



3
29/01/84

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Estudios Superiores
CUAUTITLAN

DESOXIMACION CON CARBONILOS METALICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

MIGUEL ANGEL FLORES DIAZ

Director de Tesis: M. en C. Armando Cabrera Ortíz



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.

I N D I C E

INTRODUCCIÓN

OBJETIVO

CAPITULO 1 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN
ELEMENTOS DE TRANSICIÓN
EL LENGUAJE DE LA COORDINACIÓN
CARBONILOS METALICOS

CAPITULO 2 CATÁLISIS

CAPITULO 3 OXIMAS
DESOXIMACIÓN

CAPITULO 4 PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO 5 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

FIGURAS

BIBLIOGRAFIA

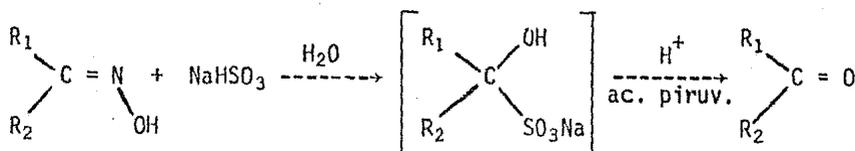
INTRODUCCION

HASTA HACE ALGUNAS DÉCADAS NO SE HABIA DADO LA IMPORTANCIA DEBIDA A LA FORMACIÓN DE OXIMAS, SIN ENBARGO SE HA ENCONTRADO EN LA ACTUALIDAD UN CAMPO GRANDE DE APLICACIÓN AL USAR LAS MISMAS, PARA LA PROTECCIÓN DE GRUPOS CARBONILOS HACIA LA SÍNTESIS DE MOLÉCULAS ESTRUCTURALMENTE COMPLEJAS. CIERTAS REACCIONES DE LAS OXIMAS SON BIEN CONOCIDAS Y HAN SIDO MATERIAL BIBLIOGRÁFICO POR AÑOS, ENTRE ESTAS ESTÁN LA HIDRÓLISIS A CETONAS (DESOXIMACIÓN), LA REDUCCIÓN A AMINAS Y DERIVADOS DE LA HIDROXILAMINA, LA OXIDACIÓN A NITROCOMPUESTOS, Y REACCIONES DE REORDENACIÓN COMO LA DE BECKMAN Y LA DE NEVER (17).

POR OTRO LADO LA QUÍMICA INORGÁNICA HA MOSTRADO UN INTERÉS CRECIENTE EN EL CAMPO DE LA INVESTIGACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS Y DE COORDINACIÓN, A ALGUNOS DE ELLOS SE LES HA ENCONTRADO UN USO IMPORTANTE COMO CATALIZADORES EN DIVERSOS PROCESOS TALES COMO SON: LA OXIDACIÓN DE OLEFINAS, EL PROCESO "OXO", LA ISOMERIZACIÓN DE OLEFINAS, ETC. (18). LO ANTERIOR, AUNADO A LA BÚSQUEDA ACTUAL HACIA LA APLICACIÓN DE DICHOS COMPUESTOS EN OTROS PROCESOS AUMENTA SU INTERÉS, DADO QUE UNA OXIMA ES UNA ENTIDAD QUE PUEDE SER USADA COMO LIGANTE EN LA ESFERA DE COORDINACIÓN DE UN METAL, PODRIA LLEVARSE A CABO UN ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DICHO LIGANTE COORDINADO EN LA REACCIÓN DE DESOXIMACIÓN.

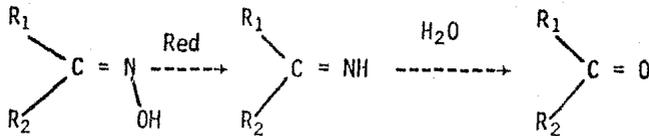
UNA DE LAS PRIMERAS REACCIONES DE DESOXIMACIÓN FUE REPORTADA EN 1887 POR VONN PECHMANN (20), DONDE UNA α -OXIMINO CETONA ES CONVERTIDA EN α -DICETONA EN PRESENCIA DE ÁCIDO NITROSO (2), A PARTIR DE ENTONCES SE HAN REPORTADO NUMEROSOS MÉTODOS SIENDO EN LAS DOS ÚLTIMAS DECADAS DONDE SE HA INCREMENTADO EL NÚMERO DE TRABAJOS EN DICHO CAMPO, LOS QUE ENFATIZAN LAS CONDICIONES MODERADAS EN LAS CUALES SE PUEDE LLEVAR A CABO LA REACCIÓN - ASÍ COMO LOS ALTOS RENDIMIENTOS DEL PRODUCTO DE LA MISMA.

LAS OXIMAS SE HIDROLIZAN A COMPUESTOS CARBÓNICOS Y SALES DE HIDROXILAMINA Y RESULTA DIFÍCIL EN ALGUNOS CASOS EL PROCESO - DEBIDO A SU CARACTERÍSTICA REVERSIBLE (18,19). UNO DE LOS MÉTODOS DE DESOXIMACIÓN MÁS COMUNES ES LA HIDRÓLISIS ÁCIDA LA - CUAL PUEDE SER LLEVADA A CABO EN PRESENCIA DE ÁCIDO PIRÚVICO.

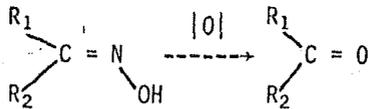


LA REDUCCIÓN DE UNA OXIMA A AMINA SUELE SER UNA REACCIÓN MUY ÚTIL QUE PUEDE LLEVARSE A CABO MEDIANTE DIFERENTES SISTEMAS - REDUCTORES (17). POR OTRO LADO EL USO DE IONES METÁLICOS ESTÁ SIENDO INCREMENTADO DEBIDO A SU CONVENIENTE POTENCIAL REDOX, TENEMOS ASÍ AL $Ti(III)$ (21), $V(II)$ (10), $Mo(III)$ (21), $Fe(CO)_5$ (-16), LOS CUALES REDUCEN LA OXIMA A LA CORRESPONDIENTE IMINA - SEGUIDA DESPUÉS DE HIDRÓLISIS PARA DAR EL COMPUESTO CARBÓNÍ--

LICO.



LA OXIDACIÓN DE LAS OXIMAS DA LUGAR A NITROCOMPUESTOS A TRAVÉS DE ÁCIDOS NITRONICOS INTERMEDIOS; EL ÁCIDO PEROXITRIFLUORACETICO ES UN REACTIVO EXCELENTE PARA CONSEGUIR ESTA CONVERSION(17) SIN EMBARGO LA REGENERACIÓN DE CETONAS MEDIANTE SISTEMAS OXIDANTES HA SIDO INTERESANTE, ASÍ TENEMOS LA DESOXIMACIÓN CON -- PERÓXIDOS TALES COMO: PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (13) Y PERÓXI-BIS-(TRIFENILFOSFINA) DE PALADIO IV (22). SE TIENE TAMBIÉN EL USO DE ACETATO DE CROMO (8), NITRATO DE TALIO (23), CLOROCROMATO -- DE PIRIDINIO (24,26), AGUA DE BROMO (25), TRIFLUORURO DE COBALTO (27) Y SALES DE NITRONIO Y NITROSONIO (28); Y RECIENTEMENTE EL USO DE ANHIDRIDO BENCENSELENICO (14), TODAS LAS REACCIONES SE PRESENTAN ESQUEMATICAMENTE DE LA SIGUIENTE FORMA:



R_1 Y R_2 PUEDE SER H, ALQUILO, ARILO.

EN TODOS LOS CASOS ANTERIORES SE ENCUENTRA QUE LAS REACCIONES SON ESTEQUIMÉTRICAS Y SÓLO EXISTE UN CASO EN QUE EL PROCESO --

TRANSCURRE CATALITICAMENTE (2).

DADO LO ANTERIOR, EL DESARROLLAR SISTEMAS QUE PRESENTEN CARACTERÍSTICAS CATALÍTICAS SERÁ DE INTERÉS PRÁCTICO Y ECONÓMICO. - POR CONSIGUIENTE, ÉSTO ABRE UN CAMPO PARA ESTUDIAR LA CATALISIS APLICADA A LA REGENERACIÓN DE OXIMAS, EN DONDE LOS COMPLEJOS ORGANOMETÁLICOS Y DE COORDINACIÓN PUEDEN SER COMPUESTOS - ADECUADOS PARA EXPERIMENTAR EN DIFERENTES CONDICIONES DE REACCIÓN. TENIENDO COMO ANTECEDENTE LO ANTERIOR; EN ESTE TRABAJO SE REPORTA EL USO DE COMPUESTOS CARBONÍlicos DEL TIPO $M(CO)_6$ Y $M(CO)_4L_2$ DONDE M = Mo, W Y L DIFERENTES FOSFINAS TRIARILICAS COMO ENTIDADES CATALÍTICAS EN LA CONVERSIÓN DE OXIMAS A - LOS DERIVADOS CARBONÍlicos CORRESPONDIENTES.

EN ESTA ÉPOCA HA AUMENTADO EN UNA FORMA COPIOSA EL NÚMERO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS SINTETIZADOS, POR ENDE LAS REACCIONES - QUE AYUDEN EN EL DESARROLLO DE MÉTODOS MÁS GENERALES SERÁN DE GRAN AYUDA PARA LA FORMACIÓN DE NUEVOS PRODUCTOS.

HASTA HOY LAS OXIMAS SÓLO SE HAN UTILIZADO PARA:

- A) CARACTERIZAR EL COMPUESTO CARBONÍlico EN UNA FORMA SÓLIDA
- B) LLEVAR A CABO LA TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN.
- C) PROTEGER EL GRUPO CARBONÍlico.

DE LO ANTERIOR SE DEDUCE QUE USAR A LAS OXIMAS PARA LA PROTECCIÓN DE UN ALDEHIDO O CETONA Y DESARROLLAR UN SISTEMA CATALÍTICO

CO DE DESOXIMACIÓN EN CONDICIONES MODERADAS CON ALTOS RENDI-
MIENTOS Y EN CORTO INTERVALO DE TIEMPO SERÁ IMPORTANTE.

OBJETIVO

EN VIRTUD DE LO EXPUESTO, EL PRESENTE TRABAJO TIENE COMO OBJE
TIVO EL AMPLIAR LA APLICACIÓN DE COMPUESTOS COMPLEJOS DE META
LES DE TRANSICIÓN EN EL CAMPO DE LA CATÁLISIS HOMOGÉNEA, ESTU
DIAR Y PROBAR SU ACTIVIDAD CATALÍTICA.

CAPÍTULO I

COMPUESTOS DE COORDINACION

LOS COMPUESTOS, MUY NUMEROSOS POR CIERTO, EN QUE LOS ORBITALES "d" INTERVIENEN EN LA FORMACIÓN DE LOS ENLACES, SON LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE LOS METALES DE TRANSICIÓN. LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN TIENEN PARTICULAR IMPORTANCIA EN LA QUÍMICA DE TODOS LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN, PERO DESEMPEÑAN TAMBIÉN UN PAPEL SIGNIFICATIVO EN LA QUÍMICA DE LOS ELEMENTOS ELECTROPOSITIVOS, ES DECIR ELEMENTOS QUE FORMAN IONES O COMPUESTOS LOS CUALES SON ELECTROFÍLICOS, EN UN SENTIDO PURAMENTE FORMAL, TODOS, O CASI TODOS LOS COMPUESTOS QUÍMICOS PUEDEN SER TRATADOS COMO COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.

EL DESARROLLO HISTÓRICO DE EXPERIMENTOS Y PROGRESOS TEÓRICOS EN QUÍMICA DE COORDINACIÓN EMPIEZA EN EL SIGLO XIX CON ALFRED WERNER EN 1893, QUE PROPONE UNA TEORÍA, LA CUAL CONOCEMOS COMO "TEORÍA DE COORDINACIÓN DE WERNER"(18). EN LOS INICIOS DE LA QUÍMICA, LOS COMPUESTOS DE ADICIÓN RESULTABAN SUSTANCIAS INSÓLITAS DE AHÍ EL NOMBRE DE IONES COMPLEJOS, QUE DESAFIABAN LAS REGLAS COMUNES DE VALENCIA. LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN HAN PLANTEADO PROBLEMAS DIFÍCILES POR LO CUAL, HOY EN DÍA GRAN PARTE DE LA INVESTIGACIÓN INORGÁNICA SE DESTINA A ELLOS

PARA PODER EXPLICAR EL COMPORTAMIENTO DE LOS METALES DE TRANSICIÓN SE TUVIERON QUE HACER UNA SERIE DE EXPERIMENTOS CUYOS RESULTADOS LLEVARON A WERNER A POSTULAR LA PARTE MÁS IMPORTANTE DE SU TEORÍA Y ADEMÁS MOSTRAR LOS LLAMADOS NÚMEROS DE COORDINACIÓN. POSTERIORMENTE WERNER ESPECIFICÓ QUE LOS LIGANTES DEBERÍAN DE TENER UNA POSICIÓN FIJA EN EL ESPACIO, LLEGANDO A MARCAR EL PRINCIPIO DE LA APLICACIÓN A LAS ESTRUCTURAS, POR LO CUAL LLEGÓ A PROPONER CORRECTAMENTE LA ESTRUCTURA GEOMÉTRICA EN MUCHOS DE LOS COMPUESTOS CONOCIDOS. ENCONTRANDO CON MÁS FRECUENCIA EL NÚMERO DE COORDINACIÓN SEIS Y QUE SIEMPRE CORRESPONDE A UNA DISTRIBUCIÓN OCTAÉDRICA.

ESTO HA LLEVADO POR CONSECUENCIA A FORMULAR UNA SERIE DE TEORÍAS COMO SON LA TEORÍA DE ENLACE VALENCIA, LA DEL ORBITAL MOLECULAR Y LA DEL CAMPO CRISTALINO PARA EXPLICAR EL COMPORTAMIENTO, EL COLOR, Y LAS CARACTERÍSTICAS ESPECÍFICAS DE LOS COMPUESTOS COMPLEJOS; PERO LO MÁS IMPORTANTE ES SABER COMO SE ENCUENTRA EL ENLACE EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.

EL PRIMERO EN APLICAR SATISFACTORIAMENTE LA TEORÍA DE ENLACE A LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN FUE LINUS PAULING EN 1931 -- (55), INTRODUCIENDO NUEVAS IDEAS IMPORTANTES. DICHA APLICACIÓN GENERALMENTE SE CONOCE COMO TEORÍA DEL ENLACE DE VALENCIA DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.

DICHA TEORÍA SE RELACIONA ESTRECHAMENTE CON LA HIBRIDACIÓN Y GEOMETRÍA DE LOS COMPUESTOS. DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LA TEORÍA, LA FORMACIÓN DE UN COMPLEJO ES UNA REACCIÓN ENTRE UNA BASE DE LEWIS (LIGANTE) Y UN ÁCIDO DE LEWIS (EL METAL O EL ION METÁLICO) DANDO LUGAR A LA FORMACIÓN DE UN ENLACE COVALENTE COORDINADO (O DATIVO) ENTRE EL LIGANTE Y EL METAL.

LA TEORÍA ENLACE DE VALENCIA (E.V.) FUNCIONA BIEN CUANDO SE APLICA A ALGUNOS COMPUESTOS COMO SON LOS CARBONILOS SIMPLES, PARA COMPLEJOS DE METALES EN ALTOS ESTADOS DE OXIDACIÓN EN DONDE SE PRESENTAN COMPUESTOS PARAMAGNÉTICOS Y DIAMAGNÉTICOS SE INTERPRETA POR MEDIO DE UNA REGLA CONOCIDA COMO EL CRITERIO MAGNÉTICO DEL TIPO DE ENLACE (57), LA CUAL FUE ÚTIL DURANTE MUCHOS AÑOS, PERO AHORA SE SABE QUE PUEDE DAR RESULTADOS FALSOS, LO CUAL CONSTITUYE UNO DE LOS PUNTOS DÉBILES DE LA INTERPRETACIÓN SIMPLIFICADA DE LA TEORÍA E.V. PARA EL ENLACE DE LOS COMPLEJOS. HASTA HACE APROXIMADAMENTE 30 AÑOS, LA TEORÍA E.V. FUE CASI LA ÚNICA QUE SE APLICÓ A LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN. ESTO NO SE DEBE A QUE TAL TEORÍA SEA ERRÓNEA, SINO QUE SE HA DEMOSTRADO QUE ES MÁS CONVENIENTE EXPLICAR LAS PROPIEDADES DE ESTAS MOLÉCULAS EN OTROS TERMINOS; AUNQUE TODAVÍA SE UTILIZA LA TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA PARA CIERTAS CARACTERÍSTICAS.

LA TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO (T.C.C.) FUE INTRODUCIDA POR -

BETHE Y VAN VLECK (49, 50), TAL COMO SE UTILIZA, SE REFIERE A UNA INTERACCIÓN EXCLUSIVAMENTE ELECTROSTÁTICA ENTRE LOS LIGANTES Y EL ION METÁLICO CENTRAL, ES DECIR, SE EXCLUYE LA COVALENCIA. FUE ELABORADA EN LA MISMA ÉPOCA QUE EL ENFOQUE ENLACE DE VALENCIA DE PAULING Y EMPLEADA EN CIERTO GRADO POR LOS FISICOS, POR MUCHO TIEMPO PERMANECIÓ DESCONOCIDA HASTA LA DÉCADA DE 1950, TANTO LA TEORÍA DE ENLACE DE VALENCIA COMO LA TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO, SON CASOS ESPECIALES DEL TRATAMIENTO -- MÁS GENERAL MEDIANTE ORBITALES MOLECULARES.

LA TEORÍA DEL CAMPO CRISTALINO DÁ UNA SORPRENDENTE CANTIDAD -- DE INFORMACIÓN, SIN EMBARGO, PRESENTA VARIAS DEFICIENCIAS, DADDO QUE SUPONE UN MODELO DE CARGA PUNTUAL CONSTITUYENDO UNA -- SIMPLIFICACIÓN EXAGERADA Y RADICAL; OTRO ES QUE EL DESDOBLAMIENTO DE LOS ORBITALES ES PRODUCTO EXCLUSIVAMENTE DE EFECTO ELECTROSTÁTICO Y QUE EL ENLACE ES IÓNICO Y NO MUESTRA NINGUN CARACTER COVALENTE, CONCENTRANDO SU ATENCIÓN ÚNICAMENTE SOBRE LOS ORBITALES "d" DEL ION METÁLICO, DICHO MODELO DE CARGAS -- PUNTUALES ES IMPRECISO.

LA TEORÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES PERMITE INTERPRETAR DE UNA MANERA MÁS EXACTA LAS PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS DE COOORDINACIÓN.

ESTAS TEORÍAS EXPLICAN CUALITATIVAMENTE MUCHAS CARACTERÍSTICIDADES.

CAS DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS, SIENDO LA MÁS APROXIMADA Y --
 ACEPTADA LA TEORÍA DEL ORBITAL MOLECULAR.

ELEMENTO DE TRANSICION.

ES POSIBLE DEFINIR A LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN EN FORMA ES-
 TRICIA COMO AQUELLOS QUE, COMO ELEMENTOS, POSEEN CAPAS "d" ó
 "f" PARCIALMENTE LLENAS, EN CUALQUIERA DE SUS ESTADOS COMUNES
 DE OXIDACIÓN. ALGUNAS PROPIEDADES COMUNES QUE PRESENTAN SON --
 LAS SIGUIENTES:

- 1.- TODOS ELLOS SON METALES.
- 2.- SON METALES DUROS, BUENOS CONDUCTORES DEL CALOR Y DE LA
 ELECTRICIDAD.
- 3.- SON CAPACES DE FORMAR ALEACIONES CON OTROS METALES DE --
 TRANSICIÓN Y TAMBIÉN CON OTROS ELEMENTOS METÁLICOS.
- 4.- MUCHOS DE ELLOS SON LO SUFICIENTEMENTE ELECTROPOSITIVOS
 COMO PARA SER ATACADOS POR ÁCIDOS MINERALES, PERO ALGU-
 NOS DE ELLOS SON "NOBLES", ES DECIR, SU POTENCIAL DE E-
 LECTRODO ES TAN PEQUEÑO QUE SON AFECTADOS POR LOS ÁCIDOS
 SIMPLES.
- 5.- CON MUY POCAS EXCEPCIONES, POSEEN VALENCIA VARIABLE, --
 SUS IONES Y COMPUESTOS SON COLORIDOS EN ALGUNOS, SI NO
 EN TODOS, SUS ESTADOS DE OXIDACIÓN.
- 6.- DEBIDO A SUS CAPAS INCOMPLETAS FORMAN COMPUESTOS DEL --
 TIPO PARAMAGNÉTICO.

LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN SUELEN SUBDIVIDIRSE EN TRES GRUPOS PRINCIPALES:

- A).- LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN PROPIAMENTE DICHS O ELEMENTOS DEL BLOQUE "d",
- B).- LOS LANTÁNIDOS
- C).- LOS ACTÍNIDOS.

ENTRE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN, O ELEMENTOS DEL BLOQUE "d" SE INCLUYEN SOLAMENTE AQUELLOS ELEMENTOS QUE TIENEN SU CAPA "d" INCOMPLETA, ASÍ SURGE ENTONCES UNA DIVISIÓN QUE ES:

LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN, EN LA CUAL SE ENCUENTRAN LOS ELEMENTOS QUE SU CAPA $3d$ ESTÁ INCOMPLETA.

LA SEGUNDA SERIE DE TRANSICIÓN, EN ELLA SE ENCUENTRAN LOS ELEMENTOS QUE SU CAPA $4d$ ESTÁ INCOMPLETA.

LA TERCERA SERIE DE TRANSICIÓN, EN ELLA SE ENCUENTRAN LOS ELEMENTOS QUE SU CAPA $5d$ ESTÁ INCOMPLETA.

SE HA ESTABLECIDO EN FORMA CADA VEZ MÁS CONCLUYENTE QUE LOS ELEMENTOS DE TRANSICIÓN DEL BLOQUE "d" PUEDEN FORMAR CIERTOS COMPUESTOS DE GRAN INTERÉS, QUE CONTIENEN DOS O MÁS ÁTOMOS METÁLICOS ENTRE LOS CUALES EXISTEN UNIONES QUÍMICAS. ENCONTRAMOS ASÍ LOS COMPUESTOS CON UNIÓN METAL-METAL DE DOS CENTROS -

COMO SON: CARBONILOS METÁLICOS Y COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS.-
 LOS ENLACES METAL-METAL PUEDEN FORMARSE CON O SIN GRUPOS QUE
 FUNCIONEN COMO PUENTES, COMO EN LOS COMPUESTOS $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ Y --
 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ RESPECTIVAMENTE Y ENTRE ÁTOMOS METÁLICOS DIFERENTES
 COMO CARBONILOS MIXTOS $(\text{CO})_5 \text{Mn} \text{Re}(\text{CO})_5$ (18, 29).

EL LENGUAJE DE LA QUIMICA DE COORDINACION.

LOS COMPUESTOS QUE TIENEN ENLACE DIRECTO METAL-CARBONO PUEDEN
 SER CONSIDERADOS TODOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS. LOS COM-
 PUESTOS QUE NO PRESENTAN ENLACE ENTRE EL METAL Y EL ÁTOMO DE
 CARBONO SON COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CLÁSICA.

TODOS LOS GRUPOS UNIDOS DIRECTAMENTE AL METAL CENTRAL - SEAN
 IONES O METALES- SON LOS GRUPOS COORDINADOS O LIGANTES. UN -
 LIGANDO QUE ESTÁ ENLÁZADO DIRECTAMENTE AL ÁTOMO CENTRAL A --
 TRAVÉS DE UN SÓLO ÁTOMO COORDINADO SE LLAMA LIGANDO MONODEN-
 TADO, TAL COMO EL MONOXIDO DE CARBONO. UN LIGANDO QUE PUEDE
 COORDINARSE A TRAVÉS DE MÁS DE UN ÁTOMO ES MULTIDENTADO, IN-
 DICÁNDOSE EL NÚMERO CONCRETO DEL LUGAR DE COORDINACIÓN, QUE
 OCUPA MEDIANTE EL TÉRMINO BIDENTADO, TRIDENTADO, TETRADENTA-
 DO, ETC.

LOS LIGANDOS QUE SE ENCUENTRAN UNIDOS AL ÁTOMO CENTRAL POR -
 MÁS DE UN ÁTOMO COORDINADO SE DENOMINAN LIGANTES CON QUELA--
 CIÓN, LLAMÁNDOSE A LOS COMPLEJOS QUELATOS.

UN LIGANDO MULTIDENTADO QUE SE ENCUENTRA ENLAZADO A MÁS DE UN ÁTOMO CENTRAL SE LLAMA LIGANDO PUENTE

EL CONJUNTO TOTAL DE UNO O MÁS ÁTOMOS CENTRALES CON SUS LIGANDOS ENLAZADOS SE DENOMINAN COMPUESTOS COMPLEJOS DE COORDINACIÓN O SIMPLEMENTE COMPLEJO.

EN LA QUÍMICA CLÁSICA DE COORDINACIÓN EL NÚMERO DE ÁTOMOS DADORES (CON UN PAR DE ELECTRONES DE TIPO DE BASE DE LEWIS POR ÁTOMO DADOR) ENLAZADOS DIRECTAMENTE CON EL METAL CENTRAL DEFINE EL ÍNDICE DE COORDINACIÓN. LOS ENLAZADOS DIRECTAMENTE CON EL METAL SE DICE QUE SE ENCUENTRAN EN LA ESFERA DE COORDINACIÓN INTERNA Y LOS CONTRA IONES QUE EQUILIBRAN LA CARGA QUE QUEDA SOBRE EL COMPLEJO DESPUÉS DE HABER QUEDADO SATISFECHO DEL ÁTOMO CENTRAL, SE DICE QUE SON IONES DE LA ESFERA EXTERNA.

CARBONILOS METÁLICOS.

LOS CARBONILOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN SON CON FRECUENCIA MATERIALES DE PARTIDA PARA LA PREPARACIÓN DE OTROS COMPUESTOS, SE CONOCE POR LO MENOS UN TIPO DE DERIVADOS CARBONÍLICOS DE CADA UNO DE LOS METALES DE TRANSICIÓN. EN MUCHOS DE ÉSTOS, LOS ÁTOMOS METÁLICOS SE ENCUENTRAN EN ESTADOS DE OXIDACIÓN INFERIOR, PUDIENDO SER ÉSTOS POSITIVOS, CERO O AÚN NEGATIVOS. LOS LIGANTES DE ESTE TIPO, SE CARACTERIZAN POR ESTABI-

LIZAR ESTADOS DE OXIDACIÓN INFERIOR PARA FORMAR COMPLEJOS QUE CON FRECUENCIA SON MUY ESTABLES CON RESPECTO A LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN, DISOCIACIÓN Y SUSTITUCIÓN; ESTA PROPIEDAD ESTÁ RELACIONADA CON EL HECHO DE QUE LOS ÁTOMOS DADORES DE ESTOS -- LIGANDOS POSEEN ORBITALES VACANTES, ADEMÁS DE PARES DE ELEC-- TRONES SOLITARIOS. EL MONOXIDO DE CARBONO ES UN EJEMPLO TÍPI-- CO DE ESTA CLASE. ESTE FORMA COMPLEJOS CON ALGUNOS METALES -- DANDO LUGAR A LOS CARBONILOS METÁLICOS, EN EL CUAL EL ENLACE CON EL METAL SE EFECTÚA A TRAVÉS DEL ÁTOMO DE CARBONO.

EL MONOXIDO DE CARBONO ES UN DONADOR SIGMA NOTORIAMENTE DEBIL. A PESAR DE ELLO SE HA VISTO QUE REACCIONA CON LOS METALES DE TRANSICIÓN EN ESTADOS DE OXIDACIÓN BAJOS (USUALMENTE -1 , 0 , $-+1$). EN PRIMER LUGAR EXISTE UNA SUPERPOSICIÓN DATIVA DEL ORBITAL SIGMA OCUPADO DEL CARBONO CON UN ORBITAL SIGMA VACANTE -- DEL METAL (FIGURA A) Y UNA SEGUNDA SUPERPOSICIÓN DATIVA DE UN ORBITAL LLENO "d" PI O HÍBRIDO "dp" PI DEL ÁTOMO METÁLICO CON UN ORBITAL "p" PI DE ANTIUNIÓN VACIO DEL MONOXIDO DE CARBONO (FIGURA B).

FIG A

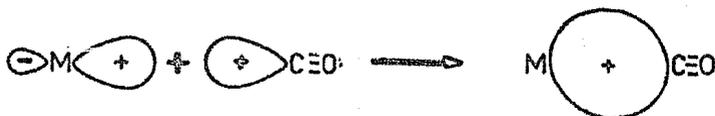
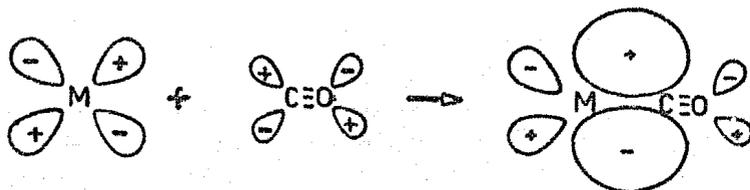


FIG B



ESTE MECANISMO DE ENLACE ES SINERGÉTICO; YA QUE LA DONACIÓN -- DE ELECTRONES DEL METAL HACIA LOS ORBITALES DEL MONOXIDO DE -- CARBONO HACE QUE EL MONOXIDO DE CARBONO, CONSIDERADO COMO UN -- TODO, ADQUIERA CARGA NEGATIVA, LO QUE INCREMENTA SU BASICIDAD -- VÍA EL ORBITAL SIGMA DEL CARBONO. AL MISMO TIEMPO, LA DONA-- -- CIÓN DE DENSIDAD ELECTRÓNICA POR PARTE DEL METAL, A TRAVÉS -- DEL ENLACE SIGMA, HACE QUE EL MONOXIDO DE CARBONO ADQUIERA -- UNA CIERTA CARGA POSITIVA, LO QUE INCREMENTA LA CAPACIDAD -- ACEPTORA DE LOS ORBITALES PI. POR TANTO, LOS EFECTOS CAUSADOS -- POR LA FORMACIÓN DEL ENLACE SIGMA FORTALECE EL ENLACE PI Y VI -- CEVERSA.

EN LA ESTRUCTURA DE LOS CARBONILOS METÁLICOS LA MOLECULA DE -- MONOXIDO DE CARBONO CUMPLE CON TRES FUNCIONES DIFERENTES DES-- DE EL PUNTO DE VISTA ESTRUCTURAL, EL MÁS COMÚN ES EL GRUPO -- CO TERMINAL (FIGURA C); EL GRUPO CO CETONICO, O DEL TIPO PUEN -- TE DOBLE, SE ENCUENTRA FRECUENTEMENTE EN LOS CARBONILOS POLI-- NUCLEARES (FIGURA D); EN CAMBIO, EL PUENTE TRIPLE ES MUCHO ME -- NOS COMÚN (FIGURA E).



fig. (c)

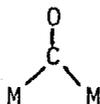


fig. (d)

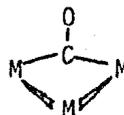


fig. (e)

Así, SE TIENEN DIFERENTES TIPOS DE CARBONILOS METÁLICOS:

CARBONILOS MONONUCLEARES COMO $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

CARBONILOS BINUCLEARES COMO $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_{10}$.

CARBONILOS TRINUCLEARES COMO $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.

CARBONILOS POLINUCLEARES COMO $\text{Rh}_6\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$

SIENDO LOS CARBONILOS POLINUCLEARES LOS QUE ACTUALMENTE TIENEN MÁXIMO INTERÉS ESTRUCTURAL.

LA VENTAJA QUE SE TIENE ES QUE EL MONOXIDO DE CARBONO NO SOLO PUEDE SER SUSTITUIDO POR UNA AMPLIA VARIEDAD DE LIGANDOS SINO QUE LOS GRUPOS CARBONILOS QUE GENERAN FRECUENTEMENTE ESTABILIZAN LA MOLÉCULA CON RESPECTO A LA OXIDACIÓN Y A LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA. MUCHOS DE SUS COMPLEJOS POSEEN UN CONSIDERABLE INTERÉS ESTRUCTURAL Y UNA GRAN IMPORTANCIA EN PROCESOS INDUSTRIALES, REACCIONES CATALÍTICAS Y OTROS TIPOS DE SISTEMAS, LA APLICACIÓN DE LOS CARBONILOS METÁLICOS COMO REACTIVOS O COMO CATALIZADORES EN SÍNTESIS ORGÁNICA ES DESARROLLADO EN REACCIONES DE REDUCCIÓN (30, 31, 32), ACOPLAMIENTO (30, 33, 34) Y CARBONILACIÓN (35, 36, 37, 38).

CAPÍTULO II

CATALISIS

LA PALABRA CATÁLISIS APARECE POR PRIMERA VEZ EN LA OBRA DE -- LIBAVIUS, PERO NO ES USADA CON EL SENTIDO EN QUE HOY SE LE CO-- NOCE. J.J. BERZELIUS EN 1836, REVISÓ CIERTO NÚMERO DE REACCIO-- NES QUE ERAN INFLUENCIADAS EN SU VELOCIDAD POR UNA SUSTANCIA, LA CUAL QUEDA INTACTA AL FINAL DE ELLA; INDICÓ QUE EN ESAS RE-- ACCIONES SE MANIFESTABA UNA FUERZA CATALÍTICA Y A LA INFLUEN-- CIA DE ESTA FUERZA LA LLAMÓ CATÁLISIS, DEFINIENDO ASÍ QUE UN CATALIZADOR ES UNA SUSTANCIA QUE INFLUYE EN LA VELOCIDAD DE -- REACCIÓN POR PURA PRESENCIA, ACTIVANDO ENERGÍA LATENTE.

DE LOS FENÓMENOS CATALÍTICOS PODEMOS DIFERENCIAR DOS TIPOS: -- LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA Y CATÁLISIS HOMOGÉNEA, LA PRIMERA ES CONSIDERADA ASÍ CUANDO LOS REACTIVOS ESTÁN EN UNA FASE DIFE-- RENTE A LA DEL CATALIZADOR; EL SEGUNDO, CUANDO LOS REACTIVOS Y EL CATALIZADOR ESTÁN EN LA MISMA FASE.

EN LA CATÁLISIS HOMOGÉNEA SE ENCUENTRAN DOS CLASES: CATÁLISIS HOMOGÉNEA EN FASE GASEOSA Y EN FASE LÍQUIDA, EL PRIMER CASO -- ES POCO USADO, SIENDO LA DE FASE LÍQUIDA LA DE MAYOR APLICA-- CIÓN. EN LA TABLA I SIGUIENTE SE MUESTRAN ALGUNOS EJEMPLOS DE

REACCIONES CATALÍTICAS EN FASE HOMOGÉNEA.

T A B L A I

SISTEMA CATALITICO	EJEMPLO	REACCION
ACIDO - BASE	H_3O^+, OH^-	DIMERIZACIÓN, OXIDACIÓN, ISOMERIZACIÓN, HIDROLISIS REDUCCIÓN
SALES METÁLICAS	Co, SALES DE H, ETC.	OXIDACIÓN, HIDROGENACIÓN.
COMPUESTOS DE COORDINACIÓN.	$PtCl_2 + Cu -$ Cl_2, \dots $.. Mo(CO)_6.$	HIDROGENACIÓN, OXIDACIÓN.
GASEOSOS	NO, I ₂ .	OXIDACIÓN, DESCOMPOSICIÓN
ACIDOS DE LEWIS	AlCl ₃	SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA.

LA CATALÍISIS TIENE ENORME IMPORTANCIA EN LA ACTUALIDAD, YA QUE ELIGIENDO ADECUADAMENTE LOS CATALIZADORES SE PUEDE EFECTUAR PROCESOS EN LA DIRECCIÓN DESEADA Y CON LA VELOCIDAD NECESARIA; HOY ES GRANDE EL CAMPO DE APLICACIÓN DE LAS REACCIONES CATALÍTICAS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA. LA CARACTERÍSTICA ESENCIAL DE UN CATALIZADOR ES QUE INFLUYE SOBRE LA VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA, PERO NO SE GASTA DURANTE EL PROCESO. DESDE LUEGO NO SUPONE QUE EL CATALIZADOR ACTÚA SIN INTERVENIR EN LA REACCIÓN QUÍMICA; POR EL CONTRARIO ES BIEN CONOCIDO QUE

EN TODAS LAS CLASES DE CATALISIS LA MOLÉCULA DE CATALIZADOR -- TIENE INTERACCIÓN QUÍMICA CON LAS ESPECIES REACCIONANTES. HAY CATALIZADORES QUE ACELERAN LA REACCIÓN Y OTROS QUE LA DESACELERAN; LOS PRIMEROS PROVOCAN UN AUMENTO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN Y LOS SEGUNDOS LA DISMINUYEN. EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES CATALÍTICAS HA HECHO POSIBLE EL DESARROLLO DE PROCESOS INDUSTRIALES EN GRAN ESCALA ALCANZANDO DESDE HACE MUCHOS AÑOS UN LUGAR PREPONDERANTE.

CON EL USO, DE LOS COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN COMO CATALIZADORES, EL GIRO HA SIDO DEFINITIVO, PUESTO QUE LA SELECTIVIDAD OBSERVADA EN ELLOS HA HECHO POSIBLE LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS CUYA SÍNTESIS ES DIFÍCIL POR OTROS MEDIOS, ÉSTO -- PROVOCA UN INCREMENTO EN LA INVESTIGACIÓN SOBRE NUEVOS CATALIZADORES Y LA POSIBLE APLICACIÓN DE LOS MISMOS A UN NÚMERO CADA VEZ MAYOR DE PROCESOS.

DENTRO DE LA QUÍMICA ORGÁNICA SE HA ENCONTRADO MODELOS ÚTILES DE TRANSFORMACIÓN. PARECE CONVENIENTE QUE MODELOS ANÁLOGOS -- SEAN ENCONTRADOS ENTRE LAS REACCIONES DE COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS DE TRANSICIÓN. ESTO ES PARTICULARMENTE EVIDENTE CUANDO LA QUÍMICA DE ÉSTOS COMPLEJOS ES CONSIDERADA SOBRE LA BASE DE LA CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA Y EL NÚMERO DE COORDINACIÓN -- DEL METAL CENTRAL. TALES CORRELACIONES PUEDEN SERVIR COMO PUN

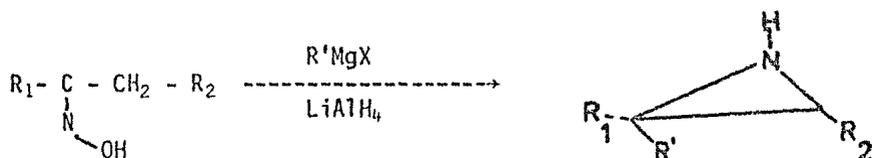
TO DE PARTIDA PARA EL ENTENDIMIENTO DE LA CATALISIS HOMOGÉNEA SOBRE BASES RACIONALES MÁS QUE EMPÍRICAS.

ALGUNOS DE LOS PROCESOS CATALÍTICOS EN LOS QUE PARTICIPAN COM PUESTOS ORGANOMETÁLICOS SE PRESENTAN A CONTINUACIÓN:

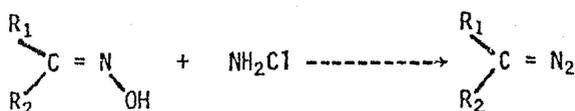
- A) HIDROGENACIÓN DE OLEFINAS.
- B) ISOMERIZACIÓN DE OLEFINAS (51).
- C) HIDROFORMILACIÓN DE OLEFINAS (PROCESO OXO)(52).
- D) OXIDACIÓN DE OLEFINAS A ALDEHIDOS Y CETONAS (PROCESO WACKER).
- E) POLIMERIZACIÓN DE ALQUENOS (PROCESO ZIEGLER-NATTA) (54).
- F) CICLOOLIGOMERIZACIÓN DE ACETILUROS (CATALIZADOR DE REPPE O WILKE).
- G) PROCESO FISCHER-TROPSCH.

LA CATALISIS HOMOGÉNEA PRESENTA LA GRAN VENTAJA DE QUE LA REACCIÓN SE LLEVE A CABO EN TODA LA ESTRUCTURA DEL CATALIZADOR, ESTO HACE POSIBLE EL ESTUDIO MÁS ADECUADO DESDE EL PUNTO DE VISTA MECANÍSTICO Y POR TANTO DA UN MAYOR CONOCIMIENTO PARA EL DISEÑO Y PRÉDICCION DE LAS REACCIONES ESTUDIADAS.

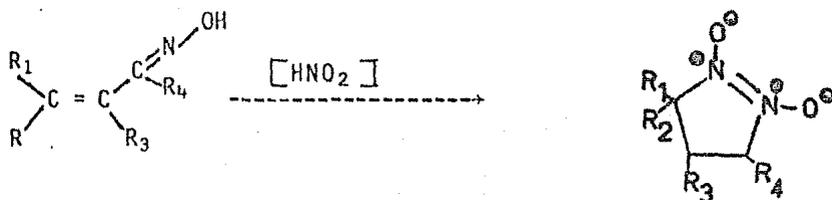
LAS OXIMAS REACCIONAN CON: EL REACTIVO DE GRIGNARD O HIDRURO DE LITIO ALUMINIO PARA SINTETIZAR AZIRIDINAS (41).



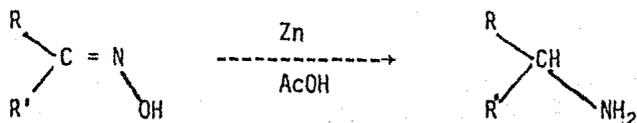
AL SER TRATADAS CON CLORGAMINA SE OBTIENEN DIAZOALCANOS (REACCIÓN DE FORESTER) (42, 43, 44).



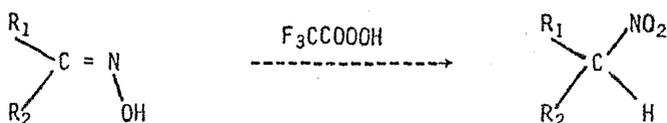
LAS OXIMAS α,β -INSATURADAS SON CONVERTIDAS A UNA SERIE DE NUEVOS HETEROCICLICOS AL SER TRATADOS CON AGENTES NITROSOS.



LAS OXIMAS PUEDEN SER REDUCIDAS A LA AMINA AL SER TRATADAS CON ZINC EN MEDIO ÁCIDO.



LA OXIDACIÓN DE OXIMAS PRODUCE NITROCOMPUESTOS AL SER TRATADAS CON ÁCIDO PEROXITRIFLURDACÉTICO.



DONDE R_1 ES H Y R_2, R_3, R_4 SON ALQUILO, ARILO.

ESTAS REACCIONES HAN SIDO DE CONSIDERABLE IMPORTANCIA EN SÍNTESIS ORGÁNICA POR VARIOS AÑOS.

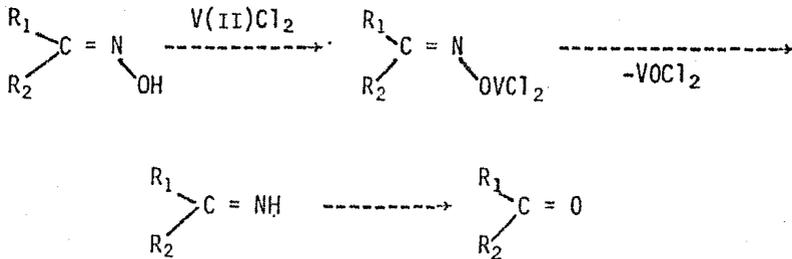
DESOXIMACION.

SE TRATA DE OTRO TIPO MUY GENERAL DE REACCIONES LAS CUALES SE HAN ESTUDIADO POR ALGUNAS DÉCADAS, DE TAL MANERA QUE LAS OXIMAS SON CONVERTIDAS A SUS COMPUESTOS DE PROCEDENCIA, ÉSTO ES, LOS COMPUESTOS CARBONÍLICOS. DE ESTA MANERA SON ENCONTRADOS - UNA SERIE DE MÉTODOS PARA DESOXIMAR, LOS CUALES TRATAMOS EN-- SEGUIDA:

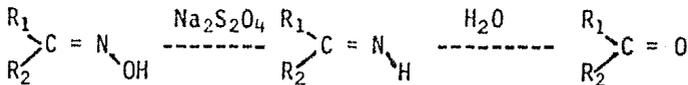
MÉTODOS REDUCTIVOS.

COMO YA SE MENCIONÓ, EN LA REDUCCIÓN DE LAS OXIMAS SE OBTIENE UN INTERMEDIARIO QUE ES LA IMINA, LA CUAL POSTERIORMENTE ES - HIDROLIZADA PARA DAR EL COMPUESTO CARBONÍLICO, ASÍ TENEMOS: -

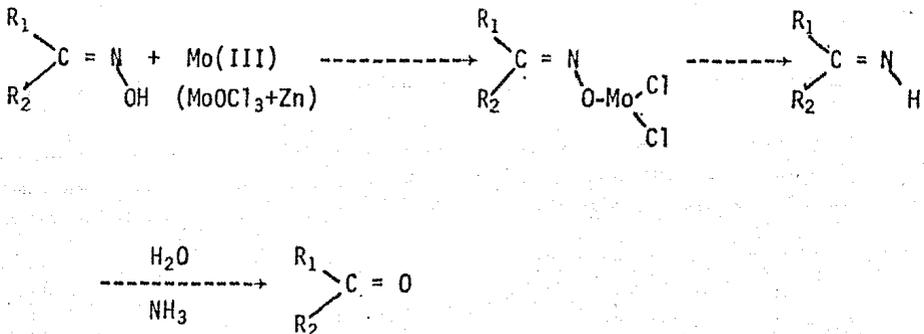
LA REGENERACIÓN DE LA OXIMA CON CLORURO DE VANADIO (11, 15).



AL USAR DITIONITO DE SODIO (HIPO O HIDROSULFITO DE SODIO) (6), SE POSTULA QUE EL ION DITIONITO SE DESCOMPONE DE ALGUNA MANERA EL ION BISULFITO, AQUÍ EL ROMPIMIENTO DE LA OXIMA SÓLO PUEDE OCURRIR POR UN CAMINO HIDROLITICO (18) ANALOGO A LA REACCIÓN DESCRITA POR PINES (19); LA OXIMA SE REDUCE A LA IMINA E INMEDIATAMENTE ES HIDROLIZADA AL COMPUESTO CARBÓNICO.



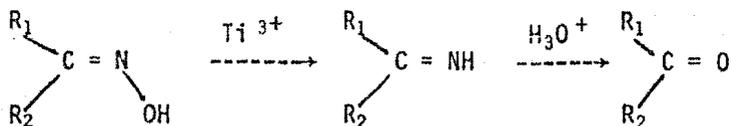
CUANDO UNA OXIMA ES TRATADA CON CLORURO DE MOLIBDENILO (10), SE TIENE EL SIGUIENTE CAMINO PARA LA DESOXIMACIÓN.



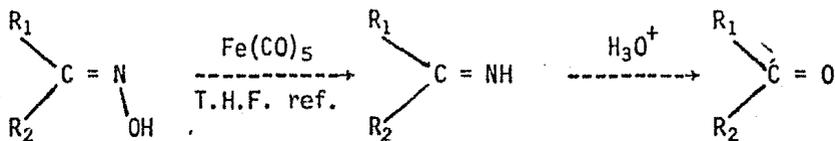
DENTRO DE ALGUNOS MÉTODOS TANTO OXIDATIVOS COMO REDUCTIVOS SE CONOCEN LOS PRODUCTOS FINALES AUNQUE NO SE REPORTAN LOS MECANISMOS DE REACCIÓN, ES DE INTERÉS MENCIONARLOS DADO QUE SON DE LOS SISTEMAS QUE ATAÑEN A LA DESOXIMACIÓN

MÉTODOS REDUCTIVOS

LAS OXIMAS AL SER TRATADAS CON TITANIO(III)(21) DAN COMO PRODUCTOS COMPUESTOS CARBONÍLICOS.



AL SER TRATADAS LAS OXIMAS CON PENTACARBONILO DE FIERRO (16) SON OBTENIDOS LOS COMPUESTOS CARBONÍLICOS, AQUÍ CABE MENCIONAR QUE H. ALPER (21) USA EN LA REACCIÓN BF_3 COMO ENTIDAD CATALÍTICA, EN UN ESTUDIO POSTERIOR HECHO POR A. DONDONI Y G. BARBARO (16) SE MUESTRA QUE EL BF_3 NO SE COMPORTA COMO CATALIZADOR ÉSTO ÚLTIMO ES CORROBORADO POR ESTE ESTUDIO.



DESPUÉS DE LA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y CLASIFICACIÓN DE LOS -
DIFERENTES TIPOS DE REACCIONES PARA REGENERAR LOS COMPUESTOS
CARBONÍlicos A PARTIR DE OXIMAS, PUDO CONSTATARSE QUE LA MAYOR
RÍA DE LOS MÉTODOS ENCONTRADOS SON ESTEQUIOMÉTRICOS, ESC IM--
PLICA UN IMPORTANTE PORCENTAJE DE SUBPRODUCTOS DE REACCIÓN Y
DE AHÍ LA DIFICULTAD PARA SISTEMATIZAR EL PROCESO.

EL OBJETIVO DEL PRESENTE TRABAJO FUE ENCONTRAR UN SISTEMA CA-
TALÍTICO ADECUADO PARA QUE EN POCO TIEMPO Y EN CONDICIONES MO-
DERADAS DE REACCIÓN DIERA UNA PROPORCIÓN ALTA DEL ALDEHIDO O
LA CETONA PROVENIENTE DE LA OXIMA.

CAPITULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

LOS DISOLVENTES UTILIZADOS FUERON PREVIAMENTE DESTILADOS; --
Mo(CO)₆ Y W(CO)₆ FUERON DE ALPHA DIVISION, ALGUNAS DE LAS FOS
FINAS NO SINTETIZADAS SON DE EASTMAN (ESTAS FUERON TRIPARATO-
LILFOSFINA, TRIMETATOLILFOSFINA Y BIS 1,2-DIFENILFOSFINA --
ETANO).

LOS ESPECTROS EN EL I.R FUERON DETERMINADOS EN UN APARATO --
PERKIN ELMER 283B, EN PASTILLA DE KB

LOS ESPECTROS DE H¹RMN FUERON DETERMINADOS EN EL APARATO --
VARIAN FT80-A, 80 MHZ PARA H¹.

LOS ESPECTROS DE MASA FUERON DETERMINADOS EN EL APARATO --
HEWLETT PACKARD MODELO HP5983-B.

LOS PUNTOS DE FUSIÓN SE DETERMINARON EN UN APARATO FISHER Y --
NO ESTÁN CORREGIDOS.

PARA ENCONTRAR EL SISTEMA ADECUADO DE REACCIÓN SE REALIZARON
UNA SERIE DE EXPERIMENTOS LOS CUALES LLEVARON A CONCLUSIONES
IMPORTANTES COMO SON; EL ENCONTRAR QUE EL TIPO DE DISOLVENTE
ES IMPORTANTE EN EL PROCESO, ASÍ COMO EL COMPROBAR QUE LA --
ADICIÓN DE BF₃ A LA REACCIÓN NO MODIFICA LA MISMA COMO YA PRE
VIAMENTE SE HABIA REPORTADO (16), EN CONTRAPOSICIÓN A LO SUGE

RIDO POR ALPER (12).

SÍNTESIS DE OXIMAS.

LAS OXIMAS FUERON SINTETIZADAS DE ACUERDO A TECNICAS PREVIAMENTE REPORTADAS (45) Y SU ESTRUCTURA CORROBORADA POR ESPECTROSCOPIA EN EL I.R, H¹RMN Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

SÍNTESIS DE LOS COMPLEJOS $M(CO)_4L_2$.

ALGUNAS DE LAS FOSFINAS QUE SE UTILIZAN COMO LIGANTES FUERON SINTETIZADAS DE ACUERDO A TECNICAS PREVIAMENTE REPORTADAS POR MANN Y CHAPLIN (56) Y SU ESTRUCTURA CORROBORADA POR ESPECTROSCOPIA EN EL I.R, H¹RMN Y POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

PARA LA SÍNTESIS DEL COMPLEJO CON ESTRUCTURA $M(CO)_4L_2$, SE ENCONTRARON EN LA LITERATURA (46, 47) DOS METODOS DIFERENTES, A PARTIR DE LOS CUALES SE OBTUVIERON DICHS COMPUESTOS.

EN EL PRIMER MÉTODO ES NECESARIO LA PREPARACIÓN DE UN INTERMEDIO DEL CUAL SE OBTIENEN POSTERIORMENTE TODOS LOS COMPLEJOS USADOS, ESTE INTERMEDIO SE PREPARO DE LA SIGUIENTE MANERA, 3.78×10^{-2} MOL DE $M(CO)_6$ Y 0.253 MOL DE PIPERIDINA FUERON DISUELTOS EN 120 ML DE HEXANO Y PUESTOS EN UN MATRAZ DE BOLA DE 250 ML, SE DEJO LA MEZCLA EN REFLUJO DURANTE 4 HRS DESPUES DE ESTE TIEMPO APARECE UN PRODUCTO CRISTALINO AMARILLO CLARO, EL CUAL FUE AISLADO Y SECADO, SIENDO ESTE EL PRODUCTO 1



I

PARA SINTETIZAR EL COMPLEJO $M(CO)_4L_2$, SE DISOLVIERON EN DICLOROMETANO 2-5 MMOL DE I CON UN EQUIVALENTE EN PESO A 2 MOLES DE LA FOSFINA CORRESPONDIENTE Y LLEVADO A REFLUJO CON AGITACIÓN EN UN TIEMPO DE 10 A 15 MINUTOS. LA MEZCLA DE REACCIÓN FUE FILTRADA Y DESPUES SE REDUJO EL VOLUMEN, SEGUIDA DE ADICIÓN DE METANOL; SE LLEVO EL SISTEMA HASTA $0^{\circ}C$ EN DONDE SE FORMA UN PRECIPITADO, EL CUAL SE SEPARA Y SE RECRISTALIZA CON UNA MEZCLA DE CLOROFORMO/METANOL. EL PRODUCTO FUE ANALIZADO POR ESPECTROSCOPIA EN EL I.R, H^1RMN Y POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DANDO EL COMPUESTO ESPERADO $M(CO)_4L_2$.

EL SEGUNDO MÉTODO QUE SE USO ES EL SIGUIENTE: A 1 MOL DE $M(CO)_6$ CON 0.02 MOL DE BOROHIDRURO DE SODIO Y 3 MOLES DE LA FOSFINA, FUERON PUESTOS A REFLUJO EN 150 ML DE METANOL DURANTE 5HRS. CON AGITACIÓN, AL ENFRIARSE APARECEN UNOS CRISTALES LOS CUALES FUERON SEPARADOS Y RECRISTALIZADOS CON UNA MEZCLA DE DICLOROMETANO/METANOL; LOS CUALES FUERON ANALIZADOS POR ESPECTROSCOPIA EN EL I.R, H^1RMN Y POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS DANDO EL DERIVADO ESPERADO $M(CO)_4L_2$.

CON EL OBJETO DE DETERMINAR LAS CONDICIONES OPTIMAS PARA LLEVAR A CABO LA REACCIÓN DE DESOXIMACIÓN, SE EFECTUARON UNA SE-

RIE DE PRUEBAS QUE A CONTINUACIÓN SE DESCRIBEN: SE PROCEDIO -
 HACER UNA REACCIÓN ESTEQUIOMETRICA DE 1 MOL DE $M(CO)_6$ USANDO
 1-BUTANOL COMO DISOLVENTE, AGREGANDO BF_3 EN ATMOSFERA INERTE
 CON ARGON, LA MEZCLA FUE LLEVADA A REFLUJO DEJANDOSE ASI LA -
 REACCIÓN POR ESPACIO DE DOS HORAS. AL HACER LA MISMA REACCIÓN
 PERO SIN LA ADICIÓN DE BF_3 NO SE OBSERVO NINGUN CAMBIO EN EL -
 RENDIMIENTO OBTENIDO.

SE PROCEDIO A LLEVAR A CABO UNA REACCIÓN USANDO EL COMPUESTO
 CARBONÍLICO EN CANTIDADES DE 10^{-3} MMOL EMPLEANDO COMO DISOLVEN
 TE 1-BUTANOL EN MEDIO INERTE, SE PUSO A EBULLICIÓN DURANTE --
 TRES HORAS, OBTENIENDOSE UN RENDIMIENTO DE 95% DEL PRODUCTO -
 CARBONÍLICO. CON ESTAS MISMAS CONDICIONES SE HICIERON SERIES
 DE REACCIONES CON INTERVALOS DESDE 20 MINUTOS HASTA TRES HORAS
 NOTANDOSE ALTOS RENDIMIENTOS DEL COMPUESTO CARBONÍLICO PARA -
 ALGUNOS COMPUESTOS.

DADA LA MEJOR SOLUBILIDAD DE LAS ENTIDADES CATALÍTICAS EN --
 TETRAHIDROFURANO SE EFECTUARON REACCIONES CON ÉSTE COMO DISOL
 VENTE, PUDIENDOSE NOTAR RENDIMIENTOS MÁS ALTOS EN MENOS TIEM
 PO CON LO CUAL SE DISEÑO UNA SERIE DE EXPERIMENTOS CON INTER
 VALOS DE 3, 5, 10, 20, Y 30 MINUTOS.

PARA ALGUNOS CASOS EL PORSENTAJE DE CONVERSION FUE CASI 100%
 A LOS DIEZ MINUTOS DE REACCIÓN.

CON LA INFORMACIÓN ANTERIOR SE ADOPTARON LAS CONDICIONES OP
 TIMAS PARA LLEVAR A CABO LA REACCIÓN MOSTRANDOSE EN SIGUIDA

UN EXPERIMENTO TÍPICO:

EN UN MATRAZ DE BOLA DE 250 ML SE ADICIONAN 3.79×10^{-3} MOLES DEL COMPLEJO $M(CO)_6$ Y $M(CO)_4L_2$, Y 0.1852 MMOL DE LA OXIMA DISUELTOS EN TETRAHIDROFURANO, LA MEZCLA SE LLEVA A REFLUJO DURANTE 10 MINUTOS AL CABO DE LOS CUALES SE ENFRIA Y SE ADICIONA 2,4-DINITROFENILHIDRAZINA HASTA TOTAL PRECIPITACIÓN, A PARTIR DEL CUAL SE CALCULA LA CANTIDAD DEL COMPUESTO CARBONÍLICO Y ÉSTA ES EXPRESADA EN PORCIENTO DE CONVERSIÓN CON RESPECTO A LA OXIMA, EN LA TABLA 1 PUEDEN VERSE LAS OXIMAS UTILIZADAS ASI COMO LOS PUNTOS DE EBULLICIÓN Y DE FUSIÓN DE SUS DERIVADOS CARBONÍLICOS Y AQUELLOS DERIVADOS DE 2,4-DINITROFENILHIDRAZINA.

EN LA FIGURA 1 Y 2 SE PRESENTAN LOS ESPECTROS EN EL INFRAROJO PARA LA OXIMA DE CINAMALDEHIDO Y LA 2,4-DINITROFENILHIDRAZONA OBTENIDA DESPUES DE LA REACCIÓN.

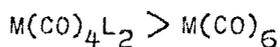
CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

LOS RESULTADOS PUEDEN VERSE EN LAS TABLAS Y FIGURAS QUE ADELANTE SON MOSTRADAS, LA TABLA 2 Y LA FIGURA 3 MUESTRAN LA -- CONVERSIÓN DE LA OXIMADE ACETOFENONA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO -- PARA TODAS LAS ENTIDADES CATALÍTICAS USADAS, DE AQUI PUEDE -- OBSERVARSE QUE PARA ESTA REACCIÓN Y CON TETRAHIDROFURANO COMO DISOLVENTE, LA EFECTIVIDAD EN CUANTO A LOS CARBONILOS METÁLICOS $M(CO)_6$ ES COMO SIGUE:



MUESTRA QUE AL COMPARAR LOS CARBONILOS DEL TIPO $M(CO)_4L_2$ LA EFECTIVIDAD ES:



PUEDA OBSERVARSE ADEMAS QUE PARA DICHS COMPUESTOS EL TIEMPO EN EL QUE SE ALCANZA UN ALTO RENDIMIENTO A PARTIR DEL CUAL -- LAS REACCIONES EN EL MISMO YA NO ES IMPORTANTE ES DE 10 MINUTOS.

EN LA FIGURA 4 SON CONSIGNADOS LOS VALORES OBTENIDOS AL USAR COMO DISOLVENTE 1-BUTANOL PARA LA OXIMA DE ACETOFENONA COMO SUSTRATO EN DONDE PUEDE OBSERVARSE QUE EL DISOLVENTE ES UN -- FACTOR IMPORTANTE EN EL PROCESO YA QUE LA EFECTIVIDAD SE MUES

TRA DE LA SIGUIENTE FORMA:



PROBABLEMENTE AQUÍ EL T.H.F TENGA UN MEJOR ACCESO A LA ESFERA DE COORDINACIÓN DADA SE MENOR CARACTERÍSTICA ESTÉRICA PARA ES TE CASO TAMBIÉN SE MANTIENE LA MISMA RELACIÓN OBSERVADA ANTE- RIORMENTE EN LA CUAL:



ESTO ÚLTIMO SUGIERE LA POSIBILIDAD DE UN PROCESO DISOCIATIVO EN LA REACCIÓN DE DESOXIMACIÓN, TAL PROCESO ES MAS FÁCIL DE - LLEVARSE A CABO EN ENTIDADES $\text{M(CO)}_4\text{L}_2$ QUE EN ENTIDADES M(CO)_6 .

EN LA TABLA 3 SE MUESTRA LA CONVERSIÓN A 3, 5 Y 10 MINUTOS PA RA UNA SERIE DE SIETE OXIMAS USANDO TETRAHIDROFURANO COMO DI- SOLVENTE CON LAS ENTIDADES CATALÍTICAS QUE PUEDAN APORTAR UNA MAYOR INFORMACIÓN, EN BASE A LO ANTERIOR SE ANALIZAN LOS RE-- SULTADOS PARA Mo-1, Mo-4, Mo-5 LOS CUALES SÓLO DIFIEREN ENTRE SI EN LA ESTRUCTURA DE LOS LIGANTES, ASI PUES SE TIENE UN LI- GANTE CON UN GRUPO ELECTRODONADOR, UNO SIN ESTE EFECTO Y OTRO LIGANTE EL CUAL PUEDE SER BIDENTADO, ESTE PODRIA INCLUIR UNA CARACTERÍSTICA ESTÉRICA IMPORTANTE EN LA REACCIÓN.

DEL ANALISIS DE LOS RESULTADOS SE DEDUCE QUE PARA OXIMAS ARC- MÁTICAS NO HAY VARIACIÓN APRECIABLE CON LAS TRES ENTIDADES U- SADAS, SIN EMBARGO PARA OXIMAS ESTÉRICAMENTE IMPEDIDAS O PARA

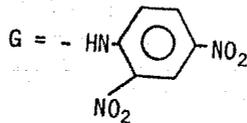
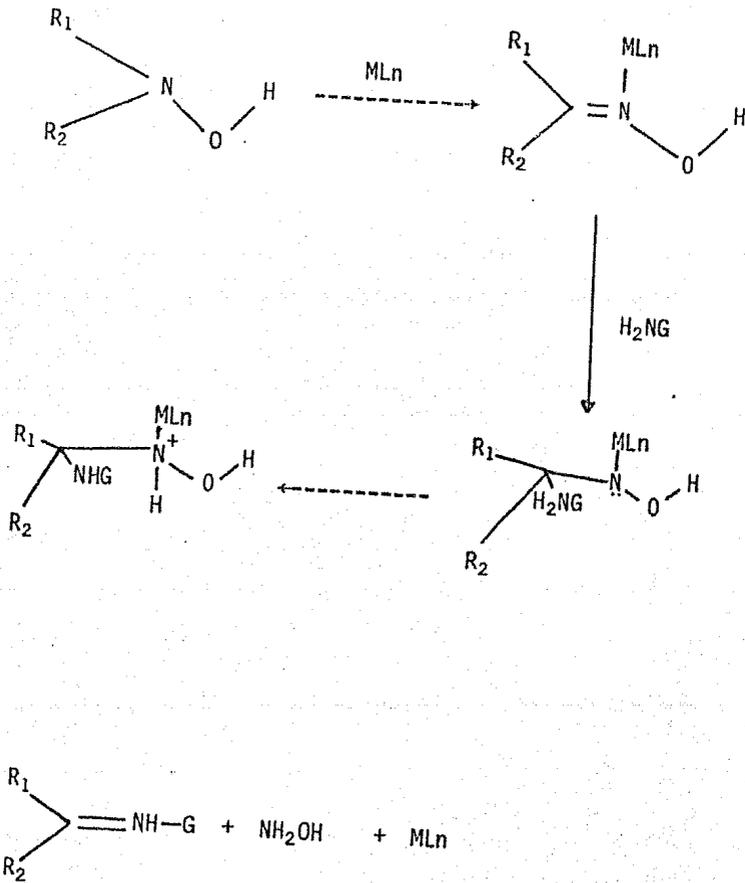
AQUELLAS PROTEGIDAS EN EL GRUPO HIDROXILO, LA EFECTIVIDAD MAYOR ES MOSTRADA AL UTILIZAR UN COMPUESTO CUYOS LIGANTES TIENEN GRUPOS ELECTRODONADORES ($M\text{O}-4$), ADICIONA ASÍ UNA PARTICIPACIÓN ELECTRONICA A LA ESTERICA ESPERADA, LO CUAL SUGIERE QUE EL AUMENTO DE DENSIDAD ELECTRONICA EN EL METAL TAMBIÉN PODRÍA SER FACTOR IMPORTANTE EN LA REACCIÓN.

FINALMENTE EN EL ESQUEMA A ES MOSTRADO EL PROBABLE CAMINO DE REACCIÓN PARA LA DESOXIMACIÓN EN PRESENCIA DE ENTIDADES CATALÍTICAS ML_n .

CONCLUSIONES.

- 1.- SE ESTUDIÓ LA TRANSFORMACIÓN DE DIFERENTES OXIMAS A LOS CORRESPONDIENTES DERIVADOS CARBONILICOS (DESOXIMACIÓN).
- 2.- SE ENCONTRÓ UN SISTEMA QUE EN PROPORCIONES CATALÍTICAS PUEDE LLEVAR ACABO LA REACCIÓN.
- 3.- SE ENCUENTRA UNA DIFERENCIA DE LA REACCIÓN EN FUNCIÓN DEL DISOLVENTE UTILIZADO.
- 4.- SE ENCONTRO QUE DERIVADOS DEL TIPO $M(\text{CO})_4L_2$ SON ENTIDADES CATALÍTICAS MAS ADECUADAS QUE AQUELLAS DEL TIPO $M(\text{CO})_6$.
- 5.- SE COMPROBEA QUE EL BF_3 NO TIENE INFLUENCIA CATALÍTICA EN LA DESOXIMACIÓN PARA EL SISTEMA USADO.
- 6.- SE ENCUENTRA QUE TANTO EL EFECTO ESTERICO COMO EL ELECTRONICO EN EL LIGANTE (L) SON FACTORES IMPORTANTES PARA LA REACCIÓN.

ESQUEMA A



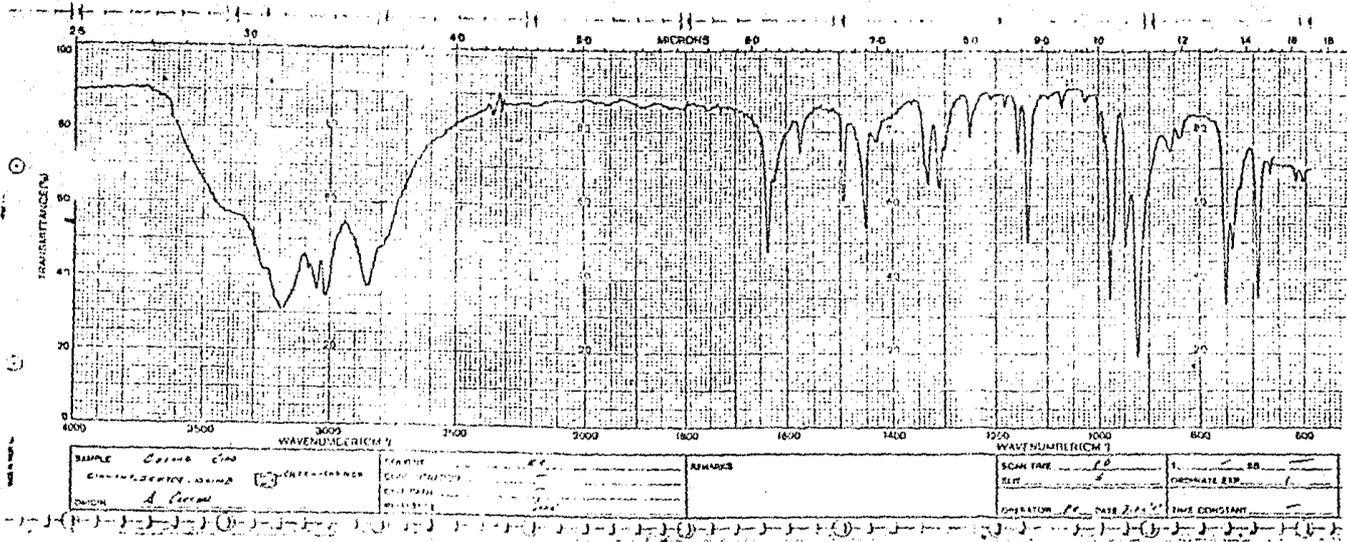


Fig. 1

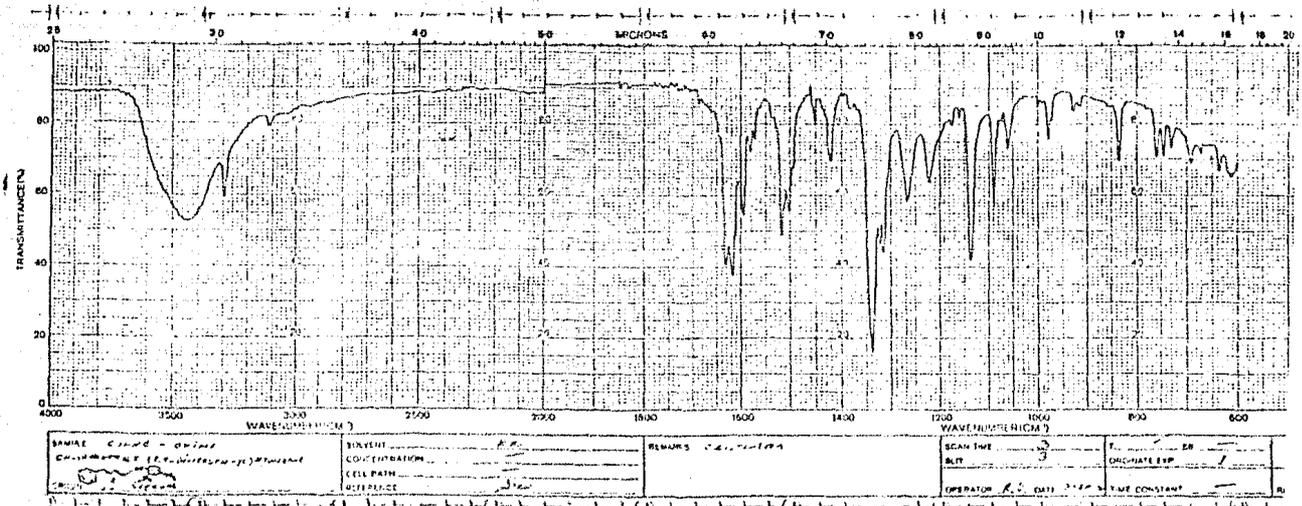


Fig. 2

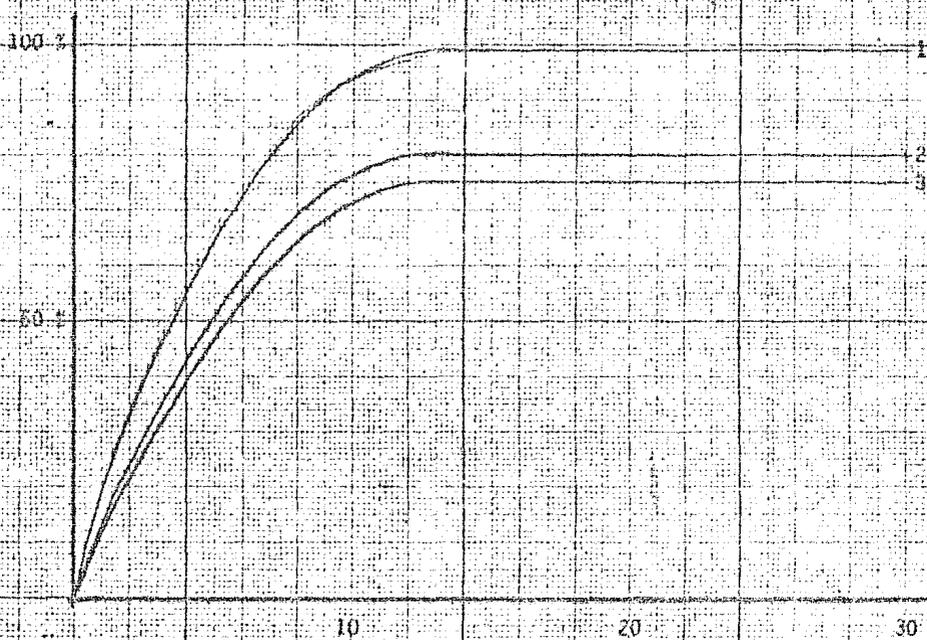


Fig. 3

1. $M(CO)_{4-2} (Mo-I)$

2. $Mo(CO)_5$

3. $M(CO)_6$

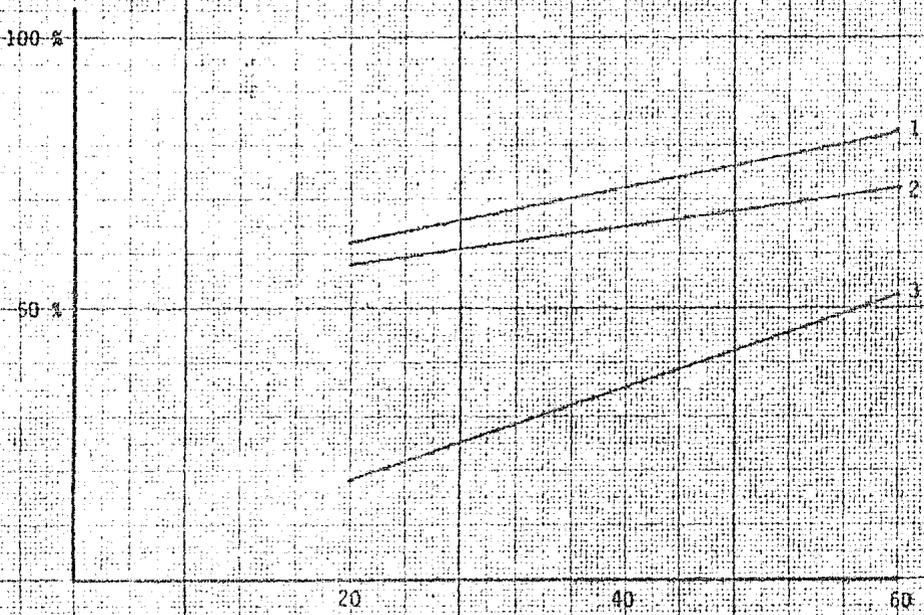


Fig. 4

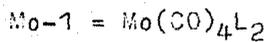
1. $M(CO)_{Lz}$ (Mo-7)2. $Mo(CO)_6$ 3. $W(CO)_6$

TABLA 1

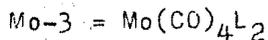
COMPUESTO CARBONILICO	OXIMA	2,4-DINITROFENIL HIDRAZONA.
ACETOFENONA P.E 202 °C	P.F 60 - 61 °C	P.F 239 °C
BENZALDEHIDO P.E 117 - 119 °C	P.F 33 - 35 °C	P.F 273 °C
CICLOHEXANONA P.E 154 - 156 °C	P.F 88 °C	P.F 162 °C
CINAMALDEHIDO P.E 125 - 128 °C	P.F 147 °C	P.F 255 °C
BENZOFENONA P.F 47 °C	P.F 143 - 145 °C	P.F 237 - 239 °C
BENZOINA P.F 137 °C	P.F 155 - 158 °C	P.F 235 - 236 °C

TABLA 2

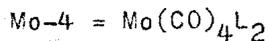
CATALIZADOR	3'	%	5'	%	10'	%	20'	%	30'	%
$W(CO)_6$		42.1		44.8		74.6		75.0		75.5
$Mo(CO)_6$		50.1		56.0		78.8		79.1		79.2
Mo - 1		58.9		75.5		97.6		98.3		98.7
Mo - 3		50.6		52.8		97.8		99.2		99.6
Mo - 4		56.7		80.0		96.9		97.2		99.4
Mo - 5		55.3		62.1		98.5		99.6		99.8
Mo - 7		56.2		63.0		97.3		98.2		99.6



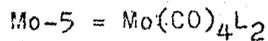
L = TRIFENILFOSFINA



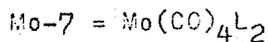
L = TRIMETATOLILFOSFINA



L = TRIPARATOLILFOSFINA



L = BIS 1,2-DIFENILFOSFINO ETANO



L = TRIPARA-ANISILFOSFINA

T. A B L A 3

CATALIZADOR	t	OXIMA DE ACETOFENONA.	OXIMA DE BENZALDEHIDO.	OXIMA DE CINAMALDEHIDO.	OXIMA DE BENZOINA	OXIMA DE CICLOHEXANONA.	DIMETIL GLIOXIMA.	O-ACETIL OXIMA DE BENZOFENONA.
Mo - 1	3	58.9	64.1	69.1	7.3	42.9	26.9	
	5	75.5	77.7	88.3	15.1	54.9	52.6	
	10	97.6	98.4	98.5	70.3	73.0	62.6	56.2
Mo - 4	3	56.7	59.4	81.1	10.2	85.4	12.7	
	5	79.9	97.5	88.0	58.9	90.0	32.3	
	10	96.9	99.5	94.6	92.2	97.6	77.8	78.1
Mo - 5	3	55.3	43.9	72.3	12.2	10.6	31.5	
	5	62.1	58.3	93.5	24.5	35.4	87.2	
	10	98.5	96.5	95.1	34.7	69.8	98.8	67.9

BIBLIOGRAFIA

- 1.- CLAISEN L. AND MANASSE O. BER., 22 1889 530.
- 2.- MANNING D.T. AND STANSBURY H.A., J. AMER. CHEM. SOC., 81 1959 4885.
- 3.- FREEMAN J.P., J. AMER. CHEM. SOC., 82 1960 3869.
- 4.- GERMAN PATENT 1 978 570; CHEM. ABSTR., 55 1961 25808e
- 5.- ERICKSON R.E., ANDRULIS P.J. JR., COLLINS J.C., LUNGLE - M.L., MERCER G.D., J. ORG. CHEM., 34 1969 2961.
- 6.- PETER M., AUST. J. CHEM., 32 1979 201.
- 7.- YUKAMA Y., SAKAI M., SUZUKI., BULL. CHEM. SOC. JAP., 39 1966 2266.
- 8.- COREY E.J., RICHMAN J.E., J. AMER. CHEM. SOC., 92 1970 5276.
- 9.- TIMMS H.H., WILDSMITH E., TETR. LETT., No.2 1971 195.
- 10.- OLAH G.A., WELCH J. PRAKASK G.K., HO T.L., SYNTHESIS - No. 12 1976 808.
- 11.- AHMAD M.S., JIDDIQUI A.H., J. INDIAN CHEM. SOC., 46 1969 44.
- 12.- ALPER H., EDWARD J.T., J. ORG. CHEM., 32 1967 2938
- 13.- HO TSE-LOK., SYNTH. COMMUN. 10 (6) 1980 465.
- 14.- BARTON DEREK H. R., LESTER DAVID J. AND LEY STEVEN V. - J. C. S. PERKIN I., 6 1980 1212.
- 15.- OLAH G.A., ARVANACHI M. PRAKASK SURYA G.K., SYNTHESIS - No. 3 1980 220.

- 16.- DONDONI A. AND BARBARO G.; J. C. S. CHEM COMM., 18 1975 761
- 17.- ALLINGER, CAVA, JOUGH, LABEL, STEVEN., QUÍMICA ORGÁNICA.,
ED. REVERTE 1976 PAG. 817.
- 18.- COTTON F.A. Y WILKINSON G., QUÍMICA INORGÁNICA AVANZADA.
ED. LIMUSA. 1976 PAG. 822.
- 19.- PINES J.H., CHEREDA, IKOZLOVSKI J.M., J. ORG. CHEM. 31
1966 3446.
- 20.- PECHMANN H. VONS., BER., 20 1887 2539.
- 21.- TIMMS G.H. AND WILDSMITH ERIC., TETR. LETT., 2 1971 195.
- 22.- MAEDA KAZUYUKI, MORITANI ICHIRO, HOSOKAWA TAKAIRO AND --
MURAHASHI SHUN-ICHI., TETR, LETT., 10 1974 797.
- 23.- MEKILLOP ALEXANDER, SWANN BRIAN P., J. AMER. CHEM. SOC. -
93 1971 4918.
- 24.- MALONEY J. R. LYLE R.E., SYNTHESIS No. 3 1978 212.
- 25.- OLAN G.A., YANKAR Y.D., PRAKASH G.K., SYNTHESIS No. 2 - -
1979 113.
- 26.- DRABOWICZ JÓSEF., SYNTHESIS. No. 2 1980 125.
- 27.- OLAN G.A., WELCH J., HENNINGER M., SYNTHESIS No. 5 1977 308,
- 28.- OLAN G.A., HO TSE-LOK., SYNTHESIS No. 9 1976 610.
- 29.- MOOS J.R., GREHAM W.A.G., CHEM. COMMUN., No. 13 1970 835.
- 30.- ALPER H., PAIR H.N., J. ORG. CHEM. 42 1977 3522
- 31.- BRENNER A., HACUL D.A., HARDWICK S.J., INORG. CHEM. 18 -
1978 1478.
- 32.- ABBAYES H., ALPER H., J. AMER. CHEM. SOC. 99 1977 98
- 33.- BELLAMY F.D., TETR. LETT. No. 46 1978 4577.

- 34.- ALPER H., SAKAKIBERA T., CAN. J. CHEM. 57 1979 1541.
- 35.- ALPER H., SAKAKIBERA T., J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN. - -
No. 10 1979 458.
- 36.- CASSAR L., FOA M., J. ORGANOMETAL. CHEM. 134 1977 15.
- 37.- ABBAYES H., BRULOU P., J. CHEM. SOC. CHEM. COMMUN. No. 24
1978 1090.
- 38.- ALPER H., PURE APPL. CHEM. 52 1980 607.
- 39.- HANTZSCH A. AND WERNER A., BER. 23 1890 11.
- 40.- FREEMAN J.P., J. ORG. CHEM. 27 1962 1369.
- 41.- FREEMAN J.P., CHEM. REV. 73 1973 4.
- 42.- FORESTER M.O., J. CHEM. SOC. 107 1915 260.
- 43.- WEINWALD J., GASSMAN P.G. Y MILLER E.G., J. AMER. CHEM. -
SOC. 81 1959 4751.
- 44.- RUNDEL W., ANGEW. CHEM. 74 1962 469.
- 45.- PASTO D.J., JOHANSON C.R., ORGANIC STRUCTURE DETERMINALAS
PRENTICE HALL, 1969.
- 46.- DARENSBARG D., KUMP R.L., INORG. CHEM. 17 1978 2680.
- 47.- CHATT J., LEIGH G.J., THANKARAJAN N., J. ORGANOMETAL CHEM.
29 1971 105.
- 49.- BETHE H., ANN. PHYSIK. 3 1929 135.
- 50.- VAN VLECK J.H., PHYS. REV. 41 1932 208.
- 51.- OSBORN J.A., JARDINE F.H., YOUNG J.F., WILKINSON G., J. -
CHEM. SOC. SECCION A 1966 1711.
- 52.- CHALK A.J., Y HARRON J.F., ADV. ORGANOMETAL. CHEM. 6 1968
119.

- 53.- AGUILLO A., ADV. ORGANOMETAL. CHEM. 5 1967 321.
- 54.- NATTA G., SCIENTIFIC AMERICAN. 205 1961 33.
- 55.- PAULING L. "THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND" ED. CORNELL UNIVERSITY PRESS, 3ERD. EDICION ITHACA, N.Y., 1960.
- 56.- MANN F.G., J. CHEM. SOC. PARTE I 1937 527.
- 57.- HUHEEY J.E., QUÍMICA INORGÁNICA. EDITORIAL PATRIA. - - SEGUNDA EDICION. 1981 PAG. 370.
- 58.- FLORES P.E., DESOXIMACIÓN OXIDATIVA CON CLORURO DE CROMILO. TESIS F.E.S.C. (U.N.A.M.) 1982.