

00573

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO



PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUIMICAS

OXIDACION CATALITICA DE SUSTRATOS  
ORGANICOS CON COMPLEJOS FOSFINICOS  
Y ESTIBINICOS DE Ru(II) EN PRESENCIA DE  
HIDROXIFTALIMIDA (NHPI)

T E S I S  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS  
(QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A :  
Q. B. ERNESTINA PUENTE CHAVEZ



TUTOR: DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ AÑO: 2004



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO

<b>Presidente:</b>	<b>Dra. Lena Ruiz Azuara</b>	<b>Facultad de Química UNAM</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Raymundo Cea Olivares</b>	<b>Instituto de Química UNAM</b>
<b>Secretario:</b>	<b>Dr. José Saniger Blesa</b>	<b>Centro de instrumentos</b>
<b>Primer suplente:</b>	<b>Dr. Herbert Höpfl Bachner</b>	<b>CIQ. UAEMorelos</b>
<b>Segundo suplente:</b>	<b>Dr. Elizabeth Gómez Pérez</b>	<b>Intituto de Química UNAM</b>

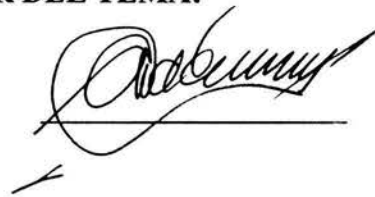
### SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

**Laboratorio de Inorgánica - 2.**

**Instituto de Química, UNAM**

### NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

**Dr. Armando Cabrera Ortiz**



### NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

**Q. B Ernestina Puente Chávez**



## *AGRADECIMIENTOS*

*Al Dr. Armando Cabrera Ortiz por la dirección, paciencia y apoyo brindado durante el desarrollo de este proyecto de tesis.*

*A la Dra. Lena Ruiz Azuara por toda la valiosa ayuda que me otorgó.*

*A los miembros del jurado por la revisión y comentarios de este trabajo.*

*A todo el personal del instituto de Química y en especial a aquellas personas que realizaron mis análisis espectroscópicos, El I. Q. I. Luis Velasco y al M en C Javier Pérez.*

*A mi compañera y amiga Laurita por su comprensión y ayuda.*

*A las autoridades de la ESIME ZACATENCO por haberme permitido terminar este trabajo.*

*Finalmente hago un reconocimiento a la UNAM por acogerme en sus instalaciones y permitirme realizar mis estudios de posgrado.*



# INDICE

<b>Contenido.</b>	<b>Página</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>I. INTRODUCCION 1</b>	<b>2</b>
<b>II OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>III ANTECEDENTES</b>	<b>5</b>
<b>3.1 El Rutenio como elemento de transición</b>	<b>5</b>
<b>3.1.1 Complejos de Rutenio (II)</b>	<b>6</b>
<b>3.2 Generalidades de las teorías de enlace en los compuestos de metales de transición.</b>	<b>9</b>
<b>3.3 Aspectos Generales de los Catalizadores en Complejos Metálicos.</b>	<b>10</b>
<b>3.3.1 Iones de los Metales de Transición en Catálisis.</b>	<b>12</b>
<b>3.3.2 Interacciones Metal Ligante.</b>	<b>13</b>
<b>3.3.3 Enlace Metal- CO</b>	<b>16</b>
<b>3.3.4 Enlace Metal- Olefina.</b>	<b>17</b>
<b>3.3.5 Enlace Metal-Dioxígeno.</b>	<b>17</b>
<b>3.4 Reacciones Claves en los Procesos Catalizados por Coordinación.</b>	<b>19</b>
<b>3.4.1 Procesos de Inserción.</b>	<b>19</b>
<b>3.4.2 Transferencia de H<math>\beta</math> (eliminación <math>\beta</math>)</b>	<b>22</b>
<b>3.4.3 Adición Oxidativa y Eliminación Reductiva</b>	<b>23</b>
<b>3.4.4 Disociación de Ligante, Intercambio de Ligante.</b>	<b>25</b>
<b>3.5 Reacciones de oxidación en fase homogénea.</b>	<b>26</b>
<b>3.5.1 Proceso Wacker para la oxidación de olefina a compuestos carbonílicos.</b>	<b>27</b>
<b>IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL Y RESULTADOS</b>	<b>31</b>
<b>4.1 Material Empleado.</b>	<b>31</b>
<b>4.1.1 Reactivos.</b>	<b>31</b>
<b>4.1.2 Instrumentación.</b>	<b>32</b>
<b>4.2 Procedimientos Experimentales.</b>	<b>33</b>

4.2.1 Preparación de los complejos carbonílicos de Ru(II).	33
Compuesto. 1	34
Compuesto. 2	34
Compuesto. 3 y Compuesto. 4	35
4.2.4 Análisis por Difracción de Rayos X	36
4.2.2 Preparación del promotor iniciador N- Hidroxiftalimida (NHPI) (previamente acuerdo a la técnica de W.R. Ondorff	35
	40
4.2.3 Reacción de Oxidación de orto-xileno con los Complejos Rutenio(II) (Previamente sintetizados) NHPI/O <sub>2</sub> .	41
	42
4.2.3.1 Reacciones de Oxidación.	42
4.2.4 Reacciones entre los sistemas RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> /NHPI/O <sub>2</sub> y RuCl <sub>2</sub> (CO)L <sub>3</sub> / NHPI/O <sub>2</sub> con diferentes compuestos orgánicos como Sustratos.	43
	51
4.2.5 Reacciones entre los sistemas RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> /NHPI/O <sub>2</sub> y RuCl <sub>2</sub> (CO)L <sub>3</sub> / NHPI/O <sub>2</sub> y Etil Benceno.	51
4.2.6 Reacciones Testigo.	53
<b>V. DISCUSION</b>	<b>54</b>
<b>VI. CONCLUSIONES</b>	<b>66</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>67</b>

## RESUMEN

En el presente trabajo se describe el estudio del sistema [Ru(II)] / NHPI / O<sub>2</sub> en la reacción de oxidación homogénea de algunos sustratos susceptibles de ser oxidados.

En la primera parte se describe la formación de cuatro complejos carbonílicos de rutenio(II) mediante la técnica de Stephenson-Wilkinson y son: diclorodicarbonilbis(trifenilfosfina) de rutenio(II); diclorodicarbonilbis(tri-m-tolilfosfina) de rutenio(II); diclorodicarbonilbis(tri-p-anisilfosfina) de rutenio(II) y diclorocarbonilbis(trifenilestibina) de rutenio(II).

Todos los compuestos se identificaron utilizando técnicas espectroscópicas convencionales.

Se preparó la N-hidroxiftalimida siguiendo la técnica de W. Orndorff.

Se estudió, la reactividad y selectividad de los cuatro complejos antes preparados, combinando con la N-hidroxiftalimida y oxígeno molecular en la reacción de oxidación homogénea utilizando inicialmente o-xileno como sustrato.

Se estudio la reactividad de los sistemas [Ru(II)/NHPI/O<sub>2</sub> donde [Ru(II)L<sub>2</sub>]

L = fosfina y [Ru(II)L<sub>3</sub>] L = estibina en la reacción de oxidación homogénea con diferentes alquilbencenos, cicloalquenos y aldehídos como sustratos.

## I. INTRODUCCION

En los últimos años se ha logrado un gran avance en el campo de la catálisis homogénea, utilizando complejos de metales de transición como promotores. Esto se debe a que este tipo de catálisis permite realizar procesos selectivos y/o estereocontrolados que pueden ser estudiados con relativa facilidad, ya que cuenta con modernos métodos de análisis.

Los estudios en Química Organometálica y de Coordinación han permitido obtener un gran número de complejos de metales de transición, los cuales son empleados con éxito en diferentes procesos como la oxidación de hidrocarburos, la hidroformilación de alquenos, la hidrogenación de sistemas insaturados entre otros.<sup>1-6</sup>

Las aplicaciones en catálisis de los compuestos del tipo ya mencionado son numerosas, como el proceso Wacker (oxidación de etileno para obtener el acetaldehído). El descubrimiento de Ziegler-Natta para polimerizar el etileno y otras olefinas fue de gran impacto en la industria dando lugar a nuevos productos como el polietileno lineal mediante el uso de catalizadores del tipo  $R_3Al/TiCl_4$ .

Actualmente el desarrollo de polímeros sintéticos para fibras, plásticos, películas y adhesivos requiere de muchos compuestos orgánicos nuevos, como intermediarios. Otro ejemplo de la efectividad de los catalizadores se manifiesta en el complejo de rodio conocido como catalizador de Wilkinson en la hidrogenación y en la hidroformilación de olefinas.<sup>5,8</sup>

Algunos de los procesos industriales más importantes catalizados por complejos de metales de transición en fase homogénea incorporan monóxido de carbono como uno de los reactivos. Entre los cuales se pueden citar, la carbonilación del metanol (Monsanto), la hidroformilación de propeno (Proceso oxo). Esta reacción fue reportada por O. Roelen en 1938, utilizando como promotor  $Rh(CO)_2 I_2$ .<sup>2</sup>

Cabe mencionar los trabajos de Y. Ishii y colaboradores en la oxidación con oxígeno molecular de cicloalcanos y alquilbencenos utilizando como sistema catalítico un complejo de coordinación de cobalto combinado con la N-Hidroxifitalimida (NHPI) obteniendo buenos resultados en la oxidación de estos sustratos.<sup>9-10</sup>

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en la reacción de oxidación homogénea utilizando oxígeno molecular con el sistema N-Hidroxifitalimida (NHPI) combinado con complejos de Ru (II) que pueden tener ligantes fosfínicos o estibínicos en la esfera de coordinación. La capacidad conocida de complejos de Ru (II) para activar oxígeno molecular aunada a la presencia de NHPI como promotor debe favorecer la reacción, asimismo la presencia de ligantes estibínicos y fosfínicos debe también tener influencia en el proceso.

## II. OBJETIVOS

### Objetivo General.

El objetivo general de este trabajo es aplicar sistemas a base de rutenio del tipo  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$  L = Fosfina terciaria y  $\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}_3$  L = Estibina terciaria en la oxidación de alquil bencenos, alquenos y aldehídos en presencia de N-hidroxifitalimida y oxígeno molecular.

### Objetivos Particulares.

1. Realizar la síntesis de complejos del tipo  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$  y  $\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}_3$  ; Donde L = tri(fenil)fosfina  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ ; tri(m-tolil)fosfina  $(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ; tri(p-anisil)fosfina  $(\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$ ; tri(fenil)estibina  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$ .
2. Caracterizar los complejos obtenidos mediante las técnicas de IR, E.M., RMN y eventualmente difracción de Rayos X en monocristal para aquellos no reportados previamente.
3. Utilizar estos complejos como precursores catalíticos en fase homogénea con los sistemas a base de Rutenio (II) / NHPI /  $\text{O}_2$  para la oxidación de o-xileno.
4. Sistematizar la reacción utilizando diferentes sustratos susceptibles de ser oxidados.

## **HIPOTESIS**

Dado que algunos sistemas a base de metales de transición pueden ser útiles en la oxidación de sustratos orgánicos y que la N-hidroxifalimida puede servir como acarreador de electrones, en este mismo tipo de reacciones es posible inferir que sistemas combinados del tipo  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2 / \text{NHPI} / \text{O}_2$  puedan ser utilizados como promotores catalíticos en reacciones de autoxidación.

En este estudio se pretende proponer un nuevo sistema catalítico a base de NHPI y complejos de Ru(II) con el cual se evaluarán varios sustratos en la reacción de oxidación en fase homogénea. Dado que ciertos ligantes modifican la densidad electrónica del elemento central se pretende asimismo utilizar estibinas de tipo  $\text{R}_3\text{Sb}$  en el proceso. Los sustratos que se utilizarán serán alquilbencenos, alquenos y aldehidos.

### III. ANTECEDENTES

#### 3.1 El Rutenio como elemento de transición.

Los elementos de transición han sido estrictamente definidos como elementos con orbitales “d” ó “f” parcialmente llenos, ya sea como átomos o como iones en estado de oxidación positivo, negativo o cero lo que les comunica propiedades semejantes como:

Ser metales duros, con puntos de fusión y ebullición altos, ser buenos conductores del calor y la electricidad, formar aleaciones entre sí y con otros metales. La mayoría de ellos son suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales.

Debido a que sus niveles electrónicos están parcialmente llenos pueden formar compuestos paramagnéticos.<sup>12-13</sup>

Los metales de transición al tener cinco orbitales “d” se caracterizan por tener varios estados de oxidación, así como por sus variados modos de coordinación.

La tendencia de los metales de transición de usar sus orbitales de valencia en la mejor forma posible en el enlace Metal – Ligante da lugar a la llamada regla de los 18 electrones.

El rutenio pertenece a la segunda serie de transición, se encuentra en el grupo VIII B de la tabla periódica y tiene una configuración electrónica  $(Kr)4d^75s^1$ .<sup>1</sup> Los estados de oxidación más importantes del rutenio son: 0, +2 y +3. Los usos del rutenio metálico puro son mínimos. Es un endurecedor eficaz para el platino y el paladio. Sus aleaciones con grandes porcentajes (30-70%) de rutenio y con otros metales preciosos han sido utilizadas para contactos eléctricos y en aplicaciones donde se requiere resistencia al agua y a la corrosión extrema como en estilográficas y pivotes de instrumentos. La aleación rutenio-molibdeno es un superconductor a temperaturas por debajo de los 263°C. El metal puro es superior al platino en su resistencia al ataque de los ácidos.

Es un excelente catalizador y se utiliza en reacciones que incluyen hidrogenación, isomerización y oxidación

Se conoce un número muy importante de complejos de Ru(II) los cuales son octaédricos y diamagnéticos. Los complejos organometálicos de rutenio son de gran interés en el estudio de procesos catalíticos.<sup>14-17</sup>

### 3.1.1 Complejos de Rutenio (II).

Muchos ejemplos de complejos de Ru(II) han sido publicados mostrando su uso como catalizadores.<sup>18-23</sup>

Una gran variedad de complejos de rutenio han sido preparados. Estos se pueden clasificar en cinco grupos de acuerdo al ligante que tienen en oxo, carbonilos, fosfinas terciarias, ciclopentadienilos y arenos y dienos. Esos ligantes han probado servir como factores de abstracción de hidrógeno, generación y coordinación de especies insaturadas por la liberación de ligantes y la estabilización de reactivos intermediarios. Se entiende que el control preciso de los sitios de coordinación y la secuencias redox de los intermediarios son especialmente importantes en el caso de rutenio para designar su transformación orgánica específica y también que los complejos de rutenio tienen gran variedad de características útiles incluyendo la habilidad de alta transferencia electrónica, la alta acidez de Lewis, los bajos potenciales redox y la estabilidad de especies metálicas reactivas tales como oxometales, metalociclos y complejos metálicos de carbeno.

Los halogenuros de rutenio(III) son los más conocidos y reportados en la literatura. Uno de los productos comercialmente disponibles es el  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  el cual es el material de partida para la obtención de muchos compuestos de rutenio.

Se conoce un número inmenso de complejos de rutenio(II) con CO,  $\text{PPh}_3$  y ligantes ácidos  $\pi$  similares. Para los otros ligantes la Química más importante es la del cloro, amoníaco y otras aminas ligantes. Todos los complejos de rutenio(II) son octaédricos y diamagnéticos como era de esperar de la configuración  $t_{2g}^6$ . A pesar de que estos compuestos son bastante lábiles, las reacciones proceden con frecuencia con retención de la configuración, lo que sugiere un mecanismo de asociación.

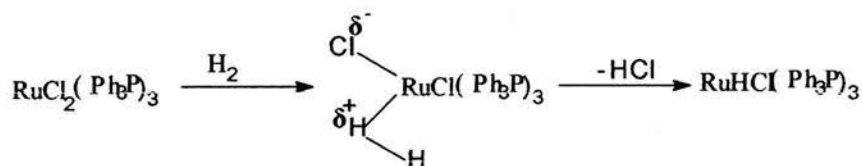
Los complejos de rutenio con fosfinas terciarias y otros ligantes afines han sido intensamente el área de la química del rutenio que implica las triaril y triarilfosfinas, los fosfitos correspondientes y en un grado menor las arsinas, existen otros ligantes asociados con el grupo  $\text{PR}_3$  entre ellos están los halógenos, CO, NO.

Los métodos de preparación son los siguientes:

-Interacción del  $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  con  $\text{PR}_3$  en alcohol u otros disolventes.

-El  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  al tratarlo con  $\text{H}_2$  en medio básico se convierte en  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3$  que es uno de los catalizadores más activos que se conocen para la hidrogenación homogénea de alquenos. Se cree que el complejo activa el  $\text{H}_2$  de forma heterolítica, siendo esta reacción acelerada por bases como  $\text{NEt}_3$  la base puede ser exterior o el mismo ligante del metal, que abstrae un protón del  $\text{H}_2$  dejando un  $\text{H}^-$  unido al metal.





La reacción anterior es un ejemplo sencillo de una metátesis de enlace  $\sigma$  donde Y suele ser átomo de hidrógeno.  $\text{X}-\text{Y} + \text{M}-\text{Z} \longrightarrow \text{M}-\text{X} + \text{Y}-\text{Z}$

El rutenio forma una serie de complejos que contienen  $\text{PR}_3$  y CO como ligantes, junto con iones nitrato o iones trifluoroacetatos. Algunos de estos últimos con fórmula general  $\text{Ru}(\text{CO})(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$  funcionan como catalizadores de dehidrogenación, convirtiendo los alcoholes en aldehídos o cetonas.

-B. R. James y colaboradores reportaron la síntesis de los complejos  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  y  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  con NN-dimetilacetamida (dma) haciendo pasar CO a 25° C en éter etílico. La preparación de los complejos  $[(\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2)]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{L}]$  L=NN-dimetilformamida, NN-dimetilacetamida o dimetilsulfóxido a partir de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)]$  bajo condiciones suaves, los complejos carbonilos, muestran baja actividad catalítica en la hidrogenación homogénea de olefinas, y el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  es además eficiente en la isomerización de olefinas

Lena Ruiz<sup>43,44</sup> y colaboradores en 1974, reportaron nuevos complejos de rutenio(II) y rutenio(III) con trifenilfosfina, -arsina y ligantes donadores de nitrógeno.  $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CH}_3\text{OH}]$ ,  $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_3\text{As})_2\text{CH}_3\text{OH}]$ ,  $[\text{RuCl}_3(\text{Ph}_3\text{Sb})_2\text{MeOH}]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{bipy}]$ .

La interacción de trifenilfosfina, -arsina y -estibina con cloruro de rutenio hidratado en metanol proporciona los siguientes complejos  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_3\text{-OH}]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{AsPh}_3)_2\text{CH}_3\text{OH}]$  y  $[\text{RuCl}_2(\text{SbPh}_3)_2]$

En 1965 nuevos complejos mono y dicarbonílicos de rutenio(II) y (III) fueron reportados por T. A. Stephenson y G. Wilkinson y demostró que los complejos  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$  y  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  eran extremadamente eficientes en la reducción de alquenos y alquinos a 25° C y 1 atmósfera de presión.<sup>24</sup> y que el complejo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  es un catalizador muy efectivo para la hidrogenación de 1,5,9-ciclododecatrieno (ciclopolefinas) a ciclododeceno (ciclomonoolefinas).<sup>25</sup>

G. Oliva y P. H. F. Souza reportaron la estructura molecular de los complejos  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  y  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{AsPh}_3)_2]$

## Reacciones de Oxidación Catalítica

Collman y colaboradores reportaron que el ciclohexeno puede ser oxidado a ciclohexanona y oxido de ciclohexeno en presencia de complejos de Vaska, estas reacciones fueron efectuadas en presencia de disolventes como benceno y tolueno, empleando una corriente de oxígeno caliente,  $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{IrBrCO}(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{IrCO}(\text{PPh}_3)_2]$ .

Y.Fujiwara y colaboradores reportaron la oxidación de estireno con oxígeno molecular y complejos en condiciones suaves obteniendo benzaldehído, oxido de estireno y/o acetofenona

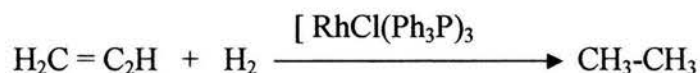
En el instituto de Química de la UNAM se demostró que el complejo diclorodicarbonilbis(tri-p-anisilfosfina)rutenio(II) sintetizado por primera vez en el Instituto presenta actividad catalítica en la reacción de oxidación del estireno obteniendo benzaldehído, oxido de estireno y/o acetofenona.

## Rodio e Iridio.

El rodio y el iridio se diferencian del rutenio en que no forman oxo aniones. Su química se centra alrededor de los estados de oxidación -I, 0, II y III para el rodio y I, III y IV para el iridio. El estado de oxidación I,  $d^8$  presenta una química muy extensa tanto para el rodio como para el iridio pero implica exclusivamente ligantes ácidos  $\pi$ , como son CO,  $\text{PR}_3$  y alquenos, y frecuentemente con iones halogenuro o  $\text{H}^-$ . Las reacciones de adición oxidante que conducen a especies Rh(III) e Ir(III) constituyen una importante característica de la química.

Los complejos de rodio(I) tienen especial importancia en diversas reacciones catalíticas y varios procesos industriales usan catalizadores de rodio.

La hidrogenación de alquenos es una reacción de gran importancia a nivel industrial de la margarina a temperatura y presión ambiente.



En 1980, un catalizador de rodio de estructura cíclica permitió producir a nivel comercial un antibiótico denominado tienamicina.

En la industria de los productos químicos para la agricultura, se requiere de nuevos productos de alta selectividad y que se apliquen en pequeñas cantidades. Muchos de los insecticidas son piretroides sintéticos muy selectivos y con alto nivel de actividad, un catalizador de rodio es utilizado.

En la química de los sabores y fragancias se cuenta con alcoholes terpénicos los cuales se obtienen a escala industrial mediante catálisis homogénea. El 1-mentol es producido por oligomerización de compuestos de rodio.

### **3.2 Generalidades de las teorías de enlace en los compuestos de metales de transición.**

Durante muchas décadas los químicos y los físicos lucharon por encontrar una explicación del gran número de compuestos que forman los metales de transición<sup>6</sup>. Tales explicaciones tenían que considerar la diversidad de colores de esos compuestos, la amplia gama estereoquímica y el paramagnetismo de muchos de ellos.

Uno de los primeros enfoques fue considerar que los enlaces se formaban entre un ácido de Lewis (el ión metálico) y las bases de Lewis (los ligantes).

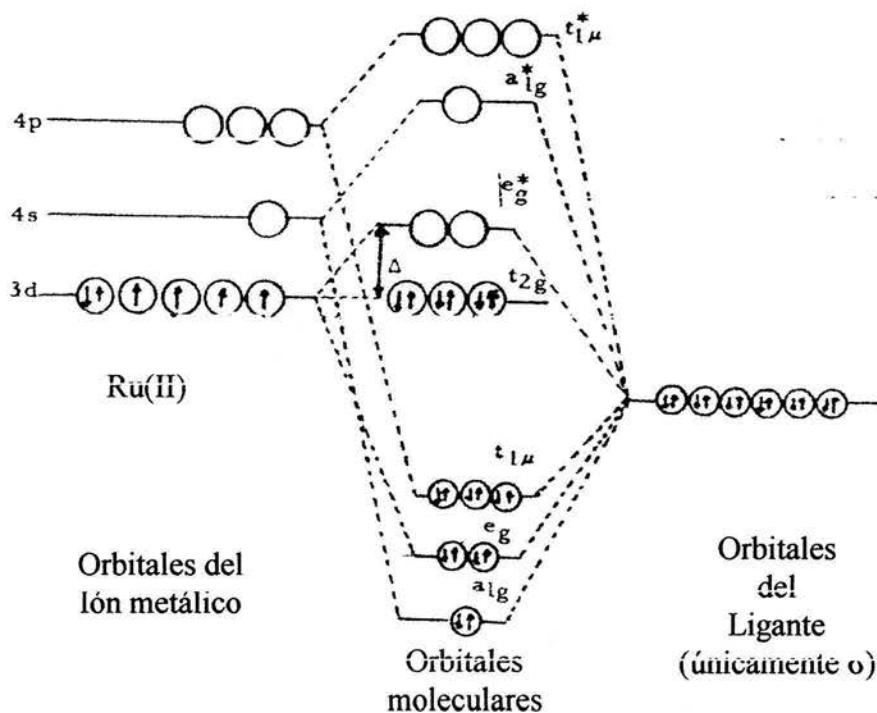
Este modelo condujo a la regla de los 18 electrones. Como veremos este modelo funciona para muchos compuestos de metales en los que el metal está en un estado de oxidación bajo, pero no funciona para una buena parte de los compuestos, ni explica el color y el paramagnetismo de muchos complejos de metales de transición.

Con base en esta idea, el químico estadounidense Linus Pauling propuso la teoría del enlace valencia en la que supuso que los enlaces de los metales de transición eran similares a los de los elementos representativos de los grupos principales, asignando diferentes modos de hibridación al ión del metal dependiendo de la geometría conocida del compuesto.

Dos físicos, Hans Bethe y Johannes Van Vleck, atacaron el problema desde una perspectiva totalmente distinta. Supusieron que la interacción entre el ión del metal y los ligantes eran de naturaleza totalmente electrostática.

Esta teoría conocida como del campo cristalino, ha tenido un éxito notable en lo que respecta a explicar las propiedades de los complejos de metales de transición. A fin de incluir las aportaciones covalentes a los enlaces, la teoría del campo cristalino se modificó y su nombre cambio al de teoría del campo ligante.

Por último se usó la teoría de los orbitales moleculares para obtener un conjunto global de niveles de energía para estos compuestos. Obviamente la teoría de los orbitales moleculares es la que representa la imagen más completa del sistema.

Figura 3.1.-Diagrama simplificado de O.M. para un sistema  $[\text{Ru L}_6]^{+2}$ 

La figura 3.1, explica como en los tres orbitales  $t_{2g}$  pueden acomodarse hasta seis electrones; Cualquier electrón adicional es forzado a ocupar uno de los orbitales  $e_g^*$ , que son antienlazantes. Esto da como resultado una desestabilización general hacia el número de coordinación seis, favoreciendo un número de coordinación menor que permita que los electrones ocupen orbitales estables.

Lo anterior hace posible la interacción con otras moléculas que compiten como ligantes y que son susceptibles de ser activadas, lo que hace que se puedan llevar a cabo reacciones catalíticas en solución.

### 3.3 Aspectos generales de los catalizadores en complejos metálicos

La palabra catálisis fue introducida por Berzelius en 1836 para describir los fenómenos relacionados con los procesos de descomposición mediante la presencia de ciertas sustancias las cuales permanecen sin cambio al final del proceso.<sup>27</sup>

El término de catálisis hoy se emplea para aquellas sustancias capaces de modificar la velocidad de una reacción química.

El catalizador se combina con los reactivos y sustrato para generar compuestos intermedios, facilitando así su transformación en productos a través de las etapas que componen un ciclo catalítico. La reacción de catálisis procede rápidamente porque el catalizador disminuye la energía de activación del proceso.

El efecto de un catalizador es puramente cinético, no permite que ninguna reacción termodinámica prohibida tenga lugar, únicamente acelera la velocidad de la reacción permitida.

El papel del catalizador es bajar la energía de activación. La velocidad de la reacción depende de la energía de activación a través de la constante de velocidad ( $k$ ). Esta constante depende también de la temperatura y la forma matemática de representarla es a través de la llamada ley de Arrhenius.

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

donde:  $k$  = constante de velocidad       $k_0$  = Factor preexponencial  
 $E_a$  = energía de activación       $T$  = Temp. en grados K.  
 $R$  = constante de los gases  
Ideales.

La efectividad del catalizador es expresada en términos de su cambio o frecuencia de repetición (turnover) que se define como “el número de moles de sustrato que reacciona por mol de catalizador por unidad de tiempo”.

Durante las pasadas décadas complejos de metales de transición solubles han llegado a ser muy importantes como catalizadores para una amplia gama de reacciones con aplicación industrial.

El punto de inicio de este desarrollo fue probablemente el descubrimiento de O. Roelen en 1938 sobre la reacción de olefinas con monóxido de carbono e hidrógeno para formar aldehídos (Proceso oxo o hidroformilación) el cual tiene lugar en presencia de carbonilos de cobalto. La solubilidad de este y otros complejos metálicos de elementos de transición activos junto con los reactivos constituyen la parte fundamental de la llamada catálisis homogénea en comparación con la catálisis heterogénea.

Los catalizadores solubles a menudo operan bajo condiciones suaves de presión y temperatura en comparación con catalizadores heterogéneos, así que la catálisis homogénea ofrece considerables ventajas en especificidad y selectividad, y es muy atractiva desde el punto de vista del estudio de sus mecanismos puesto que permiten que no existan problemas serios inherentes a los sistemas heterogéneos tales como son: el

tamaño de la partícula la calidad de la superficie, dosificación agitación, fenómenos de transporte de masa etc.

El éxito en la elucidación de sus mecanismos es debido al avance masivo de la química organometálica en los años recientes que ha provisto de numerosos métodos para preparar una amplia variedad de complejos con metales de transición permitiendo la investigación sistemática de las propiedades catalíticas como una función del metal y los ligantes.

Los complejos metálicos solubles ciertamente no desplazan a los óxidos metálicos heterogéneos y catalizadores metálicos en todas las áreas en este momento del desarrollo de la química.

Usualmente los catalizadores sólidos no son selectivos, esta desventaja la contrarrestan sus ventajas prácticas como es la versatilidad, resistencia al calor, fácil separación al final de la reacción y finalmente fácil regeneración de la especie catalítica, uno esperaría encontrar tendencias paralelas de funcionalidad entre catalizadores solubles y catalizadores sólidos pero esto no se da de manera general.

### **3.3.1 Iones de los Metales de Transición en Catálisis.**

Existen varias razones por las cuales los metales de transición juegan un papel importante en la catálisis.

Se definió a los metales de transición como aquellos que tienen parcialmente llenos sus orbitales en cualquiera de sus estados de oxidación. Los orbitales  $(n - 1)d$  tienen energía semejante a los orbitales  $ns$  o  $np$  por lo tanto forman parte de la capa de valencia. La ausencia de electrones en los orbitales  $d$ , hace posible que formen enlaces coordinados con moléculas neutras. Se consideran moléculas neutras por ejemplo a las olefinas, diolefinas conjugadas, monóxido de carbono, fosfinas, estibinas etc.

Dependiendo de las características de los ligantes que pueden unirse a estos metales de transición, se puede observar una gran variedad en la manera en que los enlaces pueden ser formados, donde el metal puede experimentar cambios en la distribución electrónica y asimismo inducir cambios en las moléculas que actúan como ligantes.

No es posible predecir cuál metal es más efectivo para tal o cual situación catalítica. Sin embargo existen ciertas tendencias evidentes. Los complejos solubles de Rh, Ir, Ru y Co son particularmente importantes en la hidrogenación de olefinas, Co y Rh son adecuados para la hidroformilación. Los catalizadores de Ni son preferidos para la ciclo-oligomerización del butadieno, mientras que la dimerización de olefinas requiere catalizadores metálicos del grupo VIII, asimismo Co y Ru son utilizados preferentemente para reacciones de oxidación.



### 3.3.2 Interacciones Metal Ligante.

En catálisis la utilidad de los complejos de los metales de transición no está dada únicamente por el número de sus orbitales d sino por su simetría. Los orbitales d pueden estar entre o sobre los ejes atómicos. Los híbridos de los cinco orbitales d con los orbitales externos s y p pueden dar lugar a una gran variedad de formas y orientaciones, la simetría de los orbitales es muy importante para la estabilidad del enlace.<sup>5</sup>

Los enlaces entre los metales de transición y moléculas orgánicas insaturadas se forman por la donación de electrones en dos direcciones opuestas: del ligante al metal (donación directa) y del metal al ligante (retroenlace). Para participar en este tipo de enlaces el metal deberá tener su capa d parcialmente ocupada, y las moléculas insaturadas deberán tener orbitales moleculares de antienlace vacíos.

El ejemplo más simple es el enlace formado entre átomos metálicos en los carbonilos metálicos (Fig 3.2). Para formar estos enlaces, el metal deberá estar en un estado de oxidación bajo, de preferencia 0 ó  $\pm 1$  y deberá tener orbitales vacíos capaces de aceptar los electrones donados por la molécula coordinada (CO) y orbitales d ocupados capaces de donar sus electrones al ligante.

El enlace de CO y otros ácidos  $\pi$  similares (la habilidad de los ligantes para aceptar densidad electrónica en los orbitales vacíos  $\pi$  se denomina acidez  $\pi$ ), involucra las siguientes contribuciones.

En primer lugar existe un traslapamiento dativo del orbital  $\sigma$  lleno del carbono hacia un orbital vacío del metal seguido de una interacción dativa de tipo  $\pi$  entre un orbital d o híbrido del metal a un orbital  $\pi^*$  vacío del CO (Figura 2a).

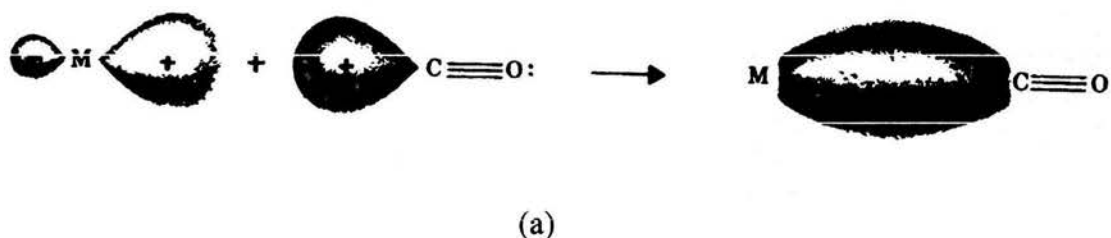


Figura 3.2a formación del enlace  $\sigma$  metálico-carbono empleando un par no compartido del ligante CO.

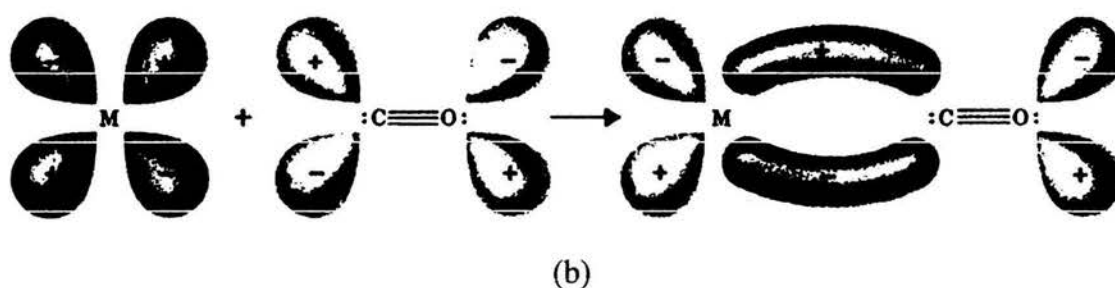


Fig. 3.2b formación del enlace  $\pi$  metal  $\longrightarrow$  carbono (se omiten los orbitales restantes del CO).

Este mecanismo de enlace es sinérgico, puesto que el desplazamiento de los electrones del metal hacia los orbitales del CO tenderá a hacer que el CO se convierta en un agrupamiento negativo y, en consecuencia, incrementa su basicidad a través del orbital  $\sigma$  del carbono; por otra parte, el desplazamiento electrónico del enlace  $\sigma$  hacia el metal tenderá a hacer que el CO sea electrodeficiente, exaltando así la fuerza receptora de sus orbitales  $\pi$ . Por lo tanto, los efectos de la formación del enlace  $\sigma$  fortalecen el enlace  $\pi$  y viceversa.

Las principales líneas de evidencia física que demuestran la naturaleza múltiple de los enlaces M-CO son las longitudes de enlace y los espectros vibracionales. De acuerdo con la descripción precedente del enlace, cuando la extensión de la retrodonación desde el metal hacia el CO aumenta, se fortalece el enlace M-C y se debilita C $\equiv$ O. Por lo tanto los enlaces múltiples se pondrán de manifiesto por un acortamiento de los enlaces C-O comparados con los enlaces simples M-C y con los triples C $\equiv$ O respectivamente. Aunque las longitudes del enlace C-O son bastante sensibles al orden de enlace, existe un acortamiento muy grande de los enlaces M-C en determinados compuestos que está de acuerdo con el enlace  $\pi$ .

La combinación de un enlace donador  $\sigma$  y un aceptor  $\pi$  como el mencionado anteriormente estabiliza muchos complejos de diferentes ligantes como por ejemplo N<sub>2</sub>; CN<sup>-</sup>; PCl<sub>3</sub>; P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; NO; C=S etc.

Por otra parte el modelo más popular para explicar el enlace entre olefinas, es el conocido como Dewar-Chatt-Duncanson (DCD).<sup>27</sup> Bajo la óptica de este modelo, el ligante dona densidad electrónica de su sistema  $\pi$  a un orbital metálico de simetría  $\sigma$  orientados al centro del enlace insaturado, como se muestra en el siguiente diagrama.



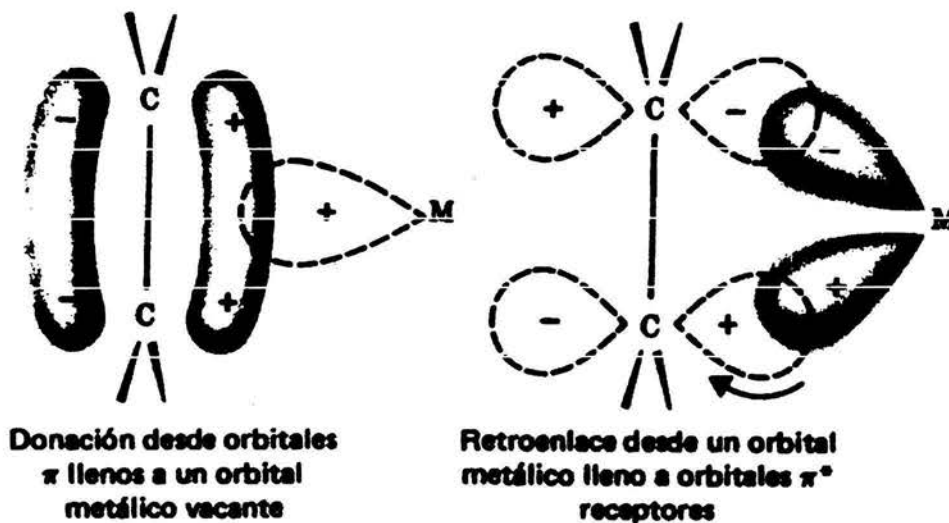


Fig. 3.3. Diagrama en los que se muestran una vista de los orbitales moleculares del enlace metal alqueno. La parte donadora del enlace se presenta a la izquierda y la parte relativa al retroenlace a la derecha.

En la Fig. 3.3 se muestra la descripción más útil del enlace en los complejos de alqueno. El enlace consta de dos componentes interdependientes.

a) traslapamiento de la densidad electrónica  $\pi$  del alqueno con un orbital receptor de tipo  $\sigma$  del átomo metálico; y b) un “retroenlace” que procede del flujo de densidad electrónica desde un orbital d metálico u otros orbitales híbridos llenos, al orbital antienlazante  $\pi^*$  de los átomos de carbono.

En consecuencia, ésto resulta similar a lo que se estudio para el enlace de CO y otros ligantes ácidos  $\pi$  y supone la retención de un carácter apreciable de “doble enlace” en la olefina. Por supuesto, la donación de electrones enlazantes  $\pi$  al orbital  $\sigma$  del átomo metálico y la introducción de electrones en el orbital antienlazante  $\pi$ , debilitan el enlace  $\pi$  de la olefina y en todos los casos, excepto en la sal aniónica de Zeise, existe un alargamiento significativo del enlace C-C de la olefina. Parece existir una correlación entre dicho alargamiento y el poder de atraer electrones que posee los sustituyentes de la olefina.

El resultado de la presencia simultánea de ambos enlaces es el fortalecimiento de uno por el otro. Este modelo, relativamente simple, es capaz de explicar una gran cantidad de hechos experimentales entre los que cabe destacar los siguientes:

La mayoría de los compuestos organometálicos<sup>27</sup> con ligantes donadores  $\pi$ , incluyen metales con bajo estado de oxidación, normalmente entre  $-1$  y  $2$ . De acuerdo al modelo DCD este hecho resulta razonable ya que un bajo estado oxidación significa una carga nuclear efectiva relativamente baja que propicia el fortalecimiento de la retrodonación

metal-ligante. Por otro lado la participación de los metales de los grupos 6 a 10 es explicable, ya que es en estos elementos en los que encontramos orbitales con simetría  $\pi$  ocupados y por lo tanto capaces de retrodonación.

### 3.3.3 Enlace Metal – CO<sup>27</sup>

La molécula de CO es un ligante fuerte. Cualitativamente la Teoría de O.M. nos dice que esto es debido particularmente a su capacidad aceptora  $\pi$ , los electrones en orbitales antienlazantes cancelan el efecto de los electrones en los correspondientes orbitales enlazantes. De aquí que los orbitales  $\pi^*$  del CO acepten densidad electrónica donada por el metal, por lo tanto la unión C-O es debilitada.

Este corolario ha sido confirmado experimentalmente por comparación de los espectros vibracionales del CO libre y coordinado. La frecuencia de extensión de un enlace (medidas por el espectro infrarrojo) es alta, el enlace es más estable. La molécula libre tiene una frecuencia  $\nu_{\text{CO}} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que los grupos carbonilos terminales en complejos carbonilo (tales como  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  o  $\text{Fe}(\text{CO})_3 [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ ) tienen  $\nu_{\text{CO}}$  en el intervalo de  $2100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ .

Presumiblemente el débil enlace de CO en coordinación juega un papel importante en la catálisis haciendo la molécula más susceptible al proceso, proporcionando un adecuado patrón de reacción en la esfera de coordinación del metal de transición.

### 3.3.4 Enlace Metal Olefina.<sup>27</sup>

El enlace coordinado de una molécula de olefina tiene una cercana similitud con el CO aunque la orientación de la molécula con respecto a metal es diferente en dos casos, como es conocido a partir del análisis de rayos X de la estructura del complejo carbonil metálico tiene un arreglo lineal M-C-O mientras que en el complejo de etileno ambos átomos de carbono están equidistantes del átomo metálico.

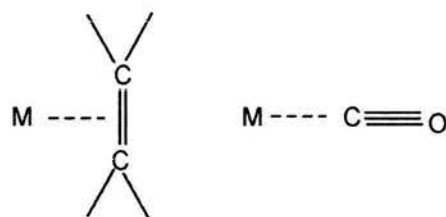


Figura 3.4. Comparación del enlace Metal-Olefina y el enlace Metal-Monóxido de carbono.

En la Fig 3.5 se muestra el enlace coordinado de la olefina con el metal de transición. Solo los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$  del O.M. de la olefina han sido tomado en consideración. Los enlaces C-C y C-H también son estables, el nivel de energía de los correspondientes O.M. son también bajos por la interacción efectiva con el orbital d del metal.

El orbital  $\pi$  de la olefina que contiene dos electrones, tiene una simetría  $\sigma$  con respecto al enlace Metal-Olefina. Este puede traslaparse con un orbital  $d\sigma$  vacío del metal con formación de un enlace coordinado  $\sigma$ . La teoría del campo ligante nos dice que entre el grupo de orbitales d, el orbital  $d\sigma$  representa siempre los mayores niveles de energía. Por lo tanto podemos esperar que el orbital  $d\sigma$  este vacío y por lo tanto disponible para la coordinación enlazante  $\sigma$ , los otros orbitales  $\sigma$  del metal (s y p) también participan en esta unión. Los orbitales vacíos  $\pi^*$  de la olefina tienen simetría  $\pi$  con respecto al enlace metal ← olefina.

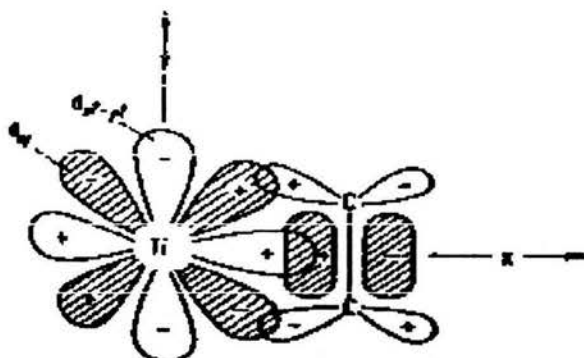
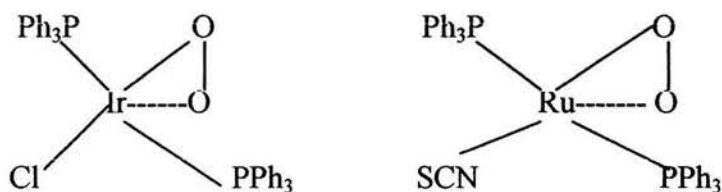


Fig. 3.5 Coordinación de una olefina (etileno) con un metal de transición (titanio) (los orbitales en un plano xy de un complejo octaédrico) (los orbitales ocupados están sombreados).

### 3.3.5 Enlace Metal- dioxígeno.<sup>2,6</sup>

En 1963 Vaska sintetiza los primeros complejos mononucleares diamagnéticos con dioxígeno, con elementos del grupo VIII (Co, Ir, Os, Ni, Ru, Pd,Pt).



Los complejos metal-dioxígeno son importantes por dos razones principales:

La primera para estudiar el modelo del complejo metal-dioxígeno y proporcionar un mejor entendimiento del oxígeno como acarreador en la hemoglobina y Segundo, la reacción de los complejos metálicos con dioxígeno que pueden proporcionar el descubrimiento de nuevos procesos para la oxidación de sustratos orgánicos mediante el modelo Metal-Oxígeno.

Los resultados de estas investigaciones han contribuido no solamente a elucidar los problemas biológicos, sino también a comprender los mecanismos de funcionamiento del oxígeno molecular como agente oxidante.

La interacción de complejos metálicos con dioxígeno puede proporcionar una sucesiva transferencia electrónica de especies metálicas dando complejos superóxido y peróxido  $MO_2$  y  $MOOM$  respectivamente. Vaska reserva el termino "superóxido" y "peróxido" para ligantes monohapto y dihapto coordinados con Oxígeno respectivamente. "Superóxido y peróxido" se refieren a iones libres  $O_2^-$  y  $O_2^{2-}$  respectivamente **Esquema 1**

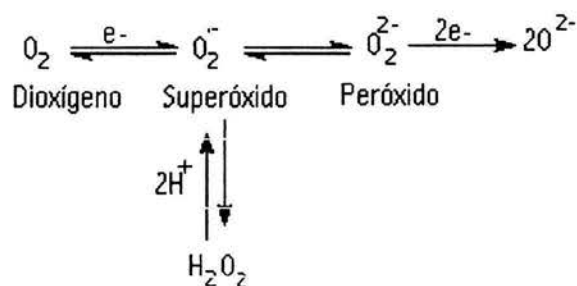


Fig. 3.7 Esquema 1. Transferencia electrónica de especies metálicas.

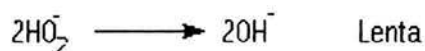
Los peróxidos iónicos que contienen  $O_2^{2-}$  se forman con los metales alcalinoterreos: Ca, Sr y Ba. El  $Na_2O_2$  se produce industrialmente mediante la oxidación directa del sodio. En una primera etapa esta reacción produce  $Na_2O$  que se oxida luego a  $Na_2O_2$ . Los peróxidos iónicos reaccionan con el agua o con los ácidos diluidos para dar  $H_2O_2$  comportándose además como agentes oxidantes poderosos. Los peróxidos pueden actuar eventualmente como agentes reductores frente a oxidantes efectivos como el ión  $MnO_4^-$

### Superóxidos

El  $O_2$  reacciona con K, Rb y Cs a presiones cercanas a la atmosférica para dar sólidos cristalinos de color naranja y fórmula  $MO_2$ .

El paramagnetismo de los superóxidos corresponde a la presencia de un electrón no apareado por cada dos átomos de oxígeno lo que es consistente con la existencia de los iones  $O_2^-$  (superóxido), que fue sugerida por Pauling.

Los superóxidos son agentes oxidantes poderosos y la reacción con agua es muy vigorosa.



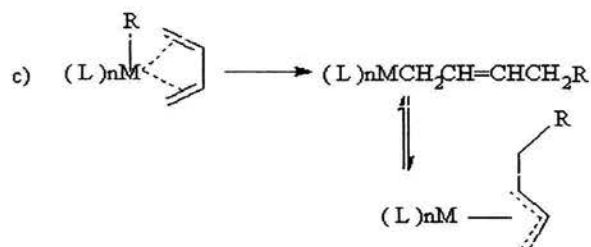
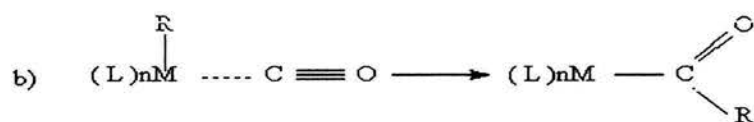
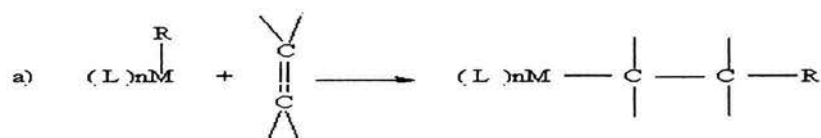
Análogamente los complejos de metales de transición pueden reducir dioxígeno a complejos superoxo muchos de los cuales son formados reversiblemente a temperatura ambiente.

### 3.4 Reacciones Claves en los procesos catalizados por coordinación.<sup>27</sup>

Los procesos catalíticos con complejos metálicos involucran varias reacciones claves. Solo unos pasos básicos han de ser considerados, los cuales en número variable y secuencia hacen posible el proceso catalítico.

#### 3.4.1 Procesos de Inserción.

El concepto de inserción se define como la reacción por medio de la cual un átomo o grupo de átomos se inserta entre dos átomos unidos inicialmente.

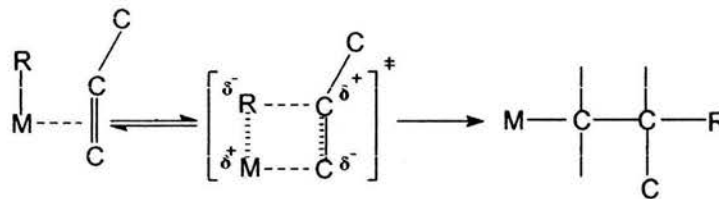


R= hidrógeno o grupo alquílico

sustrato = olefina o CO

La reacción (a) puede ser por ejemplo el proceso de crecimiento en la polimerización del etileno. Después del paso de la inserción el sitio de coordinación queda vacante y la inserción en el ciclo de coordinación puede repetirse. Cuando  $R = H$  podrá ser paso parcial en la hidrogenación de una olefina.

Esto asume que la inserción tiene lugar de manera concertada, en el estado de transición se incluyen simultáneamente enlaces que se rompen y que se forman ejemplo:



Las reacciones concertadas son caracterizadas por su baja energía de activación, las cuales son generalmente menores que la energía de disociación de los enlaces formados.

Para la inserción de una molécula de etileno dentro del enlace  $M-C$  en un complejo de etil Rodio, se han obtenido los siguientes parámetros de activación: Energía de activación  $E_a = 72$  kJ/mol.  $\Delta H^* = 69.5$  kJ/mol.  $\Delta F^* = 95.0$  kJ/mol.  $\Delta S = -81.4$  J/mol grado.

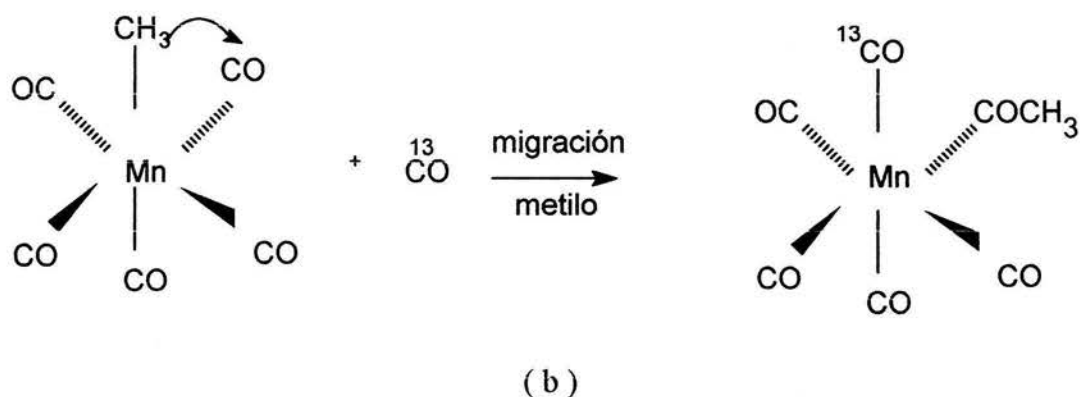
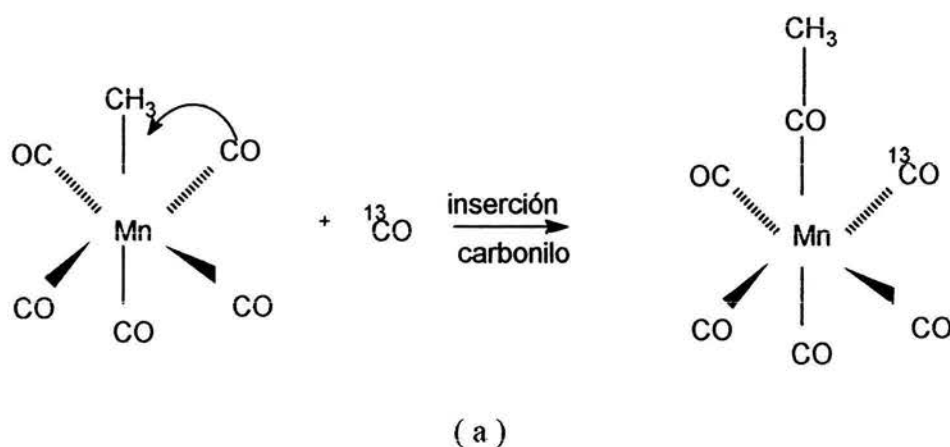
Datos experimentales concernientes a la energía del enlace  $M-C$  son relativamente pocos, sin embargo tales datos han sido estimados que están en el intervalo 125–380 kJ/mol. La fuerza de enlace coordinado del Rodio con el etileno por ejemplo se ha estimado como menor o igual a 130 kJ/mol. Aunque es de elevado límite, indica que el enlace metal olefina no es débil. Finalmente la ruptura del doble enlace  $C-C$  requiere 264 kJ/mol. Así que la energía de activación es considerablemente más baja que la energía de disociación de todos los enlaces involucrados.

Los parámetros de activación que han sido reportados para la inserción por ejemplo de  $CO$  dentro del enlace  $Mn-CH_3$   $E_a = 61.9$  kJ/mol,  $\Delta H^* = 59.4$  kJ/mol,  $\Delta F^* = 86.2$  kJ/mol.  $\Delta S^* = -88.3$  J/mol grado. Ambos ejemplos forman una sólida base para el supuesto mecanismo concertado.

Algunas discusiones han sido centradas sobre si la inserción tiene lugar en los sitios de coordinación de las uniones  $\sigma$  del ligante o si el ligante migra a los sitios de coordinación de la molécula del sustrato.



En el último de los casos esta pregunta parece establecida por evidencias experimentales en el pentacarbonilmanganeso el grupo metilo es carbonilado bajo la influencia de un exceso de CO, esto ha sido demostrado usando  $^{13}\text{CO}$ . La carbonilación incluye a la molécula original presentada en la esfera de coordinación del metal puesto que la entrada de CO es localizada cis el nuevo grupo formado. La estequímica de los productos fue examinada por espectroscopia infrarroja.

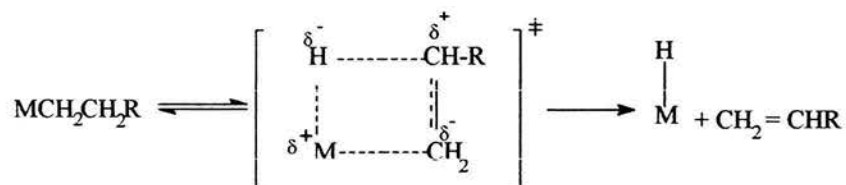


En el primer caso (a) el número de isómeros encontrados es mayor al que se observa experimentalmente en (b) por lo tanto esta es la ruta que se prefiere, siendo el grupo metilo el que migra.



### 3.4.2 Transferencia de H $\beta$ (eliminación $\beta$ ).

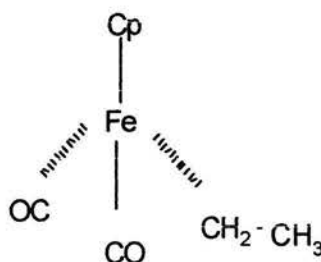
El inverso de la inserción, (eliminación $\beta$ ), representa la principal vía de descomposición para un complejo alquílico de un metal de transición.



El proceso se inicia con la desinserción del ligante alquílico para dar un complejo del alqueno y un hidruro metálico, que después elimina al alqueno. El proceso de descomposición puede evitarse diseñando complejos alquílicos, en los cuales no sea posible la eliminación  $\beta$ , ya sea porque los ligantes carezcan de hidrógeno en los átomos de carbono en posición  $\beta$  con respecto al metal (por ejemplo  $\text{PhCH}_2\text{-CH}_3$  o  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_3$ ), o porque el hidrógeno  $\beta$  se encuentra demasiado distante del metal para permitir que se produzca la desinserción (por ejemplo  $\text{C} = \text{CH}$ ).

Obsérvese también que la eliminación  $\beta$  no se puede efectuar a menos que haya un sitio vacío para que el hidrógeno lo ocupe en el paso de desinserción.

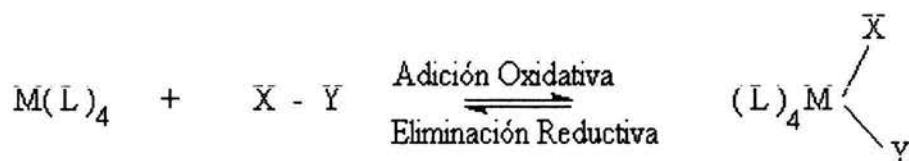
Por tanto, los complejos con 18 electrones que tienen ligantes que permanecen unidos al metal central, como el complejo de dicarbonilciclopentadienilhierro (II) que se muestra a continuación, son cinéticamente inertes con respecto a la eliminación  $\beta$ .





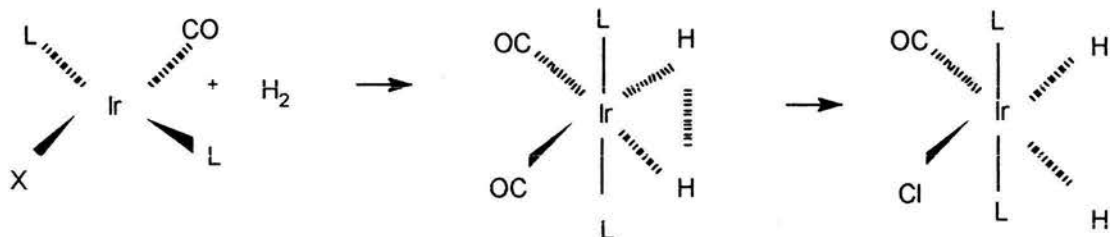


El proceso se denomina eliminación reductiva. Este ejemplo específico de adición oxidativa y eliminación reductiva se puede generalizar como sigue:

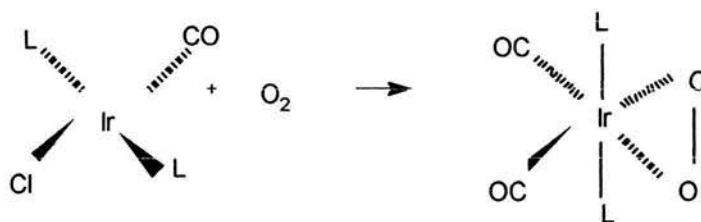


Para que ocurra la adición oxidativa es necesario que haya sitios de coordinación vacíos. Un complejo hexacoordinado no es un buen candidato a menos que pierda el ligante en el curso de la reacción y queden disponibles sitios para la interacción. Otro requisito es que haya orbitales adecuados disponibles para la formación de enlace. Un complejo de 14 electrones como  $[Fe(CO)_4]^{2+}$  solo tiene cuatro ligantes, pero para que formara el enlace X – Y sería necesario usar sus orbitales de antienlace, lo cual no es favorable desde el punto de vista energético.

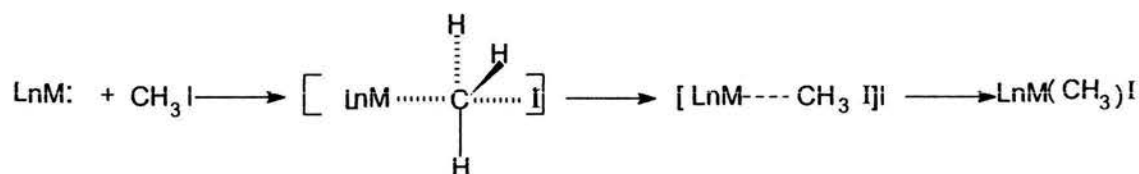
Los mecanismos de las adiciones oxidativas varían según la naturaleza X – Y. Si la unión X – Y es no polar, como en el caso de  $H_2$ , es más probable que se efectúe una reacción concertada que produzca un estado de transición con tres centros.



El dióxígeno también se agrega reversiblemente al complejo de Vaska, pero en este caso el enlace X – Y no se rompe en su totalidad. El orden de enlace del oxígeno se reduce de dos a prácticamente uno.



Cuando X – Y constituye una molécula polar electrófila como CH<sub>3</sub>I, las reacciones de adición oxidativa tienden a proceder mediante mecanismos S<sub>N</sub>2 en los que hay una transferencia de dos electrones, (a) o mediante mecanismos radicales de transferencia de un electrón (b).



o bien mediante un mecanismo vía radicales libres



La oxidación del metal es más fácil en sistemas ricos en electrones que en los que tienen pocos; por tanto, la adición oxidativa es más probable en metales de valencia baja. La facilidad de oxidación aumenta de la parte superior a la inferior en la tríada [Co (I) < Rh(I) < Ir (I) ] y la tendencia hacia la coordinación de cinco disminuye de izquierda a derecha a través de la serie de transición [Os(0) > Ir(I) > Pt (II) ]

#### 3.4.4 Disociación de ligante, Intercambio de ligante.<sup>27</sup>

Los complejos de metales de transición catalíticamente activos, son posiblemente formados a partir de complejos precursores por disociación de ligante (lo cual hace posible los sitios de coordinación). Un ejemplo se muestra en la secuencia de reacciones del rodio. El complejo de rodio originalmente empleado es (Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl reactivo de Wilkinson para la hidrogenación catalítica. Este compuesto pierde un ligante fosfínico formando la especie activa (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>RhCl el cual aunque se presenta en muy baja concentración actúa como el principal catalizador.

Los complejos de IrClL<sub>3</sub> por otro lado, tienen los ligantes de fosfina enlazados más fuertemente. Este complejo es muy activo para la adición oxidativa del hidrógeno pero no es efectivo en hidrogenación catalítica principalmente porque el hidruro complejo permanece hexacoordinado en solución y no hay lugar disponible para la olefina

Otra indicación de la importancia de disociación de ligante en los procesos catalíticos se proporciona mediante el ejemplo de la utilización del pentacarbonilo de hierro el cual actúa como catalizador de hidrogenación arriba de 160°C. Presuntamente la alta temperatura se requiere para poder expulsar el CO y hacer eficaz los sitios de coordinación para la adición oxidativa de hidrógeno y para la molécula del sustrato.

### 3.4.5 Las especies activas. La Regla de los 18 electrones.<sup>6</sup>

En el caso de los elementos representativos, a veces se usa la regla del octeto para predecir las fórmulas de los compuestos covalentes. Con base en esa regla, se supuso que el átomo central formaba enlaces tratando de que el número total de electrones alrededor de ese átomo fuera ocho; la capacidad máxima de los orbitales s y p. La regla sólo es válida para los elementos no metálicos del periodo 2, incluso en esos casos hay excepciones.

La regla de los 18 electrones se basa en un concepto similar; el ion del metal de transición central puede dar cabida a electrones en los orbitales s, p y d, lo que da un máximo de 18. Así pues, a los electrones que están en el conjunto exterior de orbitales en un metal puede añadir pares de electrones de bases de Lewis de modo que el total llegue a 18. Esta regla también tiene grandes limitaciones; en este caso, sólo es válida para metales en estados de oxidación muy bajos.

Los ejemplos clásicos son los complejos en los que el ligante es monóxido de carbono. Por ejemplo en el tetracarbonilo de níquel (0),  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , el níquel tiene una configuración electrónica  $[\text{Ar}]4s^23d^8$  con un total de 10 electrones exteriores. Según el enfoque puntual, cada molécula de monóxido de carbono dona dos electrones del par solitario del átomo de carbono. La unión de cuatro moléculas de monóxido proporcionaría ocho electrones adicionales, para dar un total de 18.

$$\begin{array}{l} \text{Electrones del níquel (} 4s^23d^8 \text{)} \qquad \qquad = 2 + 8 = 10 \\ \text{Electrones del monóxido de carbono.} \qquad = 4 \times 2 = 8 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{Total} = 18 \end{array}$$

Muchos complejos de metales en estados de oxidación bajos, pero no todos, obedecen la regla de los 18 electrones

### 3.5 Reacciones de oxidación en fase homogénea.

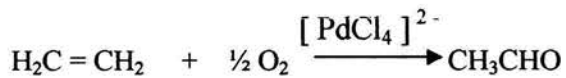
La oxidación en fase homogénea constituye un importante grupo de reacciones que han sido utilizadas por mucho tiempo en la industria química y se han estudiado sus mecanismos. Algunos de los procesos empleados industrialmente involucran la oxidación catalítica por complejos de metales de transición. La oxidación catalítica homogénea es usada cada vez de manera más frecuente debido a que se emplean condiciones suaves de reacción (presión y temperatura), lo anterior permite una alta eficiencia en los productos, además posee un alto grado de selectividad y es posible estudiar su comportamiento desde el punto de vista de sus mecanismos.

### 3.5.1 Proceso Wacker para la oxidación de olefinas a compuestos carbonílicos.

A mediados de la década de los años 50 la empresa alemana Wacker-Chemie introdujo un proceso para la producción de acetaldehído, un producto químico de amplio uso y alta demanda mediante la oxidación del etileno utilizando complejos solubles de paladio. Esta reacción fue posteriormente extendida a una variedad de olefinas, y se ha convertido en uno de los ejemplos más importantes de aplicación industrial de la catálisis homogénea

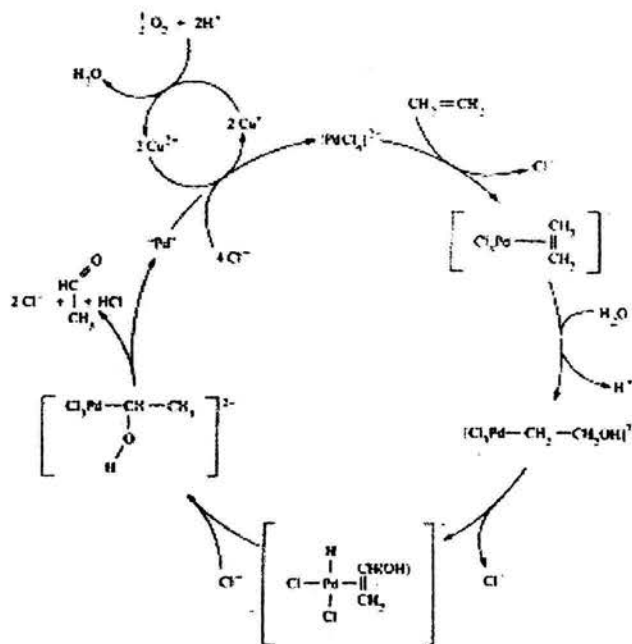
El proceso se representa de la siguiente manera:

Se describe la adición catalítica de oxígeno molecular a un alqueno.



El acetaldehído se oxida fácilmente a ácido acético y la transformación general de etileno a ácido representa una de las principales vías para su síntesis.

Ciclo Catalítico.



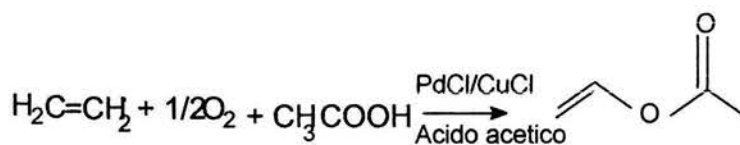
El ciclo puede descomponerse en tres reacciones:



La primera de ellas es estequiométrica y sería de poco valor por el costo del paladio, con excepción de que en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ , el paladio metálico se oxida de nuevo a  $\text{Pd}^{2+}$  antes de precipitarse (2). El  $\text{Cu}^+$  que se produce se reoxida con el oxígeno molecular. El mecanismo de transformación del etileno en acetaldehído ha sido estudiado en forma extensa y los intermediarios que se muestran en el ciclo anterior son aceptados actualmente por la mayoría de los químicos.

Las soluciones acuosas de Ir(III), Ru(III) y Rh(III) oxidan también las olefinas, probablemente por medio de un mecanismo similar.

Otra reacción de importancia industrial muy relacionada con la reacción Wacker es la acetoxilación de olefinas descubierta por Moiseev<sup>42</sup>, la cual ocurre en medio no acuoso en presencia de iones acetato.



En el caso del etileno, el producto es el acetato de vinilo, muy útil en la industria química. Otras olefinas producen los ésteres alílicos correspondientes. Aunque generalmente acompañados por cantidades significativas de una variedad de subproductos.

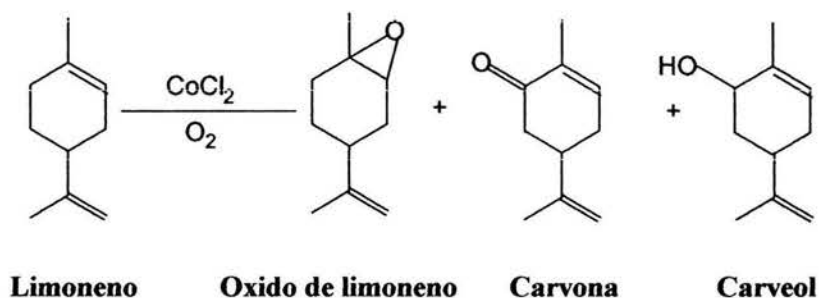
Otra reacción de oxidación es la efectuada por J. E. Remias y A. Sen<sup>28</sup> quienes comunicaron sus trabajos efectuados en la oxidación de sustratos bencílicos a los correspondientes ácidos carboxílicos por dióxigeno y por una combinación de óxido de nitrógeno y dióxido de silicio con los sustratos alquil naftaleno y alquil piridina.

El aldehído es el producto inicial pero es rápidamente convertido al correspondiente ácido, buenos rendimientos fueron obtenidos para una serie de alquilnaftalenos y alquilpiridinas. Estudios mecanísticos sugieren que el paso determinante es la separación del átomo de hidrógeno por el dióxido de nitrógeno formando el radical bencilo, el dióxido de selenio oxida este radical a los productos deseados.

El uso de ácidos naftóicos y piridímicos en la fabricación de productos farmacéuticos, tinturas, agricultura y monómeros de poliéster es muy común.

Los monoterpenos son productos naturales de bajo precio, ampliamente usados en la industria de saborizantes y fragancias, aldehídos, alcoholes y ésteres terpénicos muestran valiosas propiedades organolépticas, así como actividad biológica y fitosanitaria. M. J. Silva y colaboradores<sup>29</sup> reportaron la oxidación de limoneno, alfa pineno, beta pineno con dióxigeno en ácido acético y solución de acetonitrilo con  $\text{CoCl}_2$  como catalizador.

El limoneno y alfa pineno dan productos de oxidación alílica y epoxidación en una relación molar cercana a 1/1 con quimioselectividad para los productos correspondientes siendo más alta en acetonitrilo que en ácido acético. Por otro lado la oxidación de beta pineno con  $\text{CoCl}_2$ , como catalizador, da productos de alto valor como son: pinocarveol, pinocarbona Mirtenol, mirtenal en ácido acético como disolvente.



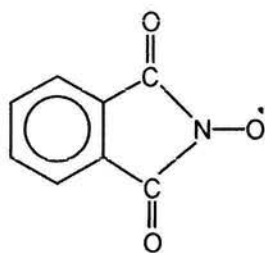
Varios metales de transición que catalizan la autooxidación han sido aplicados a procesos industriales (ejemplo la oxidación de ciclohexeno, p-xileno, cumeno etc ).

Investigaciones realizadas en el Instituto de Química de la UNAM<sup>8</sup>, reportaron procesos oxidativos en fase líquida que pueden ser aplicados a alquil bencenos; Estos procesos son catalizados por complejos de iones de metales de transición ( $\text{Co}^{+2}$ ), ( $\text{Co}^{+3}$ ) con derivados de beta dicetonas. En los artículos se muestran los resultados obtenidos para la oxidación en fase homogénea de orto, meta y para xileno a los correspondientes ácidos metil benzoicos.

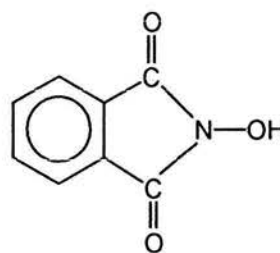
Trabajos posteriores de Y. Ishii<sup>9,10</sup>, hacen evidente que el acetilacetato de  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Co(III)}$ , combinados con la N-hidroxifalimida (NHPI) constituyen un buen sistema catalítico en la oxidación de sustratos orgánicos, dentro de los cuales se incluye el orto xileno.



El NHPI fue usado por primera vez por Masui como un eficaz portador de electrones para la oxidación electroquímica de alcoholes.<sup>32</sup> En un trabajo posterior se muestra la oxidación del hidrógeno alílico del isopreno con dióxígeno utilizando NHPI. Y. Ishii<sup>9,10</sup> reporta la oxidación de arenos combinando NHPI con sales metálicas como el  $\text{Co}(\text{acac})_n$  ( $n = 2$  o  $3$ ) bajo condiciones relativamente moderadas, sugiriendo la participación de un radical libre NOPI (N-oxifitalimida), como intermediario.



NOPI



NHPI

En su trabajo Y. Ishii<sup>9,10</sup> menciona que a pesar de que el papel del  $\text{Co}(\text{II})$  en la catálisis con NHPI en la oxidación aeróbica no es completamente comprendida, esta especie puede ser relacionada con la generación de N-oxifitalimida (NOPI) a partir de NHPI. En 2001 Reyna y colaboradores utilizaron el sistema  $\text{Co}(\text{III}) / \text{NHPI}$  para la síntesis de anhídrido ftálico a partir de orto-xileno dando mejores resultados que los reportados previamente.<sup>10</sup>



## IV. SECCION EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.

### 4.1 Material empleado.

#### 4.1.1 Reactivos.

$\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	Tri(fenil)fosfina.
$(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	Tri(m-tolil)fosfina.
$(\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$	Tri(p-anisil)fosfina.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	Tri(fenil)estibina.

Fueron obtenidos en Aldrich Chemical Co. y se utilizaron sin ulterior purificación.

Los reactivos tricloruro de Rutenio trihidratado; tri(fenil)fosfina; tri(m-tolil)fosfina; Tri(p-anisil)fosfina; tri(fenil)estibina; o-xileno, estireno (vinilbenceno); 1.3.5- trimetilbenceno (mesitileno); ciclohexeno; 4-etiltolueno; p-anisaldehido; p-tolualdehido; etilbenceno; anhídrido ftálico; Clorhidrato de hidroxilamina; fueron obtenidos comercialmente en Aldrich Chemical Co. Las manipulaciones de algunos reactivos se realizaron en atmósfera inerte y a temperatura ambiente.

Los siguiente disolventes grado HPLC: metanol, etanol se usaron como se recibieron. Asimismo el etanol absoluto, el diclorometano. Todos ellos fueron adquiridos en Aldrich Chemical Co., Merck y J.T. Baker.

La síntesis de la N-hidroxiftalimida se realizó de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>36</sup>

Los gases CO (monóxido de carbono) y O<sub>2</sub> (oxígeno) fueron también obtenidos comercialmente de Aga-Gas Inc.

#### **4.1.2 Instrumentación.**

Las constantes físicas y espectroscópicas de los productos sintetizados se determinaron con los siguientes instrumentos:

Los puntos de fusión se obtuvieron mediante la técnica capilar en un equipo Mel-Temp II conectado a un termómetro Fluke 51 II con termopar y no están corregidos.

Los espectros de absorción en infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro marca Nicolet FTIR modelo Magna 750 realizándose con pastillas de KBr para cada uno de los compuestos sintetizados. Las posiciones de las bandas están dadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de masas se realizaron en un espectrómetro JEOL JMS –AX505 HA a 70 eV por el método de impacto electrónico (IE) para pesos moleculares menores a 600 m/z. Para pesos moleculares mayores a 800 m/z, se utilizó un espectrómetro JEOL de alta resolución modelo JMS-SX102A mediante el método de FAB<sup>+</sup> en modo de Ion positivo.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) se determinaron en un espectrómetro JEOL GX 300 (300 MHz para <sup>1</sup>H y 75 MHz para <sup>13</sup>C) y en un espectrómetro Varian Unity Plus 500 (500 MHz para <sup>1</sup>H y 125.7 MHz para <sup>13</sup>C empleando CDCl<sub>3</sub> como disolvente y TMS como referencia interna. Los desplazamientos químicos están expresados en ppm.

La determinación estructural de los compuestos aquí descritos se realizó mediante difracción de Rayos X en monocristal con un difractómetro Siemens P4/PC a 293 K $\alpha$  usando radiación monocromática Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ). El sistema usado para los cálculos fue Siemens Shelxtl Plus (versión PC); la determinación de las estructuras se hizo por métodos directos y el refinamiento por un procedimiento completo de matriz de mínimos cuadrados.

Los experimentos para Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas, fueron realizados en un Cromatógrafo 5890 Serie II Chromatograph JAX –LEM –IQUI JEOL JMS-AX 505 HA

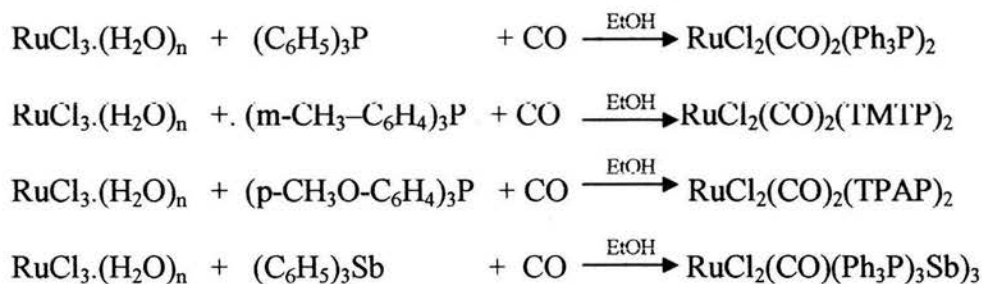
## 4.2 Procedimientos Experimentales

### 4.2.1 Preparación de los complejos carbonílicos de Rutenio II de acuerdo a la Técnica de Stephenson y Wilkinson.<sup>19</sup>

En un matraz redondo con burbujeador se colocó 1.0 mol de  $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_n$  en 30 ml de etanol. Se sometió a reflujo durante cinco horas haciendo pasar una corriente continua de CO (monóxido de carbono) y manteniendo agitación vigorosa. En estas condiciones se obtiene una solución roja oscura.

La solución recién preparada se enfría y se le agrega 3.0 moles de fosfina o estibina según sea el compuesto a obtener, se le adiciona un poco más de etanol (10 ml) y se lleva a reflujo nuevamente en atmósfera de nitrógeno o manteniendo el burbujeo de CO. A los pocos minutos (15 min.), empieza la precipitación de un sólido. Se filtra la solución y el sólido se recrystaliza en una mezcla de diclorometano-metanol.

Se prepararon los siguientes complejos carbonílicos de Rutenio (II)



Compuesto 1. diclorodicarbonilbis(trifenilfosfina)rutenio(II).

Compuesto 2. diclorodicarbonilbis(tri-m-tolilfosfina)rutenio(II).

Compuesto 3. diclorodicarbonilbis(tri-p-anisilfosfina)rutenio(II).

Compuesto 4. diclorocarboniltris(trifenilestibina)rutenio(II).

**Compuesto 1.** Rendimiento 76.2 % sólido amarillo. P.M. 752.7, P.F. 253°C  
 $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2$  Diclorodicarbonilbis(trifenilfosfina)rutenio(II).

E.M. [FAB<sup>+</sup> m/z ( % )]: 753(2.0), 717(5.1), 698(100), 653(61.2), 625(64), 547(45.9), 363(42.8), 262(45.9).

I.R. [pastilla)/KBr,  $\nu$  max  $\text{cm}^{-1}$ ], 3056(C-H aromático), 2058, 1992 (CO), 1433, 1571, 1481 (esqueleto aromático).

RMN <sup>1</sup>H [CDCl<sub>3</sub> + DMSO, 200.00 MHz,  $\delta$ (ppm)]: 7.94-7.84 [m, 12H fenilos], 7.44 – 7.40 [ m 18 fenilos].

RMN <sup>13</sup>C [DCI<sub>3</sub> + DMSO, 200.00 MHz,  $\delta$ (p.p.m)]: 191.12(2CO); 133.12; 133.01; 132.91; 130.45; 129.58; 127.10; 127.19; 127-10: 127.00.

**Compuesto 2.** Rendimiento 61.0 % sólido café. PM. 835.7. P.F. 236°C  
 $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{P})_2$  Diclorodicarbonilbis(tri-m-tolilfosfina) rutenio(II).

E.M. [FAB<sup>+</sup> m/z ( % )]: 836(2); 801(30.6); 773(100); 738(51); 709(30.6); 612(20.4).

I.R. [pastilla/KBr.  $\nu$  max.  $\text{cm}^{-1}$ ]: 2923(C-H aromático); 1997, 1976(CO); 1448; 1476; 1600 (esqueleto aromático).

RMN <sup>1</sup>H [CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz  $\delta$ (ppm)], 7.77 - 7.18 (m, 24 H, protones aromáticos ); 2.31(s, 18 protones CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C [CDCl<sub>3</sub> 75 MHz  $\delta$ (ppm)]: 137.63; 135.07; 131.74; 131.62; 131.28; 128.01; 127.95; 21.65.

**Compuesto 3.-** Rendimiento 57%, Sólido amarillo oscuro. P.M. 931.3; P.F. 256°C  
RuCl2(CO)2[(p-CH3O-C6H4)3P]2 Diclorodicarbonilbis(tri-p-anisilfosfina)  
rutenio(II).

E.M. [FAB<sup>+</sup> m/z (% )]: 932(2); 897(10); 869(100); 834(4); 805(8); 698(2); 591(2); 453(2).

I.R. [pastilla/KBr,  $\nu$  max.  $\text{cm}^{-1}$ ]: 2960 (C-H aromático); 2050, 1987 (CO) 1594, 1568; 1500 (esqueleto aromático).

RMN <sup>1</sup>H [CDCl<sub>3</sub>, 300.5311 MHz,  $\delta$ (ppm)]: 7.77 – 7.670( m, 12H. fenilos), 6.83 – 6.70 ( m 12H fenilos), 3.78( s 18H CH<sub>3</sub>O ).

RMN <sup>13</sup>C [CDCl<sub>3</sub>, 75.5757 MHz,  $\delta$ (ppm)]: 161.16(2CO), 135.88(fenilos), 123.93(C fenilos), 123.58(C fenilos), 113.79(fenilo); 52.25(CH<sub>3</sub>O).

**Compuesto 4.-** Rendimiento 58%. Sólido naranja. P.M. 1258. P.F. 204°C  
RuCl2(CO)(Ph3Sb)3 Diclorocarboniltris(trifenilestibina)rutenio(II).

E.M. [(FAB,<sup>+</sup> m/z (% )]: 1258(26); 1223(42.2); 871(100); 834(22.2).

I.R. [pastilla/KBr  $\nu$  max.  $\text{cm}^{-1}$ ]: 3049 (C-H aromático), 1967 (CO), 1430, 1479, 1574 (esqueleto aromático)

RMN <sup>1</sup>H [CDCl<sub>3</sub>, 300.5311 MHz,  $\delta$ (ppm)]: 7.44 - 6.41( m 45H, fenilos) no se puede definir bien la multiplicidad y por lo tanto se dificulta bien su asignación.

RMN <sup>13</sup>C [CDCl<sub>3</sub>, 75.5757 MHz  $\delta$ (ppm)]: 199.62(CO), 136.69( C orto); 133.24( C ipso a Sb); 131.50( C ipso a Sb); 129.7( C meta); 129.36(C meta); 128.74(C para); 128.52( C para ).

## 4.2.4 Análisis por difracción de rayos X Compuesto 1

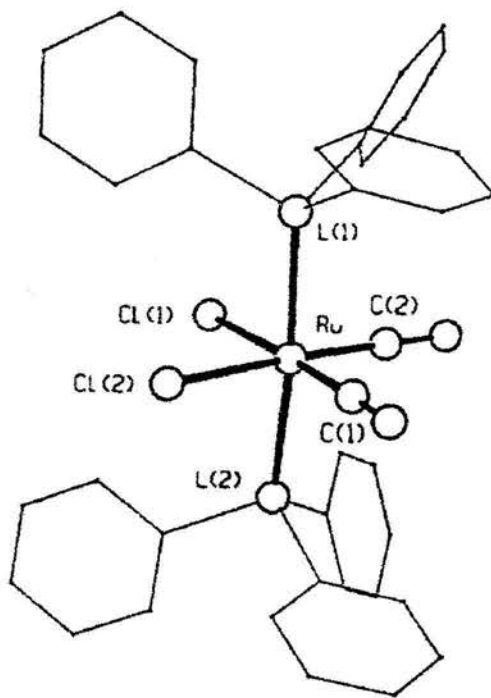
Fig. 4.1 Estructura del complejo  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ <sup>23</sup>

Tabla 1. Parámetros cristalográficos y rendimiento estructural

Datos	
Fórmula empírica	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2$
Peso fórmula	752.59
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{n}$
Dimensiones de Celda Unitaria	$a = 10.364(3)\text{Å}$ $b = 25.913(5)\text{Å}$ $c = 12.634(2)\text{Å}$
Volumen	3338 ( 2 )
Z	4
Densidad	$1.497 \text{ g/cm}^3$
Intervalo $\theta$	0-25
Reflexiones colectadas	5712
Coefficiente de absorción	$7.48 \text{ cm}^{-1}$
Sistema utilizado	SHELX76
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en F-matriz completa

Tabla 2. Longitudes de enlaces seleccionados del producto 1.

Longitudes de enlace seleccionados	Å	Longitudes de enlace seleccionados	Å
Ru-Cl(1)	2.426(1)	P(1) - C(131)	1.819(4)
Ru-Cl(2)	2.453(1)	P(2) - C(211)	1.829(4)
Ru-C(1)	1.865(4)	P(2) - C(221)	1.831(4)
Ru-C(2)	1.854(4)	P(2) - C(231)	1.829(4)
Ru-P(1)	2.4247(9)	C(1) - O(1)	1.134(5)
Ru-P(2)	2.4249(9)	C(2) - O(2)	1.127(5)
P(1)-(C-111)	1.835(4)		
P(1)-C(121)	1.837(4)		

Tabla 3. Ángulos de enlace seleccionados del producto 1.

Ángulos seleccionados	°	Ángulos seleccionados	°
Cl(1)-Ru-Cl(2)	95.71(1)	Cl(2) - Ru-P(1)	90.30(3)
Cl(1)-Ru-C(1)	177.2(1)	Cl(2) - Ru-P(2)	89.27(3)
Cl(1)-Ru-C(2)	93.1(1)	C(1) - Ru-C(2)	89.6(2)
Cl(1)-Ru-P(1)	87.25(3)	C(1) - Ru-P(1)	93.4(1)
Cl(1)-Ru-P(2)	88.13(3)	C(1) - Ru-P(2)	91.2(1)
Cl(2)-Ru-C(1)	81.5(1)	C(2) - Ru-P(1)	89.6(1)
Cl(2)-Ru-C(2)	171.1(1)	C(2) - Ru-P(2)	91.5(1)



### Análisis por Difracción de rayos X Compuesto 4

Este compuesto sugerido previamente<sup>19</sup> pudo ser analizado por difracción de Rayos X y su estructura se reporta por primera vez. Los parámetros cristalográficos más importantes obtenidos de la difracción de rayos X se resumen en la tabla 4.

Como se podrá observar en cada una de las estructuras obtenidas, la geometría alrededor del Rutenio(II) es de un octaedro. En las posiciones axiales se encuentran coordinadas al rutenio los dos ligantes  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  y el CO, los dos cloros ocupan las posiciones ecuatoriales (trans). Todos los enlaces formados alrededor del átomo de rutenio son del tipo  $\sigma$ .

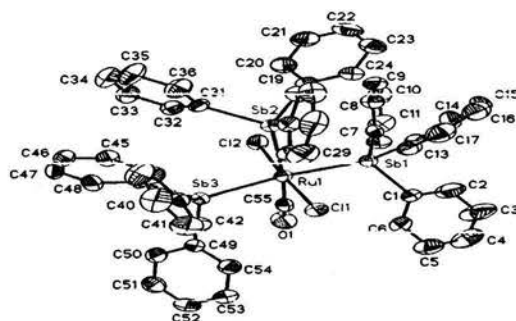


figura 4.2. Estructura del compuesto 4  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{Sb})_3$

Tabla 4. Parámetros cristalográficos y refinamiento estructural

DATOS	
Difractómetro	Bruker Smart AXS CCD area detector/phi
Temperatura	291 (2) K
Sistema utilizado	Siemen SHELXTL PLUS (PC versión)
Fórmula empírica	$\text{C}_{55}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{RuSb}_3$
Peso fórmula	1259.13
Sistema cristalino	Monoclínico
Tamaño del cristal /forma /color	0.18 x 0.12 x 0.08 mm /Prisma /Naranja
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda unitaria	$a = 18.707 (3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.132 (2) \text{ \AA}$ $\beta = 92.167 (3)^\circ$
	$c = 20.007 (3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4911.3(13) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidad	$1.703 \text{ g/cm}^3$
Intervalo $\theta$	1.86 – 25
Coefficiente de absorción	$2.081 \text{ mm}^{-1}$
Reflexiones colectadas	39663
Método de refinamiento	Mínimos cuadrados en $F^2$ –matriz completa
R final	$R = 0.0278$ $wR = 0.0525$

Tabla. 5. Longitudes de enlace seleccionados del Compuesto de Ru (II) Compuesto 4.

<b>Longitudes Enlace Seleccionados</b>	<b>Å</b>	<b>Longitudes de Enlace Seleccionados</b>	<b>Å</b>
Ru – C(55)	1.872	Sb(1) – C(1)	2.138
Ru – Cl(2)	2.4159	Sb(2) – C(25)	2.144
Ru – Cl(1)	2.4229	Sb(2) – C(19)	2.150
Ru – Sb(1)	2.6032	Sb(3) – C(43)	2.125
Ru – Sb(3)	2.6175	Sb(3) – C(37)	2.134
Ru – Sb(2)	2.7551	Sb(3) – C(49)	2.135
Sb(1) – C(7)	2.132	O(1) – C(55)	1.086
Sb(1) – C(13)	2.132	C(52)-C(53)	1.353

Tabla 6. Ángulos de enlace seleccionados de Ru (II) Compuesto 4.

<b>Ángulos Seleccionados</b>	<b>°</b>	<b>Ángulos Seleccionados</b>	<b>°</b>
C(55) – Ru – Cl(2)	87.93	Cl(1) – Ru – Sb(3)	84.68
C(55) – Ru – Cl(1)	94.08	Sb(1) – Ru – Sb(3)	171.902
Cl(2) – Ru – Cl(1)	175.71	C(55) – Ru – Sb(2)	170.84
C(55) – Ru – Sb(1)	90.14	Sb(1) – Ru – Sb(2)	92.606
Cl(2) – Ru – Sb(1)	88.24	Sb(3) – Ru – Sb(2)	91.398
Cl(1) – Ru – Sb(1)	87.97	C(7) – Ru – Sb(1)	99.81
C(55) – Ru – Sb(3)	86.99	Cl(1) – Ru – Sb(2)	94.74
Cl(2) – Ru – Sb(3)	99.22	C(7) – Sb – C(13)	102.27

**4.2.2 Preparación del promotor iniciador N-hidroxiftalimida (NHPI), de acuerdo a la técnica de W.R. Orndorff.<sup>32</sup>**

REACTIVOS	CANTIDADES
Anhídrido Ftálico	20.0 g
Clorhidrato de hidroxilamina	11.8 g
Carbonato de sodio.	9.0 g
Agua	45.5 ml.

**Procedimiento**

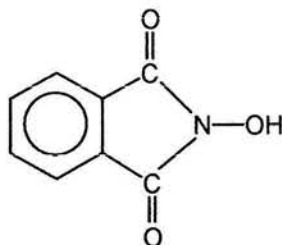
Los reactivos se ponen en un matraz Erlenmeyer y se calientan a baño maría a 60<sup>o</sup>C por una hora. El producto se deja enfriar a temperatura ambiente. El producto crudo es filtrado y secado.

**Purificación y recristalización.**

El producto crudo es disuelto en etanol caliente. A la solución se le agrega carbón activado para clarificar. La solución se filtra en caliente y se concentra. Se enfría y se cristaliza. Se filtra y se seca obteniéndose el producto puro.

**Resultado.**

Se obtuvieron 14.5 g de un precipitado blanco cristalino en forma de agujas con rendimiento de 68% y al ser caracterizado por Espectrometría de masas ( I.E. ) resultó ser N-hidroxiftalimida (NHPI). La estructura del producto es la siguiente:



### 4.2.3 Reacción de oxidación con los complejos de Rutenio (II) (previamente sintetizados) NHPI/O<sub>2</sub> con orto-xileno.

#### a) Equipo:

Se utilizó un equipo previamente diseñado<sup>11</sup> para llevar a cabo las reacciones de oxidación, el cual está representado en el diagrama 1 y consiste de una matraz con agua a reflujo por donde es burbujeado el Oxígeno que viene del tanque (gas comprimido) cuyo flujo es controlado por un rotámetro. El oxígeno caliente que proviene del sistema anterior entra en un segundo matraz donde se encuentran: el sustrato, el sistema precursor así como el promotor catalítico en reflujo durante el tiempo de reacción, al término la mezcla es analizada y cuantificados los productos por cromatografía de Gases-espectrometría de masas

#### Equipo

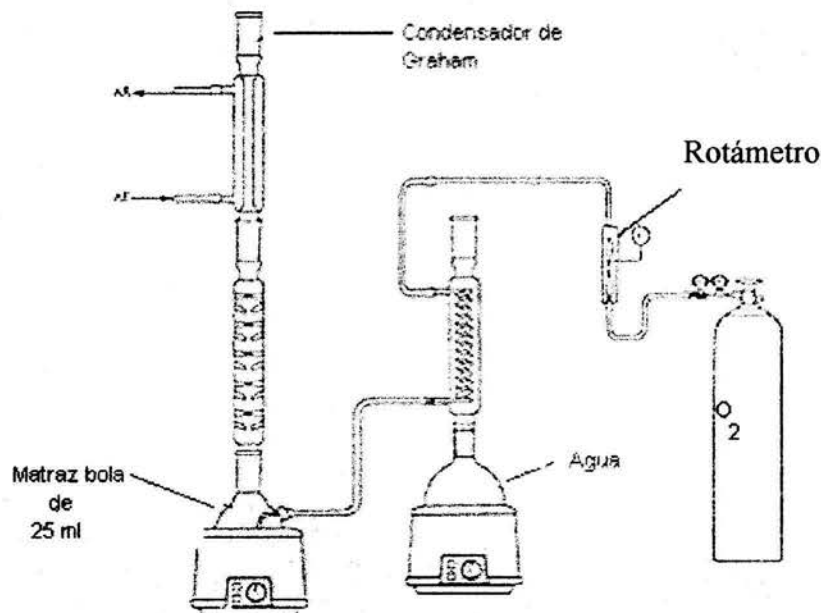


Fig. 4.3. Equipo utilizado.

**Sustratos:** Se seleccionó en esta parte o-xileno como sustrato para evaluar los productos de oxidación con el sistema previamente descrito, las proporciones así como las condiciones de reacción basadas en experimentos previos son mostradas en las tablas siguientes.

## 4.2.3.1 Reacciones de oxidación.

Tabla 7. Relación de Reactivos / sustrato / promotor catalítico.

Reactivos	Reactivos	Relación	Mmol
Sustrato	o-xileno	135	10.00
S.Catalítico.	[Ru]	1	0.074
S.Catalítico	NHPI	20	0.002
Disolvente 25ml	Acido acetico		

[Ru] =  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2$  L = fosfinas triarilicas;  $\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}_3$  L =  $\text{Ph}_3\text{Sb}$

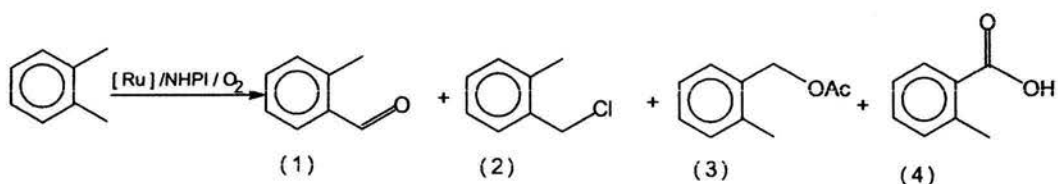
## Condiciones de la reacción.

Temperatura	110 <sup>0</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica

## Procedimiento

Los reactivos son colocados en el matraz bola con aditamento para el burbujeo. El sistema es puesto en las condiciones de reacción. Al terminar la misma, la solución es analizada por cromatografía en fase gaseosa.

## Reacción general.



## Resultados

La tabla 8 muestra los rendimientos de los productos 1 – 4 al utilizar los cuatro diferentes sistemas precursores a base de rutenio(II).

**Tabla 8.** oxidación de o-xileno.

Sistema catalítico	O-XILENO %	Compuesto (1) %	Compuesto (2) %	Compuesto (3) %	Compuesto (4) %
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2/\text{NHPI}/\text{O}_2$	0	29	6	20	45
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TMTP})_2/\text{NHPI}/\text{O}_2$	54	15	2	11	18
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{TPAP})_2/\text{NHPI}/\text{O}_2$	50	18	3	12	17
$\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{Sb})_3/\text{NHPI}/\text{O}_2$	0	17	0	28	55

### 4.2.4 Reacciones entre los sistemas $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2/\text{NHPI}/\text{O}_2$ y $\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}_3/\text{NHPI}/\text{O}_2$ con diferentes compuestos orgánicos como sustratos.

Una vez que se encuentran las condiciones óptimas para la reacción de oxidación en o-xileno se evaluó la posibilidad de probar otros sustratos susceptibles de oxidación con objeto de generalizar el estudio.

Se seleccionaron los complejos, diclorodicarbonilbis(trifenilfosfina)rutenio(II) y diclorocarboniltris(trifenilestibina)rutenio(II), basándose en los resultados de la tabla 8, dado que estos dos complejos fueron los que presentaron los mejores rendimientos en ácido toluico (compuesto 4) que es el producto final de la oxidación para estas condiciones.

Se utilizaron los siguientes sustratos: tolueno (metilbenceno), estireno (vinil benceno), mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno), ciclohexeno, p-anisaldehído(4-metoxi benzaldehído), p-tolualdehído, 4-etil tolueno, y etil benceno.

## SUSTRATO TOLUENO.

## Reacción general

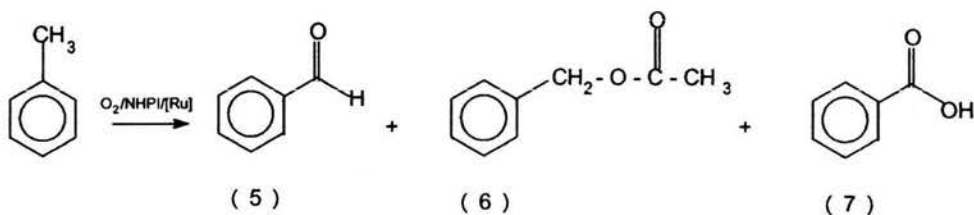


Tabla 9. Oxidación de tolueno.

Sistema catalítico	Compuesto 5 %	Compuesto 6 %	Compuesto 7 %
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2/\text{NHPI}/\text{O}_2$	58	14	28
$\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{Sb})_3/\text{NHPI}/\text{O}_2$	12	14	74

## Condiciones de la reacción.

Temperatura	110 <sup>0</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica



## SUSTRATO ESTIRENO.

## Reacción general

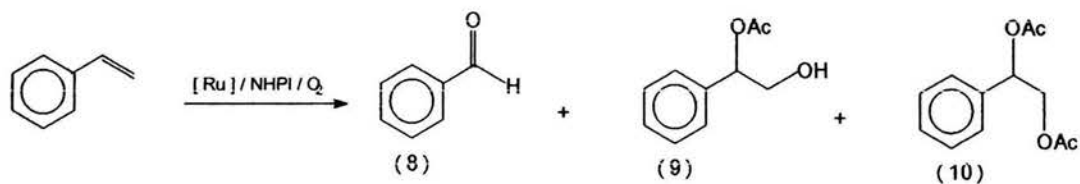


Tabla 10 Oxidación de estireno

CATALIZADOR	Estireno %	Compuesto 8 %	Compuesto 9 %	Compuesto 10 %
RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> NHPI/O <sub>2</sub>	25	25	15	35
RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ph <sub>3</sub> Sb) <sub>3</sub> /NHPI/O <sub>2</sub>	19	29	15	37

## Condiciones de la reacción.

Temperatura	110 <sup>0</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica

## SUSTRATO MESITILENO.

## Reacción general.

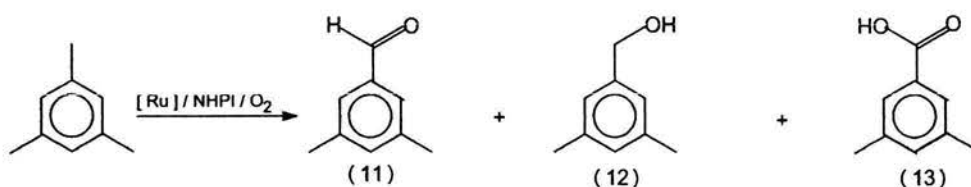


Tabla 11 Oxidación de mesitileno.

Sistema catalítico	Mesitylileno %	Compuesto(11) %	Compuesto(12) %	Compuesto (13) %
$RuCl_2(CO)_2(Ph_3P)_2/NHPI/O_2$	100	0	0	0
$RuCl_2(CO)(Ph_3Sb)_3/NHPI/O_2$	79	19	2	0

## Condiciones de la reacción

Temperatura	110 <sup>0</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica

Sistema Catalítico	Mesitylileno %	Compuesto (11) %	Compuesto (12) %	Compuesto (13) %
$RuCl_2(CO)_2(Ph_3P)_2/NHPI/O_2$	70	25	5	0
$RuCl_2(CO)(Ph_3Sb)_3/NHPI/O_2$	64	21	11	4

## Condiciones de la reacción

Temperatura	110 <sup>0</sup> C
Tiempo	48 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica

## SUSTRATO CICLOHEXENO.

## Reacción general

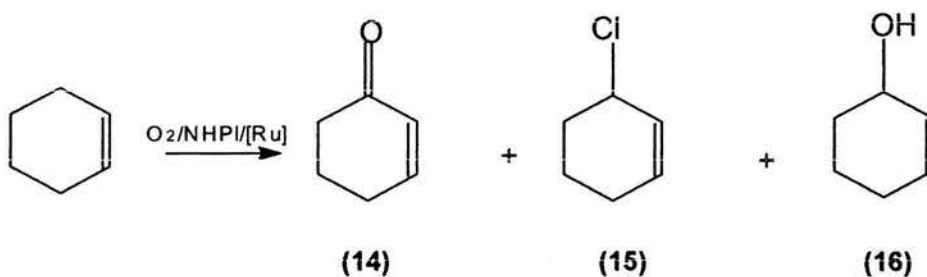


Tabla 12. Oxidación de Ciclohexeno.

Sistema catalítico	Compuesto(14) %	Compuesto(15) %	Compuesto(16) %
RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> /NHPI/O <sub>2</sub>	53	2	45
RuCl <sub>2</sub> (CO)(Ph <sub>3</sub> Sb) <sub>3</sub> /NHPI/O <sub>2</sub>	63	4	33

## Condiciones generales

Temperatura	110 <sup>o</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica.

## SUSTRATO P-ANISALDEHIDO

## Reacción general.

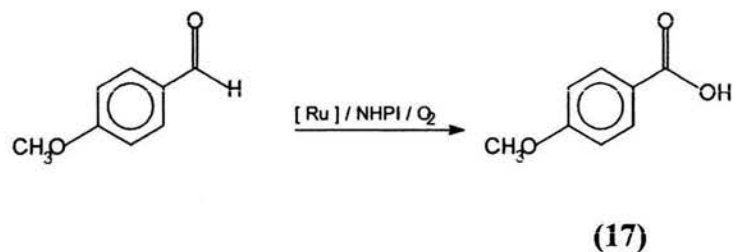


Tabla 13. Oxidación de aldehídos.

Sistema catalítico.	p-anisaldehído %	Compuesto(17) %
$\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2/\text{NHPI}/\text{O}_2$	60	40
$\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{Sb})_3/\text{NHPI}/\text{O}_2$	30	70

## Condiciones de la reacción.

Temperatura	110 <sup>0</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica.

## SUSTRATO P-TOLUALDEHIDO.

## Reacción general.

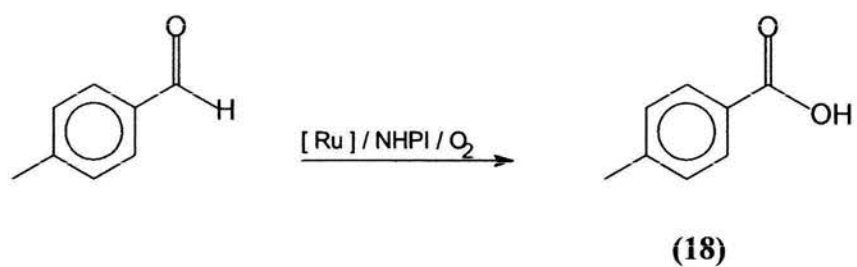


Tabla 14. Oxidación de aldehídos

Sistema catalítico.	p-tolualdehído %	Compuesto (18) %
RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> (Ph <sub>3</sub> P) <sub>2</sub> /NHPI/O <sub>2</sub>	30	70
RuCl <sub>2</sub> (CO) (Ph <sub>3</sub> Sb) <sub>3</sub> /NHPI/O <sub>2</sub>	3	97

## Condiciones de la reacción.

Temperatura	110 <sup>o</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica.

## SUSTRATO 4-ETIL TOLUENO.

## Reacción general.

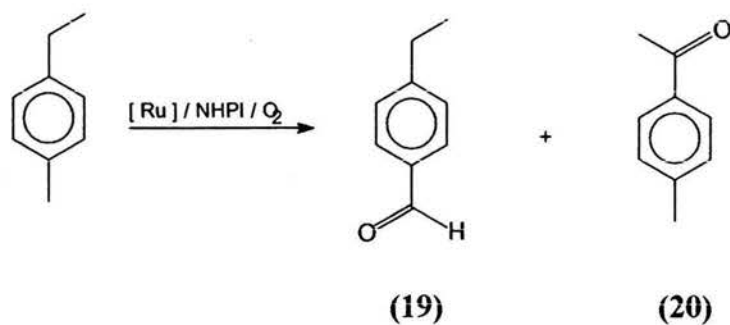


Tabla 15. Oxidación de 4-etil tolueno.

Sistema catalítico.	4-etil tolueno %	Compuesto (19) %	Compuesto (20) %
$RuCl_2(CO)(Ph_3Sb)_3/NHPI/O_2$	19	29	52

## Condiciones de la reacción.

Temperatura	110 <sup>o</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica.

4.2.5 Reacciones con el sistema  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{Sb})_3 / \text{NHPI} / \text{O}_2$  y etil benceno.

## SUSTRATO ETIL BENCENO.

## Reacción general.

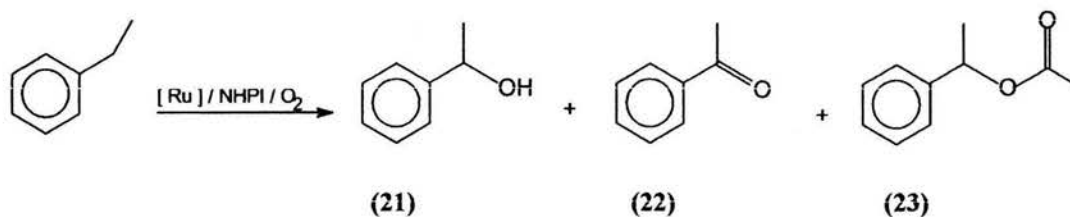


Tabla 16. Oxidación de etil benceno.

Sistema catalítico	Compuesto(21) %	Compuesto(22) %	Compuesto(23) %
$\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{Sb})_3/\text{NHPI}/\text{O}_2$	2	43	55

## Condiciones de la reacción.

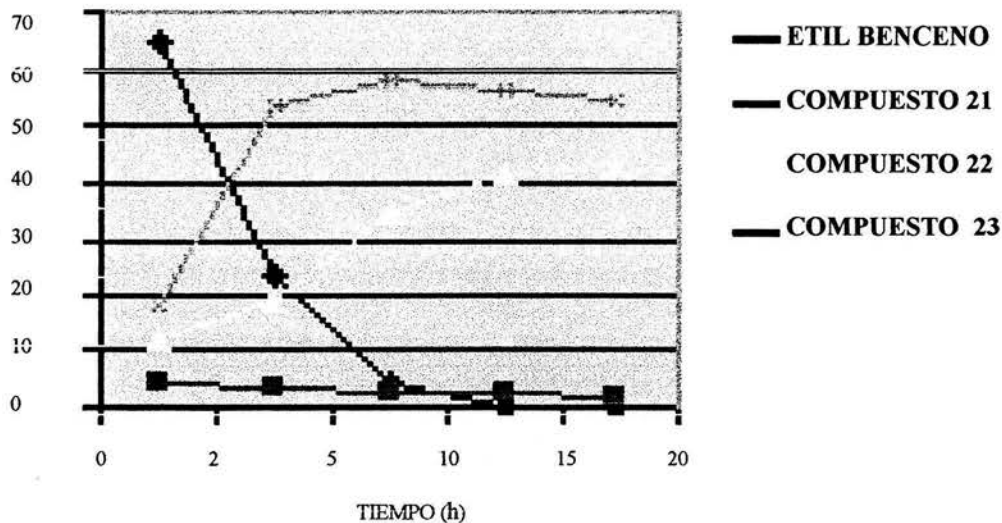
Temperatura	110 <sup>0</sup> C
Tiempo	24 hrs.
Flujo de O <sub>2</sub>	130 ml/min.
Presión	Atmosférica



En el caso de este último sustrato se llevo a cabo un experimento con el objeto de tener un seguimiento de la reacción con respecto al tiempo, el sistema catalítico utilizado fue Diclorocarboniltris(trifenilestibina)rutenio(II) /NHPI /O<sub>2</sub>. El resultado se ve en la tabla. 16 y en la gráfica 1.

Tabla 16. Rendimiento de los productos 21- 23.

HORAS	ETIL BENCENO	Compuesto 21 (%)	Compuesto 22 (%)	Compuesto 23 (%)
2	65	4	12	19
5	23	4	19	54
10	4	3	35	58
15	0	3	41	56
20	0	2	43	55



Gráfica 1 Productos del sustrato etil benceno.

Dado que la reacción de oxidación estudiada presentó un sistema catalítico donde es utilizado un complejo de Ru(II) con ligantes estibínicos y un promotor como es el caso de N-hidroxifitalimida, se llevaron a cabo los experimentos adicionales que a continuación se describen con el objeto de encontrar la importancia de la participación de cada uno de los componentes del sistema.

**Experimento T -1**

Cuando se pusieron 1.23 ml (10 mmol) de tolueno y 93 mg de  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_3$  (0.074 mmol) con 25 ml de ácido acético como disolvente se agitó y reflujo durante 24 hs y se le hizo pasar una corriente de  $\text{O}_2$  caliente a la mezcla de reacción. Se observó que no hubo reacción.

**Experimento T-2**

Se pusieron 1.23 ml (10 mmol) de tolueno y 326 mg (2mmol) de NHPI con 25 ml. de ácido acético se reflujo y agitó durante 24 hs, haciéndole pasar una corriente de  $\text{O}_2$  caliente. Terminado el tiempo se analizó la mezcla de reacción por cromatografía de gases-espectrometría de masas, obteniendo 8.0 % de ácido benzoico.

Cuando se pusieron 10 mmol de tolueno, 0.074 mmol de  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{Sb})_3$  y 2 mmoles de NHPI en 25 ml de ácido acético se reflujo y agitó por 24 hs haciéndole pasar una corriente de oxígeno caliente. Se obtuvieron 74% de ácido benzoico más los intermediarios de la reacción.

**Experimento T - 3**

Cuando se pusieron 1.17 ml (10mmol) de o-tolualdehído, 93 mg. de  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_3$  (0.074 mmol) y 25 ml de ácido acético (como disolvente) se agitó y reflujo durante 24 hs haciéndole pasar una corriente de oxígeno caliente, el análisis de la solución de reacción dio 72% de ácido 4-metil benzoico.

**Experimento T - 4**

Cuando se pusieron 1.17 ml (10 mmol) de p-tolualdehído, 326 mg (2mmol) de NHPI con 25 ml. de ácido acético y se agitó y reflujo durante 24 hs haciéndole pasar una corriente de oxígeno caliente. Se analizó la mezcla de reacción obteniendo 70% de ácido 4-metil benzoico.

Cuando se pusieron 10 mmol de tolualdehído, 0.074 mmol de  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_3$  y 2 mmoles de NHPI en 25 ml de ácido acético, se agitó y reflujo durante 24 hs haciéndole pasar una corriente de oxígeno caliente. Al analizar la mezcla de reacción se obtuvo 97% de ácido 4-metil benzoico.

**Experimento T - 5**

Se pusieron 326 mg (2mmol) de NHPI, 93 mg ( 0.074 mmol) de  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{SbPh}_3)_3$  y 10 ml de ácido acético, se agitó y reflujo durante 5 hs haciéndole pasar una corriente de oxígeno caliente, al termino del tiempo de reacción se evapora el ácido acético, obteniéndose un producto sólido de color verde (271 mg). T-5 se analizó en espectroscopía de I.R. Mostrando las siguientes bandas: 3421.9, 2984.0 (C - H) y 1963, 2065, 1734 (C = O). E.M. [FAB<sup>+</sup>, m/z (%]): 1801 (0.1), 1431 (2.5), 1105 (1.2), 835 (2.5), 675 (1.2), 504 (100).

Cuando se intentó la preparación anterior sin la adición de NHPI, el compuesto verde - T-5 no fue obtenido. Cuando este compuesto fue utilizado como precursor catalítico en la reacción de oxidación del etil benceno se obtuvieron 52% del compuesto **23** y 48% del compuesto **22**.

## Discusión.

Del análisis de los resultados obtenidos en el protocolo experimental puede observarse que el sistema oxidante en este trabajo consta de dos componentes uno de ellos a base de un complejo de coordinación del Rutenio(II) y la otra a base de (N-hidroxiftalimida) NHPI. En reportes previos de este tipo se habían utilizado compuestos de  $\text{Co}^{+3}$  <sup>(31)</sup> así como compuestos de  $\text{Co}^{+3} + \text{NHPI}$  <sup>(10)</sup> o bien compuestos mixtos  $\text{Co}^{+2}/\text{Mn}^{+3} + \text{NHPI}$  <sup>(11)</sup> para la oxidación de diferentes tipos de alquil bencenos.

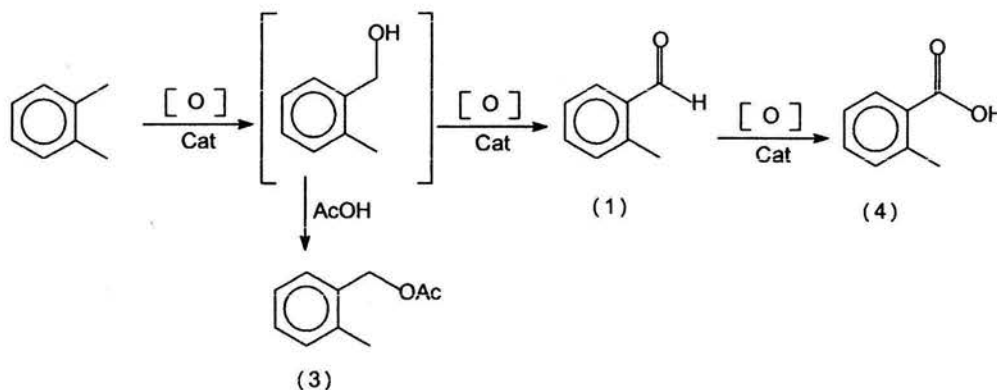
Particularmente para el caso de la oxidación de orto xileno, los sistemas anteriormente mencionados mostraron conversiones desde 25 hasta 70% en ácido toluído.

En el caso que nos ocupa los iones  $\text{Co}^{+2}$  y  $\text{Co}^{+3}$  son sustituidos por  $\text{Ru}^{+2}$  en presencia de NHPI y con este sistema fue estudiada la reacción de oxidación tanto de orto-xileno como de otros sustratos capaces de ser transformados.

En el caso de la oxidación de orto-xileno se utilizaron cuatro diferentes precursores Tabla 8 en donde puede apreciarse claramente que existen dos complejos que muestran la mayor actividad los cuales son  $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2\text{L}_2 / \text{NHPI} / \text{O}_2$  donde  $\text{L} = \text{PPh}_3$  y  $\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}_3 / \text{NHPI} / \text{O}_2$  donde  $\text{L} = \text{Ph}_3\text{Sb}$ .

De la tabla 8 se observa que el sistema con ligantes estibínicos muestra una actividad 20% mayor con respecto a la mostrada por el precursor con ligantes fosfínicos hacia la formación del ácido orto-toluído, no se observa en ninguno de los casos productos de ulterior oxidación del ácido o-toluído como las que se reportan previamente usando sistemas a base de Cobalto <sup>10,11</sup>

El esquema 1 muestra lo descrito anteriormente



Sistema catalítico =  $\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{L}_3 / \text{NHPI} / \text{O}_2$      $\text{L} = \text{Ph}_3\text{Sb}$

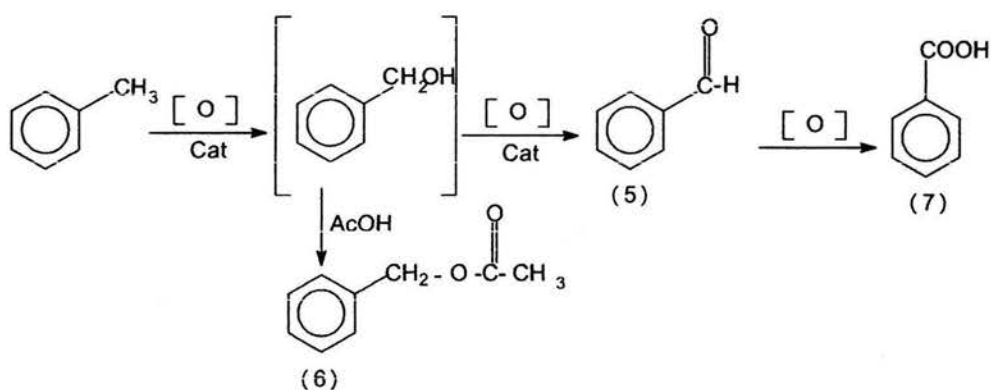
Esquema 1. Reacción con o-xileno.

Aquí puede observarse que el sistema de Rutenio con ligantes estibínicos, propicia una ruta regioselectiva hacia el ácido orto-toluico, también se observa que el ácido acético utilizado como disolvente cumple la función de proteger el grupo OH que se genera como primer intermediario estable en la reacción.

A continuación se describen los resultados al usar los dos sistemas que dieron los mejores resultados en la oxidación de o-xileno y se prueban con una serie de sustratos susceptibles de ser oxidados.

### Sustrato tolueno.

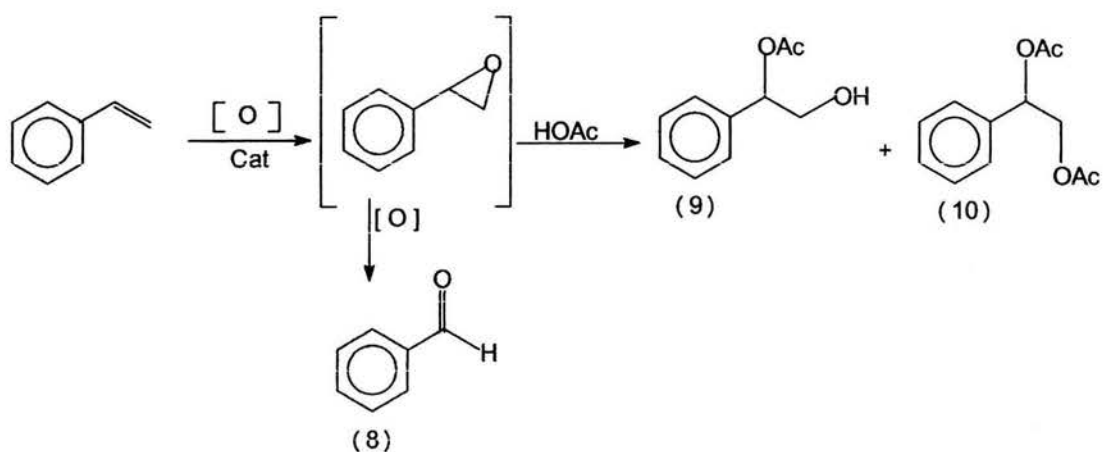
Cuando se llevó a cabo la oxidación de tolueno en las mismas condiciones de la reacción anterior puede observarse que es otra vez el derivado estibínico de rutenio el que muestra una actividad de cerca del 150 % mayor que la mostrada por el derivado fosfínico hacia la formación del ácido benzoico, asimismo también es observado (como en el caso de o-xileno) la protección del alcohol bencílico intermediario sin que se obtenga este libre. El esquema 2 muestra lo descrito anteriormente.



Esquema 2. Reacción con tolueno.

Sustrato estireno.

La oxidación de estireno al parecer va vía la formación de un epóxido como intermediario<sup>34</sup> (no detectado en este trabajo) ya que los productos de oxidación son los acetatos del diol producto de la apertura del oxirano, también se encuentra una importante proporción del aldehído correspondiente. El esquema 3, muestra lo anterior.<sup>26</sup>

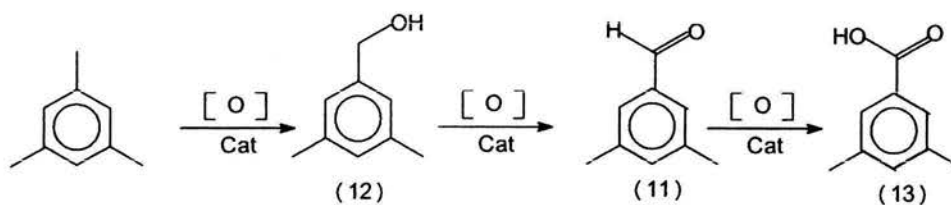


Esquema 3. Reacción con Estireno.

Sustrato 1,3,5-trimetil benceno ( mesitileno).

La oxidación de mesitileno en las mismas condiciones genera la activación de sólo uno de los grupos metilo, encontrándose en este caso el alcohol, el aldehído y el ácido solo que en proporciones moderadas a 24 horas de reacción, así cuando se llevo a cabo el proceso a 48 horas los rendimientos mejoraron pero aún de manera moderada, de todas maneras el sistema estibínico de rutenio es el responsable de la mayor actividad.

El esquema 4 muestra lo anterior.



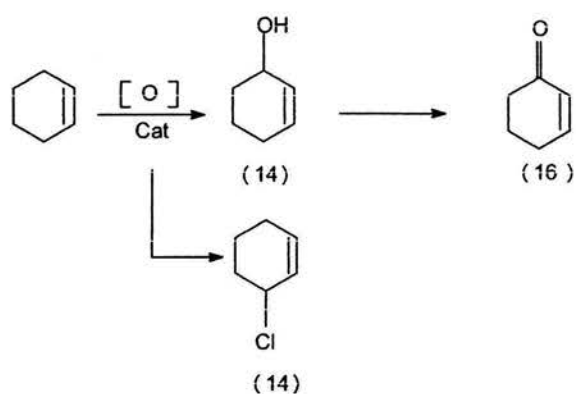
Esquema 4. Reacción con Mesitileno

## Sustrato Ciclohexeno

En el caso del ciclohexeno existen dos posibilidades de oxidación la alílica y la vinílica reportes previos<sup>35</sup> muestran que un sistema de  $\text{CoCl}_2$  en N-metilpirrolidina promueve exclusivamente la oxidación alílica en presencia de oxígeno molecular, por otra parte también se ha reportado la oxidación de ciclohexeno tanto vinílica como alílica con derivados de Acetilacetonato de  $\text{Co(III)}$ .<sup>36</sup>

En la presente tesis al utilizar el sistema aquí reportado se observa exclusivamente la activación de la posición alílica, como en casos anteriores la actividad del sistema a base de estibina como ligante resulta ser la mayor.

El esquema 5 muestra el proceso.

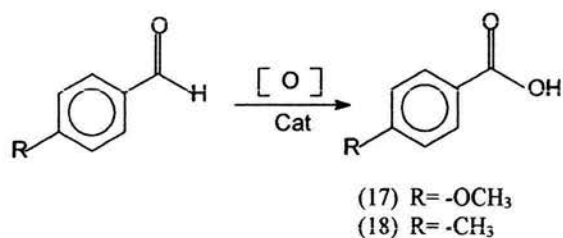


Esquema 5. Reacción con ciclohexeno



## Aldehídos como Sustratos

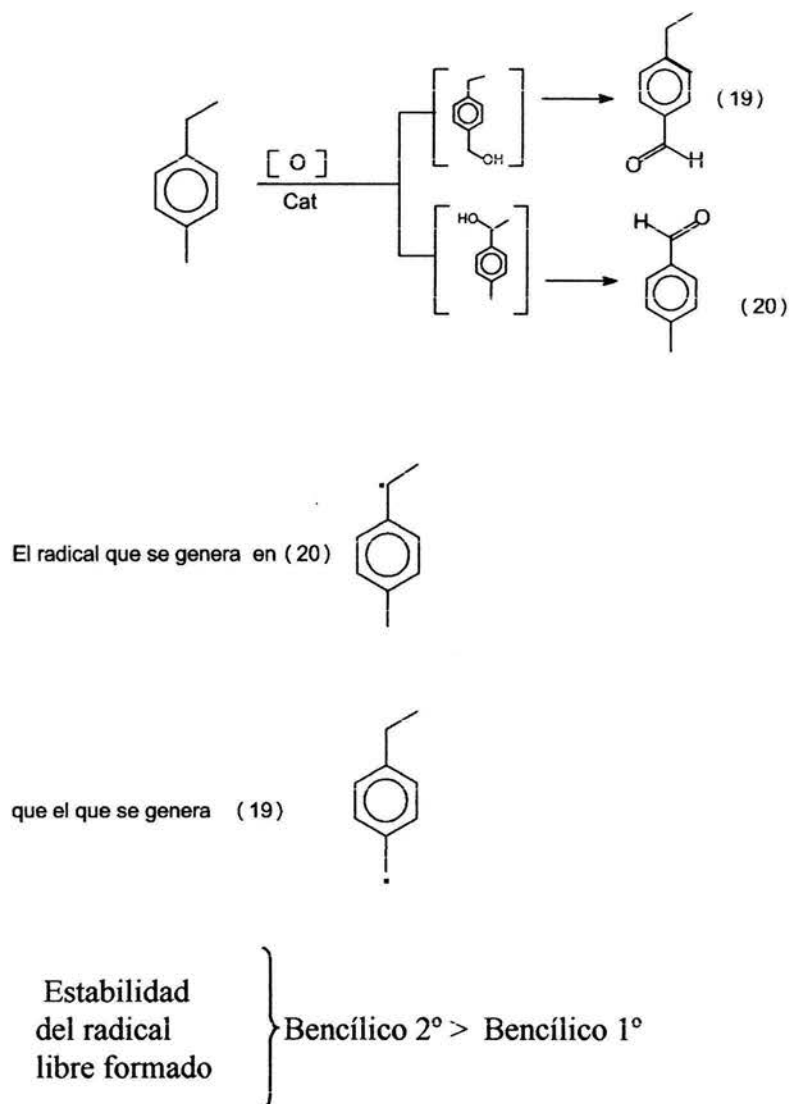
En esta parte fueron estudiados los aldehídos p-anisaldehído y p-tolualdehído, en ambos casos la reacción genera los ácidos carboxílicos correspondientes, cuando se utiliza el derivado de rutenio con ligantes estibínicos se encuentra que la reacción es casi cuantitativa generando 97 % de ácido toluico. El esquema 6 muestra lo anteriormente señalado.



Esquema 6. Reacción con aldehídos.

4-etil tolueno como sustrato.

El objetivo de utilizar este sustrato fue el de evaluar la reactividad de las dos cadenas hidrocarbonadas en el anillo aromático. Dado que el sistema catalítico basado en el complejo de rutenio con ligantes estibínicos muestra ser el más activo en este estudio, es el precursor  $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{Sb})_3 / \text{NHPI} / \text{O}_2$  el utilizado. Los resultados muestran que es el grupo etilo el mas susceptible de oxidarse debido a la estabilidad del radical que se forma. El esquema 7 muestra el proceso.

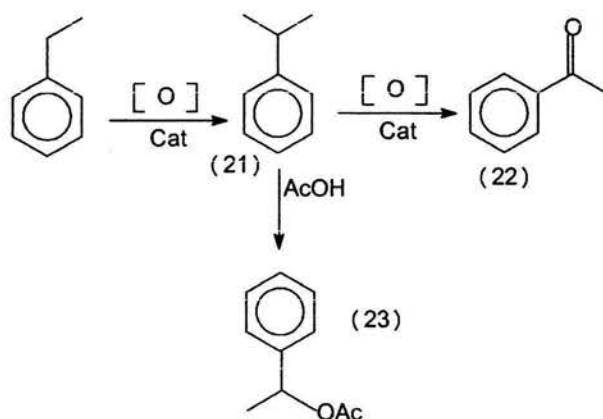


Esquema 7. Reacción con 4-etil tolueno

En ninguno de los casos se observaron productos posteriores de oxidación.

**Etil benceno como sustrato.**

En el caso de etil benceno se generan en el medio de la reacción dos productos: el alcohol bencílico y el producto final acetofenona sin embargo pudo también observarse la presencia de una concentración importante del alcohol protegido vía la formación del acetato, la tendencia con respecto al tiempo puede verse en la gráfica 1. El esquema 8 correspondiente se puede ver adelante.



Esquema 8. Reacción con etil benceno.

Los experimentos complementarios T-1 a T-5 que se llevaron a cabo con el objeto de determinar el papel de cada uno de los componentes del sistema oxidante y que utilizaron tolueno y orto-tolualdehído como sustratos, sugieren que hay dos posibles entidades responsables del proceso oxidativo.

Uno lo constituye NHPI la cual genera en presencia de oxígeno molecular el radical libre NOPI de acuerdo a reportes previos<sup>10,34</sup> este radical inicia la reacción que genera el radical hidroperóxido el cual da lugar a los productos de reacción<sup>37</sup>.

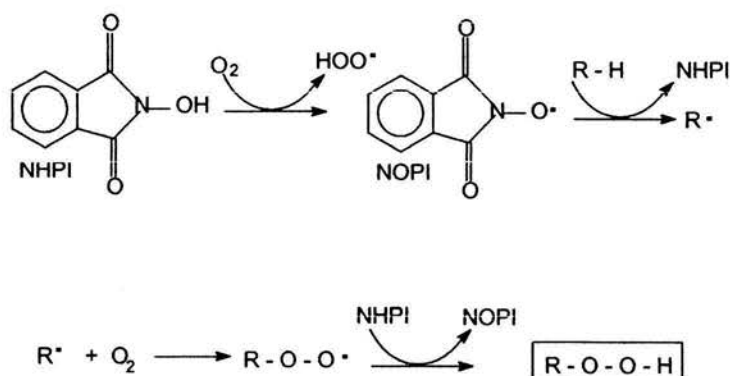
La segunda especie responsable de la oxidación y que puede llevarla a cabo de manera independiente la constituye el complejo de Ru(II) el cual puede en presencia de oxígeno generar también el radical hidroperóxido vía la reacción  $\text{Ru}^{+2} \longrightarrow \text{Ru}^{+3} + 1\text{e}^-$  esto último de acuerdo a lo reportado previamente para el caso de derivados Mn(II); Co(II); Cu(II)<sup>37</sup>.

Sin embargo cuando ambas especies NHPI / Ru(II) conforman un mismo sistema este se muestra con una actividad superior a la de cada una de las especies por separado ya que existen dos entidades capaces de iniciar la reacción en cadena.

El experimento T-5 genera un nuevo compuesto estibínico de Rutenio que solo es formado si existe NHPI y ácido acético en el medio de reacción, este compuesto fue aislado y usado con éxito para la reacción de oxidación de etil benceno, obteniéndose resultados comparables a los llevados a cabo en presencia del sistema precursor NHPI /  $\text{RuCOCl}_2\text{L}_3$  donde  $\text{L} = \text{SbPh}_3$ . Lo anterior sugiere que el complejo obtenido en T-5 es la entidad responsable del proceso, tal vez la presencia simultánea de NHPI con especies de Ru(II) haga sinérgica la formación de la verdadera especie catalítica.

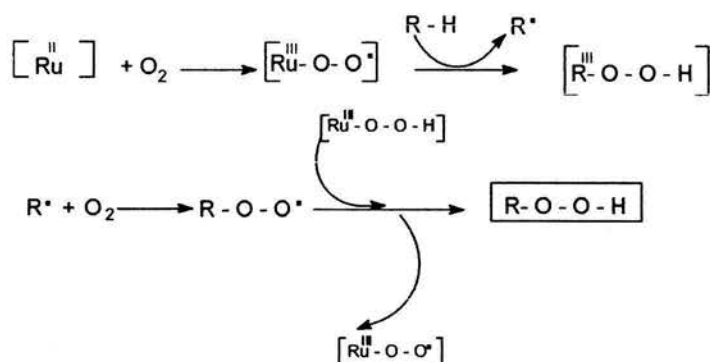
Basado en los resultados del presente trabajo y en observaciones previamente reportadas pueden sugerirse las siguientes trayectorias en la reacción estudiada.

1.- Caso del promotor NHPI

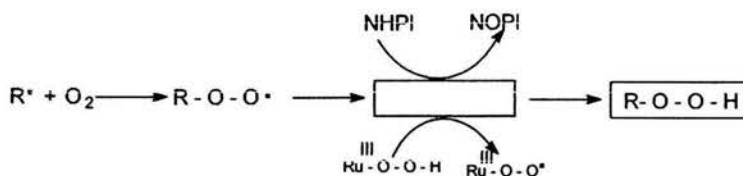
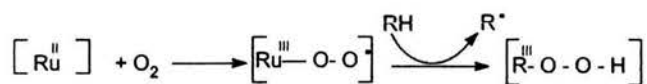


Los hidroperóxidos dan lugar a los ulteriores productos de oxidación

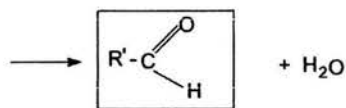
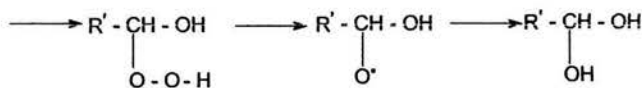
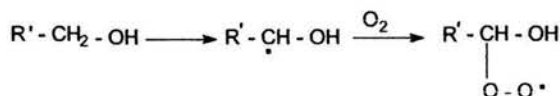
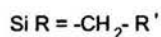
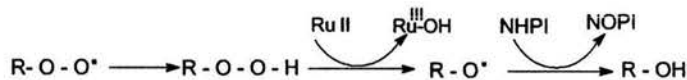
2.- Caso del promotor [Ru(II)].



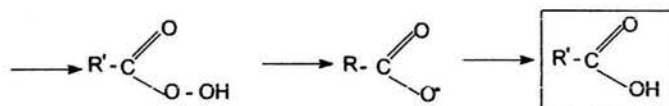
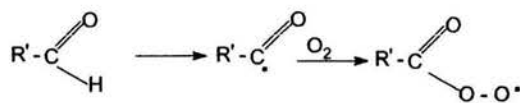
3.- Caso del sistema promotor NHPI + [Ru(II)].



El radical hidropéroxido es la entidad que da lugar a todos los productos de oxidación



De la misma forma



En cuanto a la diferente reactividad observada para el sistema de rutenio con fosfinas o estibinas como ligantes, estudios previos comunicados por nuestro grupo tanto en hidroformilación,<sup>40</sup> como en amidocarbonilación,<sup>41</sup> hacen evidente que en caso de cobalto los ligantes estibínicos, no son fácilmente dissociables en la esfera de coordinación promoviendo así la separación de otros ligantes (CO). Un comportamiento similar podría ser sugerido para el caso de rutenio basado en la estructura de los precursores sintetizados, en el caso de  $\text{Ph}_3\text{Sb}$  como ligante se obtiene el complejo  $\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{SbPh}_3)_3$ . Este último complejo puede perder CO para dar la entidad que activa la molécula de oxígeno, generando el radical iniciador del proceso.

## Conclusiones.

- 1.- Se estudió la reacción de oxidación de diferentes sustratos orgánicos con el sistema  $[\text{Ru(II)}] / \text{NHPI} / \text{O}_2$  donde  $[\text{Ru(II)}]$  es un complejo cloro carbonil fosfinico o estibínico de Ru(II).
- 2.- Se encuentra que el derivado estibínico tiene una mayor actividad sobre los derivados fosfinicos de Ru(II).
- 3.- Se describe por primera vez la estructura del complejo  $\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{SbPh}_3)_3$ , el cual se muestra como el precursor catalítico más activo en la reacción de oxidación estudiada.
- 4.- Se encuentra que el sistema combinado  $[\text{Ru(II)}] / \text{NHPI}$  muestra mayor actividad que los precursores  $[\text{Ru(II)}]$ , o NHPI por separado.
- 5.- En el caso de los alquil bencenos estudiados, el radical libre que propaga la reacción siempre es el que está en la posición bencílica.
- 6.- Cuando el sustrato es estireno la oxidación se lleva a cabo vía la formación y apertura de un oxirano.
- 7.- Cuando hay competencia entre la oxidación vinílica y la alílica es esta última la que se da de manera exclusiva en el sistema estudiado.
- 8.- Se encuentra que el sistema  $[\text{RuII}] / \text{NHPI}$  evoluciona en presencia de  $\text{O}_2$  y ácido acético (disolvente) a un sistema probablemente de Rutenio(III), el cual genera la entidad catalítica real.
- 9.- El sistema utilizado en esta tesis constituye un oxidante moderado, ya que no se detectan productos de oxidación ulteriores en los sustratos estudiados.



## VII. BIBLIOGRAFIA

1. Elaine, A.S; Kenneth, R. S The Chemistry of Rutenium. Elsevier Science Publishing Netherlans **1984**.
2. Huheey, J. E; Keiter, R. L. Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad.4ª. Ed., Oxford University Press, Harla México, México, **1997**.
3. Shiver, D. F; Atkins, P.W; Langford,C.H. Química Inorgánica. Edit. Reverte 2ª ed.**1998**
4. Homogeneous Catálisis. Industrial Application and Implication. Am.Chem.Soc. Washington D.C. **1968**
5. Cotton, F.A.; Wilkinson, G. Inorganic Chemistry. 5ª ed. John Wiley. Sons USA **1998**.
6. Rayner, G.; Canham Química Inorg. Descriptiva, 2ª ed. Pearson –Educación México **2000**.
7. Masui, M.; Ozaki, S. J. Chem. Soc. Chem. Commun. (**1983**) 479.
8. Cabrera, A.; Gómez Lara, J.; Pérez, A.; Rosas, N. Afinidad 431 (**1991**) 55
9. Ishii, Y.; Iwahama, T. ; Sakaguchi, S. ; Nakayama, K.; Nishiyama, Y. J.Org. Chem, 61 (**1996**) 4520
10. Ishii, Y. J. Molecular Catalysis A: 117, (**1997**) 123.
11. Reyna L. J.; Sierra, L. R. Catálisis Homogénea. Obtención de Anhídrido Ftálico por Oxidación de o-xileno. Tesis de Licenciatura UNAM **2001**.
12. Seddon, E.A, Seddon,K.R. The Chemistry of Ruthenium Elsevier, Amsterdam, **1984**
13. Sheldon, R.A.; Kochi, J. K. ; Metal Catalized Oxidation of Inorganic compounds, Academic Press. New York, London. Sydney Sn. Fco. **1981**.
14. Naota, T. ; Takaya, H. ; Murahashi, S.I. Ruthenium Catalyzed Reaction of Organic Synthesis. Chem. Rev. 98 (**1998**) 2599.
15. Fahey, D. R. J. Org Chem. 38, (**1973**) 3343.

16. James, B.R.; Markham, L. D.; Hui, B.C.; Rempel, G.L. *J. Chem. Dalton* T. 9 (1973) 2247
17. Takao, K.; Fujiwara, Y.; Imanaka, T.; Teranishi, S. *Chemical Society of Japan* (1970) 1153.
18. Collman, J.P.; Roper, W. R. *J. Am Chem. Soc.* 87 (1965) 4008.
19. Stephenson, T. A. Wilkinson, G. J. *Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) 945.
20. Lupin, M. S.; Shaw, B. L., *J. Chem. Soc (A)* (1968) 741.
21. Cleare, M. J.; Johnson, M.; Griffith, W.P. *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 372.
22. Bruce, M.I.; Benett, M.A.; Matheson, T.W; Smith, A. K. *Inorg. Synt.* 21 (1982) 74
23. Batista, A. A.; Zukerman, J, Oliva, G.; Souza, D. H. *Polyhedron* 4 (1994) 689.
24. Evans, D.; Osborn, J.A.; Jardine, F.H.; Wilkinson. *Nature* 208 (1965) 1203.
25. Fahey, D. R. *J. Org. Chem.* 88 (1978) 801.
26. Perrin, D.D.; Armarego, W:L:F. *Purification of Laboratory Chemical.* 3a.ed. Pergamon, Press, Great Britain, 1998.
27. Olive, G.H.; Olivé, S. *Coordination and Catalysis*, Edit Verlag Chemie Weinheim, New York. 1977. Cap. 7.
28. Remias, J. E.; Sen, A. *J. Mol. Catal. A: Chemical* 201 (2003) 63.
29. Da Silva, M. J.; Robles, P.; Dutenhefner, L. M.; Gusevaskaya, E. V. *J.Mol. Catal. A:* 201 (2003) 71.
30. Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of The Transition Metals.* 2a ed. John, Y.W. 8c Suns, New York 1994.
31. Goñi, H. *Síntesis y caracterización de nuevos Complejos Dicarbonílicos de Rutenio(II).* Tesis de Licenciatura. UNAM 1975
32. Orndorff, W.R. Pratt, D. S. *Am. Chem. J.* 47 (1912) 89.

33. Mannar, R.M.; Salam, J.J.; Shri, Ch. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 201 (2003) 119.
34. Iwahama, I.; Sakaguchi, S.; Ishii, Y. *Chem. Commun.* (1999) 727
35. Alper, H.; Harustrak, M. *J. Mol. Catal.* 84 (1993) 87
36. Cabrera, A.; Pérez, A.M.; Salinas, M.; Rosas, N. *Synth React Inorg. Met. Orga. Chem.* 35 (1995) 1507.
37. Minisci, F.; Recupero, F.; Pedulli, G.F.; Laccarini. *J. Mol. Catal. A.* 204 205 a. 63.
38. Minisci, F.; Recupero, F.; Fontane, F.; Bjoravik, F.; Lignon, L. *Synlett.* (2002) 610
39. Fisher, E. C. *J. Organomet Chem.* 7 (1967) 481.
40. Sharma, P.; Cabrera, A.; Arias.J.L.; Le Legadec, R.; Manzo, R.L. M. Sharma *MGMC* 22 (1999) 95.
41. Cabrera, A.; Sharma, P.; Arias, J. L.; Velasco, L.; Pérez Flores, J; Gómez, R.M. *J. J. Mol. Catal A:* 212 (2004) 19.
42. Moiseev, I.I.; Vargaftik, M.N.; Syrkin, Y.K.; *J.Gen.Chem,URSS* 821 (1960)
43. Lena, R. R.; Stephenson, T. A.; Swikes, E. S. *J.C. S. Dalton* (1970)
44. Lena, R. R.; Stephenson, T. A.; Swikes, E. S. *J.C.S Dalton* (1973)

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**