

15
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"HIDROGENACION CATALITICA HOMOGENEA
CON DICLOROTRIS (TRIFENILFOSFIN) RUTENIO
(II)".

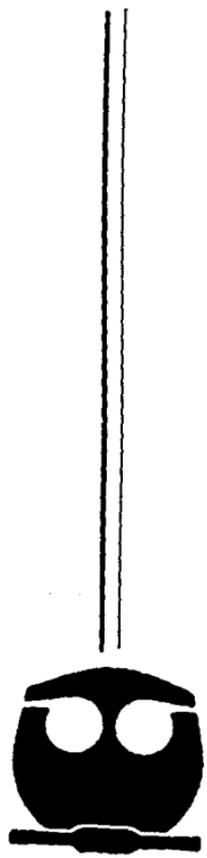
TRABAJO MONOGRAFICO DE
ACTUALIZACION

PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
DANIEL BERTTOLINI ABREU

FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1991





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 está 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.

I N D I C E .

PRESENTACION	(1)
INTRODUCCION	(2)
SINTESIS	(10)
PROPIEDADES FISICAS	(12)
PROPIEDADES QUIMICAS	(16)
HIDROGENACION CATALITICA	(18)
A. ENLACES MULTIPLES CARBONO/CARBONO	(18)
I.- Participación del $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$	(18)
II.- Influencia de las bases	(19)
III.- Influencia de los ácidos	(22)
IV.- Mecanismo de la catálisis	(22)
V.- Selectividad del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	(24)
a) Selectividad hacia 1-alcenos	(24)
b) Selectividad hacia polienos cíclicos	(26)
c) Selectividad hacia triples ligaduras	(28)
d) Dobles enlaces vs. otros grupos funcionales	(29)
VI.- Complejos derivados del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	(33)
a) Complejos para-sustituídos ($p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P}$)	(33)
b) Complejos nitrilos	(36)
c) $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ y otros derivados del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	(36)
B. OTROS ENLACES MULTIPLES	(40)
I.- Reducción de nitrocompuestos	(40)
II.- Reducción de aldehidos y cetonas	(46)
III.- Reducción de otras olefinas	(53)
IV.- Hidrogenólisis de oxígeno molecular	(55)
C. CATALISIS HOMOGENEA HETEROGENEIZADA	(58)
CONCLUSIONES	(65)
BIBLIOGRAFIA	(66)

PRESENTACION.

La catálisis homogénea, efectuada con compuestos de coordinación de metales de transición se ha convertido en un constituyente importante en muchos procesos de la industria química, como son la hidrogenación, isomerización, etc., donde dichos sistemas funcionan bajo condiciones menos severas que las de sus contrapartes heterogéneas.

En años recientes se ha despertado considerable interés en la hidrogenación homogénea de muchos sustratos utilizando complejos de metales del grupo VIII. En este trabajo, trataremos de establecer una mecánica del funcionamiento del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II), $RuCl_2(PPh_3)_3$, tomando como base su alta selectividad y efectividad frente a dobles ligaduras y otros grupos funcionales así como de algunos usos futuros.

En la primera parte analizamos el comportamiento del catalizador frente a diferentes solventes y establecemos la reacción de hidrogenación, su selectividad y efectividad frente a dobles ligaduras, tanto internas como terminales y otros grupos funcionales como las cetonas, alcoholes, etc., en presencia de dobles ligaduras.

En la segunda parte enfocamos nuestro estudio hacia otras hidrogenaciones catalíticas homogéneas donde el catalizador es también muy selectivo, como las reducciones de aldehidos y cetonas a alcoholes.

En la última parte, tratamos ligeramente el tema de catálisis homogénea heterogeneizada, que resulta de la dificultad para separar los productos y los reactivos del catalizador.

INTRODUCCION.

Hay cuerpos que influyen en la velocidad de una reacción, sin que al parecer se alteren. Se les llama "catalizadores". Unos aumentan la velocidad de la reacción, por lo que se les llama "acelerantes" o "positivos"; otros, por el contrario la disminuyen y se les llama "retardantes" o "negativos". El fenómeno se denominó catálisis y fué descubierto por el sueco Berzelius en 1835 (1).

Cuando Berzelius insinuó que algunas reacciones deberían clasificarse como "catalizadas", se hizo énfasis sobre la naturaleza y cantidad de los productos y no sobre la velocidad de su formación. Parecía que ocurría más reacción en presencia de los catalizadores, los cuáles podían recuperarse fácilmente de los productos y usarse de nuevo. Berzelius pensó que había una fuerza especial, "una fuerza catalítica de los cuerpos", la cual hacía que se incrementara el rendimiento de los productos en una reacción.

Todavía se encuentra útil clasificar algunas reacciones como catalizadas, y al hablar de "catálisis de una reacción". En la actualidad, se llama catalizador a una sustancia que acelera una reacción bajando la energía de activación de las etapas determinantes de la velocidad. Consecuentemente, con los catalizadores es posible contar con una alternativa y una ruta de reacción más rápida.

Minshelwood definió una reacción catalizada como aquélla que puede explicarse en términos de reacciones químicas normales entre catalizador y sustrato para dar intermediarios, los cuáles se transforman en productos regenerando al catalizador al mismo tiempo (2).

Es raro que los intermediarios sean compuestos estables. De hecho, muchos de ellos son especies muy reactivas, presentes en bajas concentraciones relativas al catalizador. Los intermediarios pueden ser: (a) iones, (b) radicales libres o (c) átomos o moléculas neutras, pudiendo existir en la fase líquida o gaseosa o encontrarse cerca de la superficie del catalizador. Sin embargo, es cierto que su comportamiento puede explicarse por su inusual reactividad, y ésta a su vez, por su estructura que por cualquier poder especial peculiar de las reacciones catalizadas.

De este modo, la investigación de la catálisis trata:
Primero.

- a) Con la identificación de los intermediarios
- b) Las reacciones en las cuáles son producidas
- c) Reacciones en las cuáles se forman los productos y el catalizador.

Segundo.

Con las razones o motivos por las que el mecanismo cinético introducido por el catalizador da una velocidad de reacción más rápida que no sería posible en su ausencia.

Aunque no existe un patrón general de formación y reacción de intermediarios porque el mecanismo en que se forman puede ser distinto en todas las reacciones en las cuales son producidos, si se ha podido establecer un acuerdo común para llamar catalizadas a todas las reacciones en que intervenga un catalizador, aunque exista una gran diversidad de mecanismos cinéticos que las expliquen. Este acuerdo es un valioso auxiliar para realizar un estudio sistemático que trate de explicar cómo aumenta la velocidad de una reacción al usarse un catalizador porque de este modo, se pueden considerar a las reacciones catalizadas en varios grupos y a sus mecanismos en otros.

Existen tres grupos generales, los cuales tratan de explicar

a los catalizadores y a las reacciones catalizadas:

- a) Un primer grupo en el cual están contenidas todas las reacciones que proceden en unos cuantos pasos homogéneos, involucrando moléculas, iones o radicales libres como intermediarios.

En este caso hablaremos de catalizadores homogéneos, ya que se encuentran en la misma fase que la mezcla de reacción.

- b) Un segundo grupo, formado por reacciones que ocurren en una capa interfacial entre dos fases discretas, que son las reacciones catalizadas heterogéneas.
- c) Un tercer grupo en el que se encuentran las reacciones catalizadas en cadena, caso que no es muy común.

De estos tres grupos nos ocuparemos del primero, que trata de la catálisis homogénea, que es la de nuestro interés.

La catálisis homogénea deriva su nombre de su característica más importante: esto es, la reacción se desarrolla en una simple fase homogénea (comúnmente una fase líquida). Obviamente esto significa que la mezcla de reacción es líquida y el catalizador ha sido disuelto en ella. Esta característica la diferencia claramente de la catálisis heterogénea, la cual implica catalizadores sólidos para reacciones en fase vapor o líquida. Como podemos darnos cuenta, estos dos sistemas, que son los más importantes en el estudio de la catálisis y las reacciones catalizadas, son muy diferentes en teoría, experimentación y en aplicaciones industriales. De este modo, una mirada cercana a la química básica involucrada en los pasos elementales de esas reacciones es buena para revelar algunas similitudes que existen entre estos dos grupos. Por ejemplo, algunos casos de quimisorción en el lenguaje de la catálisis heterogénea son entendidos como "coordinación" al metal en catálisis homogénea. En la actualidad, la teoría de la catálisis heterogénea se empieza a describir por términos químicos provenientes de la química inorgánica.

La diferencia existente entre estos dos campos de catálisis se ha hecho más ambigua por la reciente aparición de la "catálisis homogénea heterogeneizada"; también llamada "catálisis homogénea heterogénea", "catálisis homogénea de soporte de polímeros" o "catálisis de fondo de polímeros". En esta nueva catálisis, los catalizadores son sólidos e insolubles, los centros activos son los mismos en la superficie de los polímeros que en los catalizadores homogéneos. Enzimas inmovilizadas también pertenecen a esta categoría. Estos nuevos catalizadores híbridos, son tratados como catalizadores homogéneos porque los principios químicos involucrados, son los mismos que los de la catálisis homogénea (3).

Normalmente se espera homogeneidad en los sitios catalíticamente activos en un catalizador homogéneo, esto es, que todas las moléculas del catalizador tengan el mismo número de centros activos y que además, permanezcan durante el número de etapas en que se lleva a cabo la reacción. Algunas veces, sólo una fracción porcentual del catalizador es activamente funcional y esto también ocurre en los catalizadores heterogéneos.

Los catalizadores homogéneos comúnmente son más selectivos, más activos y más reproducibles, pero generalmente es más difícil removerlos después de la reacción, también son más vulnerables a materiales extraños, tienen una vida media catalítica más corta y son térmicamente menos estables, comparados con los catalizadores heterogéneos más comunes.

Una reacción catalizada homogéneamente puede analizarse usando técnicas químicas usuales. La cinética y la energía de reacción dan información acerca de los pasos determinantes de la velocidad sólo en el caso de reacciones estequiométricas. Se usan técnicas y teorías especiales para analizar a las reacciones heterogéneas - (particulares reacciones catalizadas por superficies sólidas de catalizador) que no son necesarias en las reacciones de catálisis homogénea. Algunos catalizadores homogéneos son tan poderosos que

resulta difícil sofocarlos cuando continúa su actividad durante la última etapa de la reacción. En esos casos, siempre debe darse la posibilidad de envenenamiento artificial.

Mezclas de sistemas de catálisis homogénea se examinan fácilmente a lo largo de una reacción, coordinada por análisis químico no destructivo por medio de resonancia magnética nuclear - (rmn), resonancia espín electrón (esr) y espectroscopía infrarroja (ir), usando medidas de variación de temperatura. La espectroscopía Raman excitada por láser se ha usado recientemente en algunos casos, pero su baja sensibilidad inherente podría acrecentarse enormemente por medio de técnicas de resonancia. Detalles precisos de la estructura del complejo metálico activo (catalizador) pueden obtenerse por análisis de rayos X. Combinaciones apropiadas de estas técnicas modernas deben ayudar a revelar detalles de los mecanismos de las reacciones catalizadas. Esos resultados pueden utilizarse para determinar la selectividad y actividad de catalizadores homogéneos.

La relativamente fácil investigación del mecanismo de la catálisis homogénea y la estructura de los catalizadores homogéneos es una gran ventaja que debe utilizarse racionalmente para crear nuevos y complejos catalizadores (4).

Complejos metálicos solubles, especialmente los de metales de transición se usan mucho en la industria para catalizar síntesis de procesos orgánicos como son las carbonilaciones, polimerización de olefinas, adiciones de olefinas, oxidación de olefinas, oxidación de alcanos y arenos, etc.,. Algunos de éstos procesos involucran más de un paso catalítico.

Aunque desde 1910 se han usado sales metálicas solubles para reacciones de producción de acetileno, el uso de los catalizadores solubles se generalizó hasta 1940. Se utilizaron muchos factores que se combinaron para crear un clima favorable en el de-

desarrollo de varios procesos. En Alemania, durante la guerra y por escasez de materias primas naturales, se hizo necesario crear - nuevos productos basados en materiales con alto contenido de CO para producir combustibles y plásticos. Más tarde, la introducción de poliésteres, poliamidas y polímeros de vinilo entre 1940 y - 1960 abrió las puertas para el desarrollo de nuevos procesos de producción de estos monómeros.

Los ímpetus para crear tecnología y nuevos procesos se hicieron realidad gracias a la rápida evolución de la química orgánica en los metales de transición. Investigadores como Fischer, Wilkinson, Ziegler y Natta ganaron el Premio Nobel gracias a sus investigaciones en esta área de la química. Sus trabajos proveen las bases de la catálisis homogénea. La industria ha usado esos descubrimientos fundamentales para crear nuevos procesos como son la isomerización, hidrogenación catalítica, hidrosilación, adición de clorocarbonos, etc.,. Dichos procesos son catalizados por complejos de metales de transición. Este desarrollo ha continuado hasta hoy.

La mayor virtud de la catálisis homogénea es su selectividad, habilidad para formar productos puros con altos rendimientos; esto ha provocado una generalización de su uso en la industria.

Esta característica es muy importante en la preparación de productos farmacéuticos e intermediarios de polímeros que deben ser extremadamente puros. Quizás el proceso más importante es la hidrogenación de olefinas proquirales para producir isómeros ópticos con más de 90% de rendimiento. Este último proceso se usa comercialmente para producir L-dopa, la cual se usa en el tratamiento del mal de Parkinson.

Mucha de la selectividad observada en los catalizadores solubles origina un mejor control de los procesos que se llevan a cabo en fase líquida. No sólo la temperatura y la combinación de los reactivos se controlan mejor que en los sistemas heterogéneos,

sino que hasta la naturaleza de las especies catalíticas se regulan con más efectividad. El control del catalizador y la concentración del ligante es mejor que la originada en la superficie de un sólido.

Como resultado, un catalizador es apto para ser homogéneo en el sentido de que sólo unas cuantas clases de especies catalíticas están presentes, teniendo siempre en cuenta que se trabaja en una sola fase.

La aplicación de la catálisis homogénea se ha acompañado por un mejor entendimiento de la química involucrada. Se han realizado varios estudios sobre diversas hipótesis que tratan de explicar a la catálisis homogénea para facilitar su aplicación comercial, sin embargo, la información proveniente de esos estudios es muy valiosa para optimizar las condiciones de reacción y en el desarrollo de nuevos catalizadores. El estudio de los mecanismos de las reacciones en catálisis homogénea ha avanzado rápidamente porque muchas de las técnicas de fisicoquímica orgánica pueden usarse con pequeñas modificaciones. Muchos de los principios de la mecánica desarrollada con catalizadores solubles también se aplica a los catalizadores heterogéneos, para los cuales es menor la información existente(5).

En años recientes ha habido considerable interés en el estudio de la hidrogenación selectiva homogénea de compuestos insaturados, catalizada por complejos de metales de transición. Sin embargo, muy pocos sistemas han demostrado ser útiles para este propósito.

En hidrogenación homogénea, la actividad catalítica del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) es muy selectiva con respecto a los 1-alkenos. Esto sucede bajo condiciones poco severas, esto es, a temperatura ambiente y presiones de hidrógeno de alrededor de 1 atmósfera.

Probablemente, el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ es el más importante catalizador homogéneo en hidrogenación, sin embargo, existen dos

importantes catalizadores de rodio que se complementan con el -
diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II); el clorotris(trifenilfos-
fin)rodio(I), $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, también conocido como el catalizador
de Wilkinson, que ha mostrado ser uno de los catalizadores más
usados en hidrogenación homogénea, transferencia de hidrógeno,
hidrosilación, isomerización, etc., y el complejo carbonilhidru-
rotris(trifenilfosfin)rodio(I), el cual es uno de los más impor-
tantes catalizadores comerciales en hidroformilación en solución
homogénea.

Cabe mencionar que los dos catalizadores de rodio mencionados
anteriormente realizan las mismas funciones que el catalizador
diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) y sólo se distinguen entre
sí por la mayor o menor efectividad que demuestran en sus diferen-
tes actividades.

Por un lado, el clorotris(trifenilfosfin)rodio(I) fué el pri-
mer catalizador homogéneo en la hidrogenación selectiva de olefi-
nas, sin embargo, después de un corto tiempo de reacción, experi-
menta autorreducción, la cual es una propiedad indeseable para un
buen catalizador homogéneo, y por otro, el carbonilhidrurotris(tri-
fenilfosfin)rodio(I) es un catalizador muy moderado cuando se usa
en reacciones de hidrogenación de alquenos, y como se mencionó an-
tes, muestra su máxima eficacia en las reacciones de hidroformila-
ción, de cuyo estudio se ha obtenido una copiosa literatura.

SINTESIS.

El complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) se obtiene al hacer reaccionar trifenilfosfina y tricloruro de rutenio -- trihidratado, el cual consiste principalmente de especies de oxoclororutenio(IV). Estos cloruros de óxido (Ru_2OCl_6 , Ru_2OCl_5 , -- Ru_2OCl_4) se forman de la mezcla soluble en agua de los clorocomplejos de rutenio(IV) $\alpha\text{-RuCl}_3$ y $\beta\text{-RuCl}_3$ (6).

Las reacciones entre el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y la trifenilfosfina son bastante complejas y los productos que se obtienen dependen de las proporciones de los reactivos, tiempo de reacción, temperatura de reacción y disolvente principalmente (figura 1).

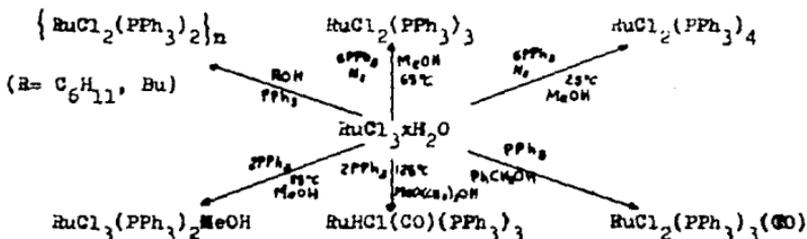


Figura 1. Reacciones entre tricloruro de rutenio hidratado y trifenilfosfina. (ref. 7)

El producto que se obtiene al usar como disolvente a alcoholes primarios y secundarios, a excepción de metanol, etanol, isopropanol y bencilalcohol, es el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y con los alcoholes metílico, etílico e isopropílico, el compuesto aislado es el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II). En casi todos los casos se observa la presencia de un aldehído o de una cetona, excepto con metanol y etanol donde podrían haberse escapado debido a sus bajos puntos de ebullición.

Cuando la mezcla de reacción se deja reaccionar más tiempo, los alcoholes primarios más grandes dan un complejo carbonilo, mientras que con los alcoholes secundarios y terciarios, no se obtuvo el complejo anterior.

Estas observaciones sobre la dependencia en las condiciones de reacción, dan lugar a dos tipos de reacciones:

a.-) Reducción del rutenio(III) a rutenio(II), acompañada normalmente de la formación del hidruro complejo del metal junto con el aldehído correspondiente al alcohol usado como solvente.

b.-) Carbonilación del ión metálico, debido probablemente a la abstracción de una molécula de monóxido de carbono del aldehído (7).

El procedimiento más seguro para obtener el $RuCl_2(PPh_3)_3$ es el siguiente:

El tricloruro de rutenio hidratado (1.0g., 3.8mmoles) se disuelve en metanol (250ml) y la solución resultante se somete a reflujo bajo nitrógeno durante 5 minutos. Después de enfriar, se añade la trifenilfosfina (6.0g., 22.9mmoles) en una proporción de 6 moles de $(C_6H_5)_3P$ por mol. de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, nuevamente la solución se somete a reflujo bajo nitrógeno por un tiempo de tres horas.

El complejo precipitado de la solución caliente se presenta como cristales negros brillantes; después de enfriar, se filtran bajo nitrógeno y se lavan muchas veces con éter y posteriormente son secados con vacío (8).

PROPIEDADES FÍSICAS.

Una vez lavado y seco, el complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) se presenta como cristales café oscuros. Los resultados del análisis elemental se observan en la tabla (1).

TABLA 1. (ref. 9)

DATOS ANALITICOS DEL $RuCl_2(PPh_3)_3$.

Punto de fusión	* Encontrado				* Requerido			
	C	H	Cl	M(Solvente)	C	H	Cl	M
132 - 134 °C	67.7	4.7	7.6	433(Acetona bajo Nitró- geno)	67.6	4.7	7.4	959

El complejo sólido de $RuCl_2(PPh_3)_3$ empieza a reaccionar lentamente con aire a los 115°C y el clorocomplejo se oxida completamente en 12 horas, obteniéndose un complejo negro de trifenilfosfina $RuCl_2(OPPh_3)_3$ que también puede lograrse rápidamente a 140°C.

El diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) muestra bandas típicas de trifenilfosfina en el espectro infrarrojo. En la región lejana del infrarrojo la frecuencia que se reporta para el enlace Ru-Cl es de 315 cm^{-1} (9, 10).

La estructura del complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) se determinó por cristalografía de rayos-X y consiste de el empaquetamiento de moléculas monoméricas individuales. En esas moléculas el Ru se encuentra en el centro de una pirámide cuadrada distorsionada la cual está formada de átomos Cl trans y átomos P trans en la base, y en la punta se encuentra un átomo P. La figura (2) representa la estructura del complejo (11).

Las longitudes de enlace y ángulos de enlace en el núcleo central del complejo están dadas en la tabla (2).

FIGURA 2. (ref. 11)
Estructura del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

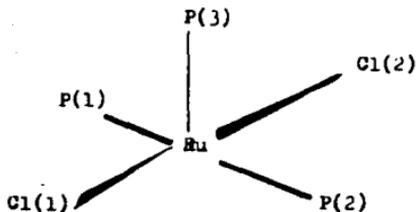


TABLA 2. (ref. 5)
Longitudes de enlace y ángulos de enlace
en el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II).

Longitudes de enlace	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
Ru--Cl(1)	2.387 Å ^o
Ru--Cl(2)	2.388 Å ^o
Ru--P(1)	2.374 Å ^o
Ru--P(2)	2.412 Å ^o
Ru--P(3)	2.230 Å ^o
Ángulos de enlace	
Cl(1)--Ru--Cl(2)	157.2 ^o
P(1)--Ru--P(2)	156.4 ^o
P(1)--Ru--P(3)	101.1 ^o
P(1)--Ru--Cl(1)	92.4 ^o
P(1)--Ru--Cl(2)	83.7 ^o

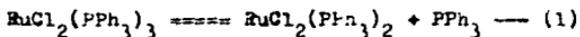
Un carácter distintivo de la estructura del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ que ha provocado algún comentario erróneo, es la proximidad de un átomo de hidrógeno orto de un anillo fenilo adherido a P(2). Este átomo de hidrógeno bloquea el sexto sitio octahédrico del complejo, como se observa en la figura (3). La distancia $\text{Ru}-\text{H}$ debería ser más corta si su anillo fenilo no estuviera orientado tan lejos del metal, lo cual se presume es resultado de la repulsión rutenio-hidrógeno.

FIGURA 3. (ref. 12)
Interacción rutenio-hidrógeno en
la estructura cristalina del complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.



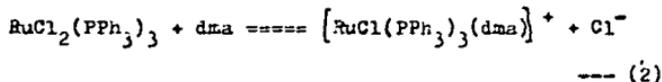
El desconocimiento de lo anterior hizo que originalmente se pensara que el cambio de color de café rojizo a verde observado en la disolución del diclorotris(trifenilfosfina)rutenio(II) en disolventes orgánicos se debía a que no hay bloqueo del sexto sitio de coordinación(6). Este comentario es falso pues posteriormente se demostró que la disolución del complejo en disolventes orgánicos deaereados forma disoluciones cafés y que el cambio de color debe atribuirse a un proceso de oxidación y no a cambios ligacionales (12).

En benceno o en solución de dimetilacetamida el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ se disocia con gran facilidad. Las medidas de K_1 para la reacción



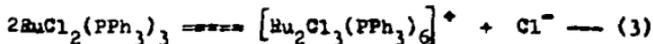
indica que a la concentración de 1 mM el complejo se disocia en un 80% en benceno y totalmente disociado en dimetilacetamida.

Además de la pérdida de un ligante de trifenilfosfina en dimetilacetamida, el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) se ioniza ligeramente en este disolvente.



Soluciones de nitrobenzono del complejo son de color amarillo pálido y conducen la electricidad.

Además de la ionización del complejo en dimetilacetamida, también se ha propuesto que se forma un ión dinuclear.

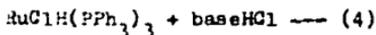
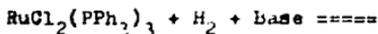


(9).

PROPIEDADES QUIMICAS.

a.-) Hidrogenólisis del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

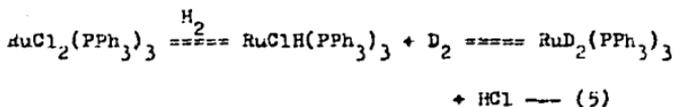
Durante la hidrogenación catalítica homogénea de olefinas con el complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II), se forma la especie clorhidrurotis(trifenilfosfin)rutenio(II), $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$, que es el intermediario activo en dicho proceso. Este hidruro-complejo, también puede prepararse in situ en benceno puro por medio de una reacción de hidrogenólisis promovida por una base a 25° y 1 atmósfera de presión (ec. 4).



(Base = fenóxido de sodio, trietilamina, etc.)

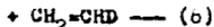
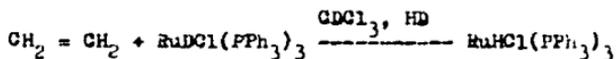
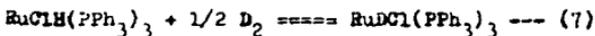
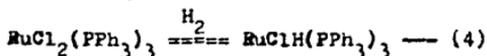
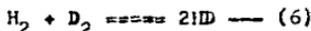
b.-) Reacciones de intercambio con deuterio.

1) El $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ experimenta intercambio de isótopos cuando una solución de benceno se agita en una atmósfera de deuterio, durante 24 horas a 25°C . Esta reacción se estudió por medio de la observación del crecimiento de la línea de alto campo r.m.n. El espectro i.r. mostró que la banda correspondiente al enlace Ru--H que tiene una frecuencia de 2020 cm^{-1} desapareció virtualmente y en su lugar apareció una banda con una frecuencia de 1450 cm^{-1} que es característica del enlace Ru--D . Además, hubo una nueva banda a 2260 cm^{-1} que sólo puede deberse a una frecuencia de alargamiento del enlace C--D . El deuterio se intercambia por los átomos de hidrógeno en las posiciones dos y seis de los grupos fenilo, es decir, en la posición orto del anillo fenilo. Es de notar-se que esta reacción es lenta y puede no tomar parte en la muy rápida hidrogenación catalítica de 1-alcenos. Aunque no se conoce a ciencia cierta el mecanismo de la reacción de intercambio, algunos investigadores han propuesto que ésta procede vía di-hidrurocomplejos (ec. 5).



ii) El intercambio de átomos hidrógeno/deuterio entre el metal y alqueno puede seguirse del mismo modo que en (1), cuando los alquenos se añaden a soluciones de deuteriocloroformo del deuterio, HD. Para el 1-henteno y 2-metil-1-penteno, los picos correspondientes al enlace Ru--D y Ru--C fueron evidentes a los dos minutos de mezclado a 25°C, y a los 10 minutos la señal fué lo suficientemente fuerte para una clara resolución. No se encontró evidencia alguna de intercambio con benceno o alcanos, incluso durante grandes períodos (días).

Las reacciones de intercambio propuestas son:



HIDROGENACION CATALITICA.

Se ha encontrado que el complejo diclorotris(trifenilfosfin)-rutenio(II) es un catalizador efectivo de una gran cantidad de -- sustancias insaturadas.

En hidrogenación homogénea, la actividad catalítica del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ es muy selectiva con respecto a los 1-alcenos.

A. MULTIPLES ENLACES CARBONO/CARBONO.

El proceso de hidrogenación de alquenos terminales sólo es efectivo cuando el catalizador se disuelve en una mezcla 1:1 de benceno-etanol como codisolvente, sin el cual la hidrogenación es excesivamente lenta. Experimentos detallados con el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) disuelto en la mezcla anterior muestran que hay un pequeño período de inducción antes de que se efectúe una rápida hidrogenación. Esto significa que cuando se disuelve el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en una mezcla (1:1) de benceno-etanol en ausencia de hidrógeno, y añadiendo 1-hepteno por ejemplo, al momento de suministrar hidrógeno a una presión de 600mmHg con agitación vigorosa, se observará una absorción del gas muy pequeña y posteriormente una absorción muy rápida. Este cambio en la velocidad de hidrogenación se acompaña de un cambio de color de la solución de café a violeta intenso, atribuido probablemente a la oxidación del complejo, para formar otro complejo el cual es la especie intermedia clorhidrurotis(trifenilfosfin)rutenio(II), $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$, mencionada anteriormente.

I.- Participación del $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$.

En la evolución de la reacción de hidrogenación, el etanol no sólo actúa como un codisolvente, sino que es una base que promueve la formación de hidruro como complejo intermedio, $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$, el cual es aparentemente el verdadero catalizador de la reacción, porque sin su formación no se podrían alcanzar altas velocidades de reducción. Esto nos hace pensar que podríamos prescindir del sistema

diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) y usar el hidruro complejo, pero esto no sucede así, porque la especie intermedia se tendría que preparar in situ, lo cual conlleva el problema de alteración en la velocidad de hidrogenación. La presencia del hidruro complejo se identificó por análisis infrarrojo (ν_{max} 2 000 cm^{-1}) y resonancia magnética nuclear (γ_{H} = 28.6), de tal modo que se confirma que el clorhidrurottris(trifenilfosfin)rutenio(II) es un intermedio formado durante la hidrogenación homogénea de alquenos terminales.

También se comprobó la existencia del hidruro complejo al disolver el sistema $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en un disolvente saturado de hidrógeno con la subsecuente adición de alqueno, con el propósito de provocar la sustitución de un cloro por hidrógeno, es decir, promover la formación de la especie intermedia $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$. En este caso también se produjo un cambio de color en la solución de café a violeta intenso. De este modo se confirma la existencia del clorhidrurottris(trifenilfosfin)rutenio(II). Cabe mencionar que en este caso no se observó ningún período de inhibición como sucede en presencia de benceno-etanol, de lo que se deduce que el etanol actúa simplemente como una base que sólo sirve para formar el hidruro-complejo (10, 12).

II.- Influencia de las bases.

Del mismo modo que con el etanol, se han probado diversos alcoholes en mezclas de benceno (1:1). Se encontró que son similarmente efectivas y las velocidades sólo varían ligeramente con metanol, t-butil alcohol o alcohol isopropílico.

Igualmente que con los alcoholes, se han hecho diferentes pruebas con diversas bases, como el carbonato de calcio, trietilamina, dietilamina, butilamina, piridina, anilina y otras como el fenóxido de sodio y bicarbonato de sodio, las cuales no se usan con regularidad porque no tienen ningún efecto apreciable en la velocidad.

Todas estas bases se usaron para hidrogenar 1,4-androstadieno-3,17-diona, obteniéndose el siguiente orden de la velocidad de hidrogenación con respecto a la adición de aminas: piridina < nada < butilamina < anilina < dietilamina \approx trietilamina. La hidrogenación también fué promovida con efectividad por la adición de carbonato de sodio, como puede verse en la tabla (3).

Muy importante es el hecho de haber seguido la velocidad de hidrogenación del 1,4-androstadieno-3,17-diona al ir variando la cantidad de trietilamina, como puede verse en la figura (4), en la cual se puede ver que la velocidad máxima se obtiene cuando la trietilamina se añade en una cantidad ligeramente superior que la requerida por la ecuación (4), también se observó que la adición de amina en exceso trae como resultado un decremento en la velocidad de hidrogenación, esto es, concentraciones mayores de trietilamina envenenan el sistema catalítico (14, 15, 16).

FIGURA(4) (ref. 15)
Efecto de la variación de la cantidad de trietilamina adicionada en la velocidad de hidrogenación de 1,4-androstadieno-3,17-diona.

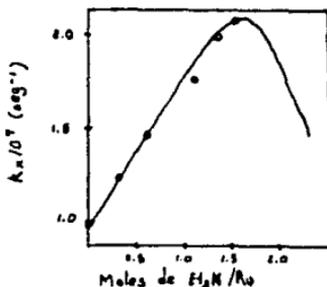


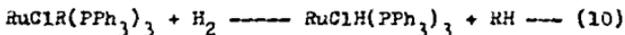
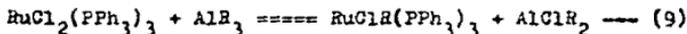
TABLA 3. (ref. 15)
Efecto de adicionar bases en la
hidrogenación de 1,4-androsta--
dieno-3,17-diona con diclorotris
(trifenilfosfin)rutenio(II) ^{a)}.

Base adicionada ^{b)}	Conversión de 1,4- androstadieno-3,17- diona, %.
Piridina	62.7
Nada	76.0
Butilamina	86.5
Anilina	88.1
Diethylamina	95.4
Triethylamina	95.4
Carbonato de calcio	95.2
Carbonato de sodio	73.0

- a) 1,4-androstadieno-3,17-diona (500 mg) hidrogenado con 50 mg de $RuCl_2(PPh_3)_3$ en 10 ml de benceno a 40°C bajo una presión de hidrógeno de 130 - 135 kg/cm² en 6 hr.
- b) Las aminas se añadieron en las cantidades estequiométricas requeridas por la ecuación (4). Los carbonatos de calcio y de sodio se adicionaron en cantidades de 21 y 22 mg (cuatro veces las cantidades requeridas - por la ecuación (4)), respectivamente.

III.- Influencia de los ácidos.

R.A. Porter y D.F. Shriver (17), investigadores de la Universidad de Northwestern, en Illinois, al investigar la influencia de algunos ácidos de Lewis en la hidrogenación homogénea de olefinas por medio de complejos metálicos, encontraron que los alquilo de aluminio tuvieron influencia negativa sobre la actividad catalítica del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, pero descubrieron, por medio de experimentos de r.m.n. y espectrofotométricos, que a partir del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) y AlR_3 en presencia de hidrógeno, la especie clorhidrurottris(trifenilfosfin)rutenio(II) se produce con mayor rapidez que con las mezclas anteriormente mencionadas (ec. 9, 10).



(R = i-Bu)

IV.- Mecanismo de la catálisis.

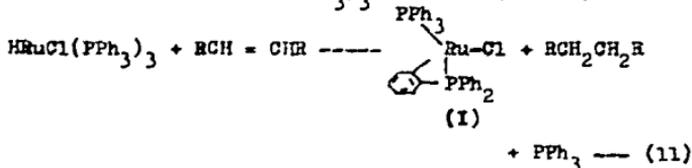
El estudio de las velocidades de hidrogenación presenta muchos inconvenientes que hacen difícil un estudio cuantitativo de la cinética, esto es, no es posible realizar estudios mecanísticos del sistema.

Probablemente el factor más obvio es la extremadamente baja solubilidad del complejo en hidrocarburos aromáticos como benceno y tolueno por lo que es necesario agitar vigorosamente, incluso con cantidades de miligramo. Esta variación de los tiempos de dilución produce velocidades de hidrogenación bajas y erráticas. Además, se ha observado que tanto el complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) y el intermediario clorhidrurottris(trifenilfosfin)rutenio(II), muestran gran sensibilidad al oxígeno, reaccionando con éste, para formar óxidos complejos color verde de trifenilfosfina. Esto hace necesaria una purificación cuidadosa del alqueno y del disolvente, pero inclusive con este cuidado extremo

se pierde efectividad, lo que se traduce en un lento envenenamiento del catalizador, punto que discutiremos más adelante (10, 18).

Intervención y formación de compuestos orto-metalados.

Los complejos orto-metalados pueden sintetizarse por medio de la hidrogenación estequiométrica de una olefina con el complejo hidruro intermedio $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ al vacío (ec. 11).

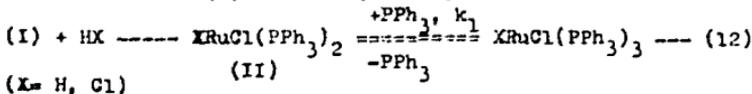


El hecho de que el hidrógeno proveniente del hidruro complejo sea susceptible de abatirse cuando el $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ está en solución puede ser muy importante en la velocidad de hidrogenación, porque se considera que los complejos orto-metalados también son catalizadores activos en la hidrogenación de alquenos.

El análisis del compuesto (I) no evidencia la presencia de ligandos hidruro. Los datos de peso molecular indican la existencia de un monómero cuando (I) se disuelve en dioxano y un equilibrio dímero-monómero en disolvente benceno; también se encontró una deformación C-H fuera del plano a 720 cm^{-1} y una frecuencia a 1510 cm^{-1} correspondiente al enlace C-C que son características de la orto-metalación.

Lo importante es que las soluciones amarillas del compuesto (I) pueden reaccionar con H_2 (1:1) para obtener un hidruro complejo rojo de bifosfina el cual regenera al hidruro complejo de trifenilfosfina por medio de la adición de 1 mol de fosfina.

También pueden obtenerse el $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2$ y el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ si se hace reaccionar a (I) con HCl (ec. 12).



Es importante señalar que los complejos bifosfina (II) son importantes porque se cree que están involucrados en sistemas catalíticos que usan complejos trifosfina. Lo anterior ha sido comprobado por Brian R. James y Larry D. Markham, los cuales usaron métodos espectrofotométricos para estimar los parámetros termodinámicos del equilibrio de disociación que involucra la pérdida de una molécula de fosfina del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) y la pérdida de un ión cloruro del complejo bifosfin $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (19).

Los datos espectrofotométricos indican que las hidrogenaciones estequiométricas y catalíticas proceden vía el mismo intermediario alquilo, pero el paso subsecuente de hidrogenólisis es más rápido que el paso de transferencia de hidrógeno intramolecular. La regeneración del hidruro en la reacción (12) es también más lenta que las hidrogenaciones catalíticas (20).

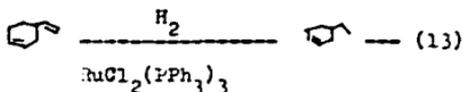
V.- Selectividad del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Aunque el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) ha mostrado ser un catalizador efectivo en la hidrogenación homogénea de alquenos terminales, hecho que fué comprobado al tratar olefinas con deuterio complejos $\text{RuClD}(\text{PPh}_3)_3$, también es capaz de hidrogenar alquenos internos, cíclicos y sustituidos. Aunque en este caso, las velocidades de hidrogenación son muy bajas, la selectividad hacia ellos también es muy grande.

El hecho de que las olefinas internas no se hidrogenen con rapidez puede deberse al impedimento estérico durante la hidrogenólisis del enlace metal-carbono en el intermediario alquilo, aunque esto no ha sido comprobado todavía (13).

a) Selectividad hacia 1-alquenos.

La selectividad que muestra el catalizador para con los alquenos terminales se ha explotado en reacciones del tipo:



o en la reducción selectiva de 1-hexeno en una mezcla de diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) en solución de benceno-etanol con el 1-hexeno en ciclohexeno, donde se comprueba una vez más la selectividad del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ al obtenerse rendimientos del 98% en hexano y menos del 1% en ciclohexano (21).

Aunque no es posible tener la certeza de que los pasos catalíticos propuestos en el esquema (1), son los que realmente se cree que ocurren durante la interacción del hidruro-complejo con los 1-alquenos, donde lo primero que se forma es un complejo alquilo.

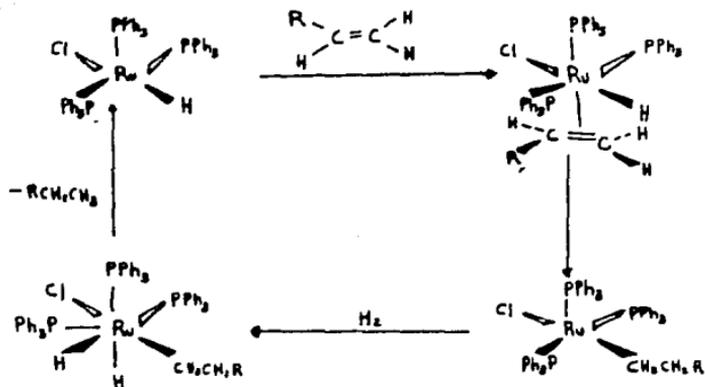
La proposición anterior surge como resultado de enfriar una solución saturada de $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ en CDCl_3 dentro de un tubo rnm con etileno y se observó un espectro típico del etilo y un cambio de color de la solución del rojo-violeta al café. Sin embargo, al abrir el tubo y enfriar la solución, el color se revirtió al rojo-violeta característico de las especies hidruro. Es evidente que a partir de este momento hay una formación reversible de alquilo (ec. 14), en la cual a presión atmosférica el equilibrio se encuentra desplazado hacia la izquierda.



Después de la formación del complejo alquilo, el siguiente paso es la adición oxidativa de dihidrógeno para formar un complejo de rutenio(IV) el cual sufre una rápida eliminación de alcanano, con el propósito de volver a formar el complejo inicial de hidruro-rutenio(II) (10).

Aunque los alquenos lineales internos presentan muy baja reactividad, comparados con la sensibilidad que muestran los alquenos terminales, los cicloalquenos se reducen lentamente en presencia del catalizador.

ESQUEMA 1. Mecanismo de la hidrogenación catalítica. (ref. 10)



La limitante de la velocidad de hidrogenación de esas olefinas cíclicas estriba, en la sensibilidad al grado de sustitución del enlace olefínico y a la habilidad complejante del doble enlace.

b) Selectividad hacia polienos cíclicos.

Como hemos visto anteriormente, se ha establecido una secuencia en las velocidades de hidrogenación, que es: $R-CH=CH_2 > R-CH=CH-R'$, pero dicha secuencia se ha extendido a las olefinas citadas en la tabla (4) (22).

TABLA 4. (ref. 22)

OLEFINA	VELOCIDAD ^a	-H(Kcal/mol)	K ^b)
Norborneno	2.13	35.0	62.0
Norbornadieno	0.46	35.0	33.7
Ciclo-1,5-octadieno	1.99	25.0	75.0
Ciclo-octeno	0.74	23.0	14.4
Ciclohepteno	0.28	25.9	12.8
Ciclohexeno	muy lenta	27.1	3.6

Ciclopenteno

muy lenta

25.6

7.3

* Mol de hidrógeno mol de catalizador/min

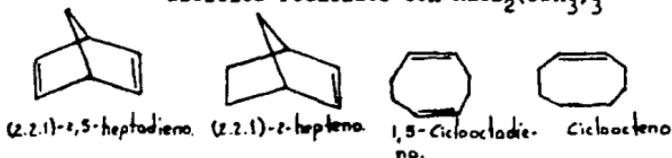
a) Índice aproximado del poder acomplejante de estas olefinas.

Las velocidades citadas se refieren a la pendiente obtenida de gráficas de concentración vs. tiempo de reacción, dichas velocidades de hidrogenación se incrementan linealmente con respecto a la concentración de olefina. Los valores de K indican que el poder acomplejante de estas olefinas también aumenta junto con la velocidad de hidrogenación.

Otros experimentos mostraron que el biciclo (2.2.1)-2,5-heptadieno se reduce más rápido que el biciclo (2.2.1)-2-hepteno, y el ciclo-1,5-octadieno más rápidamente que el ciclo-octeno.

FIGURA 5. (ref. 27)

Biciclos reducidos con $\text{AuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$



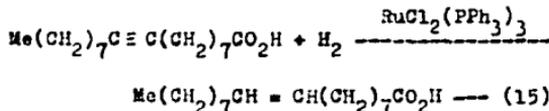
La posibilidad de hidrogenar selectivamente algunos polienos cíclicos, se ha aprovechado para reducirlos a sus respectivos monoenos, como el 1,5,9-dodecatrieno (CDT) a ciclodeceno (CDE) y el ciclododecadieno (CDD) a ciclododecano, los cuales son de considerable importancia, porque se usan como intermediarios de los monómeros de las poliamidas, y además no pueden separarse por destilación debido a la cercanía de sus puntos de ebullición.

Por otro lado, también se ha logrado hidrogenar otras olefinas internas, como el 1,5-ciclo-octadieno (COD) y muchos 1,6-dienos, en los cuales se ha visto que el diclorotris(trifenilfosfin)-rutenio(II) es un catalizador satisfactorio, aunque en éstos la hidrogenación fué mucho más lenta (25, 26, 27).

c) Selectividad hacia triples ligaduras (alquinos).

También se ha comprobado que los alquinos terminales como el 1-hexino se reducen rápidamente en presencia del catalizador a -25°C y presiones ≤ 1 atmósfera, a una concentración del complejo de rutenio de 10^{-3} M, en una solución de benceno-etanol como co-disolvente, porque sin él, la reducción es excesivamente lenta, pues no se forma el complejo intermediario activo $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$. En este proceso, las soluciones violeta intenso del clorhidruro-tris(trifenilfosfin)rutenio(II) se vuelven amarillas al adicionárseles el alquino terminal (12, 28, 29).

Durante la hidrogenación del ácido esteárico al ácido oléico



se cree que se forma un complejo vinilo intermediario, y que la adición de hidrógeno se origina del disolvente alcohol y no del hidrógeno molecular, sin embargo, esta idea ha sido desechada porque se ha comprobado que se puede hidrogenar el ácido esteárico con el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) en benceno, aunque la velocidad es mucho menor puesto que tarda más en formarse la especie activa intermedia $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$. La siguiente secuencia de reacción nos muestra la formación del intermediario vinilo de rutenio(III), y que la adición de hidrógeno es cis:

La cetona formada aquí es predominantemente la 5 α -androsteno-3,17-diona (3a), lo cual indica que la cetona saturada no se formó a través de (2), porque en la hidrogenación de (2) se obtuvo una mezcla de alrededor de 2:1 de (3a) y (3b). Una pequeña cantidad de 5 α -androstadiona se cree que proviene de un 1,5-hidruro (fig. 6) y no de una reducción secuencial de los dobles enlaces.

Como se ve en la figura (7), la proporción de (2) respecto a la cetona saturada aumenta casi en proporción a la presión de hidrógeno en un margen de (2) a más de 100 Kg/cm².

FIGURA 6. (ref. 34)
1,5-hidruro transferido al sistema dieno cíclico conjugado.

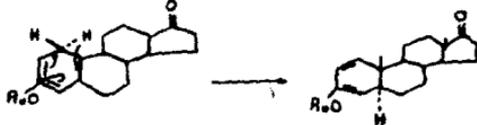
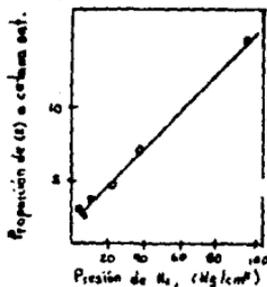


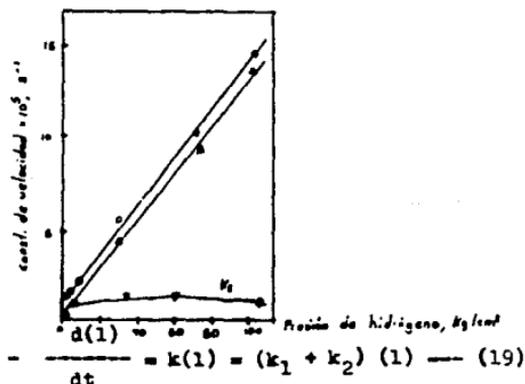
FIGURA 7. (ref. 34)
Efecto de la presión de hidrógeno en la proporción de 4-androsteno-3,17-diona (2) respecto a la cetona saturada formada en la hidrogenación de (1). (1) (500 mg) se hidrogenó con 50 mg de RuCl₂(PPh₃)₃ en 10 ml de benceno a 50°C. Cada hidrogenación a presiones cercanas constantes.



Este caso es muy importante porque ha podido observarse que la dependencia de la velocidad sobre la presión de hidrógeno es de primer orden para la formación de (2) y de orden cero para la cetona saturada. La figura (8) muestra el efecto de la presión de hidrógeno en una constante de velocidad k de pseudo primer orden, definida por la ecuación (19).

FIGURA 8. (ref. 34)

Efectos de la presión de hidrógeno en la conversión de (1), la formación de (2) y la formación de la cetona saturada.



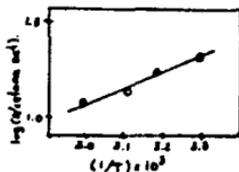
Las constantes de velocidad de pseudo primer orden definidas por la ecuación (19) k , k_1 y k_2 corresponden a la conversión de (1), la formación de (2) y de la cetona saturada respectivamente. Así, de los efectos de la presión de hidrógeno sobre k_1 y k_2 (fig. 19), se concluye que la velocidad de formación de (2) es de primer orden, mientras que la de la cetona saturada es independiente de la presión de hidrógeno. No obstante, k_2 puede decrecer con la disminución de la presión de hidrógeno.

De las pendientes del log de la concentración de (2); cetona saturada vs. el recíproco de la temperatura de reacción (fig. 9),

conocemos que la energía de activación aparente para la formación de la cetona saturada es de 3.8 kcal/mol, la cual es más alta que para la formación de (2). De este modo, se obtiene una mejor selectividad para (2) en la hidrogenación a baja temperatura (34).

FIGURA 9. (ref. 34)

Efecto de la temperatura de reacción en la proporción de (2) a la cetona saturada formada en la hidrogenación de (1).



(1) (500 mg), se hidrogenó con 50 mg de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en 10 ml de benceno a 100 kg/cm^2 de presión de hidrógeno.

VI.- Complejos derivados del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

a) Complejos para-sustituídos ($\text{p-xC}_6\text{H}_4\text{P}$).

Se han hecho intentos por sintetizar un catalizador más activo para usarlo en algunas de las reducciones más lentas, en particular, la reducción del 1,4-androstadieno-3,17-diona, donde el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ hidrogena muy lentamente. Se encontró que la actividad catalítica del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) mejoró al reemplazar la trifenilfosfina del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ por para-sustituyentes. Se prepararon complejos de rutenio con tri-p-metoxifenil-, tri-p-tolil- y tri-p-fluorofenilfosfinas como ligantes y se compararon sus actividades catalíticas en la hidrogenación del 1,4-androstadieno-3,17-diona. Los resultados se muestran en la tabla (5).

TABLA 5. (ref. 15)

Hidrogenación de 1,4-androstadieno-3,17-diona (1)
con diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) ^{a)}.

Catalizador X en	Composición de la mezcla de reacción (mol).			$10^4 k_x$ (seg ⁻¹)	$k_x^{c)}$ k_H
	(1)	(2)	(cetona sat.) ^{b)}		
$RuCl_2((p-XC_6H_4)_3P)_3$					
MeO	2.1	93.7	4.2	10.8	5.6
Me	3.9	93.3	2.8	9.0	4.6
H	49.8	48.4	1.8	1.9	1.0
F	91.5	8.5	trazas	0.24	0.12

a) (1) (500 mg) se hidrogenó en presencia de 0.026 mmol del catalizador de rutenio y 0.034 mmol de trietilamina en 10 ml de benceno a 50°C bajo una presión de hidrógeno igual a 100 kg/cm² por 1 hr.

b) (1), (2) y (3) corresponden a 1,4-androstadieno-3,17-diona, 4-androsteno-3,17-diona y a la cetona saturada respectivamente.

c) k_x y k_H denotan las constantes de velocidad de primer orden para la hidrogenación catalizada por el complejo de rutenio con el para-sustituyente X y sin sustituyentes, respectivamente.

Se observa que la actividad del complejo de rutenio mejoró por los electrones liberados de los grupos p-metoxil- y p-fenil-, disminuyó por la remoción de la densidad electrónica del grupo p-fluoruro-. En este caso, el complejo con el sustituyente p-metoxi se preparó por el mismo procedimiento que se usa para la preparación del $RuCl_2(PPh_3)_3$, el cual podría contaminarse con fosfina libre o con su hidrocloreuro, lo cual dificultaría la actividad catalítica del complejo resultante. Desde este punto de

vista el complejo de rutenio se preparó usando una gran cantidad de etanol y filtrando el precipitado antes de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. La aplicación de este mejoramiento resultó en un moderado incremento en la actividad catalítica. En la siguiente tabla (tabla 6) se resumen los resultados de la hidrogenación de 1,4-androstadieno-3,17-diona y de 4-androsteno-3,17-diona que es el oxoeno correspondiente de la primera hidrogenación, usando los complejos obtenidos por el procedimiento mejorado. Se calcularon las constantes de velocidad de pseudo primer orden, al asumir que la velocidad de hidrogenación es de primer orden en la concentración de 1,4-androstadieno-3,17-diona y de 4-androsteno-3,17-diona.

TABLA 6. (ref. 37)

Hidrogenación de 1,4-androstadieno-3,17-diona (1) y 4-androsteno-3,17-diona (2) con diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II)^{a)}.

Compuesto	Catalizador	Tiempo de reacción. (min)	Composición de la mezcla de reacción (%mol)		
	X en $RuCl_2((p-XC_6H_4)_3P)_3$		(1)	(2)	Cetona sat ^{b)} .
(1)	OMe	20	3.7	90.0	6.3
(1)	Me	40	6.8	87.1	6.1
(1)	H	180	10.3	85.8	3.9
(2)	OMe	360	--	86.9	13.1
(2)	H	490	--	96.1	3.9

a) El compuesto se hidrogenó en 10 ml de benceno en presencia del complejo de rutenio y 0.034 mmol de trietilamina a 50°C bajo una presión de hidrógeno de 100 kg/cm².

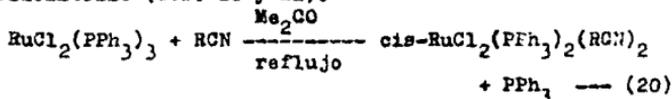
b) 5 α - y 5 β -androsteno-3,17-diona.

El complejo p-metoxi es sólo cinco veces más activo que el complejo con trifenilfosfina en la hidrogenación de 4-androsteno-

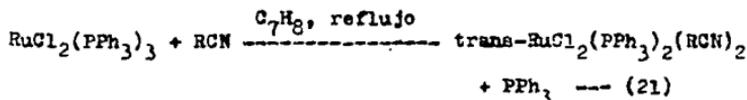
3,17-diona, mientras que en la hidrogenación de 1,4-androstadieno-3,17-diona es treinta veces mayor. De este modo, la velocidad de hidrogenación de (1) es mucho más grande que la de (2) en el patrón de hidrogenación consecutiva (1)--(2)--cetonas saturadas. Por otro lado, la cantidad de cetona saturada formada directamente de (1) parece incrementarse ligeramente con el complejo p-metoxi, por lo que se recomienda usarlo a temperaturas más bajas ($\approx 30^{\circ}\text{C}$) para obtener así, un alto rendimiento por la hidrogenación de (1) (15,37).

b) Complejos nitrilos.

Por otro lado, los nitrilos insaturados no se reducen con facilidad porque desplazan a la trifenilfosfina del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II), como ha podido observarse con el acrilonitrilo (ecs. 20 y 21).



(Acrilonitrilo = RCN , $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}$)



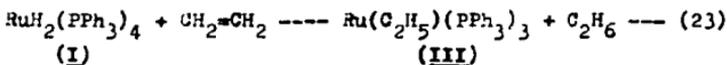
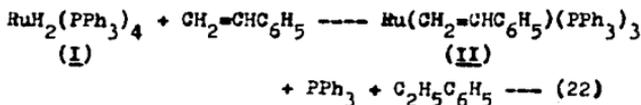
(Acrilonitrilo = RCN)

Los complejos nitrilos resultantes exhiben sólo una débil actividad catalítica, no obstante, pueden usarse para catalizar la dimerización del acrilonitrilo a 130°C , 3.7 atmósferas de hidrógeno en etanol por 4 horas. La conversión del acrilonitrilo (51%) produce una mezcla de propionitrilo (24.3%), adiponitrilo (2.9%). Sin embargo, la reducción del acrilonitrilo se puede realizar bajo condiciones severas (31, 35, 36).

c) $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ y otros derivados del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

Se ha encontrado que cuando se reemplazan los ligantes cloruro del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) por ligantes hi-

druro, se forma un dihidruro-complejo $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$, el cual resulta ser un catalizador menos activo que el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, aunque en realidad se considera que es un intermediario activo en la hidrogenación catalítica de olefinas que, no obstante, pocas veces se ha aislado de un sistema catalítico. Experimentos realizados con el dihidrurotetraquis(trifenilfosfin)rutenio(II), $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ (I), muestran que es un catalizador activo para la hidrogenación de estireno y etileno (ecs. 22 y 23).

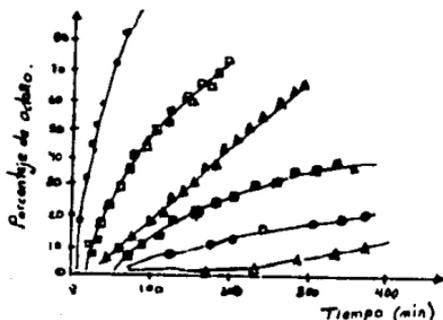


Durante la hidrogenación, también se formó un complejo coordinado de estireno y etileno, los cuales son inestables en muchos disolventes, de tal modo que se puede obtener (I) por la adición de un gran exceso de tolueno (38).

Se ha estudiado la efectividad de muchos complejos de hidruro ruténio con los ligandos trifenilfosfina reemplazados por ligandos fluorofosfina, particularmente en la reducción de sustratos orgánicos insaturados, como el 1-octeno, para el cual los dihidrurocomplejos $\text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)_3)$ ($\text{L} = \text{PF}_3$ o $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$), $\text{cis}-(\text{RuH}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2)$ ($\text{L} = \text{PF}_2(\text{NMe}_2)$), y $(\text{RuH}_2(\text{PF}_3)(\text{PF}_2(\text{NMe}_2)_2)(\text{PPh}_3)_2)$ demuestran ser catalizadores homogéneos activos. Las velocidades de hidrogenación de alcueno catalizada por los nuevos dihidruro-complejos se comparan con las de los muy activos, como el $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$, como puede verse en la figura (10), de la cual se concluye el siguiente orden de actividad: $(\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3) \gg \text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4) \gg \text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{PF}_2(\text{NMe}_2)_2)(\text{PPh}_3)_3) \gg \text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{PF}_3)(\text{PPh}_3)_3) \gg \text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{PF}_2(\text{NMe}_2)_2)(\text{PPh}_3)_2) \gg \text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{PF}_3)(\text{PF}_2(\text{NMe}_2)_2)(\text{PPh}_3)_2)$

cis-(RuH₂(PF₃)₂(PPh₃)₂) el cual es relativo a la facilidad de disociación del PPh₃ en esos complejos.

FIGURA 10. (ref. 39)

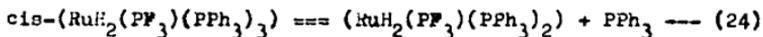


Gráfica del porcentaje de octano contra el tiempo para RuClH(PPh₃)₃ (●), cis-(RuH₂(PPh₃)₄) (■), cis-(RuH₂(PF₂(NMe)₂)(PPh₃)₃) (▲), cis-(RuH₂(PF₃)(PF₂(NMe)₂)(PPh₃)₂) (△), y cis-(RuH₂(PF₂(NMe)₂)(PPh₃)₂) (○).

Al igual que el RuCl₂(PPh₃)₃, muchos de los catalizadores presentan un corto período de inducción antes de que se lleve a cabo la hidrogenación del alqueno, aunque ninguno de los complejos es tan activo como el intermediario clorhidrurotris(trifenilfosfin)rutenio(II). Hay una relación interesante entre el comportamiento catalítico y la naturaleza de los ligandos fosfina coordinados al rutenio para los complejos del tipo cis-(RuH₂L₂(PPh₃)₂) (L= PPh₃, PF₃, o PF₂(NMe)₂). La actividad es más grande para cis-(RuH₂(PPh₃)₄) y disminuye cuando las fluorofosfinas son sustituidas por los ligandos trifenilfosfina. Los complejos que contienen los ligandos (dimetilamino)difluorofosfinas, los cuales son los más básicos, son catalíticamente más activos que sus análogos tri-

fluorofosfina. El complejo $\text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{PF}_3)(\text{PF}_2(\text{NMe})_2)(\text{PPh}_3)_2)$ es un intermediario entre los dos.

Como en casos anteriores, el período de inducción nos indica que el primer paso en la reacción lleva a la coordinación del alqueno es la disociación de la fosfina (ec. 24).



La disociación debe incrementarse cuando los ligentes atacan al rutenio, para volverlo más voluminoso y se espera que la disociación de la fosfina sea mayor para el $\text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4)$, porque contiene cuatro ligentes trifenilfosfina, los cuales lo hacen más exagerado, y menor para el $\text{cis}-(\text{RuH}_2(\text{PF}_3)_2(\text{PPh}_3)_2)$. La actividad de los complejos que contienen ligentes $\text{PF}_2(\text{NMe})_2$ es intermedia entre el PPh_3 y PF_3 análogos (39).

B. OTROS ENLACES MÚLTIPLES.

Aunque el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) ha mostrado que es un catalizador efectivo en la hidrogenación catalítica de alquenos y alquinos, debido a su alta actividad y efectividad, - existen otras hidrogenaciones catalíticas homogéneas, en las cuales el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ parece tener una gran efectividad bajo condiciones más severas de operación, como lo son las reducciones de aldehidos y cetonas a alcoholes, sin embargo, el estudio más amplio de esas reducciones se ha hecho en la hidrogenación de nitrocompuestos a alquil aminas (ec. 25).



Hay muchos catalizadores heterogéneos para la hidrogenación de sustratos nitroaromáticos como el catalizador de Adam, el níquel Raney, etc., sin embargo, el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) posee un alto grado de selectividad que no tienen los catalizadores heterogéneos (40).

I.- Reducción de nitrocompuestos.

La reducción selectiva de una gran variedad de sustratos nitroaromáticos se ha llevado a cabo a proporciones molares de -- PhNO_2 / Ru de 200 o más, en medios neutro, básico y ácido, a temperaturas ambientales o menores, y a presiones de H_2 atmosféricas. El diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) no sólo tiene la habilidad de hidrogenar compuestos nitroaromáticos mono- y di-sustituídos, sino que también reduce secuencialmente mezclas de dos o más clases de nitroaromáticos como nitroaromáticos alquilados, - mezclas de aromáticos monosustituídos y bisustituídos y mezclas de mononitroaromáticos con dinitroaromáticos.

El estudio de los datos cinéticos provenientes de la reacción (4) de la página (17) no ha podido realizarse debido a la sobre reproducibilidad de las medidas de reacción, lo cual puede deber-

se a la extrema sensibilidad de las soluciones del catalizador al oxígeno disuelto, y al efecto de los aminoproductos, los cuales pueden complejar con el rutenio y a los períodos de inducción a altas proporciones de $(\text{PhNO}_2)/\text{Ru}$. Sin embargo, se han hecho estudios de la velocidad diseñados a minimizar los efectos del producto anilina, los cuáles muestran una dependencia de primer orden sobre la concentración del catalizador de rutenio en un rango de 1.0 a 5.0 mM (Ru) a proporciones moderadas de $(\text{PhNO}_2)/(\text{Ru})$ de cada 100 mM. Las aparentemente más rápidas velocidades a más bajas concentraciones de Ru indican un incremento en la disociación del hidruro complejo $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ y/o la posible importancia de más de una especie catalítica activa.

La formación de amina es extremadamente lenta a condiciones ambientales, como puede verse en la tabla (7) y sólo a presiones subatmosféricas de H_2 es posible generar anilina a velocidades razonables.

No se observaron intermediarios en la hidrogenación de nitrobenzeno a anilina, lo cuál no es sorprendente porque se reduce más rápido que el nitrobenzeno mismo (40).

TABLA 7. (ref. 40)

Hidrogenación de nitrobenzeno catalizada por $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en varios solventes.

Exp.	Solvente	$(\text{PhNO}_2)/(\text{Ru})$ proporción	reacción		
			T(°C)	H_2 (atm)	T(min)
1	Benceno-EtOH-KOH	200	130	89	45
2	Benceno-EtOH-KOH	50	25	82	570
3	Benceno-EtOH-KOH	50	25	20	570
4	Benceno-EtOH	200	130	80	420
5	Benceno	200	120	82	300
6	Benceno-EtOH- AcOH	200	135	82	250

Pueden estar presentes otros grupos sustituyentes, como los halogenuros, alcóxidos, alquilos, acilos, ésteres y nitrilos, los cuales no se degradan bajo las condiciones de reacción, además, del $o\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ el cual observó más del 95% de conversión con una selectividad del 98% al $o\text{-F}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ y otros como el $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me}$, $2,6\text{-}$, $2,5\text{-}$, $2,4\text{-}$, $3,5\text{-}$, o $3,4\text{-MeC}_6\text{H}_3\text{NO}_2$, $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ y $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COMe}$, los cuales se hidrogenaron selectivamente al menos con un 50% de conversión y 80% de aminoselectividad.

Se ha observado que la introducción de un segundo grupo nitró en el anillo aromático aumenta la velocidad de reducción, y por ejemplo, para el para-dinitrobenceno, la hidrogenación es suave y se obtiene p-nitroanilina con buenos rendimientos (ver tabla 8). Otros dinitroaromáticos, incluyendo el m-dinitrobenceno, también pueden reducirse al derivado nitroanilina correspondiente e incluso la hidrogenación puede dejarse que transcurra hasta que se obtengan las diaminas.

TABLA 8. (ref. 40)

Hidrogenación de nitrobenceno en presencia de varios complejos de hierro y ruteno.

Exp.	Comp., catalizador	Tiempo reacción (min)	Conversión (%)	Selec. (%)
1	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	420	>99	90
2	$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2$	220	>99	85
3	$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$	420	>99	96
4	$\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$	240	24	95
5	$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$	500	>99	87
6	$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{AsPh}_3)_2$	180	>99	94
7	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	420	31	>95
8	$\text{Fe}(\text{naftenato})$	240	7	>90

Como mencionamos anteriormente, la hidrogenación también puede ser secuencial, con lo cual se pueden reducir mezclas de dinitroaromáticos. El ejemplo típico es una mezcla equimolar de nitrobenzeno y p-dinitrobenzeno, en este proceso se observa la siguiente secuencia:

- 1.- La reducción selectiva inicial del componente p-dinitrobenzeno a p-nitroanilina.
- 2.- La posterior reducción del nitrobenzeno.

Es importante considerar que casi todo el p-dinitrobenzeno (> 90%) se convierte a p-nitroanilina y esta reducción es previa a cualquier reducción significativa del nitrobenzeno, o reducción del intermediario p-nitroanilina a p-fenildiamina (41, 42, 43).

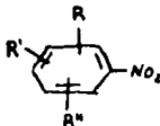
Anteriormente dijimos, que los sustituyentes al grupo aromático tienen un efecto sobre la velocidad de reacción, la cual puede aumentar, conforme aumenta la remoción de los electrones debido al sustituyente para, y viceversa, si hay sustituyentes donadores de electrones que tiendan a aumentar la densidad electrónica en el grupo nitro con la consecuente disminución de la polarización de los enlaces N-O, y la velocidad es menor (40, 44). Antes se dieron ejemplos de este efecto de reducción selectiva.

Debido a estos efectos causados por los sustituyentes del grupo(s) aromático(s), se diseñaron experimentos enfocados para determinar el efecto de un anillo fenilo adyacente al del grupo nitro, los cuales mostraron que:

- a) En una mezcla equimolar de 1-nitronaftaleno y nitrobenzeno, las soluciones de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ son selectivas en la hidrogenación de 1-naftaleno pero sólo se obtuvo una conversión del 30% y el nitronaftaleno observó una conversión posterior de más del 30%.
- b) En una mezcla equimolar de 1-nitronaftaleno y el 2-nitromesitileno, el cual está estéricamente impedido, la reducción del nitronaftaleno a -naftilamina fué completa (>95%)

antes de que se iniciara la hidrogenación del nitromesitileno a mesidina (40).

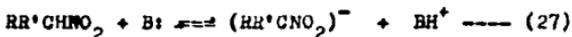
Se observa en el último caso que el impedimento estérico tiene influencia en la velocidad de reducción del grupo nitro del 1-nitronaftaleno, no obstante, también pueden efectuarse hidrogenaciones de nitrocompuestos trisustituídos como el (I), sólo que las presiones deben ser mayores de 7 atmósferas (45).



(R= H, Me; R'= H, Me, OH, NO₂,
ciclohexilo, MeCO, Cl, MeO;
R''= H, Me).

Hemos venido diciendo que el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) es un buen catalizador para la hidrogenación selectiva de alquenos, de tal modo que los nitroalquenos se reducen preferentemente en el doble enlace carbono-carbono, no obstante, los nitroalcanos también pueden reducirse a aminas primarias (40), e incluso mezclas de ellos, como la de nitrododecano y nitrociclohexano, las cuales se redujeron a dodecilamina y ciclohexilamina respectivamente (46, 47).

Las condiciones para que ocurra esta reacción son: RuCl₂(PPh₃)₃ en benceno-etanol y en presencia de base (KOH), el nitroalcano — (20:1), a 126°C y 91.4 atmósferas. No obstante que la reducción se lleva a cabo en presencia de álcali, esta puede llevarse a cabo en ausencia del mismo, aunque para esto se tendrían que usar concentraciones más altas del catalizador, dado que la base favorece la formación del complejo intermediario RuClH(PPh₃)₃ (ec. 26) y la deprotonación del nitroalcano a su forma aniónica, para poder cambiar el equilibrio de la ecuación (27) a la derecha. La formación de este anión se ha confirmado espectroscópicamente.

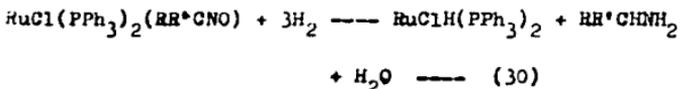
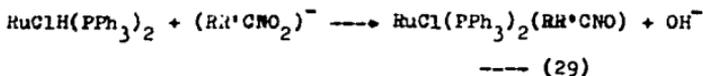
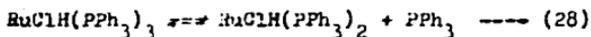


Además, si adicionalmente al álcali, se añade trietilamina, se mejora la selectividad y los rendimientos, y también se incrementa la velocidad de hidrogenación, como puede verse en la tabla (9).

TABLA 9. (ref. 48)
Hidrogenación de nitrododecano

Exp.	Complejo	Base	Proporción mol de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_2$:(Ru):base	H_2 (atm)	Rendimiento (% mol)
1	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	KOH	100:1:200	90	54
2	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	KOH	3:1:6	90	81
3	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	KOH	3:1:6	34	59
4	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	KOH	3:1:6	1	>5
5	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	KOH	10:1:20	0	>1
6	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	3:1:20	90	33
7	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	Nada	10:1:0	90	57
8	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	Nada	10:1:0	90	60

El mecanismo sugerido para la hidrogenación de nitroalcanos, lógicamente contiene (ecs. 28 - 30) muchos puntos en común con el propuesto para la hidrogenación de alquenos, como son, la inicial disociación del $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ para dar el complejo trans-hidroclo-ro-bis(trifenilfosfin)rutenio(II) (48).



II.- Reducción de aldehidos y cetonas.

Los aldehidos se hidrogenan homogéneamente a alcoholes bajo condiciones suaves (en benceno a 50 - 80°C bajo una presión inicial de hidrógeno de 10 atm), bajo las cuáles los aldehidos aromáticos y alifáticos se reducen completamente, como se observa en la tabla (10); a temperatura ambiente la reacción fué muy lenta, sin embargo, ésta se llevó a cabo antes de los 70°C. Se observó que con presiones más altas se acelera la reacción, aunque la presión inicial de 10 atmósferas es suficiente.

La reducción de aldehidos en coexistencia de cetonas como la 2-heptanona y benzofenona, también puede efectuarse, es decir, sólo los aldehidos se reducen completamente y no se observa reducción de las cetonas, por lo que podemos decir que en este caso la hidrogenación no es secuencial como en las mezclas de nitrocompuestos, de los cuales sabemos que el nitrobenceno se reduce a anilina. En vista de lo anterior, una mezcla de benzaldehido y nitrobenceno se sujetó a hidrogenación, con la consecuente formación del bencilalcohol y el nitrobenceno permaneció intacto.

Debe puntualizarse que durante la hidrogenación de los derivados del benzaldehido a bencil alcoholes no hay hidrogenólisis (49). Esta aseveración se fundamenta en el hecho de que se ha observado que se forman complejos carbonilo de rutenio durante la reacción y por lo tanto se supone que no se forma el complejo intermediario $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ (50).

Tabla 10. (ref. 49)
Reducción de aldehidos.

Sustrato	(g)	Catalizador (mg)	Reacción		H ₂ (atm)	Rend. (%)
			T(°C)	t(hr)		
Octanal	0.641	24	50	69	10	100
Decanal	2.340	72	80	32	20	100
Benzaldehido	2.140	72	80	20	20	100
p-Etilbenzald.	0.600	24	50	72	10	100

Como dijimos antes, las presiones de 10 a 30 atmósferas son suficientes para reducir los aldehidos (49), esto se ha presentado también durante la hidrogenación de otros aldehidos como el propionaldehido (51), el crotonaldehido, 2-etil-2-butanal, y el 2-etil-2-benzal, con otro complejo de rutenio, el diclorodicarbonyltris(trifenilfosfin)rutenio(II), $RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_3$ (52).

La hidrogenación de cetona a sus respectivos alcoholes usando el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) como catalizador requiere de condiciones más severas de reacción, como pudo observarse en la reducción catalítica de la acetona a isopropanol, donde se necesitaron temperaturas de 150 °C y una presión de hidrógeno de 68 atmósferas, y al final se observó una conversión del 33% y una selectividad del 83%, las cuales son muy bajas si se comparan con las obtenidas con otros complejos de rutenio(II), como puede verse en la tabla (11).

TABLA 11. (ref. 53)
 Hidrogenación de acetona con
 catalizadores complejos de -
 rutenio.

(Sustrato):(Catalizador)= 1 300:150^oC; 68 atm H₂; 4hrs.

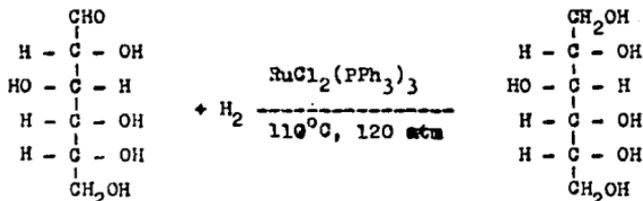
Complejo	Conversión (%)	Selectividad (%)
RuClH(CO)(PPh ₃) ₃	95	95
RuH(NO)(PPh ₃) ₃	97	95
RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₃	90	92
Ru(H) ₂ (CO)(PPh ₃) ₃	69	94
RuH ₂ (PPh ₃) ₄	39	82
RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	33	83

Como podemos observar, la actividad más alta y la selectividad mayor se obtuvieron con los catalizadores que contienen ligantes carbonilo y nitrosilo. La adición de agua provoca un incremento en la velocidad de reacción, sin embargo, este aumento se manifiesta con todos los catalizadores, con lo que concluimos que en este caso la actividad catalítica del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) no es tan buena como se quisiera, pero puede ser una buena opción (31, 50, 53).

No obstante lo anterior, se puede mejorar la actividad catalítica y la selectividad del dicloro complejo si se cambian las condiciones a presiones de hidrógeno mayores (100 atm) y temperaturas de 160^oC, con hidróxido de potasio en el sistema (54).

Como último caso en la hidrogenación de cetonas, mencionaremos que las cetonas cloro e hidroxil sustituidas del tipo $RCOR'$ ($R = R' = HOCH_2$ o $ClCH_2$; $R = 2ClC_6H_4$; $R = ClCH_2$; $R' = Ph$) pueden reducirse con el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) a temperaturas entre 75 y $118^\circ C$ y presiones de hidrógeno de 1.5 a 3.5 atm (55).

Dentro de todas las hidrogenaciones que se han efectuado, por medio del $RuCl_2(PPh_3)_3$, se encuentran las reducciones de azúcares aldehídicos. El ejemplo típico de estas hidrogenaciones es la de la glucosa a sorbitol (ec. 31) a $110^\circ C$ y 1750 psi (120 atm) de hidrógeno, es decir, las condiciones de la reacción son severas, aunque si el azúcar se encuentra en una mezcla de dimetilacetamida, las condiciones requeridas son menores. Otros azúcares como la manosa, fructosa, arabinosa, xilosa, ribosa, se han podido reducir bajo condiciones similares (56).



— (31)

Como en casi todos los casos de hidrogenación catalítica con el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II), en este caso también el verdadero catalizador es el hidruro complejo $RuClH(PPh_3)_3$, sólo que estas reducciones se llevan a cabo en HCl y no en presencia de base. Esto se debe a que en medio básico se presenta la decarbonilación del grupo aldehído y la subsecuente formación del complejo inactivo $RuClH(CO)(PPh_3)_3$, el cual hecharía a perder la hidrogenación.

En el ejemplo anterior, la α -D-glucosa (0.5 M) en N,N-dimetilacetamida (DMA) dió D-glucitol, el cual tiene una vida media de 20 min a 75°C y 3 atmósferas en presencia de 10^{-2} M del catalizador (tabla 12), experimento (8)), aunque en todos los experimentos la vida media es pequeña, y sólo varían cuando cambian las concentraciones del sustrato y catalizador, la presión de hidrógeno y la temperatura.

TABLA 12. (ref. 57)

Datos cinéticos para la hidrogenación de α -D-glucosa en N,N-dimetilacetamida: efecto en las velocidades de cambio en la concentración del sustrato y catalizador, presión de hidrógeno y temperatura.

Exp.	Sustrato (M)	Catalizador (M)	H ₂ (lb/in ²)	t _{1/2} (min)	k [*] × 10 ³ (min ⁻¹)	T (°C)
1	0.750	0.010	50	20.0	0.350	75
2	0.500	0.010	50	20.0	0.350	75
3	0.250	0.010	50	20.0	0.350	75
4	0.125	0.010	50	20.0	0.350	75
5	0.500	0.015	50	14.5	0.480	75
6	0.500	0.005	50	42.0	0.170	75
7	0.500	0.010	10	27.0	0.260	75
8	0.500	0.010	30	20.0	0.350	75
9	0.500	0.010	50	225.0	0.031	50
10	0.500	0.010	50	76.0	0.092	60
11	0.500	0.010	50	8.0	0.840	90

Las medidas cinéticas en DMA muestran que la velocidad es independiente de la presión de hidrógeno hasta tres atmósferas y es de primer orden en las concentraciones del sustrato y el catalizador

(ver tabla 12). La energía de activación siempre fué de 24 kcal y se midió entre 50 y 90°C.

Otros experimentos mostraron que la velocidad de la α -D-glucosa depende del disolvente. El tiempo de vida media fué de 65 minutos en N,N-dimetilformamida (DMF), y 100 minutos en 1-metil-2-pirrolidiona (NMP) (ver tabla 13). La velocidad no se incrementa si se adiciona agua o alcohol en el caso de la DMF, pero aumenta en una mezcla de NMP, 2-metoxietanol y agua en una proporción (15:15:2) por un factor de 3.

TABLA 13. (ref. 57)

Efecto del cambio en el disolvente
en la velocidad de hidrogenación -
de la α -D-glucosa^{a)}.

Disolvente	$t_{1/2}$ (min)
NMP ^{b)}	100
HCOiMe ₂	65
Me ₂ NCOMe	20
Me ₂ NCOMe:H ₂ O (25:1)	20
Me ₂ NCOMe:AcOH (25:1)	20
NMP:H ₂ O (25:1)	40
NMP ^{b)} :MeOCH ₂ CH ₂ OH:H ₂ O (15:15:2)	30

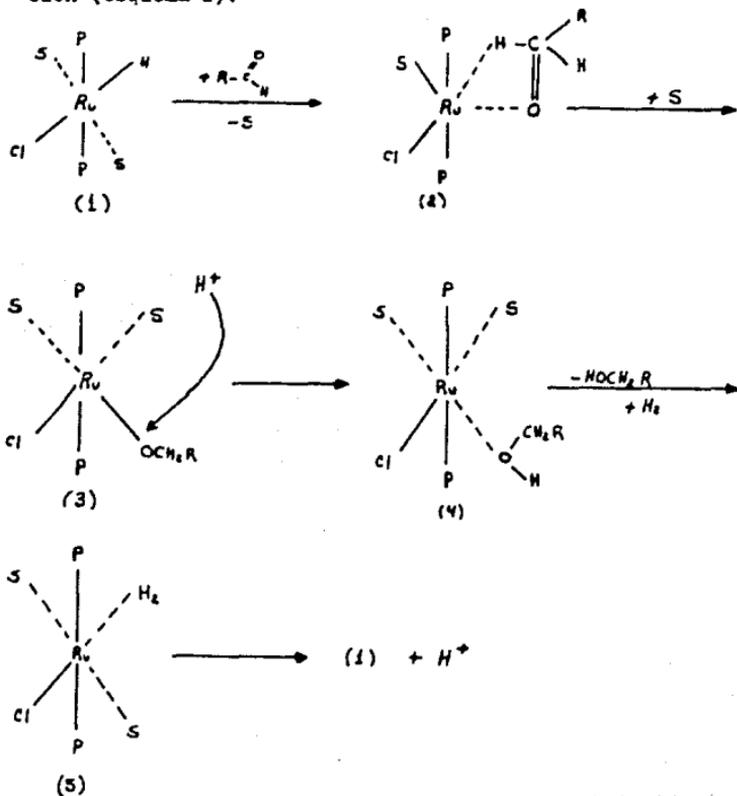
a) T, 75°C; 0.01 M en RuCl₂(PPh₃)₃, 0.5 M en sustrato, 50 lb/in² de hidrógeno.

b) 1-metil-2-pirrolidiona.

Diversos azúcares como la D-fructosa, se hidrogenó a la misma velocidad que la D-glucosa, dando 58 % de D-manitol y 42 % de D-glucitol. En este caso, la estereoselectividad de 16 % desaparece cuando se añade agua (2.5%) al disolvente (DMA). Pentosas

como la 1,3-dihidroxi-2-propanona y la 1,3-dicloro-2-propanona reaccionan tres veces más rápido que la *-D*-glucosa.

Se ha propuesto un mecanismo para este sistema de hidrogenación (esquema 2):



RCH=O denota el tautómero acíclico del sustrato.

P es trifenilfosfina.

S = disolvente

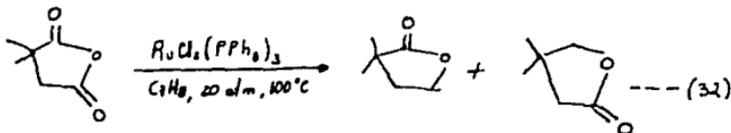
ESQUEMA 2. (ref. 57)

El paso determinante de la velocidad, el de la transferencia de hidrógeno (1-2) ocurre por un estado de transición (2) en el cual el hidrógeno se transfiere de la especie activa (1) al carbonilo del átomo de carbono. Este es seguido por la formación de un complejo alcóxido intermediario (3). El enlace rutenio - oxígeno se rompe rápidamente en un segundo paso de transferencia del protón formando un alcoholato (4). Este protón proviene del rompimiento heterolítico del H_2 (5-1) o alternativamente de un rompimiento homolítico, aunque muchos investigadores se inclinan más por la primer ruta. La disociación del producto (4-5) y la rápida activación heterolítica del H_2 completa el ciclo catalítico. Un enlace Ru-H y un protón se vuelven a formar en este último paso del ciclo (57).

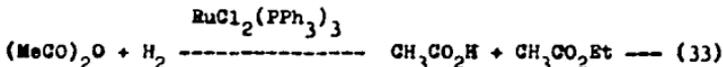
III.- Reducción de otras olefinas.

Otras olefinas como el anhídrido succínico, el Ac_2O , y el -- anhídrido ftálico se hidrogenaron similarmente a γ -butirolactona, $AcOEt$ y ftaluro respectivamente, con rendimientos del 100 % y selectividades de alrededor del 100 % (58).

Durante la reducción del anhídrido 2,2-dimetil-succínico se observa claramente la influencia de los factores estéricos. El grupo carbonilo más alejado de los grupos metilo se reduce muy rápido (ec. 32), y se observa que la selectividad es opuesta a la que debiera esperarse en las reducciones hechas con tetrahidroaluminio de litio. Por otro lado, en la reducción por medio de sodio en -- etanol no se observa la influencia estérica (59).



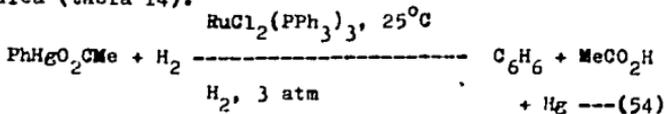
Como hemos podido apreciar, la reducción del anhídrido acético forma acetato de etilo y ácido acético (58) (ec. 33), sin embargo, los rendimientos en el metil formato fueron muy pobres en un intento de reducción catalítica de monóxido de carbono en presencia del yoduro de metilo y trifluoruro de boro, no obstante, el $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$ es más efectivo que el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ en la reacción, pero como hemos visto, la especie hidruro se forma a partir del dicloruro (60).



El complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) encuentra otra aplicación en procesos de hidrogenación y carbonilación de compuestos organomercuriales. Dichos procesos consisten en reemplazar al mercurio por hidrógeno rompiendo el enlace carbono-mercurio, lo cual puede lograrse también con ácidos minerales. El rompimiento de este enlace sólo se ha podido hacer para el difenilmercurio, el cual dió benceno y mercurio a 750 psig y 175-200°C y para el fenil acetato de mercurio bajo condiciones similares.

Este proceso, sin embargo, puede hacerse con catalizadores heterogéneos, sólo que en este caso el mercurio envenena a cualquier sustancia modificadora de la reacción, de tal modo que en la hidrogenación catalítica homogénea se encuentra la solución a -- este problema.

Un experimento control con fenilacetato de mercurio, el cual se hidrogenizó en presencia del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (ec. 34), proporcionó rendimientos muy pobres, comparados con otros complejos trifenilfosfina de otros metales del grupo VIII de la tabla periódica (tabla 14).



La secuencia de la mercuración - hidromercuración permite usar al mercurio como un agente bloqueador en síntesis orgánica por el hecho de que el enlace carbono-mercurio puede romperse en condiciones no severas de operación, usando reactivos que normalmente no alteran otros grupos funcionales (61).

TABLA 14. (ref. 61)
Hidrogenación de sales aril mercurio

X	Y	H ₂ , catalizador	
		solvente	Y-C ₆ H ₅ + Hg + HX
OAc	H	CH ₃ OH	85
Cl	H	CH ₃ OH	73
OCCF ₃	H	CH ₃ OH	98
NO ₃	H	CH ₃ COOH	40
OAc	H	CH ₂ Cl ₂	70
Br	CH ₃	C ₂ H ₅ OOCCH ₃	60
OAc	HgOAc	CH ₃ OH	61 (Y=H)
OAc	COOH	CH ₃ OH	20

a) Basado en sal de arilmercurio

IV.- Hidrogenólisis de oxígeno molecular.

Un último punto, es la hidrogenólisis de oxígeno molecular con diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) en solución acuosa, lo cual es poco creíble, aunque se pueden hacer algunas observaciones.

Parece ser que la combinación catalítica de hidrógeno molecular y oxígeno forma agua (ec. 35), en presencia del complejo RuCl₂(PPh₃)₃

y otros complejos trifenilfosfina de platino, iridio y rodio, en tolueno bajo condiciones ambientales (tabla 15), aunque la catálisis heterogénea de esta reacción (ec. 36) por superficies metálicas son las primeras reacciones catalíticas reconocidas y sólo los catalizadores homogéneos correspondientes o sistemas que involucran al ión cobre en solución acuosa a elevadas temperaturas y altas presiones de los gases (ec. 36) se sabe que pueden hacer factible esta reacción.



Este estudio se originó de una observación que se hizo al tomar cantidades volumétricas de H_2 y O_2 por una solución de $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, la cual produjo aductos 1:1 de hidrógeno y oxígeno, $(\text{XY})\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y posteriormente se hicieron estudios subsecuentes con otros complejos metálicos del grupo VIII, de los cuales sólo el Ir y el Pt produjeron agua como único producto de la reacción, la cual se identificó por cromatografía de gases y cuantitativamente a través de absorción por CuSO_4 . En este caso se formaron 200 moles de H_2O por mol de complejo metálico (con 1 y 2) sin embargo, con el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ que es el que nos ocupa no se observó lo mismo, sino por el contrario, la actividad catalítica disminuyó notablemente y no se puede ofrecer una prueba -- absoluta de la homogeneidad de este catalizador de $\text{Ru}(\text{II})$, sino que al revés, se piensa que el complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) se autocataliza o se oxida que es lo que más se acepta (62).

TABLA 15. (ref. 62)

Parámetros de velocidad y activación para la combinación de oxígeno molecular e hidrógeno catalizada por algunos complejos metálicos en solución de tolueno a 25°C. (a)

No.	Complejo	$10^6 k_0$ M seg ⁻¹	H kcal/mol (b)
1	PtO(PPh ₃) _n (c)	13.2	2.8
2	IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	9.6	8.8
3	Rh(OC1O ₃)(CO)(PPh ₃) ₂	6.9	6.1
4	RhCl(CO)(PPh ₃) ₂	5.9	
5	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	1.1	
6	IrBr(CO)(PPh ₃) ₂ (d)	0.76	
7	fac-IrH ₃ (CO)(PPh ₃) ₃	0.43	
8	IrH(CO)(PPh ₃) ₃	0.26	
9	RhCl(PPh ₃) ₃	0.20	
10	IrH ₃ (PPh ₃) ₃	0.07	10.0

a) Medida volumétricamente; p_{H₂}, 460 mm., p_{O₂}, 230 mm. Soluciones de 7, 8, 2 y 10 fueron de 2.8x10⁻³M, otras 2.0x10⁻³M en el complejo. Las constantes de velocidad de pseudo-orden cero, k₀, fueron calculadas por k₀ = pendiente(moles de gas/segundo)^{2/3}/(litros de solución).
 b) 25-65°. c) 65°. d) 65°. e) 45°.

C. CATALISIS HOMOGÉNEA HETEROGENEIZADA.

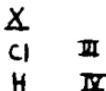
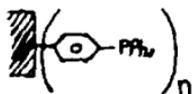
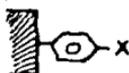
En incisos anteriores vimos como la hidrogenación de olefinas puede catalizarse con el complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II), el cual se transforma rápidamente en la especie activa intermedia clorhidrurottris(trifenilfosfin)rutenio(II), que es la que lleva a cabo la hidrogenación.

El problema asociado a este catalizador y a muchos de los catalizadores homogéneos, es la dificultad para separar los productos y los reactivos del catalizador, aunque en algunos casos no es tan difícil hacerlo. Para metales caros como el Ru, esto se convierte en un problema de significancia económica, y cualquier beneficio obtenido de los residuos del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ es mejor que un catalizador heterogéneo. Sin embargo, esto no es tan sencillo, puesto que se han hecho intentos de resolver este problema y uno de los caminos que más han resultado es enlazar restos del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II) a un polímero fosfinado(II) (ver fig. 11) para formar otro complejo, en este caso uno de polímero soportado en rutenio, el cual es un catalizador análogo al clorhidrurottris(trifenilfosfin)rutenio(II).

El comportamiento de los polímeros soportados no se ha definido todavía, no obstante, se han hecho algunos estudios enfocados hacia la hidrogenación catalítica de olefinas, con el objeto de investigar las ventajas y desventajas comparado con el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

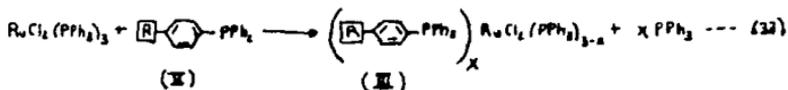
Como el clorhidrurottris(trifenilfosfin)rutenio(II) tiene como característica principal su baja solubilidad, se espera que al atacar al polímero soportado, este problema se resuelva y consecuentemente se incremente la actividad catalítica.

FIGURA 11. (ref. 53)



(n = 1-3)

La reacción entre el $RuCl_2(PPh_3)_3$ y II (ec. 37) es lenta a temperatura ambiente, aunque al final se obtiene el producto III, el cual prácticamente es el catalizador, sin embargo, éste debe



transformarse a su vez en IV, que es la especie hidruro requerida para poder efectuar la catálisis de las olefinas. El reactivo IV se obtiene al exponer III a hidrógeno y base, es decir, al efectuar la hidrogenación de la olefina.

No obstante lo anterior, no se tiene evidencia definitiva de las estructuras de III y IV, aunque al considerar los datos analíticos del polímero III (tabla 16) se supone que para los cinco polímeros estudiados, la proporción de Ru-Cl es aproximadamente 1/2 y la de Ru-P es más o menos 1/3, lo cual sugiere que III es el polímero equivalente de $RuCl_2(PPh_3)_3$. La evidencia de la estructura se obtuvo del análisis elemental.

TABLA 16. (ref. 63)

resultados analíticos para el polímero soportado en complejos metálicos.

Muestra	Antes de metalación (%) ^{a)}		Después de metalación (%) ^{b)}			
	Br	P	Br	P	Cl	Au
R1	2.5	11.5	1.77	0.6	0.3	0.65
R2	6.0	40.0	2.23	2.31	1.58	2.46
R3	3.5	42.5	1.81	3.17	2.40	3.37
R4	1.5	13.5	----	2.27	1.95	2.76
R5	1.5	26.0	----	2.32	2.45	3.20

a) Datos referidos al % de anillo sustituido por Br o PPh₂.
Los valores se calcularon de los resultados del espectro de masas.

b) % de masa.

Existen dos fenómenos que afectan a los resultados de la hidrogenación:

- a.-) El tiempo requerido para formar el hidruro metálico IV de III. Al añadir la olefina al solvente de reacción antes de adicionar el catalizador, se obtuvo el tiempo mínimo requerido para la conversión de III en IV. Para hidrogenar 1-hexeno se encontró que el tiempo es de 6 minutos, para el catalizador homogéneo, 15 min., para III (200 a 400 cuentas) y 30 min., para III (20 a 60 cuentas).
- b.-) El efecto de la proporción del disolvente en la reacción. Los resultados del estudio de este fenómeno se encuentran en la fig. 12 y tabla 17. Para el catalizador homogéneo (con o sin base), la velocidad de reacción aumenta con el porcentaje de etanol, como hemos visto en puntos anteriores, debido a un incremento en la polaridad del disolvente en la mezcla benceno-etanol. Sin embargo, el catalizador muestra un máximo distinto a un contenido de aproximadamente 50% de etanol. Esto proviene de la competencia de los

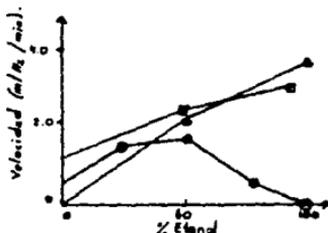
dos efectos siguientes:

- 1) La habilidad del polímero para aumentar de volumen en diferentes solventes.
- 2) El efecto de la polaridad del disolvente en la reacción.

Lo primero se debe al benceno, el cual hace accesible los sitios activos dentro de las cuentas del polímero, mientras que el etanol se necesita para convertirlo y para solubilizar el hidruro. De este modo, la velocidad de reacción para el catalizador IV se encuentra afectada por estos efectos.

FIGURA 12. (ref. 63)

Efecto de la variación en la proporción del disolvente benceno-etanol en la reacción de hidrogenación.



Los datos se refieren a: Δ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ sin base, \square $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3 - 0.20 \text{ ml } \text{NEt}_3$, \bullet muestra R5 (hidrogenación de 1-hexeno).

La investigación de la cinética de la reacción de hidrogenación se evaluó por otros efectos:

I.-) Efecto de la concentración de olefina. El efecto que causa la variación en la concentración de olefina se ve en las --

figura (13), ec. (38) y en la tabla (17). En la figura (13) vemos que al aumentar la concentración de olefina, se incrementa la velocidad, aunque a altas concentraciones de olefina, la velocidad se aproxima a un valor límite, el cual se debe a que se limita la concentración de rutenio y no a la falta de hidrógeno disuelto -- como puede pensarse en un momento dado, así, un aumento en la concentración de Ru a una concentración de olefina específica, desemboca en un incremento en la velocidad de reacción

TABLA 17. (ref. 63)

Hidrogenación de 1-hexeno: efecto de la variación en las concentraciones de catalizador y olefina.

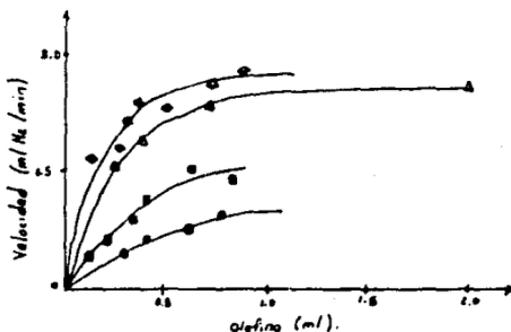
Catalizador (mg)	Olefina (ml)	1/olefina ($l \text{ mol}^{-1}$) ^{a)}	Velocidad (ml min^{-1})	1/velocidad ($\text{seg mol}^{-1} \times 10^6$)
100 ^{b)}	0.30	8.34	0.44	2.73
	0.40	6.25	0.58	2.07
	0.60	4.17	0.76	1.58
	0.80	3.13	0.90	1.33
150 ^{b)}	0.12	20.17	0.43	2.79
	0.20	12.75	0.46	1.82
	0.30	8.54	0.87	1.38
	0.40	6.44	1.20	1.00
	0.60	4.33	1.45	0.83
300 ^{b)}	0.80	3.28	1.33	0.90
	0.25	10.23	1.58	0.76
	0.40	6.44	1.91	0.63
	0.80	3.13	2.37	0.51
23.3 ^{c)}	2.00	1.25	2.56	0.47
	0.20	12.50	1.64	0.73
	0.30	8.34	1.84	0.65
	0.40	6.25	2.24	0.54

0.50	5.00	2.47	0.49
0.60	4.17	2.39	0.50
0.70	3.57	2.30	0.50
0.80	3.13	2.66	0.45
0.90	2.78	2.72	0.44

- a) Volumen total de reacción variado entre 20.0 y 21.0 ml.
 b) Muestra R1.
 c) Referido al catalizador homogéneo (23.3 mg de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) correspondientes a 100 mg de la muestra R2).

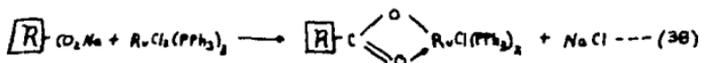
FIGURA 13. (ref. 63)

La velocidad de hidrogenación de 1-hexeno como una función de (Ru) y (olefina).



Los datos se refieren a la muestra R2 (● 100 mg, □ 150 mg, Δ 300 mg) sobre $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (⊕ 23.3 mg).

Por otro lado, el diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II), también se ha enlazado al poliacrilato de sodio en la forma de un complejo carboxilato.



Esos catalizadores soportados en estos polímeros no son nada efectivos en la hidrogenación de alquenos, sino que provocan la isomerización del mismo (63).

CONCLUSIONES.

Durante el desarrollo de este trabajo, hemos visto que a pesar de las dificultades que se tienen para establecer plenamente una mecánica y una cinética de reacción, el complejo diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II), $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, es un catalizador efectivo y selectivo para la hidrogenación homogénea de muchos -- compuestos bajo condiciones suaves de operación, principalmente de los alquenos terminales.

El funcionamiento óptimo de este catalizador se obtiene cuando se usa una mezcla benceno-etanol como disolvente, misma que -- promueve la formación de una especie activa intermedia, el clorohidrurottris(trifenilfosfin)rutenio(II), $\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3$, que es la que propiamente efectúa la hidrogenación.

Una muestra más de la selectividad y efectividad del diclorotris(trifenilfosfin)rutenio(II), es la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos e incluso mezclas de ellos, donde la reducción es secuencial, hidrogenándose primero los compuestos tri- y disustituídos. En el caso de nitroalquenos, éstos se reducen en el doble enlace carbono-carbono, no obstante, los nitroalcanos se reducen a aminas. Mezclas de aldehidos y cetonas también pueden hidrogenarse, sólo que en este caso los aldehidos son los que se -- reducen, no así las cetonas, que requieren de condiciones más severas de operación.

No obstante la selectividad y efectividad del $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, la principal dificultad es la separación de los productos y reactivos. Una solución posible, pero que no se ha estudiado con profundidad, es la de enlazar restos del catalizador a un polímero, con el objeto de formar otro complejo catalíticamente activo. Esto nos introduce directamente a la catálisis homogénea heterogeneizada, campo que no se ha estudiado por completo pero que puede ser una alternativa en la búsqueda de soluciones para optimizar recursos.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Lenz del Rfo, Alberto, Química Elemental, Ed., Patria, (1964), p. 34.
- 2.- P.G. Ashmore, Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions, Butterworth & Co., (1963), p. 3.
- 3.- Nakamura, Akira, Principles and Applications of Homogeneous - Catalysis, Wiley-Interscience Publication, (1980), p. 9.
- 4.- G.W. Parshall, Homogenous Catalysis, Wiley-Interscience Publication, (1980), p. 1.
- 5.- P.H.Jardine, Progress in Inorganic Chem., 31, 265 (1984).
- 6.- J.M. Fletcher, W.Z. Gardner, E.W. Hooper, K.R. Hyde, F.H. Moore, and J.L. Woodhead, Nature, 199, 1089 (1963).
- 7.- R.K. Poddar and U. Agarwala, Indian J. Chem., 9, 477 (1971).
- 8.- P.S. Hallman, T.A. Stephenson, and G. Wilkinson, Inorg. Synth., 12, 237 (1970).
- 9.- T.A. Stephenson and G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem, 28, 945 (1966).
- 10.- P.S. Hallman, B.R. Mc Garvey, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 3143 (1968).
- 11.- S.J. Laplaca and J.A. Ibers, Inorg. Chem., 4, 778 (1965).
- 12.- D. Evans, J.A. Osborn, P.H. Jardine and G. Wilkinson, Nature, 208, 1203 (1965).
- 13.- P.S. Hallman, D. Evans, J.A. Osborn, and G. Wilkinson, Chem. Commun., 305 (1967).
- 14.- S. Nishimura, K. Tsuneda, H. Mori, and M. Sawai, Jap. Patent, 13, 10 059 (1973); through Chem. Abs., 78, 136 539 (1973).
- 15.- S. Nishimura, T. Ichino, A. Akimoto, and K. Tsuneda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 279 (1973).
- 16.- G. Wilkinson, Br. Patent, 1 219 753 (1971); through Chem. Abs., 74, 87 348 (1971).
- 17.- H.A. Porter and D.P. Shriver, J. Organomet, Chem., 90, 41 (1975).

- 18.- J.A. Osborn, F.H. Jardine, G. Wilkinson, and J.P. Young, J. Chem. Soc. A, 1711 (1966).
- 19.- B.A. James and L.D. Markham, Inorg. Chem., 13, 97 (1974).
- 20.- B.A. James, L.D. Markham, and D.K.W. Wang, Chem. Commun., 439 (1974).
- 21.- J.P. Candler, R.W. Dunning, R.S. McKenna, and A.R. Oldham, Br. Patent (Amended), 1 141 847 (1971), through Chem. Abs., 76, 3464 (1972).
- 22.- I. Jardine, and P.J. Mc. Quillin, Tetrahedron Lett., 5189 (1968).
- 23.- D.E. Bergbreiter, B.E. Burnsten, M.S. Burnsten, and P.A. Cotton, J. Organomet. Chem., 205, 407 (1981).
- 24.- S.D. Robinson, and G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A, 300 (1966).
- 25.- D.A. Fahey, J. Org. Chem., 38, 80 (1973).
- 26.- D.A. Fahey, U.S. Patent, 3 804 914 (1974; through Chem. Abs., 80 145 538 (1974).
- 27.- J. Tsuji and H. Suzuki, Chem. Lett., 1083 (1977).
- 28.- G. Wilkinson, U.S. Patent, 3 857 900 (1974); through Chem. Abs., 82, 170 055 (1975).
- 29.- E.I. Litvin, A.K. Freidlin, and K.K. Karimov, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 1793 (1972).
- 30.- I. Jardine, and P.J. Mc. Quillin, Tetrahedron Lett., 4871 (1966).
- 31.- K.C. Dewhirst, U.S. Patent, 3 454 544 (1969); through Chem. Abs., 71, 91 647 (1969).
- 32.- W. Strohmeier, and L. Weigelt, Z. Naturforsch. B, 35B, 648 (1980).
- 33.- Y. Tagaki, S. Terantoni, S. Takahashi, and K. Tanaka, J. Mol. Cat., 2, 321 (1977).
- 34.- S. Nishimura, T. Ichino, A. Akimoto, K. Tsuneda, and H. Mui, Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 2 852 (1975).
- 35.- J.D. Mc. Klure, E. Owyang, and L.H. Slauch, J. Organomet. Chem., 12, 88 (1968).

- 36.- A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai, and I. Inomata, *Chem. Commun.*, 704 (1968).
- 37.- S. Mishimura, O. Yunoto, K. Tsuneda, and H. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 2 603 (1975).
- 38.- S. Komiya, A. Yamamoto, and S. Ikeda, *J. Organomet. Chem.*, 42, C65 (1972).
- 39.- R. A. Head and J.P. Nixon, *J. Chem. Soc. (Dalton)*, 913 (1978).
- 40.- J.P. Knifton, *J. Org. Chem.*, 41, 1 200 (1976).
- 41.- J.P. Knifton, *Tetrahedron Lett.*, 2 163 (1975).
- 42.- J.P. Knifton, U.S. Patent, 4 169 853 (1979); through *Chem. Abs.*, 81, 135 689 (1974).
- 43.- J.P. Knifton, and R.M. Suggitt, U.S. Patent, 3 832 401 (1974); through *Chem. Abs.*, 81, 135 689 (1974).
- 44.- J.P. Knifton and R.M. Suggitt, U.S. Patent, 3 903 167 (1975); through *Chem. Abs.*, 83, 192 802 (1975).
- 45.- J.P. Knifton and R.M. Suggitt, Ger. Patent, 2 210 564 (1972); through *Chem. Abs.*, 77, 151 655 (1972).
- 46.- J.P. Knifton, *Catalysis in Organic Synthesis*, P.N. Rylander and H. Greenfield, Eds., Academic Press, New York, 1976, -- p. 257.
- 47.- J.P. Knifton, Ger. Patent, 2 210 565 (1972); through *Chem. Abs.*, 77, 151 448 (1972).
- 48.- J.P. Knifton, *J. Org. Chem.*, 40, 519 (1975).
- 49.- J. Tsuji, and H. Suzuki, *Chem. Lett.*, 1 085 (1977).
- 50.- R.A. Sánchez-Delgado and O.L. DeOchoa, *J. Mol. Catal.*, 6, 303 (1973).
- 51.- R.A. Sanchez-Delgado, A. Andriolo, O.L. DeOchoa, T. Suarez, and N. Valencia, *J. Organomet. Chem.*, 209, 77 (1981).
- 52.- N. Strohmaier, and K. Holke, *J. Organomet. Chem.*, 193, C63 (1980).
- 53.- R.A. Sanchez-Delgado, and O.L. DeOchoa, *J. Organomet. Chem.*, 202, 427 (1980).

- 54.- H. Strohmaier, and L. Weigelt, J. Organomet. Chem., 171, --
121 (1979).
- 55.- H.K. Kruse, U.S. Patent, 4 024 193 (1977); through Chem. Abs.,
87, 134 498 (1977).
- 56.- H.M. Kruse, U.S. Patent, 3 935 284 (1976); through Chem. Abs.,
84, 136 005 (1976).
- 57.- W.M. Kruse, and L.W. Wright, Carbohydr. Res., 54, 293 (1978).
- 58.- J.E. Lyons, J. Org. Chem., 36, 2 497 (1971).
- 59.- P. Morand and M. Kayser, Chem. Commun., 314 (1976).
- 60.- I.S. Kolomnikov, T.S. Lobeeva, and M.Z. Vol'min, Bull. Acad.
Sci, USSR, Div. Chem. Sci., 2 263 (1972).
- 61.- W.C. Baird, and J.H. Surridge, J. Org. Chem., 40, 1 364(1975).
- 62.- L. Vaska, and M.E. Tadros, J. Am. Chem. Soc., 93, 7 099 (1971).
- 63.- G. Valentini, G. Sbrana, and G. Eraca, J. Mol. Catal., 11,
383 (1961).