupo del platino son: Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt. Son los seis elementos más pesados del grupo VIII B (1,2,3). Se encuentran en la naturaleza como metales y frecuentemente como aleaciones, aunque se conocen también arseniuros, sulfuros y algunos minerales, una de las fuentes más importantes de metales del grupo del platino es el sulfuro de níquel y cobre Sudafricano. Los métodos de extracción son muy variados y dependen de la concentración relativa de los elementos individuales. Un esquema del método general de extracción a partir de los concentrados de los metales del platino se encuentra en la figura 1.

La química de estos elementos presenta algunos aspectos comunes, como por ejemplo, el hecho de que en solución sólo existan especies complejas y el formar compuestos con ligantes ácidos π entre otros; sin embargo, existen diferencias de importancia en estados de oxidación, estereoquímica, etc. Existe poca similitud con hierro, cobalto y níquel, excepto en algunos compuestos con ácidos π como ligantes y en la estequiometría de compuestos.

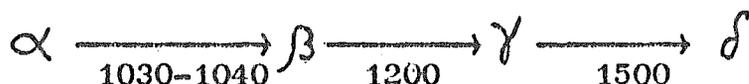
Estos metales son frecuentemente utilizados como catalizadores y en forma de malla o alambre en la fabricación de contactos eléctricos.

RUTENIO.

El rutenio es considerado habitualmente como el más raro de los metales del grupo del platino, y esto es cierto según las bajas proporciones en que se encuentra en los minerales de platino, pero en la corteza terrestre el rutenio no es más raro que el rodio, osmio o iridio.

El rutenio fué descubierto en 1826 por Gottfried Wilhelm Osann, pero no fué reconocido sino hasta que en 1844 Karl Karlovitch Klaus aisló a éste, que sería el último en ser descubierto de los elementos del grupo del platino, lo llamaron rutenio.

Es un metal blanco y duro, que funde a unos 2500 C e hierve a unos 3700 C. Existe en cuatro formas cristalinas con los siguientes puntos de transición (162);



es más resistente al oxígeno que el osmio, pero menos que el iridio y rodio, sin llevarse a cabo una reacción rápida abajo de los 1600 C. El metal es insoluble en ácidos, incluso en agua regia, pero si se añade clorato de potasio a la solución, se oxida explosivamente, se disuelve en hidróxido de potasio para dar el rutenato K_2RuO_4 . Es atacado por el cloro y el flúor por encima de los 300 C, para dar mezclas de halogenuros. No reacciona directamente con el azufre pero lo hace con el arsénico, silicio, fósforo y boro a altas temperaturas. En la tabla 1 se resumen las propiedades físicas de este elemento.

El metal ha sido poco utilizado en la industria por su alto costo. Usándose en ocasiones, en aleaciones de

Tabla 1. Propiedades físicas del rutenio.(1).

-Número atómico	44
-Peso atómico	101.07
-Punto de fusión (C)	2310 ± 20
-Punto de eb. (C)	4080 ± 100
-Densidad (20 C)	12.45
-Calor específico (cal/g C, a 0 C)	0.0551
-Estructura cristalina	hec ⁽¹⁾
-Constantes de la red cristalina.	
a	2.7056
c/a	1.5820
-Presión de vapor (3000 C, mm, est.)	4.1
-Susceptibilidad magnética (c.g.s.) x 10 ⁻⁶	+0.427
-Conductividad térmica (0-100 C; J/cm seg C)	1.05
-Resistividad (microohm/cm, 0 C)	6.71
-Primer potencial de ionización (ev)	7.36
-Segundo potencial de ionización (ev)	16.8

(1) hexagonal de empaquetamiento compacto.

platino en restauraciones dentales y como catalizador. Este último uso, al cual también se han aplicado compuestos del metal, seguramente tendrá un uso más amplio en el futuro.

Dentro de los metales del platino, el rutenio tiene dos características que lo distinguen especialmente; en primer lugar, la tendencia particularmente en estado tetravalente, de formar complejos polinucleares con puentes de oxígeno, nitrógeno y grupos hidroxilo, este hecho es también compartido por el osmio, pero de manera menos extensa. En segundo lugar, el rutenio forma más complejos con nitrosilo que cualquier otro elemento, esto generalmente sucede cuando se encuentra en estado divalente, es notable, que en la mayoría de estos complejos, los otros ligantes presentes no sean buenos aceptores π , de tal manera que parece ser que el Ru(II) se estabiliza mejor cuando está presente un buen aceptor π .

El rutenio presenta compuestos con estados de oxidación que van desde 0 hasta VIII.

<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
I	d^0	$t_{2g}^0 e_g^0$
II	d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$
III	d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$
IV	d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$
V	d^4	$t_{2g}^4 e_g^0$
VI	d^5	$t_{2g}^5 e_g^0$
VII	d^6	$t_{2g}^6 e_g^0$
VIII	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$
0	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$

- A. Estado de oxidación.
- B. Configuración electrónica.
- C. Configuración electrónica, en un campo octahédrico fuerte.

El estado octavalente es menos estable para el rutenio que para el osmio, siendo el único compuesto establecido el tetróxido RuO_4 , que es un agente oxidante aún más fuerte que el análogo de osmio. El estado heptavalente, está representado por los perrutenatos RuO_4^- . Existen varios compuestos conocidos con estado de oxidación VI. El pentafluoruro y complejos derivados son los únicos compuestos conocidos de Ru(V). Los hexahalorutenatos de Ru(IV), son fácilmente reducibles a especies trivalentes. El estado trivalente es el estado de oxidación más común del elemento y, su química es más cercana a la del rodio e iridio que a la del osmio. Además de los muchos compuestos con ligantes nitrosilo de Ru(II), existen fosfinas, arsina, estibinas, las cuales tienen una marcada similitud a los compuestos análogos de osmio. El estado monovalente está representado por los halogenuros de carbonilos, y el estado de oxidación (0) está representado por complejos de carbonilos y de fosfinas. La única similitud real entre hierro y rutenio se encuentra en los carbonilos y en los compuestos organometálicos de tipo sandwich.

C A P I T U L O I I I .

CATALIZADORES DE RUTENIO.

INTRODUCCION.

En el presente capítulo, presentamos una revisión bibliográfica —principalmente de los años 1978-1979— del uso de compuestos de rutenio en diferentes sistemas catalíticos, así como los diferentes estudios que se han realizado para caracterizar la superficie metálica de algunos de ellos (Apendice).

El capítulo se ha dividido en función de las diferentes reacciones en las que estos catalizadores intervienen.

A continuación presentamos un análisis de las diferentes partes.

Parte 1. Hidrogenación y deshidrogenación. Es este indudablemente el campo en el que más se han utilizado los catalizadores de rutenio, tanto en catálisis homogénea como heterogénea, es además el campo en el que se han realizado más estudios cinéticos.

Parte 2. Hidrogenación de CO; obtención de hidrocarburos. Hemos separado este tema por la enorme importancia que ha adquirido en los últimos años la producción de hidrocarburos a partir de CO e hidrógeno; tan es así, que la obtención de catalizadores para la reacción de Fischer-Tropsch es uno de los principales temas de investigación en la actualidad (207).

Parte 3. Reacciones de isomerización. Este tema está muy relacionado con la hidrogenación, ya que, durante las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo isomerizaciones.

Parte 4. Reacciones de carbonilación e hidroformilación. Es este un tema de gran importancia industrial, sin embargo, parece ser que los catalizadores de rutenio aún no se han utilizado ampliamente en este campo.

Parte 5. Procesos de purificación. Los catalizadores de rutenio se han aplicado también a procesos de purificación, principalmente en la transformación de los gases de salida de motores de combustión interna.

Parte 6. En esta parte hemos incluido aquellas reacciones que se han catalizado con compuestos de rutenio, pero no encontramos suficiente material como para dedicarles un capítulo aparte.

Apendice. Hemos incluido además, un apendice en el que se encuentran los principales estudios realizados en los últimos dos años, en la caracterización de las superficies de los catalizadores heterogéneos.

Antes de analizar éstos capítulos, nos parece conveniente hacer notar una nueva clase de catalizadores que tienen tanto la selectividad de un catalizador homogéneo, como las ventajas económicas de los catalizadores heterogéneos. Estos son catalizadores, que se han desarrollado "anclando" catalizadores homogéneos a polimeros insolubles. Estos catalizadores seguramente adquiriran gran importancia en procesos industriales, en los próximos años.

Posiblemente sea el grupo de G. Sbrana del Instituto di Chimica Industriale de Italia, el que más a contribuido a desarrollar este tipo de catalizadores, utilizando como metal central al rutenio. A continuación incluimos una tabla con las principales contribuciones en este campo.

CATALIZADORES ANCLADOS A POLIMEROS.

CATALIZADOR	POLIMERO	REACCION	REF.
$\text{RuCl}(\text{CO})_3$ 2	-policarboxi- latos	1	56
	-poli 4-vinil piridina	1-2	8
$\text{RuH}_2\text{L}(\text{PPh}_3)_3$ L=CO ó PPh_3	-ác. poliacrí- lico	1-2	8
$\text{RuX}(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$ X=Cl, Br	-poli 4-vinil piridina	1-2	8
PPh_2  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$	-poliestireno	3	61

1. Isomerización.
2. Hidrogenación.
3. Oligomerización

CAPITULO III.1.

HIDROGENACION Y DESHIDROGENACION.

INTRODUCCION.

Se ha encontrado que algunos complejos de los metales del grupo VIII B actúan como catalizadores especialmente reactivos en reacciones de hidrogenación y deshidrogenación. Estos complejos poseen algunas propiedades que ayudan a que estas reacciones se lleven a cabo. Aquellas propiedades que cambian gradualmente de especie en especie —estabilidad de enlace, sustitución de ligantes, etc.— contribuyen a la actividad catalítica; las que cambian abruptamente —configuración electrónica, número de electrones transferibles, sitios libres para coordinación— contribuyen a la selectividad catalítica.

Es importante anotar, que los complejos utilizados como catalizadores, son generalmente precursores del catalizador activo, el cual es generado en el ciclo catalítico. En muchas ocasiones no es posible aislar a la especie activa.

CICLOS DE HIDROGENACION.

En todos los ciclos de hidrogenación existen algunos elementos comunes, como son:

A. Activación del hidrógeno.

Se han distinguido tres tipos diferentes de mecanismos para la activación del hidrógeno, aunque se desconoce la manera precisa en que el hidrógeno es atacado por la especie catalítica activa.

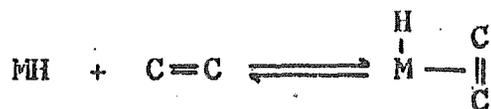


Los dos primeros, son debidos a ruptura homolítica de la molécula de hidrógeno, mientras que la tercera es una ruptura heterolítica.

Se ha reconocido que un requerimiento básico es que la ruptura del hidrógeno sea reversible.

B. Activación del sustrato.

Se acepta generalmente, que la coordinación de olefinas a un sitio vacante en el metal, es necesaria para que la hidrogenación proceda, colocandose de esta manera al sustrato en una posición favorable (cis) para que interactúe con el ligante hidruro⁽¹⁾

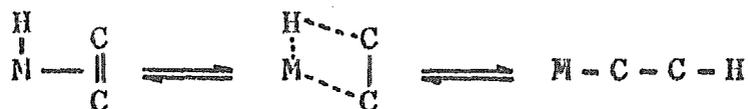


aunque este complejo se ha aislado como intermediario, existe poca evidancia directa de su formación en sistemas hidrogenantes activos; sin embargo, por datos cinéticos se supone que éste paso es muy rápido.

(1) Al hablar de hidruros, nos referiremos siempre a hidruros coordinados.

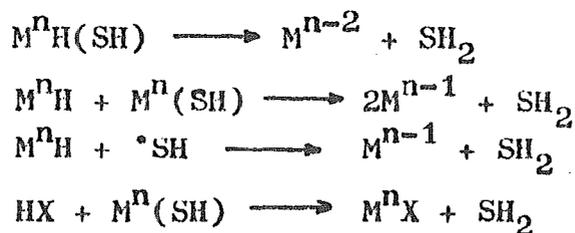
C. Transferencia del hidruro.

El mecanismo propuesto para la transferencia del hidruro es el siguiente:



D. Formación del Producto.

Se han distinguido cuatro tipos de transferencia de hidrógeno con formación del producto hidrogenado y, regeneración del catalizador activo



S= sustrato.

Llevandose a cabo en las tres primeras, rupturas de tipo homolítico y en la tercera de tipo heterolítico.

ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS HIDRUROS DE COMPLEJOS METÁLICOS.

Se ha podido observar que en el estado sólido el hidruro está unido covalentemente al metal, pudiendo considerarse como donadores que ocupan una de las posiciones normales de coordinación en el ión metálico. La presencia de ligantes en posición trans al hidruro, tales como CN^- o Co con fuerte efecto trans, reducen la fuerza del enlace M-H.

En solución la estructura de complejos hidruros lábiles no es conocida con certeza, se ha propuesto que la naturaleza del enlace metal-hidrógeno en solución sea la misma que en el estado sólido.

La actividad como catalizador del hidruro intermediario depende de que éste sea a la vez suficientemente estable pero lábil.

La labilidad del complejo depende de la energía total de estabilización del campo cristalino de los ligantes, tanto en el catalizador original, como en el complejo hidruro. De acuerdo con Chatt y Shaw (160-161) la energía de separación entre el último nivel ocupado de unión o no unión, y el nivel de atracción más bajo no ocupado (Δ_0) debe ser mayor que un cierto valor crítico para conferirle estabilidad de complejo hidruro.

En el caso de iones octaédricos de los metales de transición, especialmente los de la primera serie de transición, la separación entre los niveles t_{2g} y e_g (σ^*) (fig. 1), no es suficiente para estabilizar el hidruro. La presencia de ligantes que puedan formar enlaces π , tales como fosfinas terciarias y monóxido de carbono, la interacción de los orbitales t_{2g} del metal con los orbitales π y π^* , reducen la energía del nivel t_{2g} , aumentando la separación entre los niveles t_{2g} y e_g , confiriéndole estabilidad al hidruro (fig. 2).

En la segunda y tercera series de transición, la estabilidad aumenta aproximadamente un 30% más en cada una de ellas, ligantes de fuerza moderada pueden producir suficiente separación entre los niveles t_{2g} y e_g^*

para estabilizar el complejo. La EECC se ve además aumentada senciblemente al aumentar la carga del metal.

Para que un complejo tenga actividad catalítica para hidrogenaciones, es necesario un valor intermedio de Δ_o , es por esto que los metales de la segunda y tercera serie de transición con valencia baja tales como Ir(I), Rh(I) y Ru(II) forman catalizadores.

Figura 1.

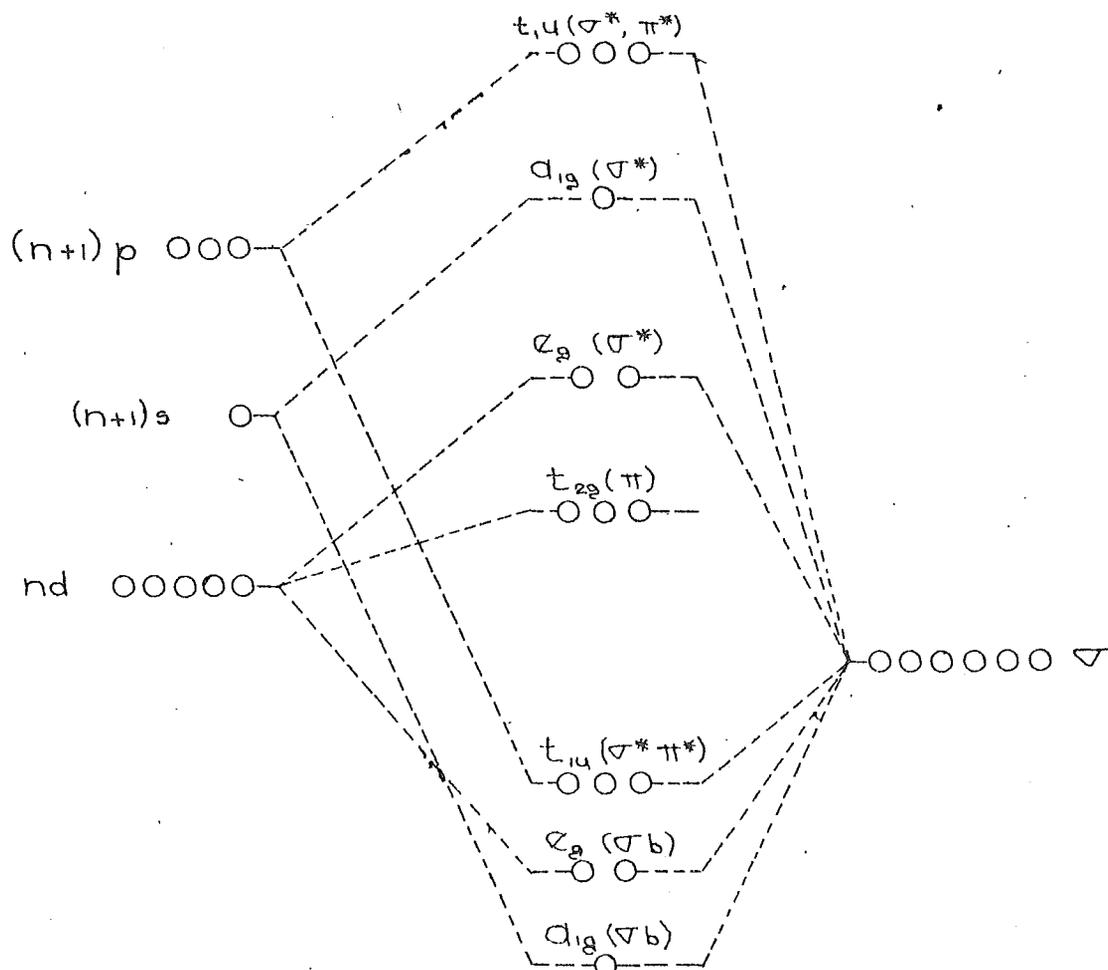
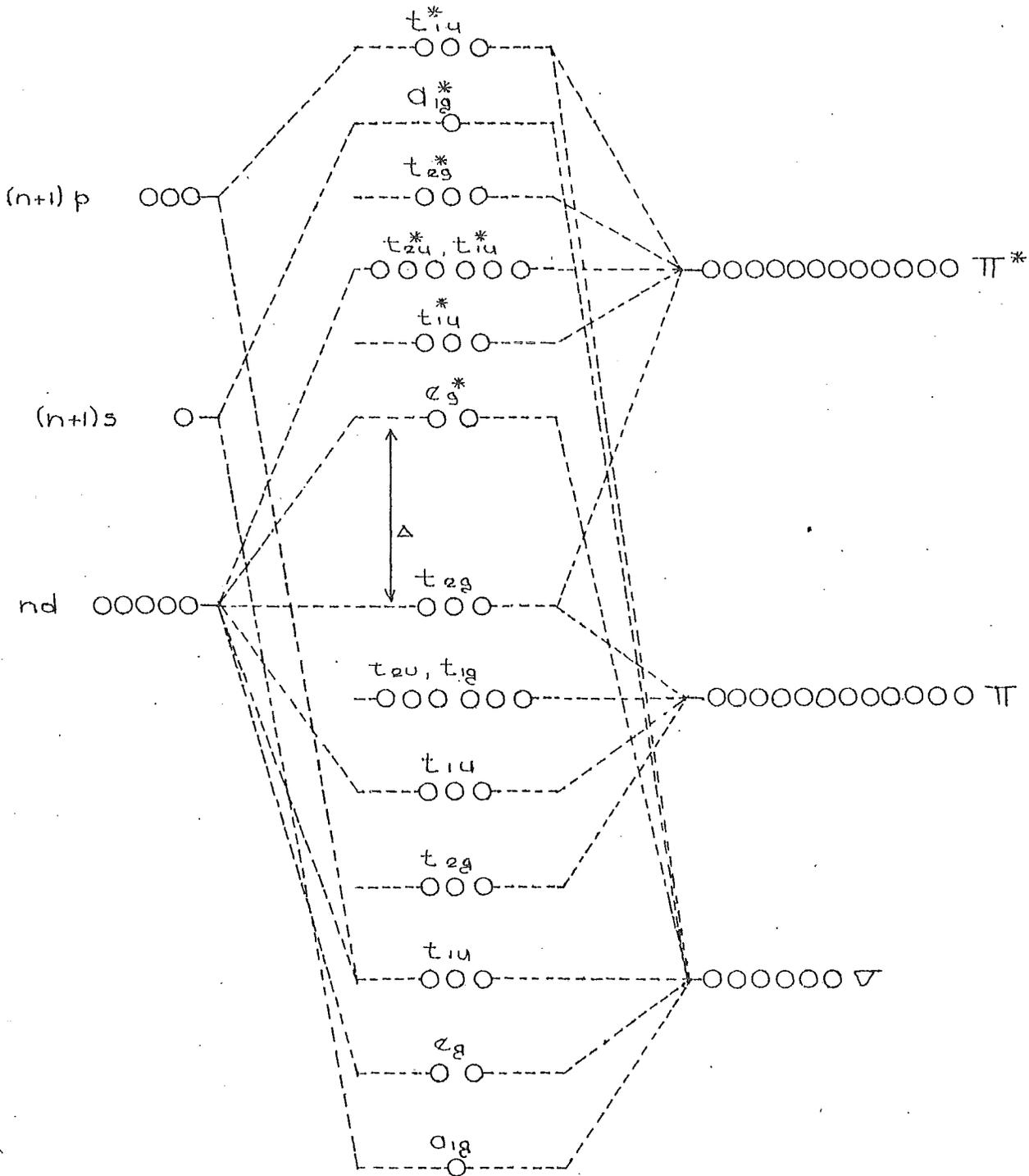


Figura 2.

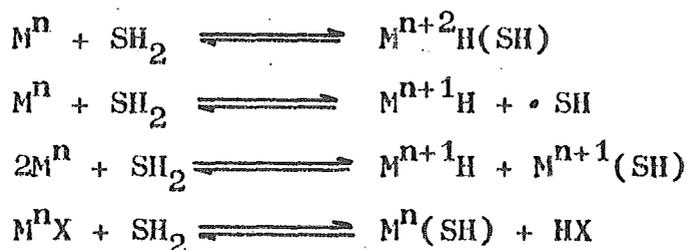


CAPITULO III.1.b.

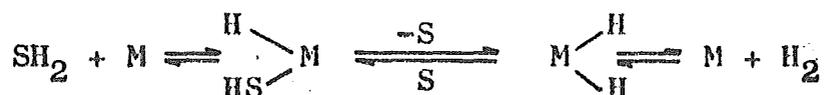
DESHIDROGENACION

Reacciones de deshidrogenación catalítica de varios sustratos, incluyendo hidrocarburos saturados, son posibles, por reacciones que son el reverso de las encontradas en los ciclos de hidrogenación.

Los siguientes mecanismos son posibles



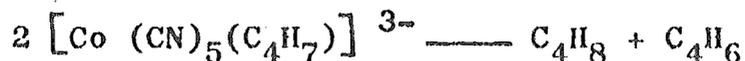
La deshidrogenación catalítica está íntimamente relacionada, tanto estructural como electrónicamente con la hidrogenación:



S= Sustrato

La descomposición de los derivados alquílicos por complejos de metales del grupo VIII B, claramente indican ésta doble función.

La descomposición del ión 2-butenpentacianocobaltato (III) en cantidades equimoleculares del buteno y butadieno (162) es ilustrativa:



En la mayoría de los casos la deshidrogenación es termodinámicamente desfavorable, y el equilibrio debe desplazarse removiendo hidrógeno como tal, o de un com-

plejo hidruro intermediario. Así es que, la deshidrogenación comúnmente se lleva a cabo en la presencia de sustrato reducible (aceptor de hidrógeno), al proceso total se le llama transferencia de hidrógeno.

HIDROGENACION Y DESHIDROGENACION CON
CATALIZADOR DE RUTENIO

Halpern et al (194-198) Usaron complejos de Ru(II) como catalizador en la hidrogenación homogénea de ácidos insaturados conjugados, tales como maléico, fumárico y ácido acrílico, en HCl 3M entre 70 -90 C. La participación del grupo carboxilo en la activación del doble enlace y el mecanismo de reacción no se conoce bien, pero se especula que funciona como un grupo coordinante en el enlace del ácido oléfinico al ión Ru(II). La ley de velocidad (196) puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$-\frac{d[\text{olefina}]}{dt} = k \text{ H}_2 \text{ Ru}^{2+}$$

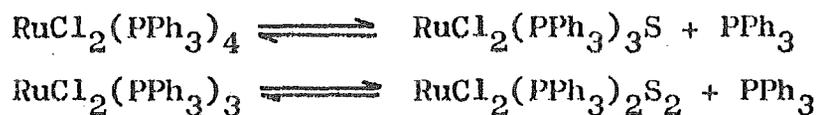
El siguiente mecanismo está de acuerdo con la dependencia observada en la cinética de la reacción de la concentración del hidrógeno y el ión metálico

La adición al hidruro postulado en los pasos 2→3 →4 ha sido bién estudiada por Green y Magy (199). La reacción es estereoespecífica y la adición de hidrógeno al débil enlace es siempre cis.

Los complejos $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ catalizan la hidrogenación de alquenos y alquinos a temperatura ambiente y una atmósfera de presión, según ha sido reportado por Wilkinson et al (200).

La reacción de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ o una solución concentrada de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$, con hidrógeno molecular, dan un complejo hidruro, $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$, que se considera que es el intermediario activo en la hidrogenación. Probablemente el etanol actúe como fuente de hidruros, en la formación de la especie $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$, como se hace evidente por la muy lenta velocidad de hidrogenación en ausencia de etanol (200).

Los complejos $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ se disocian en soluciones de metanol-benceno para formar especies solvatadas de acuerdo con el siguiente equilibrio:

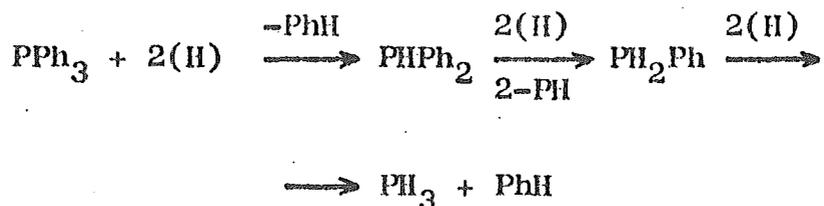


donde S representa una molécula de solvente. El solvente coordinado es desplazado posteriormente en la reacción con hidrógeno molecular u olefinas.

Nishiguchi et al (148), al estudiar la transferencia de hidrógeno entre compuestos orgánicos (201), encontraron que una cantidad considerable de benceno se formaba

cuando complejos de trifenilfosfina, de metales de transición se calentaban con donadores de hidrógeno en ausencia de aceptores de hidrógeno adecuados.

Se infirió que el decaimiento de éstos catalizadores podía estar relacionado con ésta hidrogenólisis. Los resultados que obtuvieron con el complejo de rutenio $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$, sugieren que las moléculas de trifenilfosfina coordinadas al rutenio se hidrogenolizan, casi completamente por la siguiente sucesión de reacciones:



Este estudio resulta interesante, debido al amplio uso de complejos con trifenilfosfina en hidrogenaciones catalíticas.

Las reacciones de hidrogenación utilizando compuestos de rutenio o bien el metal o aleaciones del mismo, es bastante amplia y van desde hidrogenación de olefinas, alifáticas o cíclicas hasta hidrogenaciones asimétricas por medio de compuestos con fosfinas asimétricas (16-19) no siendo la intención de este trabajo el revisarlas una por una, presentamos a continuación unas tablas que resumen los resultados obtenidos con diferentes catalizadores.

CATALIZADORES PARA HIDROGENACION.
(catálisis homogénea)

CATALIZADOR	SUSTRATO	REF.
$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	-alquenos -aldehidos ó cetónas -hidrogenólisis de PPh ₃ en hidrogena- ciones	14 10 148
$[\text{RuH}(\text{PPh}_3)_3]_2 \text{ M}$ M=carboxilato	-alquenos	7
$\text{RuHCl}(\eta^6\text{C}_6\text{H}_6)(\text{PPh}_3)$	-benceno, alquenos	11
$\text{RuH}(\text{OCOF}_3)(\text{PPh}_3)_3$	-alquenos	154
$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3\text{L}$ L=PPh ₃ , CO (sobre ác. poli- acrílico)	-alquenos	8
$\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$	-aldehidos ó cetónas	27
$\text{RuH}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_3$	-alquil ciclohexanonas -aldehidos ó cetónas	24 27
$\text{RuH}_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_3$	-cetona alifáticas, aromáticas y cícli- cas	26

CATALIZADORES PARA HIDROGENACION (cont.)

CATALIZADOR	SUSTRATO	REF.
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (sobre poli-4- vinilpiridina)	-alquenos	8
$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})_2\text{Cl}_2$	-ciclododeceno	9
$\text{HRuCl}(\text{diop})_2$	-cetonas, imidas	16
$\text{RuCl}_2(\text{diop})_2$	-cetonas, imidas	16
$\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{diop})_3$	-ác. metil crotonico -ác. carboxílicos α, β insaturados	20 16,17
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	-olefinas alif. aromáticas y cíclicas -nitrobenceno -hidrogenólisis de PPh_3	26 28
$\text{Ru}(\text{CO})_n\text{L}_{5-n}$ L= PPh_3 n=5,4,3	-alquenos	15
$(^4\eta\text{-alil})\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}$	-alquenos	6
$\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	-aldehidos y cetónas	27

CATALIZADORES PARA HIDROGENACION (cont.)

CATALIZADOR	SUSTRATO	REF.
$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$	-alquenos	15
$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ $[\text{OCOCH}_3]$	-monoenos	12
$\text{Ru}_3\text{O}(\text{CO}_2\text{Me})_8(\text{PPh}_3)_3$	-alquenos	155
$\text{Ru}(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{PPh}_3$	-alquenos	155
$\text{Ru}(\text{CO}_2\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	-cetónas	26
RuCl	-ác. carboxílicos insaturados	19

CATALIZADORES PARA HIDROGENACION.
(catálisis heterogénea)

CATALIZADOR	SUSTRATO	REF.
Ru/suporte	-polímeros insaturados	44 (P)
	-(HOCH ₂) ₂ CO	42
	-4,4'isopropilendifenol	55 (P)
	- α - α' xileneoliaminas	50 (P)
	-4-MeC ₆ H ₄ CHO	54
	-azúcares	41
	-oligómeros de resorcinol	43
	-hidrogenaciones	153 (P)
	-grupo nitro aromático	39
	-benceno	38
	-ciclopentadieno	51
	-absorción de H	36,37
Ru-Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-cicloalquilaromáticos	46 (P)
Ru-Pd/suporte	-dimetil-etil-carbinol	35
	-ciclopentadieno	
	-PhCOMe (grupo carbonilo)	33
Ru-Rh	-absorción de H	37
Ru-met. alcalino soportado	-HCO-PhNH ₃	49 (P)
	-aminas aromáticas	47 (P)
Ru-BaSO ₄	-benceno	48 (P)
RuOCHCl ₃	-preparación del cat.	52
RuO ₃	-análisis de sitios activos	53

CATALIZADORES PARA HIDROGENACION.
(transferencia de hidrógeno. Deshidrogenación)

CATALIZADOR	SUSTRATO	REF.
$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	-alcoholes	10,29
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	- Me_2CHOH	25
	-glicósidos	30
	-alcohol polivinílico	29
$\text{RuCl}_2(\text{NMDP})_3$	- $\text{RR}'\text{CHOH}$	20-22
$\text{Ru}(\text{OCOCF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	-alcoholes primarios	31
	y secundarios	
$\text{Ru}(\text{O}_2\text{CCF}_3)\text{CO}(\text{PPh}_3)_2$	-alcoholes	32 (P)

C A P I T U L O I I I . 2

HIDROGENACION DE CO. OBTENCION DE HIDROCARBUROS.

La obtención de hidrocarburos sintéticos tiene ya una larga historia, en 1902, Sabatier y Senderens obtuvieron metano haciendo pasar hidrógeno y monóxido de carbono sobre catalizadores de Ni y Co a presión atmosférica. Para 1923 ya se habían logrado sintetizar metanol (203--204).

Un gran paso en este campo fué el realizado por Franz Fischer y Hans Tropsch, quienes lograron obtener por reducción de monóxido de carbono con hidrógeno una mezcla de alcoholes aldehidos, cetonas y ácidos grasos (205). En 1926 publicaron su obra ya clásica sobre lo que llamaron síntesis a presión normal (202). Las reacciones fueron las siguientes:



El método fue mejorado al pasar los años a tal grado que en la Segunda Guerra Mundial en Alemania se producían de 15000-18000 barriles por día, de hidrocarburos.

El líquido Fischer es equivalente a un aceite crudo muy parafínico. Las moléculas son predominantemente alifáticas de cadena recta, sobre todo moléculas saturadas, pero existe una concentración apreciable de monoolefinas.

La síntesis a presión normal de aproximadamente 60% de gasoleo y 10% de parafina (p.f. 20-100 C), el procedimiento consiste en cinco pasos:

- a) Fabricación del gas para la síntesis.
- b) Purificación del gas.

- b.1) Eliminación del agua y polvo.
- b.2) Eliminación del ácido sulfúrico y de compuestos orgánicos del azufre.
- c) Síntesis de hidrocarburos.
- d) Condensación de productos líquidos y recuperación de gasolina de los gases producidos.

CATALIZADORES PARA LA SINTESIS DE FISHER-TROPSCH

En las instalaciones Fischer se usaron dos catalizadores. El primero fue el llamado catalizador normal de Co balto, que tenía la composición 100 Co: 18 ThO₂: 100 kieselguhr.

Con el paso de los años ha habido modificaciones, al proceso y nuevos catalizadores se han utilizado. Las principales síntesis y catalizadores utilizados son los siguientes:

SINTESIS	PRODUCTO	CATALIZADOR
Sabatier	- metano	Ni, Co(Ru)
Fischer-Tropsch	-n-alcános y olefinas	Co, Ni, Fe
Fischer-Pichler	-olefinas, alcános y alcoholes	Fe, Co
Fischer-Pichler	-alcános de alto peso molecular	Ru
Fischer-Pichler-Liesecke	-isoalcános, naftenos aromáticos y alcoholes de cadena ramificada	ThO ₂
Proceso Hydrocol y afines	-gasolina sintética gasoles y compuestos oxigenados	Fe

Los estudios que se realizan para convertir CO e H en hidrocarburos utilizando catalizadores de rutenio, son bastantes como puede verse en la tabla anexa.

Los estudios son muy diversos e incluyen patentes para la obtención de productos similares a la gasolina (84), así como la obtención de catalizadores específicos para la síntesis de Fischer-Tropsch (78).

HIDROGENACION DE CO. OBTENCION DE HIDROCARBUROS.

CATALIZADOR	REACCION	REF.
Ru/soporte	-cinética reac. CO-H	159
	-obtención de CH ₄ , C ₂ H ₆	67
	-obtención CH ₄	64,65,83 89,90
	-efectos de la radiación γ en la ob. de CH ₄	63
	-interacción CO-H	68
	-absorción de CO	73,75
	Ru/MgO	-absorción de CO y H
Ni-Ru-La ₂ O ₃ /SiO ₂	-obtención de CH ₄ (selectividad 98%)	66
HM(μ^2 -COR)(CO ₁₀) M=Ru, Os R=Me	-hidrogenación CO	74
[Ru(NH ₃) _x (OH) _y (CO) ₂] ⁿ⁺	-obtención CH ₄	69
	-ob. de hidrocarburos olefínicos y parafínicos	111
	-control del crecimiento de cadena en F-T.	69
	-crecimiento de cadenas en F-T	81
	-dealquilación	85 (P)
	-hidrogenólisis	86-88

HIDROGENACION DE CO. OBTENCION DE HIDROCARBUROS (cont.)

CATALIZADOR	REACCION	REF.
Ni-Ru	-obtención de gases ricos en CH ₄	17
	-ob. de compuestos aromá- ticos monocicloalquílicos	91 (P)
Ba-Ru-K	-Síntesis de cat. para F-T	78 (P)
Ru-Al/SiO ₂	-obtención de hidrocarburos con punto de ebullición similar al de la gasolina	84 (P)
RuO ₂ -NaOCl	-separación de hidrocarburos no-parafínicos de parafínicos	92 (P)
Ru- met. del Pt	-procesamiento de aceite crudo	93
Multimetálico	-conversión de hidrocarburos	45 (P)

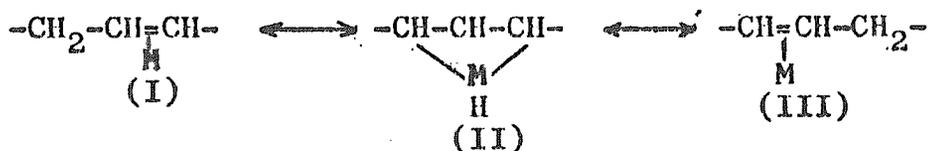
C A P I T U L O I I I . 3

REACCIONES DE ISOMERIZACION.

INTRODUCCION

Algunos complejos de metales de transición, especialmente los del grupo VIII, promueven la migración, es decir isomerización, de alquenos.

La migración de dobles enlaces catalizada por metales en monoolefinas y dienos no conjugados dando lugar a isómeros de posición, probablemente envuelve la activación de enlaces π , a través de un complejo π del metal, frecuentemente se han propuesto complejos π alílicos como intermediarios, a través de los cuales se realizan la transferencia del hidrógeno necesaria para la isomerización:

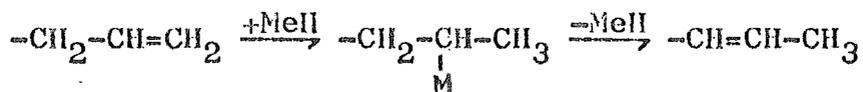


La coordinación del doble enlace al metal (I), va seguido por la abstracción de hidrógeno alílico, coordinándose este último al metal y formándose el intermediario alílico (II). La transferencia del hidrógeno en (II) da lugar al isómero (III) (163-167).

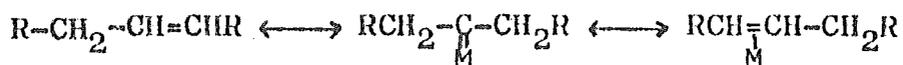
En sistemas homogéneos ha sido posible aislar intermediarios π -alílicos, sin embargo varios autores dudan de la validez de este mecanismo (168-174).

Para explicar las observaciones hechas durante reacciones de isomerización, se han propuesto varios mecanismos alternativos, como son:

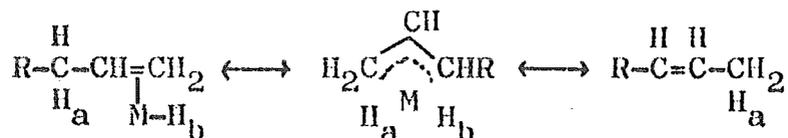
a) La adición de un hidruro metálico a un doble enlace genera un enlace σ -carbón-metal, seguido por la eliminación de un hidruro metálico (73-175-178).



b) Chatt sugirió un intermediario de tipo complejo carbeno (172).



c) Un mecanismo alternativo que racionaliza muchos de los datos existentes, ha sido propuesto por Coffey (178).

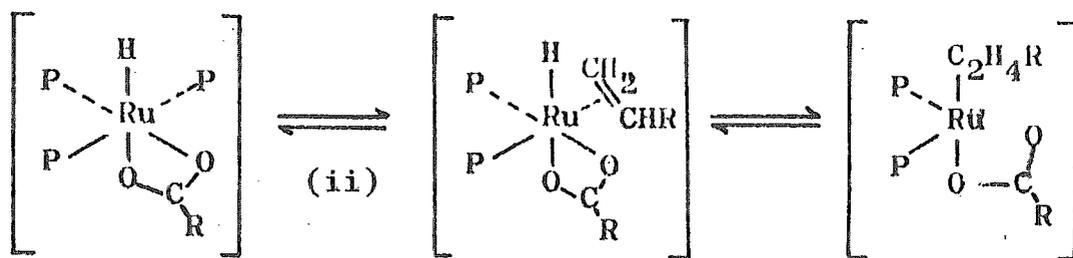
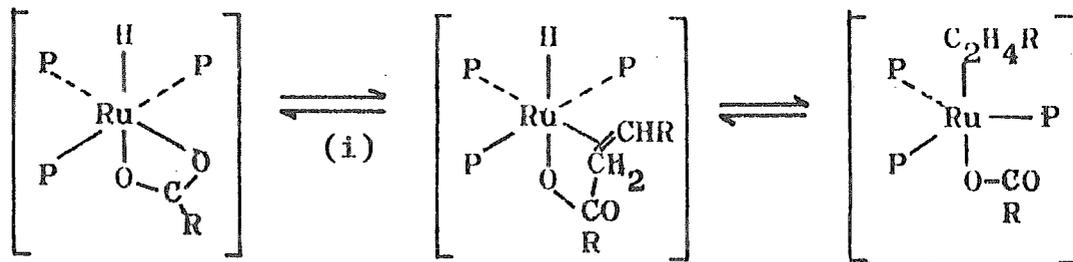


d) El encontrar que la isomerización de benceno alílico a β -metil estireno por $\text{DCo}(\text{CO})_4$ ocurría sin la incorporación de deuterio, ha llevado a sugerir un mecanismo 1,3 sigmatrópico de transferencia de hidrógeno (179-182).

ISOMERIZACION CON CATALIZADORES DE RUTENIO.

Sbrana, et al, (7) usaron complejos carboxilato de rutenio para la isomerización de 1-penteno, en soluciones de benceno a 50 C. La actividad del catalizador se vió in fluida tanto por el pK_a del ácido como por los efectos estéricos de los sustituyentes del carboxilato. La presencia de grupos que atraen electrones en el ligante carboxilato disminuyen la velocidad de isomerización, debido al fuerte enlace de la trifenilfosfina al rutenio, si la coordinación del alqueno ocurre a través del desplazamien-

Esquema 1.



P=PPh₃

Mecanismo de isomerización de 1-penteno.

to de un grupo trifenilfosfina (mecanismo i) o al enlace más fuerte del ligante carboxilato doblemente coordinado si el mecanismo es (ii) (183-184). (Esquema 1). Esto disminuye la concentración de la especie catalíticamente activa formada a partir del compuesto original.

El mecanismo (ii), que incluye el rompimiento de uno de los enlaces Ru-O del ligante carbonilato, parece estar de acuerdo con la débil coordinación de este grupo, como indica la estructura cristalina del derivado acetato (185), y por lo fácil que es desplazado por CO (154). Sin embargo no puede excluirse la disociación de la fosfina inducida por el alqueno (mecanismo (i)), propuesto generalmente para el mecanismo de isomerización e hidrogenación en presencia de derivados con trifenilfosfina (154-155).

El efecto de ligantes donadores de fósforo en la isomerización de penteno catalizada por derivados sustituyentes de $H_4Ru_4(CO)_{12}$, ha sido estudiada por Vaglio, G.A. y Valle, M. (58). La actividad catalítica de $H_4Ru_4(CO)_{11}L$ (donde L es PPh_3 , $P(OEt)_3$, $P(OPh)_3$), se encontró que disminuía con L en la siguiente secuencia:

$P(OEt)_3 > P(OPh)_3 > PPh_3 > CO$, mientras que para la serie $H_4Ru_4(CO)_{12-n}(P(OEt)_3)_n$ ($n=1,2,4$) la velocidad de conversión decrecía al aumentar n.

Contrariamente a los resultados obtenidos en complejos monometálicos conteniendo grupos carbonilos y ligantes donadores de fósforo, que dan usualmente sitios activos para disociación de fosfina (186) en estos complejos los ligantes donadores de fósforo parecen disociarse poco, sugiriendo los autores que su principal efecto, es el de

labilizar los enlaces Ru-CO.

El estudio de estos complejos en la isomerización de dimetil maleato (59), así como los diversos catalizadores que de rutenio que se han utilizado en reacciones de isomerización se encuentran citados en la tabla de reacciones de isomerización.

REACCIONES DE ISOMERIZACION.

CATALIZADOR	SUSTRATO	REF.
$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$	-alquenos	14
$\text{RuH}_2\text{L}(\text{PPh}_3)_3$ L=CO, PPh ₃ (en macromoléculas lineales)	-1-penteno	56,8
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ (en macromoléculas lineales)	-1-penteno	56,8
$\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_{5-n}$ M=Fe, Ru L=PPh ₃ n=5, 4, 3	-1-penteno	15
$\text{Ru}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$	-1-penteno	15
$\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ M=Fe, Ru, Os	-1-penteno	15
$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)_3$	-1-penteno	15

REACCIONES DE ISOMERIZACION (cont.):

CATALIZADOR	SUSTRATO	REF.
$H_4Ru_4(CO)_{10}(P(OEt)_3)_2$	-dimetilmaleato- dimetilfumarato	57,59
$H_4Ru_4(CO)_{11}L$	-dimetilmaleato- dimetilfumarato	57,59
$H_4Ru_4(CO)_8(P(OEt)_3)_4$	-dimetilmaleato- dimetilfumarato	57,59
$Ru(\eta^1\text{alil})(CO)_3Cl$	-alquenos	6,7
$RuH(PPh_3)_2(-CH_3CN)$ $^{\circ}CH_3CN$	-alil-benceno	60

C A P I T U L O I I I . 4

REACCIONES DE CARBONILACION E HIDROFORMILACION.

Las reacciones de carbonilación e hidroformilación han generado una gran importancia en química orgánica al permitir incorporar CO a una gran variedad de sistemas químicos.

Se han desarrollado buenos métodos de carbonilación, para la síntesis de aldehidos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos y quinonas. La reacción de compuestos de nitrógeno con monóxido de carbono y/o hidrógeno solo o con sustrato ha llevado a la síntesis de amidas, ureas, imidas y lactonas.

La reacción "oxo" (hidroformilación) puede representarse de la siguiente manera:



Los productos primarios de la hidroformilación de olefinas son aldehidos, los cuales pueden convertirse rápidamente en productos secundarios tales como alcoholes primarios por subsecuentes reacciones de hidrogenación. Los "alcoholes oxo" constituyen el principal producto comercial de las reacciones oxo, y han encontrado una enorme aplicación de la industria (193).

Recientemente se han desarrollado reacciones de carbonilación en las que intervienen catalizadores de rutenio y amin-N-óxidos podían oxidar rápidamente alcoholes a aldehidos o cetonas, con un rendimiento hasta del 100% a temperatura ambiente, estos resultados fueron obtenidos después de probar una amplia variedad de oxidantes con

todos los metales de transición excepto oro y tecnecio.

En la tabla de reacciones de carbonilación se incluyen algunos de los catalizadores que se han usado en reacciones de este tipo.

REACCIONES DE CARBONILACION E HIDROFORMILACION.

CATALIZADOR	REACCION	REF.
$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-alcoholes a aldehidos ó cetonas	112
	-oxidación de butanol	149, 150
	-alcoholes a cetonas, aminas primarias a nitrilos 2-amino-alcanos a iminas	114
	-oxidación de ciclohexeno	113
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	-Alcoholes a aldehidos ó cetonas	112
	-oxidación de ciclohexeno	113
$\text{Ru}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_2$	-oxidación de ciclohexeno	113
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	-alcoholes a aldehidos ó cetonas	112
	-oxidación de ciclohexeno	113
	-hidroformilación de olefinas	62 (P)
$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3$	-oxidación de ciclohexeno	113
$\text{Ru}(\text{acac})_3$	-oxidación de ciclohexeno	113

REACCIONES DE CARBONILACION E HIDROFORMILACION (cont.)

CATALIZADOR	REACCION	REF.
$\text{Ru}(\text{SbPh}_3)_3\text{Cl}_2$	-oxidación de ciclohexeno	113
Ru(II)	-cinética de la oxidación de DMSO por IO_4^-	116
Ru(IV)	-oxidación de alcanos y cicloalcanos	115
Complejos Ru con (-)-diop	-Hidroformilación de cis-MeCH:CHMe	94

C A P I T U L O I I I . 5

PROCESOS DE PURIFICACION.

Tanto el cada vez más alarmante problema de la contaminación ambiental, debida a efluentes industriales y automóviles, como el desarrollo de procesos químicos que exigen la utilización de materias primas o productos intermedios exentos de determinadas impurezas, han motivado el desarrollo de sistemas de purificación, que persiguen la optimización de un proceso o la eliminación de contaminantes en los residuos fabriles.

Los mecanismos de purificación deberán actuar selectivamente sobre los compuestos a eliminar sin interferir en el producto original. El empleo de un catalizador adecuado, permite el tratamiento selectivo en grandes volúmenes de productos.

En los últimos años, el estudio de los catalizadores de rutenio en sistemas de purificación, ha tenido bastante éxito, y en la actualidad existen ya, algunas patentes para la eliminación de contaminantes, esencialmente para los gases de salida de los automóviles, como pueden verse en la tabla de catalizadores para procesos de purificación.

ELIMINACION DE MONOXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono, está presente principalmente en el gas de síntesis, gas de ciudad o de corrientes de hidrógeno, existen principalmente dos métodos de eliminación de monóxido de carbono.

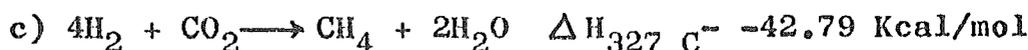
El primero de ellos es el que se lleva a cabo mediante el tratamiento con vapor de agua en presencia de un catalizador:



$$\Delta H_{327^\circ \text{C}} = - 9.29 \text{ Kcal/mol}$$

El otro método consiste en el tratamiento con el hidrógeno en presencia de un catalizador.

La reducción de monóxido de carbono a metano, puede llevarse a cabo según las reacciones siguientes:



donde la reacción (c) es una combinación de las reacciones (a) y (b). La importancia de la reacción (a) en el proceso global, reside en su capacidad para alterar la relación CO/H_2 , cuyo valor es factor determinante en el comportamiento general del sistema.

ELIMINACION DE HIDROCARBUROS

Entre los muchos sistemas que pueden contaminar por emisión de hidrocarburos se encuentran: centrales térmicas, fábricas de anhídrido ftálico o formaldehído, estaciones de pintura o barnizado, plantas de transformación de material plástico y automóviles.

Dentro de los catalizadores, de rutenio, los que posiblemente tengan más significado son los que se han desarrollado y desarrollarán para vehículos de combustión interna (104-105).

ELIMINACION DE OXIDOS DE NITROGENO

Los óxidos de nitrógeno forman parte de la contaminación originada por automóviles, centrales térmicas y en los gases de chimenea de las fábricas de ác. nítrico, entre otros.

La descomposición catalítica de las trazas de óxido de nitrógeno presentes, se lleva a cabo introduciendo un reductor - H₂, gas natural, nafta, etc.- en los gases que alimentan al sistema catalítico instalado para efectuar la purificación:



Se han reportado el uso de catalizadores de rutenio con una conversión de 90-100% (97-101).

La presencia de atmósferas oxidantes dificulta el uso del rutenio como catalizador, ya que puede formarse RuO₄, que tiene un punto de ebullición de 25 C, este problema se ha podido resolver por medio de aleaciones (102).

CATALIZADORES PARA PROCESOS DE PURIFICACION.

CATALIZADOR	REACCION	REF.
Ru/Al ₂ O ₃	-conversión de NO y CO	103
	-reducción de NO a N ₂ y NH ₃	106
	-efectos de la Temp. en la conversión de CO, NO e hidrocarburos	70
	-reducción de NO	104
Ir-Ru	-hidracina en cohetes	96
Ru/MnO ₂	-preparación de cat. para reducción de NO	71
Ru y/o Pt o Rh +TiO ₂ /Al ₂ O ₃	-conversión de NO _x y CO	98 (P)
Q ₂ MRuO ₆ Q=Ba ó Sr M=Bi ó metal con # at. 57-70	-conversión de NO y CO (rend 90-100%)	97 (P)
Oxidos metálicos (mezclas tipo ABO ₃)	-gases de salida de auto- movil	99 (P)
La ³⁺ + Ni ³⁺ + Ru ³⁺ O ₃ x=0.1 a 0.9	-gases de salida de automov vil	100 (P)

CATALIZADORES PARA PROCESOS DE PURIFICACION (cont.)

CATALIZADOR	REACCION	REF.
Ru-Li/soporte	-conversión de NO _x , CO y O ₂	101 (P)
Sn-Ru/Al ₂ O ₃	-conversión de NO y CO (reduce perdida de Ru como RuO ₄)	102 (P)
Pd-Ru-P ₂ O ₅ /soporte	-conversión de NO, CO e hidrocarburos	105 (P)

C A P I T U L O I I I . 6

REACCIONES VARIAS

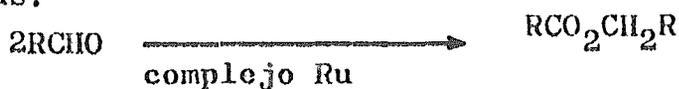
Además de las reacciones presentadas hasta el momento, una serie de reacciones bastante amplia se ha desarrollado utilizando catalizadores de Ru, tanto en medio homogéneo como heterogéneo (ver tabla de reacciones varias), incluyendo diversas patentes.

Utilizando algunos catalizadores de Ru, se han podido realizar algunas "nuevas" reacciones. Maittis, et al (126), reportan un nuevo tipo de reacción catalizada homogéneamente, en la que aldehidos eran convertidos en agua y en condiciones esencialmente neutras, en el correspondiente alcohol y ácido carboxílico.



Esta reacción es catalizada por una variedad de complejos medio-sandwich de Rh, Ir y Ru incluyendo los complejos $[\text{Ru}_2(\text{p-cimeno})_2\text{Cl}_4]$ (187) y $[\text{RuO}(\text{C}_6\text{Me}_6)_2(\text{OH})_3]\text{Cl}$ (188). La reacción procede a temperatura ambiente y puede llevarse a cabo en mezclas de solventes agua-orgánicas para aldehidos o catalizadores poco solubles en agua.

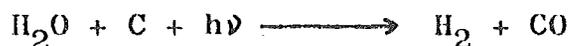
Horino, et al (126), reportaron una novedosa autocondensación de aldehidos (tipo Tischenko) libre de productos secundarios producidos por condensación aldólica catalizada por $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ en condición de reacciones moderadas:



Esta reacción es comunmente catalizada por alcóxidos de aluminio, pero siempre con baja eficiencia (189-190).

La utilización de energía solar es de suma importanta

cia en vista de la crisis energética; por lo que se han estado realizando reacciones fotocatalíticas (191-192), Kawai y Sakata (156) reportaron la producción de H₂ y CO a partir de agua líquida y carbón, utilizando energía solar y TiO₂-RuO₂ como catalizador. Se mezclaron y molieron en un mortero de ágata, 30 mg de TiO₂ y 10 mg de RuO₂ con carbón activado, se suspendieron en agua neutra en una celda pyrex. La mezcla fué evacuada e iluminada con una lámpara de Xe de 500 W por 12 horas, obteniéndose H₂ y CO. Usando D₂O en lugar de H₂O, detectaron D₂. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



$$\Delta G = 100\text{KJ/mol}$$

El producto principal no es CO₂ debido probablemente a la atmósfera reductora en el ambiente gaseoso.

REACCIONES VARIAS.

CATALIZADOR	REACCION	REF.
$\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_3$	$-2\text{RCHO} \longrightarrow \text{RCOCH}_2\text{R}$	126
$\text{Ru}_2(\overset{6}{\eta}\text{-C}_6\text{Me}_6)_2(\text{OH})_3$ Cl	$-2\text{RCHO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{OH}$ $+ \text{RCO}_2\text{H}$	125
$\text{Ru}(\text{bipi})_3$	-generación de H por reducción de H_2O	130
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	-acetilenos	55 (P)
$\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$	-producción de CO y H_2 a partir de H_2O y C	156
	-cloración de C_2H_4	120
$\text{Pb}_2(\text{M}_{2-x}\text{Pb}_x)\text{O}_{7-y}$ M=Ru y/o Ir 0 x 1.2, y=1	-reducción electroquímica de O_2	122, 123 (P)
Pd-Ru	-electrocatalisis	139
RuO_2	-producción de O_2 de H_2O	127
Ru y/o Os	-descomposición de per- oxidos (autooxidación de acroleína)	133 (P)

REACCIONES VARIAS (cont.)

CATALIZADOR	REACCION	REF.
Ru (cat. diversos)	-dimerización de acriloni- trilo	129 (P)
	-síntesis orgánicas	131
	-hidroformilación de olefinas unidas a polímeros	95 (P)
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	-adición de CCl ₄ y metil- cloroacetato a vinilsilanos	128
	-polimerización de norbor- neno	124
RuHCl(PPh ₃) ₃	-intercambio de D ₂ en compuestos de boro	118
	-estudios cinéticos de intercambio H ₂ -D ₂	119
RuCl ₃ ·3H ₂ O	-polimerización de norbor- neno	124
RuOHCl ₃	-deshidratación térmica de celulosa	121
RuCl(CO)(PPh ₃) ₂	-polimerización de norbor- neno	124
RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂	-oligomerización de buteno	61

REACCIONES VARIAS (cont.)

CATALIZADOR	REACCION	REF.
$Ru_3(CO)_{13}$	-polimerización de norborneno	124
$RuCl_2(CO)_2(PPh_3)$ sobre poliestireno	-oligomerización de butadieno	61
$RuH_2(PPh_3)_4$	$-2RCHO \longrightarrow RCOCH_2R$ R-alif. y arom.	126
$RuHCl(CO)(PPh_3)_3$	$-2RCHO \longrightarrow RCOCH_2R$ R=alif. y arom.	126
$Ru(p\text{-cimeno})_2Cl_4$	$-2RCHO + H_2O \longrightarrow RCH_2OH$ + RCO_2H	125
—Síntesis de NH_3		
Ru/Al_2O_3	-síntesis del catalizador	108
Ru/SiO_2	-síntesis	109, 134
$Ru-K/Al_2O_3$	-síntesis	110
$Ru/C-Al$ y/o La	-síntesis	78 (P)
$Fe-Ru$	-estudio isotópico del mecanismo de activación de N_2	111

CONCLUSIONES.

Los compuestos de coordinación de Ru(II), han sido ampliamente estudiados en reacciones de catálisis homogénea.

Los ligantes más comunes en dichos compuestos son: trifenilfosfina, carbonilo e hidruros.

Se ha encontrado que otros compuestos de rutenio presentan actividad catalítica sin ser compuestos de coordinación, p. ej.: RuO_4 .

La obtención de catalizadores heterogéneos soportados, ha permitido utilizar catalizadores de rutenio en procesos industriales. Obteniéndose mejores rendimientos y mayor selectividad que la lograda con algunos catalizadores comunes; permitiendo además esta heterogenización, la recuperación del catalizador.

Hasta la fecha han sido pocos los compuestos de Ru(III) que se han aplicado a la catálisis.

El estudio de la catálisis por medio de cúmulos metálicos — que tanta importancia ha adquirido en los últimos años— ha incluido compuestos de rutenio.

La obtención de catalizadores anclados a polímeros, que conservan las propiedades de un catalizador homogéneo y las ventajas económicas de los catalizadores heterogéneos, abre un campo de estudio muy interesante.

Por todo lo anteriormente citado, y por la importancia creciente del uso de los catalizadores, es interesante e importante, abrir las líneas de investigación en el estudio de los fenómenos catalíticos.

A P E N D I C E.

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES Y DE RUTENIO.

CATALIZADOR	METODO	REF.
Ru	-Moesbauer	135, 139
	-EELS	140
	-XPS	144
	-espectroscopia electrónica de Auger	144
	-análisis térmico	144
	-quimiadsorción	144
	-hidrogenólisis	143
	-distribución de partícula	145
	-efecto de diferentes trata- mientos sobre la superficie	142
Ru-Fe	Noesbauer	76
	-XPS	158
	-SIMS	158
	-quimiadsorción	76
	-diversas técnicas	158
	-efecto de diferentes trata- mientos sobre la superficie	142
Ru-Pd	-XPS	76
	-flujo diferencial	76
Ru-Pt	-rayos X	138
	-quimiadsorción	72, 137, 138
	-microscopia electrónica	72
	-IR	136

B I B L I O G R A F I A.

- 1) Griffith, W.P., The Chemistry of the rare Platinum Metals, Interscience Publishers (1967).
- 2) Cotton, F.A. y Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada, Limusa (1975).
- 3) Cotton, F.A. y Wilkinson, G., Basic Inorganic Chemistry, Wiley International (1976).
- 4) Schrauzer, G. N. Transition Metals in Homogeneous Catalysis, Marcel Dekker (1971).
- 5) Taqui Kahn M. N. and Martell, A. E., Homogeneous Catalysis by transition Metal Complexes, v.I and v.II, Academic Press (1974).
- 6) Sbrana, G., Braca, G. and Benedetti, E., J.Chem.Soc. Dalton, 754-761 (1975).
- 7) Sbrana, G., Braca, G. and Giannetti, E., J.Chem.Soc. Dalton, 1847-1852 (1976).
- 8) Braca, G. et al, Catalysis Heterogeneous and Homogeneous, Pelmon, B. and James, G. ed., Elsevier (1975).
- 9) Fahey, D. R., J.Org.Chem., 38, 1 (1973).
- 10) Nishiguchi, T. et al, J. Org. Chem., 41, 665-670 (1976).
- 11) Bennett, M. A. et al, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 582-583 (1978).
- 12) Fouda, S. A. and Rempel, G. L., Inorg. Chem. 18, 1 (1979).

- 13) Muetterties, E. L. et al, Inorg. Chem. 18, 883-884 (1979).
- 14) Komiya, S. and Yamamoto, A., J. Mol. Catal. 58, 268-275 (1979).
- 15) Graff, J. L., Reichel, C. L. and Sanner, R. D., Report 1979 TR-16; Order #AD-A067603.
- 16) James, B. R. et al, Advances in Chemistry Series 167 (1978).
- 17) James, B. R. et al, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 574-575 (1975).
- 18) James, B. R. et al, J. Mol. Catal., 1, 439-441 (1975-76).
- 19) James, B. R. and Hui, B. C., Can. J. Chem., 52, 3760-3768 (1974).
- 20) Okhubo, K. et al, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 12, 837-842 (1976).
- 21) Okhobo, K. et al, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 13, 443-448 (1977).
- 22) Okhubo, K. et al, Chem. Lett., 1467-1468 (1977).
- 23) Okhubo, K. et al, Inor. Nucl. Chem. Lett., 14, 297-300 (1978).
- 24) Sharf, V. Z. et al, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 1330-1334 (1974).
- 25) Sharf, V. Z. et al, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 1393-1395 (1979).

- 26) Strohmeier, W. and Weigelt, L., J. Organomet. Chem., 171, 121-129 (1979).
- 27) Sanchez-Delgado, R. A. and De Ochoa, O. L. J. Mol. Catal., 6, 303-305 (1979).
- 28) Sharf, V. Z. et al, Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim., 5, 1134-1137 (1979).
- 29) Descontes, G. and Sabadie, J., Bull. Soc. Chim. Fr. (3-4, Pt 2) 158- 162 (1978).
- 30) Descontes, G. et al, Bull. Soc. Chim. Fr., (3-4, Pt 2) 153-157 (1978).
- 31) Dobson, A. and Robinson, S. D., Inorg. Chem. 16, 1 (1977).
- 32) Robinson, S. D. (National Research Development Corp.) Brit 1 530 447.
- 33) Skol'skii, D.V. et al, Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSSR Ser. Khim., 28, 17-20 (1978).
- 34) Skol'skii, D. V. et al, Zh. Prikl. Khim., 52, 737-740 (1979).
- 35) Dzahardamalieva, K. K., Prikl. i Teor. Khimiya (Alma Acta), 149-154 (1977).
- 36) Churina, D. Kh. et al, Dvoinoi Sloi Adsortiyatverd Elektrodak, 5, 283-285 (1978).
- 37) Grishina, T. N. and Nesterenko, L. N. Zh. Fiz. Khim. 53, 1335-1336 (1979).
- 38) Popov, N. I. and Andruchenko, G. I., Vapr. Kinetiki i Kataliza Ivanovo, 108-111 (1978).
- 39) Onopchenco, a. et al, J. Org. Chem., 44, 1233-1236 (1979).

- 40) Onopchenco, A., et al, (Gulf Research and Development Co.) U.S. 4-139-561.
- 41) Winsmak, J., and Simon, R., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18, 50-47 (1979).
- 42) Antonova, T.A., et al, Sb. Tr. Uses Zaochn po-loitekh Inst., 7-14 (19760).
- 43) Krischko, K.K., etal, Khim Trerd Topl, 5, 56-57 (1978).
- 44) Suzuki, T., et al, (Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd.) Jpn. Kokay Tokkyo Koho, 79-40 897.
- 45) Murtha, T.P., and Zuech, E.A., (Phililips Petroleum Co.). U.S., 4-118-434.
- 46) Murtha, T.P., (Phillips Petroleum Co.) U.S., 4-115 463.
- 47) Weissel, O., Ger Offen, 2-745-172.
- 48) Kameyama, T., et al, (Agency of Industrial Sciences and Technology) Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 79-14 463.
- 49) Brennan, M.E., (Texaco Development Corp.) Can. 1-037-495.
- 50) Kenichiro Kida, Y.K., (Takeda Chemical Industries, Ltd,) Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 79-16-452.
- 51) Zhonosik, V.M., et al, Kinetic Katal, 20, 921-924 (1979).
- 52) Lileikina, T.N., et al, Tr. G.I.A.P., 47, 86-90 (1977).
- 53) Hasegawa, S., et al, Tokyo Gakuga Daigaku Kiyo; Dai-4-Bu, 30, 119-123 (1978).

- 54) Kitahara, K., and Suzuki, T., (Mitsubishi Gas Chemicals Co., Inc.) Jpn. Kokay Tokkyo Koho, 78-149 950.
- 55) Kida, K., and Yoshida, K., (Takeda Chemical Industries) Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 78-119-855.
- 56) Braca, G., et al, La Chimica e' Industria, 59, nov. (1977).
- 57) Valle, M., and Vaglio, G.A., Inorg. Chim. Acta, 20, 213-216 (1976).
- 58) Valle, M., and Vaglio, G.A., Inorg. Chim. Acta, 30, 161-164 (1978).
- 59) Valle, M., et al, Gazzetta Chimicai Italiana, 109, 127-129 (1979).
- 60) Sherman, E.O., and Olson, M., J. Organomet Chem., 172, C-13-C19 (1979).
- 61) Pittman, C.U., Jr., et al, Catalysis . . . Homogeneous and Heterogeneous (Polmon, B. ed.) Elsevier (1975) 398-402.
- 62) Gupta, N., Gray, H.B. and Rembaum, A., U.S. 4-127-506.
- 63) Gupta, N.M., et al Radiat Phys. Chem., 12, 143-151 (1978).
- 64) Gupta, N.M., et al, J. Catal., 60, 57-67 (1979).
- 65) Fuyimoto, K., et al, Sakiyu Gakkaishi, 21, 405-409 (1978)
- 66) Inui, T. and Funabiki, M., Chem. Lett., 251-252 (1978).
- 67) Low, G.G. and Bell, A.T., J. Catal., 57, 397-405 (1979).
- 68) Tomosik, T.L., Diss. Abstr. Int. B., 1979, 39 (10), 4918-4919.

- 69) Uytterhoeven, J.B. , et al, J.C.S. Chem. Comm., 181-182 (1979).
- 70) Ohara, H., et al, Jodoshka Giyutsukai Rombunshu, 16, 9-16 (1978).
- 71) Murrell, L.L., and Yates, D.J.C, Stud, Surf, Sci. Catal., 3(Prep. Catal. 2), 197-210 (1979).
- 72) Blanchard, G., et al, Stund. Surf. Sci. Catal., 3(Prep Catal. 2), 307-319 (1979).
- 73) Corro and Gómez, R., React. Kinet. Catal. Lett., 145-150, 12, (1979).
- 74) Keister, J.B., J.C.S. Chem. Comm., 5, 214-215 (1979).
- 75) Thomas, G.E., and Weinberg, W.H., J. Chem. Phys., 954-961 (1979).
- 76) Vannice, V.A., and Garten, R., D.O.E. Symp. Ser. 1978.
- 77) Banks, R.G.S., et al, (British Gas Corp.) U.S., 4, 104-201.
- 78) Elofson, R.M., (Research Council of Alberta). U.S. 4-104-201.
- 79) Mc Vicker, et al, (exxon Research and Engennering Co.) U.S. 4-154-751.
- 80) Uytterhoeven, J.V., et al, J.C.S. Chem. Comm., 4, 181-182 (1979).
- 81) Nadon, R.I., Catal, 57, 183-186 (1979).
- 82) Antos, G.J., (U.O.P. Inc.) U.S., 4 156640.
- 83) Borowiecki, T., and Baracki, J., React. Kinetic. Catal. Lett., 12, 101-106 (1979).

- 84) Hagg, W.O., and Huang, T.L. (Mobil oil Corp.), U.S. 4 157 338.
- 85) Courty, P., et al, (Institute Francaise du Petrol), Ger Offen 2 906 389.
- 86) Machiels, C.J., and Anderson, R.B., J. Catal., 58, 260-267 (1979).
- 87) Machiels, C.J., and Anderson, R.B., J. Catal., 58, 266-275 (1979).
- 88) Machiels, C.J., and Anderson, R.B., J. Catal, 58, 253-259 (1979).
- 89) Sachtler, J.W., et al, J. Catal., 56, 284-286 (1979).
- 90) Tucci, E.R. and Thompson, W.J., Hydrocarbon Process, 58, 123-126 (1979).
- 91) Murtha, T., et al, (Phillips Petroleum Co.) U.S. 4 122 125.
- 92) Abranovici, M., et al, (England Minerals and Chemical, Corp.) Ger Offen 2 818 823.
- 93) Charcosset, H., Platinum Met. Rev., 23, 18-21 (1979).
- 94) Piescenti, F., et al, Chim. Ind. (Milan), 60, 808-809 (1978).
- 95) Haag, W.O. and Witerhust, D.D., (MobilOil Corp) U.S. 4 098 727.
- 96) Armstrong, W.E. (Shell Oil Co.) U.S. 4 124 538.
- 97) Donohue, P.C., (Du Pont de Nemours, E.I., and Co.) U.S. 4 107 163.
- 98) Nishimoto, K., et al, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 78 118 289.

- 99) Volin, T.F., (Inco. United States, Inc.) U.S.
4 134 852.
- 100) Gandhi, H.S., and Shelf, M., (Ford Motor Co.) U.S.
4 152 295.
- 101) Umera, S., et al, (Ube Industries Ltd.) Jpn. Kokai
Koho 78 103 992.
- 102) Masai, M., Yabashi, M. and Kobayashi, H., Chem.
Lett., 7, 833-836 (1979).
- 103) Bogdanchikova, N.E., et al, Ref. Zh. Khim 1979,
Abstr 14131136.
- 104) Solymosi, F. and Rasko, J., Magy Kem. Foly, 84,
430-432 (1978).
- 105) Kobylinsky, T.P., et al, (Gulf Research and Develop
ment Co.) U.S. 4 122 339.
- 106) Uchida, M. and Bell, A.T., J. Catal, 66, 204-215
(1979).
- 107) Ozaki, A., et al, Stund Surf. Sci. Catal., 3, 381-
390 (1979).
- 108) Urabe, K., et al, J. Catal, 55, 71-75 (1978).
- 109) Kuzora, T.V. , et al, Khim. Kinet. i Kataliz,
M 1979, 178-181.
- 110) Naito, S. and Tamara, K., J.C.S. Chem. Comm., 1105-
1106, (1978).
- 111) Magomedhekov, E.P., and Kasatkina, L.A., Tr-Mosk
Khim-Tekhnol Inst. im D.E. Mendeleeva, 99, 60-66
(1978).
- 112) Sharples, K.B., et al, Tetrahedron Letters 2503-
2506 (1976).

- 113) Cenini, S., Fusi, A. and Porta, F., Gazz Chim. Ital 108, 109-114 (1978).
- 114) Tang, R., et al, J.C.S. Chem. Comm., 562 (1978).
- 115) Tret'yakov, V.P., et al, Dokl Akad Nauk SSR, 245, 1135-1138 (1979).
- 116) Radhakrishnamurti, P.S. and Padhi, S.C., Ind. J. Chem. Sect. A., 17A, 57-59 (1979).
- 117) Yamanaka, T., Kagaku Kogyo, 30, 747-751 (1979).
- 118) Hoel, E.L. and Hawthorn, F.M., J. Am. Chem. Soc., 96, 14 (1974).
- 119) Strathdee, G. and Given, R., Can. J. Chem., 53, 106-113, (1975).
- 120) Langer, S.H. and Pietsch, S.J., J. Electrochem Soc., 126, 1189-1190 (1979).
- 121) Gavrilov, M.Z., et al, Vestsi Akad Naruk B.S.S.S.R., Ser. Khim Naruk, 35-40 (1978).
- 122) Horowitz, H.S. (Exxon Research and Engeneering Co.) U.S. 4 129 525.
- 123) Horowitz, H.S., (exxon Research and Engeneering Co.) U.S. 4 129 525.
- 124) Tanielian, C., et al, Can. J. Chem., 57, 2022 (1979).
- 125) Nailtes, P., et al, J.C.S. Chem. Comm, 144-145 (1980).
- 126) Horino, H., et al, Chem Lett, 17-20 (1978).
- 127) Kiwi, J. and Graetzel, M., Chimia, 33, 289-291 (1979).
- 128) Nagai, Y., et al, J. Organomet. Chem., 172, 157-161 (1979).
- 129) Yoshino, T., et al. (Nilto Chemical Industry Co.,Ltd.)

- Jpn. Tokkyo Koho 79 12 450.
- 130) Abruna, H.D., et al, J. Am. Chem. Soc., 6745-6746 (1979).
- 131) Reuter, J.M., Diss Abstr. Int. B., 39, 2811 (1978).
- 132) Ito, T., and Yamamoto, A., Ventron Alembic, 16, 2-4- (1979).
- 133) Sheng, M.N., (Atlantic Richfield Co.), U.S. 4 144 399.
- 134) Ustinova, T.S., et al, React Kinetic Catal Lett, 9, 227-232 (1978).
- 135) Dezsi, I., et al, J. Phis. Colloq. (Orsay Fr.), 76-77 (1979).
- 136) Ramamoorthy, P. and González, R.D., J. Catal. 58, 188-197 (1979).
- 137) Zakumbaeba, E.P., et al, Elektrkhimya, 15, 1138-1143 (1979).
- 138) Engels, S., et al, Z. Anorg Allg Chem., 452, 27-36 (1979).
- 139) Clausen, C.A., Mossabauer Eff. Methodol, 10, 93-118 (1976) (review).
- 140) Thiel, P.A., et al, J. Chem. Phis., 71, 1643-1646 (1979).
- 142) Guzzi, L., et al, Stund. Surf. Sci. Catal, 3 (Prep Catal 2), 391-403 (1979).
- 143) Guzzi, L., et al, Bull. Soc. Chim. Belg., 88, 497-515 (1979).
- 144) Bossi, A., et al, Stund. Surf. Sci. Catal, 3(Prep Catal. 2), 405-416 (1979).
- 145) Fagurazzi, G., et al, Chim. Ind. (Milan), 60, 892-

- 900 (1978).
- 146) Ryser, A.P., et al, Zh. Anal. Khim, 34, 1132-1135 (1979).
- 147) Lukonskaya, N.M., et al, Ukr. Khim. Zh., 45, 886-888 (1979).
- 148) Nishiguchi, T., et al, Trans. Met. Chem., 191-192 (1978).
- 149) Godfrey, A.F. and Beattie, J.K., Aust. J. Chem., 32, 1905-1913 (1979).
- 150) Sangh, et al, J. Chem. Res. (m) 2182 (1978).
- 151) Komiya, S., et al, Bull Chem. Soc. of Jpn., 48, 101-107 (1975).
- 152) Ahya, A., et al, J. Catal, 58, 313-319 (1979).
- 153) Takizawa, H., (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.), Jpn. Kokay Tokkyo 79 49 491.
- 154) Wilkinson, G., et al, J. Chem. Soc. (A), 2610-2615 (1969).
- 155) Wilkinson, G., et al, J.C.S. Dalton, 846-854 (1973).
- 156) Kawai, T. and Sakata, T., J.C.S. Chem. Comm., 1047-1048 (1979).
- 157) Jardine and McQuillin, F.J., Tetrahedron Letters 5189-5190.
- 158) J. Catal., 56, 179-184 (1979).
- 159) Blanco, J. y Linarte, R., Catálisis, Fundamentos y Aplicaciones Industriales. IMP. (1974).
- 160) J. Appl. Chem. Biotechnol, 28, 378-386 (1978).

- 161) Scharuzer, G.N., et al, J. Am. Chem. Soc., 88, 4890 (1966).
- 162) Sidwick, N.V., The Chemical Elements and their Compounds, Chap. 20. Oxford University Press (1950).
- 163) Manuel, T.A., J. Org. Chem., 27,3941 (1962).
- 164) Pettit, R. and Emerson, G.F., Adv. Organometal Chem, 1 17 (1964).
- 165) Roroney, J.J. and Webb, G., J. Catal., 3, 488 (1964).
- 166) Orchin, M., Adv. in Catalysis, 16, 1 (1966).
- 167) Moiseev, I.I., et al, Jof Organic Chem. (USSR); 346, (1968).
- 168) Huettel, R. and Christ, H., Chem. Ber., 97, 1439 (1964).
- 169) Stern, E.W., Catalysis Rev., 1, 114, (1967).
- 170) Sparkle, M.B., et al, J. Catal., 4, 332 (1965).
- 171) Bond, G.C. and Heitler, M., J. Catal., 4, 1, (1965).
- 172) Davis, N.R., Nature, 201, 490 (1964). Aust. J. of Chem., 17, 212 (1964).
- 173) Cramer, R. and Hindsay, R. U. Jr., J. Am. Chem. Soc., 88, 3534 (1964).
- 174) Harrond, J.F. and Chalk, A.J., Nature, 205, 280 (1965).
- 175) Harrond, J.F. and Chalk, A.J., J. Am. Chem. Soc., 88, 3491 (1966).
- 176) Harrond, J.F. and Chalk, A.J., J.A.C.S., 86, 1776 (1964).

- 177) Heck, R.F. and Breslow, D.S., J.A.C.S., 83, 4023 (1961).
- 178) Coffey, R.S., Tet. Lett., 3809 (1965).
- 179) Woodward, R.B. and Hoffmann, R., J.A.C.S., 87, 2511 (1965).
- 180) Beeson, J.A., Accounts of Chem Res. 1, 152 (1968).
- 181) Swith, G.V., and Swsóp, J.R., J. Organic Chem., 3904 (1968).
- 182) Ross, L. and Orchein, M., J. Am. Chem. Soc., 87, 5502 (1965).
- 183) May, W.R. and Jones, M.N., J. Inorg. Nuclear Chem. 24, 511 (1962).
- 184) Yingist, A. and Mc. Daniel, D.H., Inorg. Nuclear Chem. 28, 2922 (1966).
- 185) Skaposki, A.C. and Stephens, F.A., J.C.S. Dalton, 1519 (1974).
- 186) Bingham, D., et al, J.C.S. Dalton, 1519 (1974).
- 187) Bennett, M.A.[?] et al, J.C.S. Dalton, 233 (1974).
- 188) Bennett, M.A., and Smith, A.K., J.C.S. Dalton, 233 (1974).
- 189) Tischenko, V.E., J. Russ. Phys. Chem Soc, 45, 3013 (1923).
- 190) Child, W.C. and Adkins, H., J.A.C.S., 45, 3013, (1923).
- 191) Crauzer, G.N. and Guth, J.A.C.S., 99, 7189 (1977).
- 192) Heminger, J.C., et al, Chem. Phys. Lett., 57, 100 (1978).

- 193) Hatta, G.O., J.A.C.S., 86, 3903 (1964).
- 194) Halpern J., Harrod, J.F. and James, B.R., J.A.C.S., 83, 753 (1961).
- 195) Halpern, J., James, B.R., and Kemp., A.L.W., J.A.C.S., 88, 5150 (1966).
- 196) Halpern, J. and James, B.R., Abstr..142nd Meet, A.C.S. Atlantic City, p.23 N (1962).
- 197) Halpern, J., Astr. 141st Meet., J.A.C.S., Washington, D.C., p. 10Q (9162).
- 198) Halpern, J., Proc Int. Conf. Catal., 3rd, p.146 (1965).
- 199) Green, M.L.H., and Nagy, P.L.K., J.A.C.S., 84, 1310 (1962).
- 200) Wilkinson, G., et al, Nature (London), 1203 (1965).
- 201) Nasiguschi, T., et al, J. Org. Chem., 40, 237 (1975).
- 202) Fischer, F. and Tropsch, T., Ber., 59, 830, 832, 922, (1926).
- 203) Fr. Pat. 571, 356, Badische Amlin & Soda Fabrik .
- 204) Fr. Pat. 580, 905, Badische Amlin & Soda Fabrik.
- 205) Fischer, F., Dic. Umwandlung der Kohle in Ole, Borntreager, Berlin (1923).
- 206) Andrew, S.P.S., Chemistec, 180-184 (1979).
- 207) Chem. & Eneq. News. Nov. 1979.