

3) 1980.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

Hidrogenación Catalítica en Fase Homogénea
de Compuestos Carbonílicos α, β -No Saturados
con Complejos de Rodio (I).

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

QUIMICO

P R E S E N T A N

Andrés Carlos Cano Calderón

Alfredo Flores García

Director de Tesis: M. en C. ARMANDO CABRERA ORTIZ

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

	Página
Introducción	I
Cap. 1.- Catálisis Heterogénea	1
Cap. 2.- Catálisis Homogénea	29
Cap. 3.- Propiedades Generales del Grupo VIII B	54
Cap. 4.- Ligantes Aceptores π	60
Cap. 5.- Hidrogenación Catalítica Homogénea	72
Cap. 6.- Parte Experimental	107
Cap. 7.- Discusión	138
Conclusiones	144
Bibliografía	146

INTRODUCCIÓN

Desde los inicios de la química ha preocupado - un fenómeno, el cual comienza a tener respuestas satisfactorias; este fenómeno tiene que ver con la aceleración de las reacciones químicas por la presencia de una sustancia que aparentemente no toma parte en ella.

La palabra "catálisis" aparece por primera vez en las obras de Libavius(196), pero no es usada con el sentido con que hoy se le conoce. Juan Jacobo Berzelius, en 1836, revisó cierto número de reacciones que eran influenciadas en su velocidad por una sustancia, la cual quedaba intacta al final de ellas. Berzelius indicó que en esas - reacciones se manifestaba una "fuerza catalítica"(178,196) y a la influencia de esta fuerza le llamó catálisis, definiendo así que: "un catalizador es una sustancia que influye en la velocidad de una reacción por pura presencia, activando energías latentes y débiles"(139).

Aunque el concepto de fuerza catalítica ha sido descartado, el término catálisis es usado para describir cualquier fenómeno en el cual la velocidad de una reacción química es influenciada por la presencia de una sustancia llamada catalizador.

De los fenómenos catalíticos podemos diferenciar dos tipos: la catálisis heterogénea y la catálisis homogénea. El primero es considerado así cuando los reactivos - están en una fase diferente a la del catalizador (estando generalmente éste último en fase sólida); el segundo, cuando los reactivos y el catalizador están en la misma fase.

II

Uno de los más excitantes desarrollos en la química en años recientes ha sido la síntesis y caracterización de no usuales organoderivados de metales de transición, tal como el ferroceno, descubierto simultáneamente en 1951 por dos grupos de investigadores. Este revolucionario descubrimiento provocó el desarrollo teórico y sintético en el campo de los derivados organometálicos de elementos de transición. Este marcado interés llevó a rehacer las ideas sobre la naturaleza del enlace químico... (120), así como también a jugar un papel importante en la industria(80, 156). Es evidente que los enlaces σ , π o algún tipo de enlace deslocalizado(59, 114, 120, 185, 188) entre radicales orgánicos y elementos de transición, desempeña un importante papel en todas las reacciones catalíticas en superficies o en especies complejas en solución -- cuando compuestos orgánicos están involucrados en el proceso.

Estudios serios de catálisis heterogénea han proseguido con intensidad creciente por espacio de 80 años; por contraste, estudios serios de catálisis homogénea por sales y complejos de transición comenzaron hace sólo dos décadas(156). Si bien la catálisis homogénea no ha superado a nivel industrial a la catálisis heterogénea, si lo ha hecho, y con mucho, a nivel investigación; lo cual es fácil de entender, pensando en la facilidad de reproducción de los sistemas homogéneos, así como los métodos aplicables para seguir e investigar los intermediarios de reacción. A nivel industrial las áreas de mayor atención en el presente son: la isomerización de olefinas, la hidrogenación de compuestos insaturados, la oxidación, carbonila--

ción, hidroformilación e hidrosilación de dobles enlaces C=C.

A mediados de siglo, la catálisis homogénea atrajo interés a causa de su alta selectividad, actividad, versatilidad y naturaleza no usual de los productos obtenidos. Uno de los procesos que mayor atención ha recibido es la hidrogenación(115), en el cual se ha investigado gran variedad de grupos funcionales susceptibles de sufrir esta reacción, como olefinas, acetilenos, cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, iminas, diazenos, grupos nitro, compuestos aromáticos, así como también grupos difuncionales, como carbonilos α , β -no saturados, dienos conjugados o aislados, etc.

El interés particular del presente trabajo se basa, precisamente, en la investigación del comportamiento catalítico de ciertos complejos de Rodio (I), del tipo $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$, sobre compuestos carbonílicos α , β -no saturados bajo condiciones de hidrogenación en fase homogénea. Los complejos a utilizar varían de acuerdo al ligante L, los cuales son: trifenilfosfina, orto, meta y para-tritilfosfina y orto, meta y para-trianisilfosfina.

CAPÍTULO I

CATÁLISIS HETEROGÉNEA

En este tipo de catálisis, las reacciones que más se han estudiado son las que se llevan a cabo en las interfases sólido-gas y sólido-líquido. Algunos ejemplos son las reacciones de desintegración, hidrogenación y deshidrogenación, reacciones oxo, de oxidación y algunas otras, mostradas en la tabla 1.

Para explicar la acción de los catalizadores heterogéneos se han propuesto dos teorías: la primera propone la formación de compuestos intermediarios y la segunda, llamada de acción por contacto, establece conceptos de adhesión y combinación.

Estudios sobre adsorción y sus aplicaciones a reacciones químicas, hechos por Langmuir en 1915(127,128) definieron mejor la naturaleza de la acción de los catalizadores; más tarde, en 1921(129), sugirió que la reacción en una superficie podría ser retardada si los átomos del catalizador estaban lo suficientemente separados como para dificultar la asociación y reasociación necesaria de las moléculas reaccionantes, evidencia que indicó la existencia de un factor geométrico. La primera característica experimental de esto, es debida a Adkins(3), quien estudió la siguiente reacción

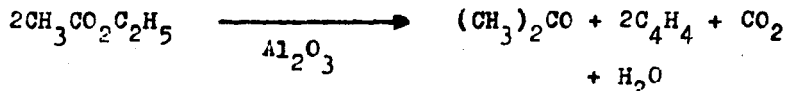


Tabla 1. Reacciones Catalíticas Típicas^a

Tipo de Reacción	Ejemplo		Catalizador
	Sustrato	Producto	
Reducción	Acetilenos	Olefinas	Ni, Rh, Pd, Pt Ni, Rh, Pd, Pt Ir, Ru
	Olefinas	Parafinas	
	Aldehídos y cetonas -NO ₂	Alcoholes -NH ₂	Ru Pd
Intercambio	CH ₄ + D ₂	CH ₃ D + CH ₂ D ₂	Ni, Pd, Pt, Rh
Isomerización	1-buteno	cis y trans 2-buteno	Ni, Ru, Rh, Pd Os, Ir
Hidrogenólisis	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	C ₆ H ₅ CH ₃	Pd
Desintegración	Fracciones del petró- leo (p.e. 210°C)	Hidrocarbu- ros C ₄ -C ₁₂ (p.e. 0°C a 210°C)	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Reformación	n-pentano	iso-pentano	Fe/SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Síntesis de Amoniaco	N ₂ + H ₂	NH ₃	Fe
Síntesis de Ac. Sulfúrico	SO ₂ + O ₂	SO ₃	V ₂ O ₅
Polimerización	etileno	polietileno	NiO/Al ₂ O ₃ /SiO ₂

^aRefs. 9 y 178

y observó que la actividad catalítica de la alúmina está determinada por la porosidad de la misma (espaciamento - entre los átomos de aluminio). Así, a mayor espaciamento se forma preferentemente la acetona y, a menos espaciamento, la olefina; se nota que la reacción está influenciada por un factor geométrico. Como se verá más adelante, este factor no es el único y determinante en la actividad de - un catalizador; existe otro -de tipo electrónico-, en don de la actividad depende de la disponibilidad de ciertos -

orbitales para formar enlaces con los sustratos.

Los catalizadores heterogéneos utilizados, tanto en la industria como en el laboratorio, incluyen metales, óxidos y/o combinaciones de ellos (ver la tabla 1), en donde se observa que los elementos de transición son los más usados.

1.1 ADSORCIÓN FÍSICA Y QUÍMICA

La teoría del compuesto intermediario proponía una reacción entre el sólido y el sustrato formándose un intermediario, este intermediario reaccionaba con otra molécula de sustrato para dar los productos, regenerando así el sólido original.

En la otra teoría, decía Faraday(79), "el fenómeno dependía de las condiciones naturales de elasticidad gaseosa con las fuerzas atractivas de ciertos cuerpos, especialmente los sólidos, sufriendo una asociación no de tipo químico, aunque a veces asuman la condición de adhesión; por lo cual ocasionalmente lleva, bajo circunstancias muy favorables, a la combinación de cuerpos sujetos simultáneamente a esta atracción".

Estas teorías tuvieron serias limitaciones, ya que en muchos casos no hubo evidencias de la existencia de cuerpos intermediarios y las ideas de adhesión y combinación no pudieron ser corroboradas experimentalmente.

Posteriormente, Sabatier y otros autores establecieron(9) que debería existir una interacción específica entre los reactivos y la superficie del catalizador y que

no podría ser por mera adsorción física de reactivos en la superficie, entendiéndose adsorción física como la interacción de la fase fluida con la superficie por medio de fuerzas débiles del tipo de Van der Waals.

Fue Langmuir(129) quien estableció la naturaleza de esta interacción. Estableció que existía un tipo especial de adsorción, el cual alcanzaba un valor máximo conforme se incrementaba la presión y lo atribuyó a una saturación de la superficie, sugiriendo atracciones de naturaleza química entre la superficie y los sustratos, estando, además, limitadas a sitios disponibles en la superficie.

Es lógico pensar que la adsorción física es de importancia en catálisis como una primera etapa en el proceso de adsorción química.

La velocidad de adsorción y desorción física es rápida, siendo el proceso fácilmente reversible. En contraste, la adsorción química lleva consigo cambios en la distribución de las moléculas de adsorbato (fase adsorbida), ocasionando que puedan estar unidas a la superficie por enlaces iónicos o covalentes, haciendo ésto que la velocidad de adsorción y desorción química varíe de sistema a sistema.

Es fácil imaginar que para que se lleve a cabo alguna reacción catalítica, uno de los reactantes (cuando menos) debe adsorberse químicamente en la superficie. En la actualidad existen toda una serie de herramientas para determinar la naturaleza específica de la interacción entre el adsorbato y la superficie del catalizador (adsorbente). Éstas incluyen el uso de las espectroscopías infrarrojas

ja, ultravioleta, de resonancia magnética nuclear y de es-
pín-electrón, de medidas magnéticas y de conductividad, -
de técnicas especiales de adsorción al alto vacío, micros-
copia de emisión de campo.

Por otra parte, el primer paso para estudiar una
reacción catalizada heterogéneamente es la medida de la -
velocidad de cambio de un reactivo sobre diferentes cata-
lizadores, para obtener medidas que den alguna pista sobre
el mecanismo; además es necesario tener una idea acerca -
de la naturaleza química y física de la superficie del ca-
talizador y, especialmente, de su área, tamaño de partícu-
la y porosidad. La presencia de impurezas y defectos en -
la superficie del catalizador, la existencia de orillas,
juntas y escalones, además de la posibilidad de enlace múlti-
ple de las moléculas adsorbidas químicamente, hacen que
no se tenga una explicación sencilla del fenómeno, ya que
no permite la reproducción de un sistema dado. Las super-
ficies más uniformes y libres de impurezas son las metáli-
cas, por lo cual son muy utilizadas en estudios de adsor-
ción.

Resumiendo, una reacción catalítica heterogénea
involucra el contacto de la fase fluida -gas o líquido- -
con la superficie del catalizador, la adsorción física y
la correspondiente interacción química entre ambas partes,
la posterior desorción y difusión de los productos a la -
fase fluida. La interacción específica entre reactantes y
catalizador varía de acuerdo a el catalizador utilizado y
a las condiciones de reacción. Por ejemplo, los cataliza-
dores con metales de transición, solos o soporta--

dos, son usados para el proceso de hidrogenación, síntesis de amoníaco y otras, en donde los gases utilizados H_2 , N_2 forman enlaces covalentes con la superficie del metal utilizando la "banda" "d" incompleta de este tipo de metales, como es mostrado en la figura 1.1.1.

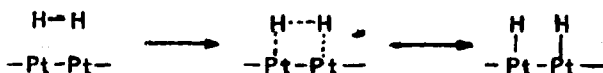
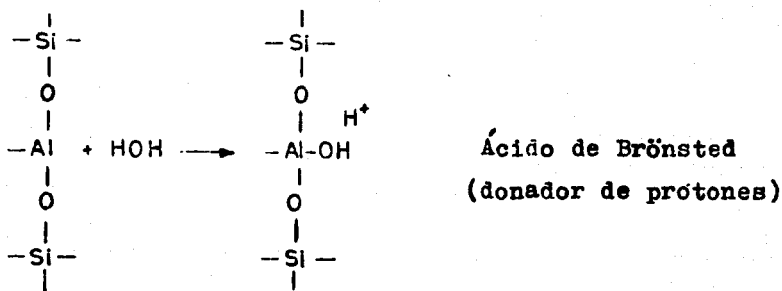
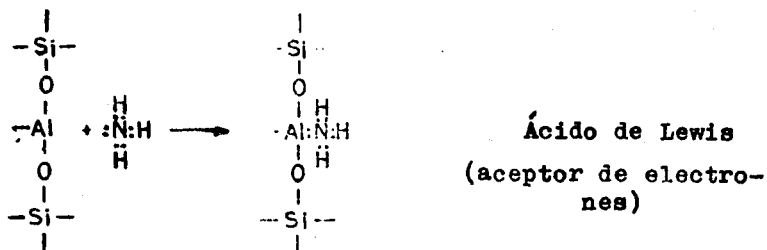


Figura 1.1.1 Interacción del Tipo Covalente

Para otros catalizadores, como los llamados aig lantes, su actividad está relacionada a la acidez de la superficie, es decir, los sustratos al interaccionar con la superficie tienden a la formación de iones, conduciéndose la reacción por un mecanismo iónico. La reacción más importante efectuada de esta manera es la desintegración catalítica del petróleo. En la figura 1.1.2 se muestra la forma de actuar de estos catalizadores.

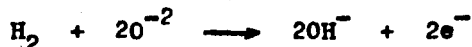
Un tercer tipo de catalizadores son los óxidos semiconductores; en ellos los sustratos son adsorbidos -- (con o sin disociación) como iones en la superficie de los óxidos y se han encontrado interesantes correlaciones entre acción catalítica y la conductividad en la superficie de tales óxidos, pudiendo, por tanto, obtener información



Forma de Actuar de los
Catalizadores Aislantes

Figura 1.1.2

acerca de las especies químicamente adsorbidas, así como también de la naturaleza del enlace involucrado. De esta manera se ha demostrado(14,19,84) que el oxígeno molecular es adsorbido químicamente como ión O_2^- , tomando los electrones del óxido. Por otra parte, el hidrógeno y el monóxido de carbono liberan electrones en su adsorción, probablemente siguiendo las reacciones siguientes:





Así mismo, muchos compuestos oxigenados, como -alcoholes y cetonas, se comportan de manera análoga al hidrógeno y al monóxido de carbono.

De este modo, los óxidos semiconductores son usados para reacciones de hidrogenación, intercambio isotó

pico, reacciones de oxidación y algunas descomposiciones.

En la literatura se pueden encontrar(9,11,75) - antecedentes más profundos sobre la naturaleza de los fe-

nómenos de adsorción.

1.2 CATALIZADORES

En 1950 se sugirió la división de los cataliza-

dores en tres grandes grupos a saber: Conductores (meta-
 les), Semiconductores (óxidos de metales) y Aislantes (co-
 mo Al_2O_3 y SiO_2). Otro tipo de catalizador es donde el me
 tal está mezclado con otro componente , denominándose -
 catalizador metálico soportado.

Ahora bien, como se observó en la tabla 1, no -
 todos los catalizadores actúan en la misma forma, ni son
 utilizados para la misma reacción. La actividad (facili-
 dad para inducir una reacción) de un catalizador y su se-
 lectividad (preferencia para elegir cierto grupo sobre va-
 rios probables) va a depender de los factores electrónico
 y geométrico, siendo éstos determinados por la naturaleza
 química del catalizador -si es óxido, si es metal-, así -
 como de las características físicas del mismo -tamaño de

partícula, área superficial (en general, a mayor área superficial mayor actividad) y porosidad-.

Por otra parte, existen efectos adversos causados por diversas sustancias llamadas "venenos catalíticos" que cuando están presentes en el sistema pueden tener gran influencia en el curso de una reacción(11).

1.2.1 Catalizadores Metálicos

Comparando todos los elementos catalíticamente activos, los de mayor importancia son los de transición, principalmente los del grupo VIII, ya que además de activar hidrógeno molecular, son relevantes para catalizar la hidrogenación de una amplia variedad de funciones no saturadas, como $C\equiv C$, $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$, $-NO_2$, etc.(11). Entre los metales hay, sin embargo, diferencias considerables en la actividad, selectividad y estereoespecificidad, por ejemplo, todos los metales del grupo VIII catalizan la hidrogenación de varios grupos funcionales, mientras que la facilidad para sintetizar amoníaco está limitada a los metales Fe, Ru y Os.

Algunos metales del grupo VIII son utilizados como catalizadores para reacciones de oxidación en condiciones suaves(26). Sin embargo, en condiciones drásticas (oxidación de amoníaco) sólo el platino y sus aleaciones son buenos catalizadores, ya que los demás metales tienden a oxidarse y pierden su actividad. Bajo condiciones suaves el Pt y el Pd tienen limitadas aplicaciones en procesos de oxidación en fase líquida, como por ejemplo en el campo de los carbohidratos(27).

Existen diferentes tipos de preparación de catalizadores metálicos y éstos están en función de la interfase de la reacción; así, si la interfase es sólido-gas, - el catalizador se prepara en forma de película evaporada, de polvo metálico y de alambre(9,178). Cuando la reacción se lleva a cabo en la interfase sólido-líquido, el catalizador más usado es el llamado Ni-Raney, del cual existen toda una serie de preparaciones, que van desde una alta actividad, hasta una muy baja(10). Este catalizador es -- preparado por la acción de NaOH en una aleación en forma de polvo de Ni y Al, con la formación de hidrógeno, aluminato de sodio y níquel, dividido finamente, que contiene entre un 10% y 15% de aluminio. La diferencia entre cada preparación es el tiempo que se deja actuar el NaOH, la temperatura a la que se hace este proceso y el lavado posterior del catalizador resultante. De la misma manera en que se prepara el Ni-Raney, se han obtenido varias aleaciones de otros metales: Al-Co, Al-Fe y Al-Cu; siendo la primera de ellas la de mayor interés, ya que muestra características similares al Ni-Raney de mayor actividad y, además, es un catalizador más favorable para la hidrogenación de nitrilos y de oximas(10).

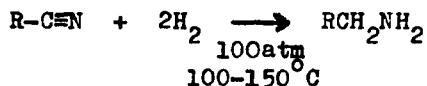
Como ya se dijo, la principal reacción catalizada por metales de transición es la hidrogenación de diferentes funciones no saturadas, aquí sólo daremos algunos ejemplos:

a) hidrogenación de carbonilos

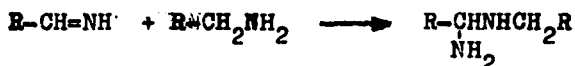
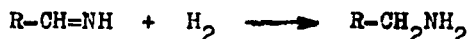


Esta reacción procede rápidamente bajo condiciones moderadas y con buenos rendimientos. Se utiliza como catalizador Ni-Raney.

b) hidrogenación de nitrilos

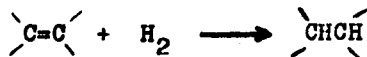


Cuando se usa Ni-Raney como catalizador, se pueden llevar a cabo reacciones laterales y obtener aminas secundarias de la manera siguiente:



Estas reacciones laterales se evitan utilizando el catalizador de Adams (PtO_2) y utilizando anhídrido acético, el cual previene la interacción con la imina por acetilación de la amina primaria.

c) hidrogenación de olefinas



Esta reacción es catalizada por todos los metales de transición.

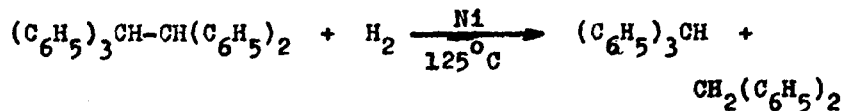
Existe un tipo especial de hidrogenación llamada hidrogenólisis, en la cual al hidrogenarse un reactivo hay rompimiento de enlace, existiendo varios tipos:

i) enlace C-O

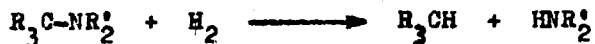


Como es el caso de alcoholes, éteres y acetales (4,5). Generalmente se utiliza Ni en sus diversas preparaciones.

ii) enlace C-C(130)

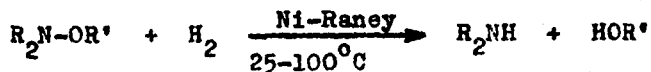


iii) enlace C-N(130)



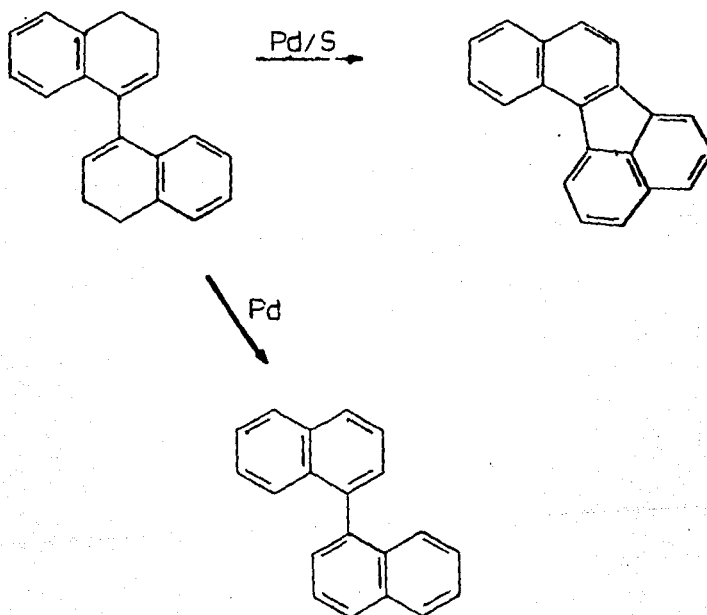
Como es el caso de α -diaminas, α -aminocianidas y aminoalcoholes.

iv) enlace N-O(130)



Otra reacción de gran interés y que es cataliza

da por metales de transición es la deshidrogenación. Esta reacción se lleva a cabo a temperaturas más elevadas que la hidrogenación. Pero si en la reacción se coloca un aceptor de hidrógeno (por ejemplo nitrobenzono) las condiciones son más suaves. Un ejemplo es el siguiente, que además muestra la selectividad de la entidad catalítica.



1.2.2 Catalizadores Soportados

Este grupo abarca a la mayoría de los catalizadores usados en la industria y pueden ser divididos en meta-

les soportados, metales promovidos y catalizadores bifuncionales.

En el primer caso, el metal está soportado en un transportador el cual es inactivo y sufre poca o ninguna interacción química con el metal. En general, el catalizador soportado contiene aproximadamente 20% en peso del metal.

Existen diversos transportadores (tabla 1.2.1) y la principal función de éstos es dar un soporte para el

BAJA ÁREA (< 1m ² /g)		ALTA ÁREA (> 1m ² /g)	
Poroso	No Poroso	Poroso	No Poroso
Kieselghur (SiO ₂)	α-Alúmina	γ-Alúmina Carbón Acti- vado	Silica-Alúmina ZnO ₂

Tabla 1.2.1 Transportadores

componente catalítico e incrementar el área superficial - por unidad de peso del metal. Así, se usa un transportador de baja área si el metal es extremadamente activo; y uno de alta área cuando la máxima actividad del catalizador es requerida.

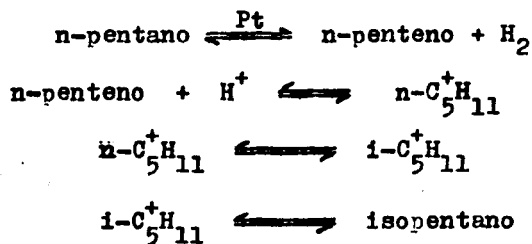
Un catalizador promovido contiene cantidades pequeñas de aditivos (≈ 10%) que pueden o no ser activos catalíticamente, pero realzan o promueven una mayor actividad, la razón de esto no ha sido bien entendida. En la tabla 1.2.2 se dan ejemplos de promotores para varios catalizadores, así como algunos venenos e inhibidores.

Para el tercer caso, tanto el metal como el transportador son activos catalíticamente. Por ejemplo, los ca-

Catalizador	Promotor	Veneno	Inhibidor
Ni	pH) 3 3 a 10% de Cr, Co y Mo. Pequeñas canti- dades de Pt	Compuestos de S, P, - As y Bi. I ⁻	Cl ⁻ y Br ⁻
Pt	FeCl ₃ , CeCl ₄ , SnCl ₃ Medio Ácido	Compuestos de S, P, y As	I ⁻ , tosilatos, cianatos, io- nes de Hg y Zn
Pd	Pt Rh(promueve la hidrogena- ción de - amidas)		Moderadamente inhibido por I ⁻ y compues- tos de S.

Tabla 1.2.2 Aditivos e Impurezas Catalíticas

talizadores para el proceso de reformación (reforming), es tán constituidos por platino soportado en alúmina-silice o alúmina fluorada. Aquí ha sido establecida la forma de funcionar del catalizador: el platino adsorbe los hidrocarburos, los deshidrogena formando dobles enlaces; los compuestos formados migran a los sitios ácidos en el soporte y sufren isomerización y/o ciclización vía carbocationes, como se ilustra en las siguientes reacciones

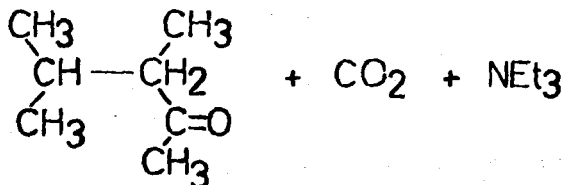
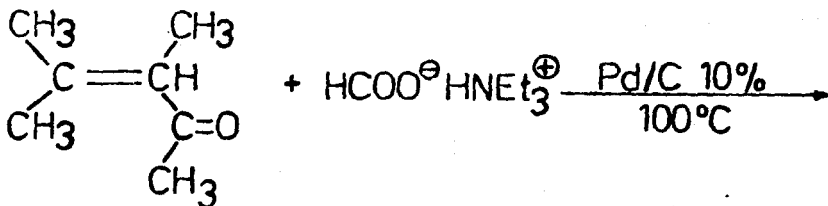


Los catalizadores de metales soportados pueden ser preparados por tres métodos(176): a) Deposición, b) Co precipitación y, c) Impregnación, siendo éste último el más importante. .

A continuación se dan algunas reacciones, las - cuales son de especial interés, ya que se emplean compuestos carbonílicos α, β -no saturados.

a) Con Catalizador Soportado. Una gran variedad de aldehídos, cetonas y ésteres α, β -no saturados fueron reducidos a los correspondientes compuestos carbonílicos saturados, usando un exceso de ácido fórmico al 10%, Trietil o tri-n-butilamina al 30% y 1 mol de Pd/C al 10% y a una temperatura de 100°C(57).

De esta manera el crotonaldehído fue reducido en 8 horas con un rendimiento del 81%; el óxido de mesitilo en 3 horas con un 84%; citral a citronelal, en 44 horas con un 91%. En las ecuaciones siguientes se muestra las - reacciones con óxido de mesitilo y con citral.



hidrogenación de grupos carbonilo (FeSO_4) y un inhibidor de la hidrogenación de dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2$), junto con el platino da selectividad hacia la hidrogenación del grupo carbonilo, dando el alcohol α, β -no saturado(10).

1.2.3 Catalizadores No Metálicos

Este tipo de catalizadores comprende dos clases, las de óxidos semiconductores y la de los óxidos aislantes.

La actividad de los óxidos semiconductores depende de los defectos de la látice (huecos, intersticios, etc.) y pueden ser modificados por la adición de iones. Es claro, por tanto, que cualquier método(178) debe ser diseñado para minimizar las impurezas no deseadas y agregar las deseadas. Estos catalizadores son usados en forma de óxidos en masa o como película de óxido en una base metálica.

Los óxidos semiconductores extrínsecos son los únicos utilizados en catálisis ya que los intrínsecos (Ge y Si) no son empleados.

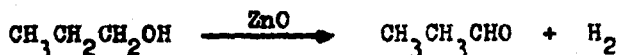
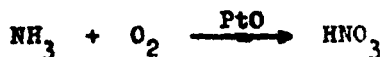
Los semiconductores extrínsecos son divididos en dos grupos: los de "tipo n", que conducen debido a electrones libres proporcionados por la impureza adicionada al óxido (iones Cr^{3+} , Ga^{3+}); y los de "tipo p", que realizan la conducción debido a que la impureza (iones Li^+) aceptan electrones de la banda de valencia, dejando "huecos", es decir, una deficiencia electrónica. Ejemplos de tales óxi

dos son dados en la tabla 1.2.3, en donde también se mencionan algunos efectos de ciertos gases sobre ellos.

	Tipo n	Tipo p
	ZnO, CdO, TiO, ThO ₂ y CeO ₂	Cu ₂ C, NiO, FeC y UC ₂
Efecto de O ₂ y N ₂ O	Menor Quimisorción	Mayor Quimisorción
Efecto de H ₂ y CO	Mayor Quimisorción	Menor Quimisorción

Tabla 1.2.3 Oxidos Semiconductores

Las reacciones más estudiadas, utilizando óxidos metálicos son los siguientes:



Los óxidos aislantes son usados como partículas porosas o como geles y son esencialmente mezclas de óxidos diversos. Así, la magnesia (MgO), alúmina (Al₂O₃) y sílice

(SiO_2) son inactivos, pero mezclas de magnesia y sílice o alúmina y sílice son activas. El catalizador activo probablemente contiene redes de átomos enlazados covalentemente como se ve en la figura 1.1.2.

1.3 EL PAPEL DE LA SUPERFICIE

Los catalizadores heterogéneos funcionan en base a la formación de intermediarios de los sustratos con los átomos de la superficie, para luego por descomposición formar los productos de la reacción y regenerar la superficie. Se supone que los enlaces formados deben ser rápidamente rotos para dar el producto, y estarán limitados a los átomos de la superficie del catalizador, siendo la función de éste la de suministrar una vía alterna de menor energía de activación. Esta baja en la energía es la razón principal para el aumento de la velocidad de reacción.

Como ninguna superficie sólida puede ser idealmente pulida, el campo de acción de los átomos responsables de la adsorción y de la catálisis no será uniforme. Un átomo en una superficie plana está unido a los átomos adyacentes en un ángulo de 180° , pero un átomo en el ápice de un pico, o en la arista o vértice de un cristal, -- tendrá una fracción menor de atracción electrostática -- compartida con los otros átomos adyacentes, siendo su campo de acción mayor; tales átomos "no saturados" constituyen generalmente los "centros activos" implicados en la catálisis. En un centro o sitio activo se dispone de las condiciones necesarias para la formación del "complejo ag

tivado", conduciendo así a una disminución en la energía de activación.

Por otra parte, se han considerado, en los metales, a los electrones como un todo sin referirse a un átomo individual, hablándose de electrones en bandas "s", "p" o "d" en el cristal, del mismo modo que se habla de niveles en átomos aislados. La diferencia entre unos y otros consiste en que, en el átomo aislado, las energías de los diversos niveles son discretas y cuantizadas, mientras -- que en un cristal, las bandas son intervalos de energías permitidas. Por ejemplo, en el Ni el nivel 3d del átomo - aislado viene a ser la banda 3d en el cristal. El número de electrones en los niveles del átomo puede diferir del número de ellos en las bandas del cristal. Sin embargo, - lo importante es que los cristales de los metales de transición poseen bandas incompletas del tipo "d", al igual que los átomos aislado tienen niveles "d" incompletos.

Pauling(157), en su teoría, concluye que existen tres tipos de orbitales "d": a) orbitales "d" de enlace, participantes en orbitales híbridos (spd), b) orbitales "d" atómicos que no participan en enlaces y, c) orbitales "d" metálicos, los cuales participan en la conducción eléctrica.

Fue Dowden(72) quien sugirió que la actividad catalítica de los metales de transición podría ser explicada si en el fenómeno de quimisorción estuviera involucrada la banda "d", por medio de la cual el enlace coordinado se pudiera llevar a cabo. Dilke, Maxted y Eley(68) dieron la primera prueba experimental; ellos midieron el cam

bio en la susceptibilidad magnética del Pd en la adsorción de sulfuro de dimetilo. El paladio, en virtud de sus electrones sin aparear, es fuertemente paramagnético. Si en el fenómeno de adsorción los electrones "d" están involucrados, la susceptibilidad magnética de los átomos de la superficie sería alterada, mientras que si fuera otro tipo de electrones los involucrados, permanecería inmutable.

Por otra parte, al coordinarse los sustratos con los orbitales "d" atómicos, se produce cierto calor, llamado de adsorción, cuyo valor depende del número de orbitales "d" disponibles. Beeck(15) propuso, basándose en la teoría de Pauling, un parámetro δ que representa el carácter "d" de cada metal (tabla 1.3.1).

1er. período de transición	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	20	27	35	39	40.1	39.7	39.5	40
2o. período de transición	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
	19	31	39	43	46	50	50	46
3er. período de transición	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
	19	29	39	43	46	49	49	44

Tabla 1.3.1 Porcentaje de Carácter "d" (δ) de los Metales

Puesto que la adsorción de gases involucra la banda "d" y el calor de adsorción está determinada por δ , la variación de la actividad catalítica entre metales está determinada por este carácter. Varias investigaciones han comprobado lo dicho y, además, ha sido sugerido que δ - afecta tanto a la geometría como a la actividad catalítica(75,185).

Las propiedades electrónicas de los óxidos se - han tratado de explicar en base a la "teoría de los defec

tos del estado sólido"(39b). Se ha planteado que la actividad catalítica es afectada por la deslocalización de iones, vacantes iónicas en la látice, proporción no estequiométrica de los iones presentes o, simplemente, por impurezas en la látice(71). Han sido señalados dos tipos de defectos en la látice: el primero sugerido por Schottky(165) en la que supone que sitios vacantes de aniones o cationes podrían existir, es decir, habría huecos en la látice. Una representación de un cristal de NaCl conteniendo este defecto se muestra en la figura 1.3.1.

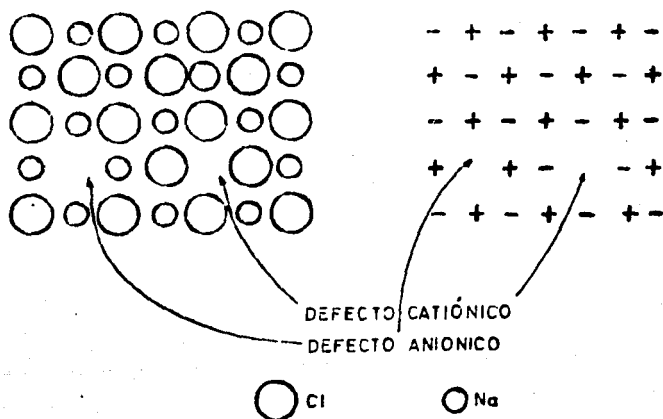


Figura 1.3.1 Defecto de Schottky

El segundo tipo fue sugerido por Frenkel(83) y supone que un ión ocupa un sitio intersticial, dejando vacante su sitio normal. Este defecto, llamado de Frenkel, se presenta en cristales en los que el tamaño del anión y el catión difieren grandemente en tamaño, como es muestra-

do en la figura 1.3.2

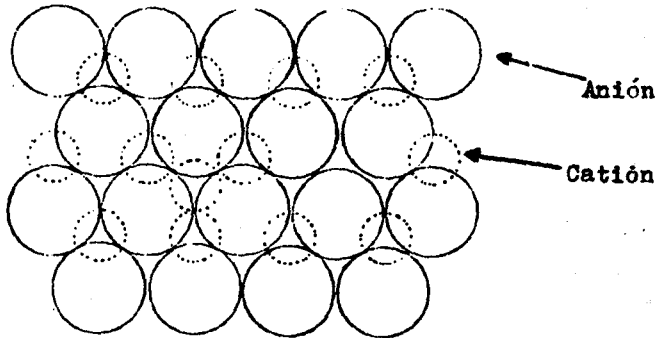


Figura 1.3.2 Defecto de Frenkel

Para emprender una discusión que intente explicar la relación entre actividad catalítica y defectos en la látice, se deben tener una serie de conceptos y definiciones básicas sobre semiconductores.

- 1o. Los semiconductores se consideran intermedios entre los conductores y los aislantes, es decir, no son buenos ni malos conductores de la electricidad.
- 2o. Los semiconductores se explican en base de las bandas de energía.

En la figura 1.3.3 se muestra el diagrama de energía de un semiconductor. La banda inferior, llamada de valencia, está llena de electrones, mientras que la superior, llamada de conducción, está vacía. El intervalo entre

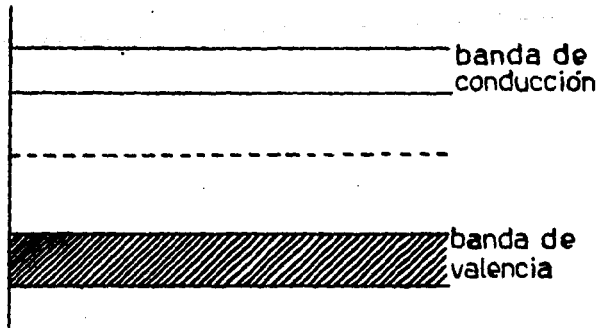


Figura 1.3.3

ellas se denomina banda prohibida. Para el caso de los aislantes, la anchura de la banda prohibida es tan grande que ningún electrón de la banda de valencia puede adquirir la suficiente energía para pasar a la banda de conducción, haciendo imposible el movimiento de electrones. En los metales estas bandas están muy cercanas o se confunden. En los semiconductores están más cercanas que en los aislantes y la energía necesaria se puede alcanzar.

Los semiconductores son generalmente divididos en intrínsecos y extrínsecos. Los intrínsecos son de un sólo elemento, siendo los más comunes el Si y el Ge. En contraste, los extrínsecos se caracterizan por no ser de un sólo elemento, sino que contienen impurezas (iones metálicos) o el óxido metálico contiene un pequeño porcentaje de metal. En el primer caso, si la impureza es capaz de donar electrones, el diagrama de energía sería como el de la figura 1.3.4. Con una pequeña cantidad, los electrones pueden ser transferidos de la impureza a la banda de conducción, tales sólidos semiconductores son llamados del

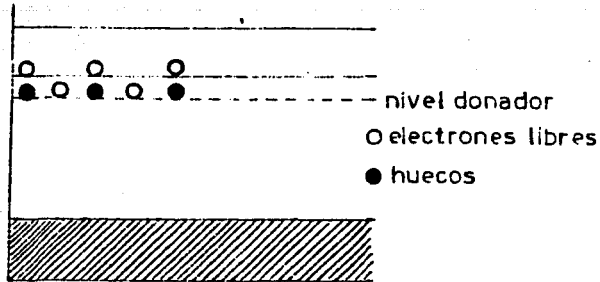


Figura 1.3.4 Semiconductor Tipo n

"tipo n", un ejemplo es el ZnO. Si la impureza es un aceptor de electrones, éstas son transferidas de la banda de valencia a la impureza, creando "huecos" en la banda y la conducción es debida a dichos huecos, y son llamados del "tipo p", como son el NiO y el CuO. Su diagrama de energía es mostrado en la figura 1.3.5.

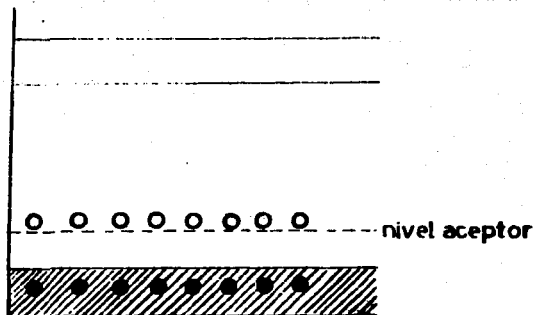


Figura 1.3.5 Semiconductor Tipo p

Ahora bien, se puede relacionar la adsorción química -y por tanto la actividad catalítica- con el fenómeno de conducción.

La transferencia de electrones entre el sustrato y el catalizador está controlada por la concentración de huecos o electrones libres, según sea el caso. Para un gas donador (como el H_2), éste será adsorbido químicamente en mayor grado en un óxido de tipo n, ya que se ha comprobado(10) que al aumentar la conductividad existe adsorción química; mientras que en un tipo p, la conductividad disminuye. De este modo, el H_2 se adsorbe como una especie - con carga positiva y cede electrones al catalizador, al - hacer esto, aumenta la conductividad.

Para un gas aceptor (como el O_2), éste será adsorbido en mayor grado en un tipo p, ya que al adsorberse en la superficie como especie negativa, acepta electrones del catalizador y se incrementa el número de huecos iónicos, aumentando la conductividad.

Así, la actividad catalítica de los óxidos semiconductores dependen en esencia, de sus características - electrónicas, aunque la adición de impurezas provocará de fectos en la látice y ambos factores -electrónicos y geométricos- son los que determinarán la actividad y selectividad catalítica.

Se puede decir que los semiconductores del tipo n son utilizados en reacciones de hidrogenación y deshidro genación, así como de intercambio isotópico, y los de tipo p en oxidaciones y descomposiciones.

Los óxidos aislantes incluyen importantes cata-

lizadores industriales (alúmina y sílice). La actividad catalítica de éstos, parece tener una relación directa -- con la acidez de la superficie (ver figura 1.1.2), lo cual resulta en la formación de centros fuertemente ácidos, haciendo que los mecanismos se lleve a cabo vía carbocationes.

CAPÍTULO 2

CATÁLISIS HOMOGÉNEA

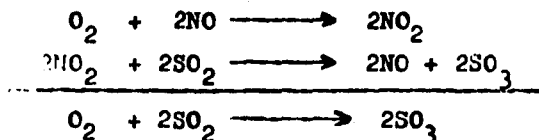
Como ya sabemos, en la catálisis homogénea los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase. De esta manera, el catalizador debe estar disperso homogéneamente en el medio de la reacción y, consecuentemente, actuar como moléculas individuales. Esta característica - confiere importantes propiedades a los catalizadores homogéneos. A causa de su dispersión molecular, cada molécula presenta la misma actividad que cualquier otra molécula de catalizador, de tal modo que cada una de ellas actúa - en forma equivalente a un "centro activo" de un catalizador heterogéneo. Así, las necesidades de catalizador homogéneo con respecto a un heterogéneo son inferiores para - obtener una actividad comparable.

Dentro de la catálisis homogénea podemos distinguir dos clases: catálisis homogénea en fase gaseosa y catálisis homogénea en fase líquida, siendo esta última la regla más que la excepción. A continuación se dan algunos ejemplos de ellas.

2.1 CATÁLISIS EN FASE GASEOSA

Este tipo de reacción catalizada homogéneamente es poco común. Uno de los ejemplos más conocidos es el uso del NO para catalizar la combinación del SO_2 y O_2 en el - proceso de la "cámara de plomo"(1), se supone que este pro

ceso se lleva a cabo en la forma siguiente



Otro ejemplo es la efectuada por el vapor de iodo en la descomposición de aldehídos y éteres. Tanto en este ejemplo, como en el anterior, la acción del catalizador es proveer un mecanismo adicional para la descomposición, el cual tiene una energía de activación considerablemente menor que el mecanismo sin catalizador. Para el caso de los éteres, en la tabla 2.1.1 se dan los valores de energías de activación con y sin catalizador.

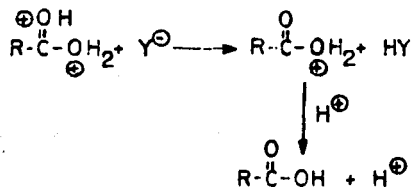
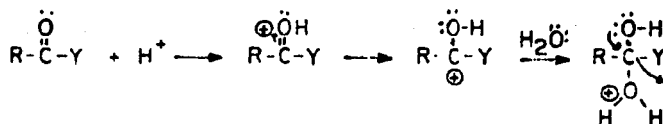
Tabla 2.1.1 Energías de Activación en la Descomposición de Éteres(1)

Éter	No Catalizada (Kcal/mol)	Catalizada (Kcal/mol)
Metiletiléter	54.5	38.0
Diethyléter	53.0	34.3
Di-isopropiléter	61.0	28.5

Aunque la actividad de un catalizador no siempre se incrementa con la concentración, la dependencia de la velocidad con respecto a la concentración del catalizador es característico de la catálisis homogénea(63).

2.2 CATÁLISIS EN FASE LÍQUIDA

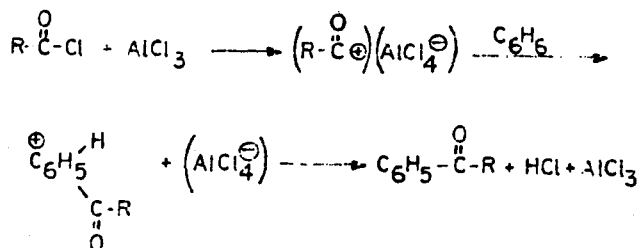
Ha sido reconocido desde hace mucho tiempo que los ácidos aceleran la inversión del azúcar y la hidrólisis de los ésteres; estas reacciones fueron primero estudiadas por W. Ostwald(86). Después del desarrollo de la teoría de disociación, Arrhenius mostró que las velocidades de tales procesos catalíticos estaban estrechamente relacionados con las concentraciones de los iones hidronio y concluyó que éstos eran los agentes catalíticos efectivos, esto es mostrado en la siguiente secuencia



En donde Y es el resto de la molécula del halogenuro de ácido, amida, éster o anhídrido.

El uso del cloruro de aluminio como catalizador en la reacción de Friedel y Crafts es un ejemplo de reacción homogénea en fase líquida(63), aún cuando el catalizador es adicionado en forma sólida. Se sabe que el AlCl_3 forma compuestos con los cloruros de ácidos, siendo éstos

los intermediarios de la reacción entre los cloruros de ácido y los hidrocarburos, como se ilustra en el siguiente esquema



Hasta aquí sólo se han dado algunos ejemplos -- clásicos e intensamente estudiados en catálisis homogénea, sin embargo, en la actualidad los fenómenos de este tipo que han atraído un mayor interés son aquellos que involucran como agentes catalíticos iones o complejos de metales de transición.

2.3 CATÁLISIS CON SALES Y COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICIÓN

A pesar de que hace mucho tiempo se conocen algunos compuestos que contienen enlaces entre metal de transición-carbono(122, 136), sólo recientemente se ha reconocido que la formación de enlace con el carbono es una propiedad general y característica de todos los metales de transición(17, 162). Las características especiales de los orbitales "d" también permiten que se unan al metal hidro

carburos no saturados y algunos de sus derivados(114). No solo es posible aislar una gran variedad de compuestos organometálicos(17, 162) de diferentes tipos, sino que además existen especies lábiles que desempeñan un papel importante en numerosas reacciones catalíticas. Entre tales -- reacciones están la hidrogenación de olefinas(115, 171) -- por compuestos de cobalto, rutenio, rodio, platino, iridio, molibdeno y otros; la hidroformilación(36) por comp₂jos de níquel, cobalto, hierro, rodio, etc.; migración de dobles enlaces(80) por complejos de rodio, paladio, cobalto, platino, titanio, cromo, hierro, tungsteno y osmio; procesos de oxidación con cloruro de paladio en el proceso -- Wacker(99); hidrogenación de aldehídos y cetonas(20, 104, 115) por complejos de cobalto, iridio, rodio, rutenio y -- otros más.

Los catalizadores homogéneos de este tipo consisten de un metal central, rodeado de cierto número de ligantes arreglados en forma regular, la cual depende de la configuración electrónica del metal central, tamaño y carga de los ligantes(80). El metal central es un elemento de -- transición -- número atómico 22 al 78--, caracterizado por -- niveles electrónicos vacíos. Los metales de mayor interés son los del grupo VIII: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt.

Los químicos han encontrado gran utilidad en organizar la química orgánica en modelos de transformaciones mecanísticamente relacionados. Parece conveniente que modelos análogos sean encontrados entre las reacciones de -- compuestos organometálicos de transición. Esto es particu

larmente evidente cuando la química de estos complejos es considerada sobre las bases de la configuración electrónica y el número de coordinación del metal central, más que en el contexto de un metal o ligante particular(108). Tales correlaciones pueden servir como cimiento en el entendimiento de la catálisis homogénea sobre bases racionales más que empíricas.

Las configuraciones electrónicas de los metales del grupo VIII varían en el rango d^6 a d^{10} , siendo la configuración d^8 la más ampliamente representada. Además, los complejos catalíticos de mayor interés son generalmente - (aunque no invariablemente) del tipo de espin apareado o espin bajo -esto es, complejos en los que los desdoblamientos del campo ligando son suficientemente grandes como para que los electrones "d" llenen primero (con apareamiento si es necesario) la mayoría de los orbitales estables disponibles, antes de llenar los de mayor energía(99). Teniendo en cuenta estos factores, se darán enseguida algunas características generales de los complejos catalíticamente activos y los modelos de acción actualmente más aceptados.

Son dos las propiedades más importantes de un catalizador homogéneo del tipo mencionado: a) la insaturación coordinativa y, b) la reacción de adición oxidativa.

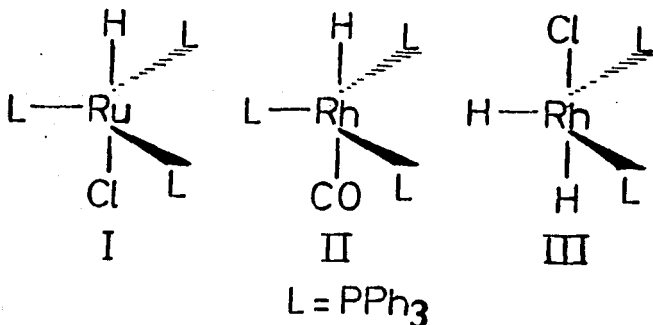
2.3.1. Insaturación Coordinativa

Collman(51) ha sugerido que un sitio de coordinación vacante es, por sí sola, la propiedad más impo^rtant

te de un catalizador homogéneo. Los sitios de coordinación latente no sólo son necesarios para activar una molécula de sustrato, por atraerlo dentro de la esfera de coordinación, sino que además los complejos insaturados coordinativamente son especialmente reactivos en reacciones de isomerización(95) y adición oxidativa(53, 54).

En una discusión de insaturación coordinativa, es importante reconocer los diferentes números de coordinación máxima para los diferentes valores de d^n . Considerando solamente las configuraciones de espín apareado d^6 , d^8 y d^{10} , los complejos hexa, penta y tetraordinados son saturados y los complejos penta, tetra y tri (o di) coordinados son insaturados(51).

las relaciones entre insaturación coordinativa, d^n y actividad catalítica puede ser ilustrada considerando los catalizadores I, II y III. Cada uno es un complejo

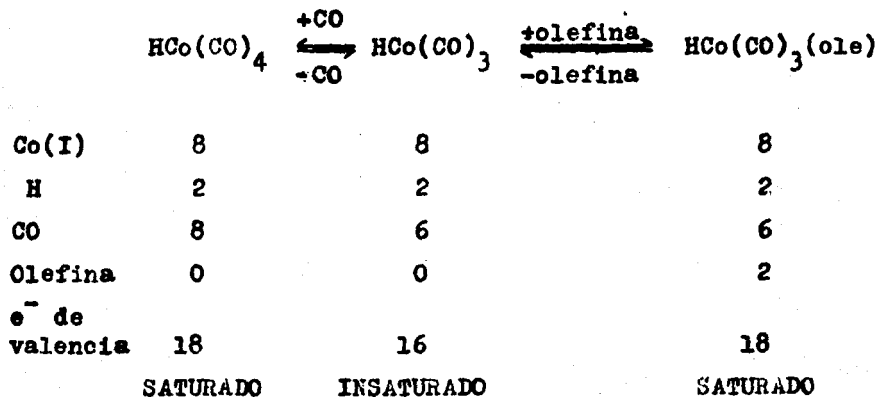


d^6 pentacoordinado (insaturado). Las hidrogenaciones de olefinas terminales(95, 147) -acompañada por isomerización y extracción de hidrógeno- y olefinas no impedidas -adi--

ción estereoespecífica *cis*- son catalizadas por I, II y III respectivamente, donde L = trifenilfosfina.

Para enlazar una molécula, un metal primero debe poseer un sitio de coordinación vacante(54, 80). Los metales de transición poseen 9 orbitales de valencia(24), 5 nd, 1 (n+1)s y 3 (n+1)p. Al enlazar suficientes ligantes para colocar 18 electrones en estos orbitales de valencia, ellos alcanzan una configuración de gas inerte. Esto es considerado como la regla de los 18 electrones o de Sidgwick(24, 120). Un metal con 18 electrones en su esfera de valencia es relativamente inerte; un metal con menos de 18 electrones es relativamente reactivo.

Un ejemplo de esto es proporcionado por el hidruro de tetracarbonilcobalto (I) (24), en el que un ligante CO debe ser disociado antes de que pueda enlazar a una olefina, como se muestra en el esquema 2.3.1. En este caso,



Esquema 2.3.1

el enlace de la olefina no se realiza cuando hay un exceso de CO.

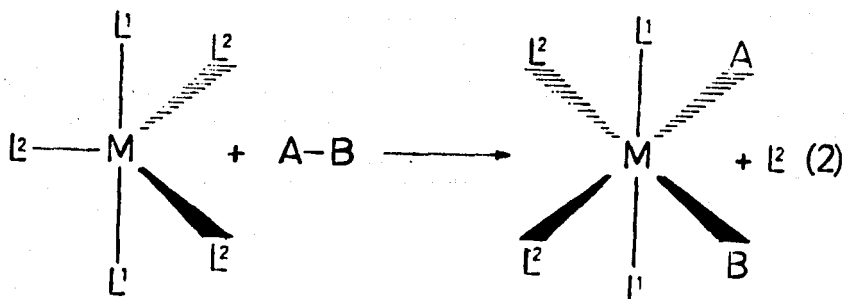
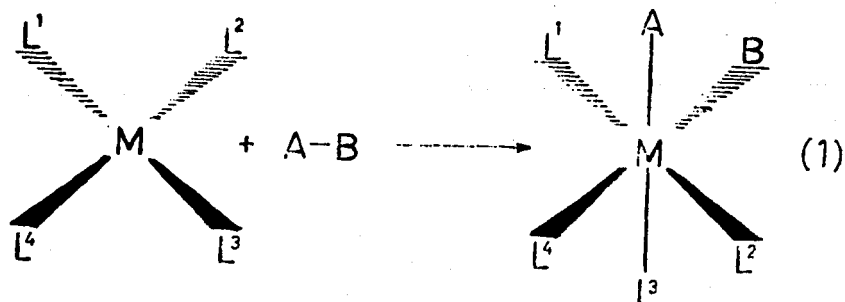
En el esquema anterior, las especies poseen ya sea 16 o 18 electrones. Las disociaciones ocurren con las especies con 18 electrones y las adiciones con las de 16 electrones. Esto ilustra la utilidad de la regla de los 18 electrones.

2.3.2 Adición Oxidativa

La inserción de un metal de transición dentro de un enlace que involucra dos electrones (covalente) es llamada adición oxidativa. En las adiciones oxidativas el metal es formalmente oxidado(51) por donación de dos electrones a el sustrato. Lo inverso de la adición oxidativa es la eliminación reductiva. Tal reacción, en donde complejos con configuración d^8 son convertidos a complejos octaédricos d^6 , ha sido ampliamente estudiada(53, 54, 64, 99, 145, 192).

Las reacciones de adición oxidativa de complejos d^8 pueden ser divididas en dos categorías(53, 55), de acuerdo a si complejos insaturados tetracoordinados (cuadrado plano) o saturados pentacoordinados (bipirámidetetragonal) están involucrados (ecs. 1 y 2).

Las reacciones de adición de complejos insaturados d^8 (ec. 1) son frecuentemente reversibles(47) y proceden en una sola etapa(56). Enlaces polares y no polares participan en esta reacción; entre los ejemplos(52, 54 y 55) se encuentran las adiciones de hidrógeno, halógenos,

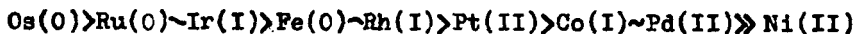


haluros de hidrógeno, haluros de alquilo y arilo, haluros de sulfonilo, haluros mercurícos, haluros de estaño, acetilenos. La estereoquímica de la adición es usualmente es tereoespecífica y cis(53).

Los complejos saturados d^8 (ec. 2) con una configuración bipirámide trigonal reaccionan con sustratos - polares o altamente polarizables(51) tales como ácidos -- protónicos, haluros mercurícos y halógenos en un mecanismo de dos etapas, siendo la segunda etapa la pérdida irreversible de un ligante neutro (como CO). Alternativamente, podrían disociar primero al ligante y luego sufrir la adi

ción oxidativa.

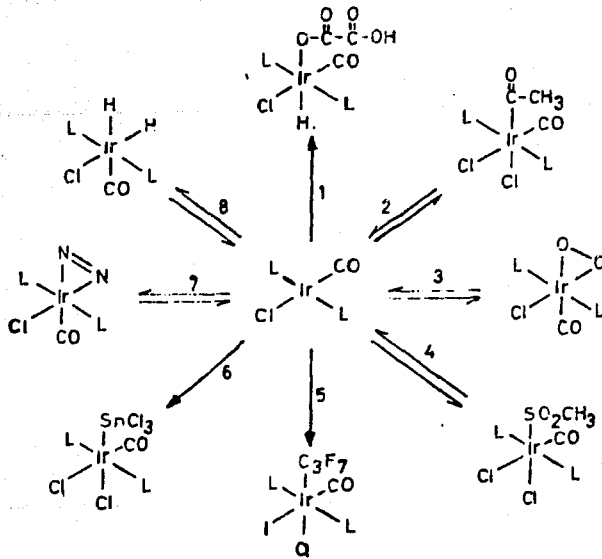
La tendencia para complejos d^8 a sufrir adición oxidativa depende marcadamente en la naturaleza del ión metálico central y de los ligantes unidos a él. Un orden de reactividad para los metales, aproximado, es dado ense guida:



Ya que los ligantes influyen fuertemente en la reactividad de los complejos d^8 , es difícil hacer comparaciones, a menos que se haga entre compuestos isoestructurales. Los ligantes que incrementan la densidad electrónica en el metal central realzan la tendencia del metal a sufrir adición oxidativa(40, 146).

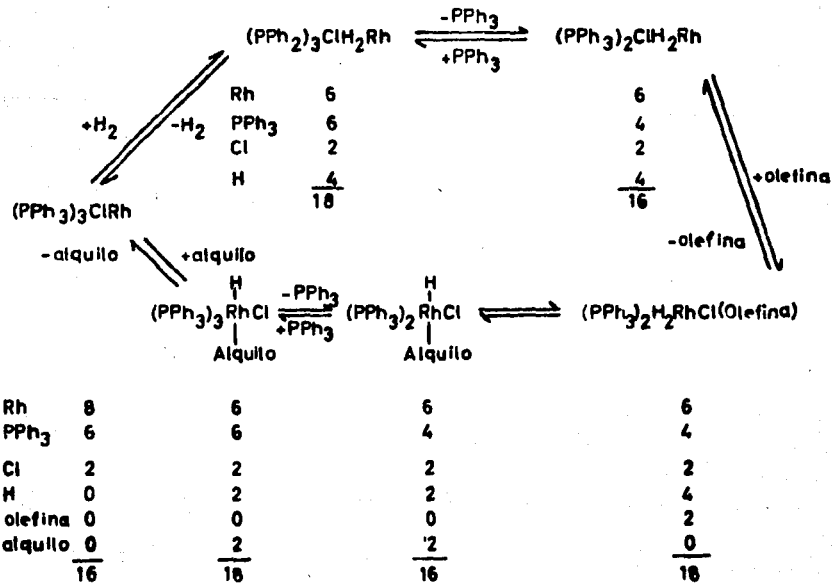
El complejo que muestra mayor tendencia a adicionar moléculas covalentes es el $\text{IrCl(CO)(PPh}_3)_2$, descubierto por Vaska en 1961(193), este extraordinario complejo adiciona hidrógeno molecular a temperatura ambiente y a presión atmosférica, además adiciona otro tipo de moléculas, tanto en forma cis como en la trans, dependiendo del reactivo y del medio, lo cual se presenta en el esquema - 2.3.2(51).

Las reacciones de adición oxidativa, junto con la eliminación reductiva, permiten funcionar a un catalizador reuniendo especies que favorecen su reacción y posterior regeneración, como es el caso de la hidrogenación. En el esquema 2.3.3. se presenta la secuencia de hidrogenación de olefinas con el famoso catalizador de Wilkinson (155).



Donde 1: $\text{HO}_2\text{CO}_2\text{H}$; 2: CH_3COCl ; 3: O_2 ; 4: $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$; 5: $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$
 6: SnCl_4 ; 7: N_2 ; 8: H_2 .

Esquema 2.3.2



Esquema 2.3.3

2.3.3 Naturaleza del Enlace Metal-Carbono(16, 114, 120, 188)

La naturaleza del enlace metal-carbono entre el metal central y los reactantes, intermediarios o productos es importante en la catálisis homogénea que involucra hidrocarburos.

Un metal de transición puede estar enlazado a un átomo de carbono de un ligante a través de un enlace sencillo o por uno de carácter múltiple. En el primero, el enlace es formado por sobreposición de dos orbitales, uno de cada átomo. El par electrónico enlazante puede estar formado de un electrón de cada átomo, o ser donado enteramente por el ligante dentro de un orbital vacío del metal. Tal enlace es llamado enlace σ , en la terminología orbital molecular, a causa de que el par electrónico está localizado en el eje de enlace; cuando este tipo de enlace está involucrado, el complejo se le llama complejo σ .

Para ligantes en los que el átomo de carbono está hibridizado de otra manera que sp^3 , un orbital híbrido sp^2 o sp es usado para el enlace σ . En adición a esto, los orbitales p (no hibridizados) del carbono tienen la simetría apropiada y la distribución espacial para superlaparse con orbitales "d" del metal, como por ejemplo, grupos carbonilo, cianuro, isocianuro, acetiluro y arilo. Esta sobreposición adicional se llama enlace π , en el que el ligante hace uso de orbitales π^* (antienlazantes), localizados por arriba y por abajo del plano del enlace metal-carbono, con un nodo (densidad cero) en el eje de enlace. Esto está descrito en la figura 2.3.3.1.

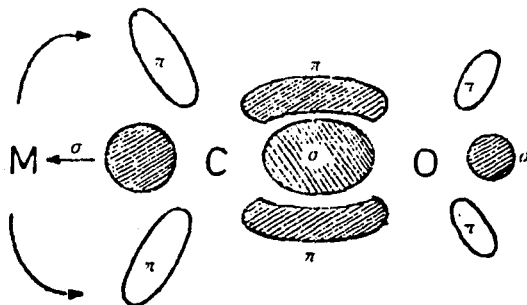
enlace σ Enlace π

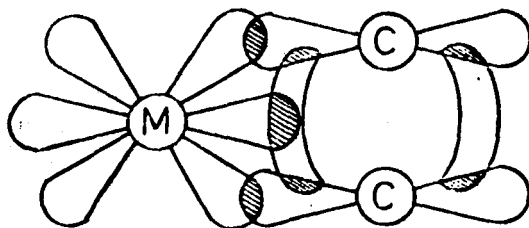
Figura 2.3.3.1

En complejos con metales de transición, el componente π del enlace metal-carbono juega un papel importante. A grosso modo se puede describir como un mecanismo para retirar densidad electrónica de los orbitales del metal para llevar a regiones enlazantes entre el ligante y el metal. Esto sirve para reforzar el enlace metal-ligante y estabilizar a la molécula entera. Los grupos alquilo no son capaces de formar enlaces múltiples con el metal central, haciendo que los complejos metal-alquilo sean los más inestables de los compuestos organometálicos de los metales de transición. Por otra parte, los ligantes capaces de formar enlaces π con el metal, deben tener unido

un átomo electronegativo, como oxígeno o nitrógeno, a el átomo de carbono que forma el enlace metal-carbono, lo cual facilita el retiro de densidad del metal hacia el ligante.

Un metal puede estar simultáneamente unido a varios átomos de carbono de un ligante, como por ejemplo con moléculas insaturadas -olefinas, acetilenos-, la interacción con tales moléculas es de primordial importancia para una variedad de procesos químicos. Entre tales procesos se encuentran la polimerización estereoespecífica de olefinas, la producción de aldehídos y alcoholes, hidrogenación, isomerización y muchas otras reacciones.

El modelo Dewar-Chat-Duncanson(41, 66) para una olefina enlazada a complejos de metales de transición se representa esquemáticamente en la figura 2.3.3.2.



COMPLEJO π

Figura 2.3.3.2

Un enlace π es formado a través de la donación de electrones del orbital π de la olefina en un orbital d

vacío del metal de simetría apropiada. La densidad electrónica es así transferida de la olefina (basicidad σ) al metal. Esto puede ser visualizado como una simple interacción ácido-base de Lewis. El orbital π^* de la olefina, en contraste, es el receptor de la densidad electrónica de un orbital lleno del metal (acidez π), formando un enlace π metal-olefina. Esto es, los papeles ácido-base son recíprocos. Este efecto sinérgico hace al enlace resultante más fuerte que cualesquiera de los dos enlaces individuales.

Es aparente que en todas las interacciones metal-olefina hay dos efectos, los cuales deben ser considerados. El primero es la habilidad de aceptar electrones - en el orbital "p", y el segundo la habilidad para donar - electrones del orbital d_{xy} . El primero puede estar relacionado con la afinidad electrónica del metal o ión metálico y el segundo con su energía promocional. En la tabla 2.3.1 se presentan datos seleccionados para estos valores. Una

Ion	Config. Electrónica	Energía Promocional	Afinidad Electrónica
Rh(I)	d^8	1.6 eV	7.31 eV
Ir(I)	d^8	2.4 eV	7.95 eV
Pd(II)	d^8	3.05eV	18.56 eV
Pt(II)	d^8	3.39eV	19.42 eV

Tabla 2.3.1

alta energía promocional indica que el metal será un electrodonador pobre. Una gran afinidad electrónica indica que

el metal será un electroceptor. De una consideración de estas dos propiedades, el carácter del enlace en un complejo metal-olefina puede ser anticipado.

El Pd(II), por ejemplo, forma enlaces relativamente fuertes con las olefinas, ya que su gran afinidad electrónica lo hace un eficiente electroceptor, mientras que su baja energía promocional permite una eficiente retrodonación a la olefina.

En esta descripción del enlace metal-organocompuesto no se han tomado en cuenta los otros ligantes unidos al metal. Obviamente ellos modificarán el carácter del enlace metal-organocompuesto(182). Por ejemplo, el CO unido primordialmente por aceptación de electrones del metal dentro de su orbital π antienlazante, mostrado en la figura 2.3.3.1, causa un incremento en la energía promocional y afinidad electrónica del metal. De manera contraria actúan las aminas unidas a metales de transición por la donación de su par electrónico libre dentro de un orbital vacío, haciendo que disminuya la afinidad electrónica y la energía promocional. Las fosfinas interactúan con el metal de manera sinérgica, donando electrones de no en ce en forma σ y aceptando electrones de forma π . Los sustituyentes en la fosfina pueden alterar las de las fosfinas, y por consiguiente las del metal(184) -propiedades donadorasceptoras-. Como regla general, los ligantes -- que incrementan la densidad electrónica disminuyen la afinidad electrónica y la energía promocional del metal; ligantes que disminuyen la densidad electrónica en el metal elevan la energía promocional y la afinidad electrónica.

Aún cuando la mayoría de los complejos π ha sido estudiado en interacciones metal-olefina, también se han hecho estudios de este tipo con otras moléculas insaturadas, como las cetonas(166), acetilenos(16,52,195) y otras(114), utilizando, sin embargo, el modelo de Dewar--Chatt-Duncanson para su análisis.

2.3.4 Reordenaciones σ - π de Compuestos Organometálicos de Transición(188)

Una reordenación σ - π es una reacción intramolecular en la cual un grupo orgánico π enlazado a un metal se convierte en un σ enlazado o viceversa. Estas reordenaciones son tanto de interés práctico como teórico, ya que parecen ser muy importantes en los procesos catalíticos homogéneos y, aunque un conocimiento de los factores físicos y químicos que gobiernan éste fenómeno es esencial, aquí sólo se presenta un tratamiento descriptivo del fenómeno.

La mayoría de reacciones de reordenación σ - π son iniciadas de dos formas -la reacción en el metal central o la reacción en el ligante mismo-. Sin embargo, algunas moléculas son "fluxionales"(111), no requiriendo promoción química para la reordenación.

A. Reacción en el Metal Central

El cambio en la densidad electrónica en la esfera de coordinación causada por la adición o sustracción de un ligante actúa como iniciador. La pérdida de un ligante

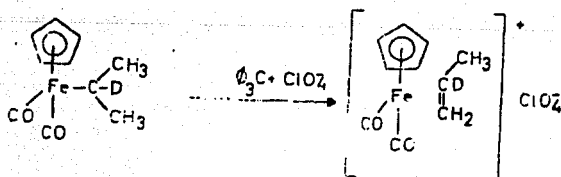


Figura 2.3.4.2

C. Iniciación No Química

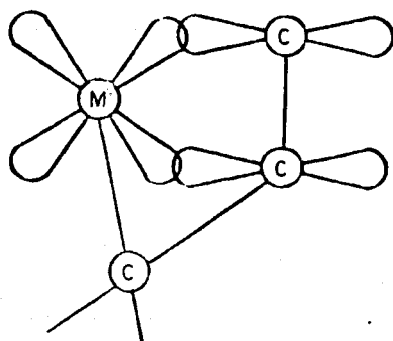
No todos las reordenaciones σ - π requieren iniciación química. Algunos complejos existen en equilibrio entre las formas σ y π .

En complejos de metales de transición, en donde la regla de los 18 electrones es esencialmente obedecida, el modo de enlace del ligante alilo está principalmente determinada por los requerimientos electrónicos del metal. A su vez, el modo de enlace puede estar grandemente influenciado por requerimientos estéricos.

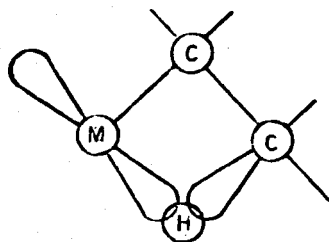
Aún cuando ningún mecanismo general ha sido establecido para la reordenación σ - π , parece que intermedios resultantes de interacciones β -metal de transición están frecuentemente involucradas.

Aunque un metal de transición sea coordinativamente saturado, ya sea que orbitales "d" llenos o vacíos de energía y orientación adecuada estén disponibles, pue-

den interactuar con orbitales en la posición β del ligante. La existencia de tales interacciones ha sido establecida por estudios espectroscópicos(58). En sistemas donde la posición β en el ligante es insaturada, orbitales "d" del metal de simetría adecuada pueden encontrarse débilmente sobrelapados con los orbitales π del sustituyente β . Si la posición β es saturada, los orbitales "d" pueden sobrelapsarse con orbitales adecuados del carbono β o uno de los orbitales de los sustituyentes en el carbono. Estas interacciones están sumariadas en la figura 2.3.4.3.

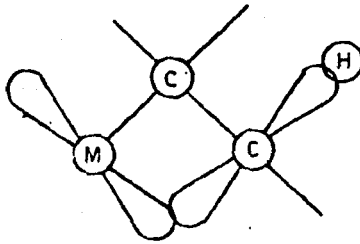


a) ligante con carbono β insaturado



b) ligante con carbono β saturado

Figura 2.3.4.3



c) ligante con carbono β saturado

Figura 2.3.4.3 (continúa)

El resultado total de la interacción β es la formación de un átomo β parcialmente deficiente de electrones o un sistema cíclico de orbital sobrelapado teniendo menos electrones que orbitales. De esta manera, yendo de las especies σ a las especies π , el estado de transición deficiente de electrones será estabilizado por donación de electrones de un metal formando el enlace π y una parcial oxidación del metal, como se muestra en la figura ..

2.3.4.4

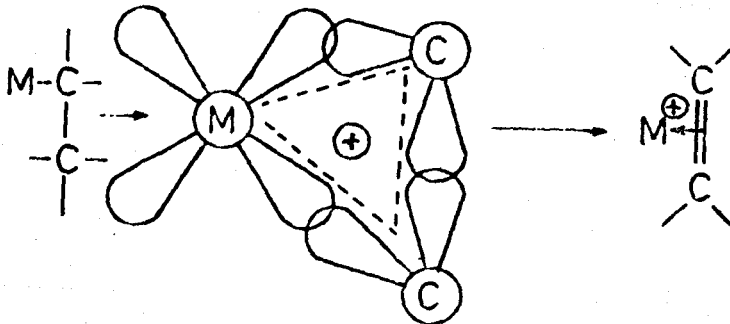


Figura 2.3.4.4

La reacción reversible de la inserción de etileno dentro del enlace platino-hidrógeno(8,45) puede proceder por este tipo de mecanismos (figura 2.3.4.5)

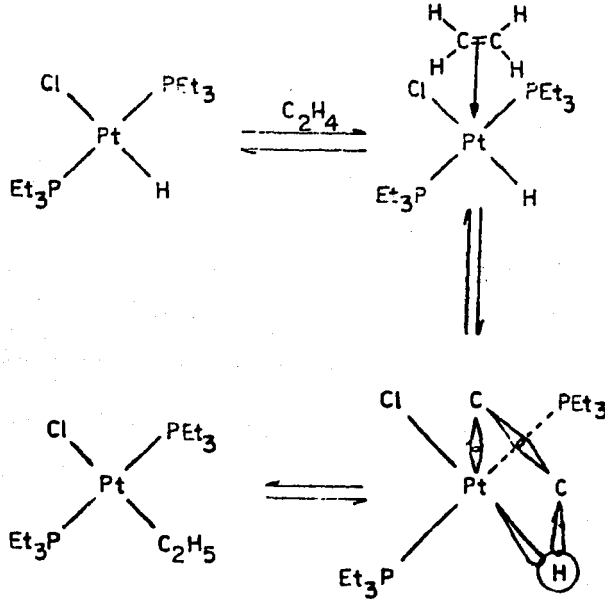


Figura 2.3.4.5

Las reordenaciones σ - π parecen ser importantes en las reacciones catalíticas homogéneas, tales como oxidación, polimerización e isomerización, hidrogenación e hidroformilación de olefinas.

Aunque muchas semejanzas han sido encontradas entre la reordenación σ - π y actividad catalítica, la naturaleza exacta de esta relación no es clara aún.

Los sistemas catalíticos que han sido observados

(tabla 2.3.4) tienen la posibilidad de 2 etapas mecanísti

Sustrato	Medio	Catalizador	Producto
C_2H_4	H_2O	$PtCl_3$	CH_3CHO
C_2H_4	H_2O	$(PdCl_4)^-$	CH_3CHO
$RCH=CHR'$	OH^-	Ti^{3+}	$RCH(OH)CH(OH)R'$
C_2H_4	no polar	$TiCl_4/AlEt_3$	$CH_3(CH_2)_n$

Tabla 2.3.4

cas comunes: la interacción del catalizador con el sistema π del sustrato, y la reacción en el sustrato coordinado, lo cual remueve la insaturación causando la reordenación.

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES GENERALES DEL GRUPO VIIIB

El grupo VIIIB se encuentra formado por los metales siguientes:

Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸
Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶
Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸

A pesar de que existen similitudes verticales - entre los nueve elementos mencionados, se acostumbra estudiarlos separándolos en líneas horizontales, llamadas series, debido a que así se ha encontrado que tienen un mayor grado de correlación; por otra parte, la química de los elementos de la primera serie -hierro, cobalto, níquel- difiere bastante de los otros seis miembros del grupo.

Se conocen como metales del platino a los miembros de la segunda y tercera serie del citado grupo -rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino-(107).

3.1 PRIMERA SERIE

Las configuraciones electrónicas de valencia de los miembros de esta primera serie son

Fe	4s ²	3d ⁶
Co	4s ²	3d ⁷
Ni	4s ²	3d ⁸

Sus estados de oxidación más estables son el II y el III.

3.1.1 Hierro

El estado de oxidación del hierro más alto conocido es el de VI, sin embargo los estados más importantes son los de II y III $-3d^6$ y $3d^5$, respectivamente-(73).

La mayoría de los compuestos de coordinación de Fe(II) son octaédricos, y presenta menor tendencia que el Co(II) y el Ni(II) a la formación de compuestos tetraédricos(89), los cuales, con cationes voluminosos, se pueden precipitar los aniones de los halógenos más pesados(92).

La mayoría de los compuestos de coordinación de Fe(III) son octaédricos, existiendo unos cuantos de tipo tetraédrico, como el $FeCl_4^-$ (59).

Es raro encontrar Fe en el estado de oxidación de I, pero existe una química bien desarrollada de hierro en estado 0. Se conocen tres compuestos de carbonilo, ... $Fe_2(CO)_9$ y $Fe_3(CO)_{12}$, así como el pentacarbonilo $Fe(CO)_5$, y existen bastantes compuestos donde los carbonilos están reemplazados por otros ligantes con enlaces π , como en el $(PPh_3)_2Fe(CO)_3$. La trifenilfosfina se comporta de manera muy semejante al carbonilo. Existen $(PF_3)_5$ y $Fe_2(PF_3)_9$ así como todos los análogos mixtos carbonilo-fosfina del pentacarbonilo, tales como $(PF_3)Fe(CO)_4$ y $(PF_3)_3Fe(CO)_2$ (132).

3.1.2 Cobalto

Los estados de oxidación más comunes para el cobalto son II y III, que corresponden a las configuraciones electrónicas $3d^7$ y $3d^6$ (89). El estado de oxidación más elevado que se encuentra es el de IV, en el $\text{CoO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (132).

Los compuestos de coordinación de Co(II) más comunes son octaédricos, existiendo unos cuantos cuadrado - plano (132).

El Co(III) forma varios compuestos de coordinación de geometría octaédrica, especialmente con ligantes que poseen nitrógeno, aunque existen varios complejos de oxígeno con ligantes del tipo oxalato (132) y acetilacetonato (159), $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ y $\text{Co}(\text{acac})_3$, respectivamente.

El cobalto presenta unos compuestos en los estados de oxidación I, 0 y -I, todos con ligantes π -enlazantes, ejemplos son el $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{K}_4\text{Co}(\text{CO})_4$ y $\text{Co}(\text{CNR})_5^+$ (132).

3.1.3 Níquel

Sólo se conoce hasta el estado de oxidación IV, siendo el más común el estado II (89).

El Ni(II) es un ión d^8 y puede formar complejos cuadrado plano estables, así como octaédricos (132).

Los estados de oxidación superiores se pueden estabilizar en complejos como el K_2NiF_6 y el $\text{KNiO}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (132).

Dado que el níquel(II) se presenta en entornos octaédricos, plano cuadrado y tetraédricos, y no exis-

te gran diferencia de energía entre ellos, hay muchos casos en los que se presenta más de una forma de complejos, diferenciándose en la estereoquímica o la existencia de un equilibrio entre dos formas en disolución(59,132).

3.2 GRUPO DEL PLATINO

Las configuraciones electrónicas de valencia de los miembros de los metales del grupo del platino se dan a continuación:

Ru	5s ¹	4d ⁷
Rh	5s ⁰	4d ¹⁰
Pd	5s ⁰	4d ¹⁰
Os	6s ²	5d ⁶
Ir	6s ²	5d ⁷
Pt	6s ¹	5d ⁹

3.2.1 Rutenio y Osmio

Estos son los dos primeros elementos del grupo del platino; éstos, junto con el renio y el oro, se parecen mucho en que el elemento es muy poco reactivo -noble- y los compuestos se descomponen muy fácilmente, dando el elemento(132). Los más altos estados de oxidación son los de VII y VIII(89).

Se conocen varios compuestos de coordinación de Ru(II) y Os(II) de configuración electrónica nd^6 con ligantes π , como CO y PR_3 y sus reacciones proceden con retención de la geometría octaédrica. El compuesto $RuCl_2 \dots (PPh_3)_3$, bipirámide trigonal es la excepción(59).

El estado de oxidación III, que corresponde a la configuración electrónica nd^5 , es más común para el Ru que para el Os, presentando geometría octaédrica(73). Para el osmio es el estado IV el más estable(107).

Los estados de oxidación pueden descender hasta el -II, como en el caso del $Ru(CO)_4^{-2}$ (132).

3.2.2 Rodio e Iridio

En estos no se presenta el estado de oxidación IX del grupo, y se observa una fuerte tendencia de los estados de oxidación inferiores a convertirse en estables. El estado más elevado que se encuentra es el VI, mientras que los más estables son Ir(IV) y (III) y Rh(III).

El Rh(I) e Ir(I), de configuración electrónica nd^8 , presentan una gran tendencia a la formación de compuestos de coordinación catiónicos o neutros. Los compuestos de Rh(I) e Ir(I) son, por lo general, de geometría cuadrada plana con ligantes como CO, PR_3 , alquenos e hidruros. La adición oxidativa a este tipo de compuestos da las especies de Rh(III) e Ir(III) de configuración electrónica nd^6 (73). Éstos forman compuestos de coordinación octaédrica, sobre todo con ligantes que contienen nitrógeno o del tipo π enlazado, como CO y PR_3 . Las propiedades de ciertos complejos fosfino, arsino y estibino de Rh e Ir para catalizar las reacciones homogéneas de hidrogenación e hidroformilación es una característica importante de su química, aun cuando algunas especies de Co y otros metales del grupo muestran tales propiedades; siendo, tal -

vez, los complejos de rodio los más activos (28,92).

Los compuestos de coordinación octaédricos en el estado de oxidación de III del Rh e Ir son de espín bajo, debido a la tendencia que presentan los sistemas electrónicos nd^6 a adoptar una configuración t_{2g}^6 , diamagnética, ya que a campo intenso es más probable que los electrones ocupen los orbitales más estables(99).

El Ir(IV), de configuración $5d^5$, se presenta en compuestos de coordinación octaédricos t_{2g}^5 con un electrón desapareado(99).

3.2.3 Paladio y Platino

Los principales estados de oxidación del platino y el paladio son los de II y IV, existiendo una química limitada en el estado 0, con ligantes aceptores π .

Los compuestos de coordinación de Pd(II) y los de Pt(II), de configuración electrónica nd^8 , son por lo general cuadrado plano. El Pd(II) y el Pt(II) muestran -- preferencia por los ligantes con nitrógeno, halógenos, -- cianuros y grupos dadores como P, As, S y Se, y poca por aquellos que contienen oxígeno. La habilidad para unirse a estos átomos dadores se debe a la formación de enlaces π metal-ligante por sobreposición de orbitales $d\pi$ del metal con orbitales $d\pi$ vacantes en la capa de valencia de los ligantes(59).

Los compuestos de coordinación de Pt(II) son más estables que los de Pd(II) tanto cinética como termodinámicamente.

CAPÍTULO 4

LIGANTES ACEPTORES π

Un aspecto característico de los metales de transición del grupo "d", es la capacidad para formar complejos con numerosas moléculas neutras, tales como monóxido de carbono, isocianuros, fosfinas sustituidas, arsinas, -estibinas y sulfuros, entre otras(59).

En muchos de estos compuestos, los átomos metálicos se encuentran en estados de oxidación inferiores, pudiendo ser estos positivos, cero o aún negativos. Los ligantes de este tipo se caracterizan por estabilizar estados de oxidación inferiores; esta propiedad está relacionada con el hecho de que los átomos dadores en estos ligantes poseen orbitales vacantes, además de pares de electrones solitarios. Estos orbitales vacantes aceptan densidad electrónica de orbitales ocupados del metal para formar - un tipo de enlace π que suplementa el enlace σ (ver sec. 2.3.3) generado por la donación de un par solitario. Ello permite que una alta densidad electrónica localizada en - un átomo metálico -que debe encontrarse necesariamente en un estado de oxidación inferior- pueda deslocalizarse en los ligantes. La capacidad de los ligantes a aceptar densidad electrónica en los orbitales π , puede denominarse -acidez π , empleándose el término acidez en el sentido de Lewis.

Como se vio anteriormente, existen moléculas orgánicas no saturadas que forman complejos más o menos es-

tables con metales de transición en estados de oxidación inferiores. Entre ellos se encuentran los que forman los denominados complejos π . Esta diferenciación puede justificarse desde el punto de vista estructural(59), en base a diferencias cualitativas en la naturaleza de los enlaces. Los ligantes que se discutirán aquí, forman enlaces con el metal empleando orbitales σ , y manifiestan su acidez π empleando orbitales π cuyos planos nodales contienen el eje de la unión σ . En el caso de los complejos π , el ligante emplea orbitales π tanto para la donación como para la retrodonación π (figura 2.3.3.2). Por tanto, en los complejos π el átomo metálico se encuentra ubicado fuera del plano molecular del ligante, mientras que en los complejos con los ligantes que se analizarán aquí, el átomo metálico se encuentra contenido en el eje de los ligantes lineales y en el plano de los ligantes planares.

De todos los ligantes aceptores π mencionados - al principio, para este trabajo son de particular interés el monóxido de carbono y las fosfinas, por lo que concretaremos a ellas el análisis.

4.1 MONÓXIDO DE CARBONO

El más importante de los ligantes aceptores π es el monóxido de carbono. Muchos de sus complejos poseen un considerable interés estructural y una gran importancia en procesos industriales, reacciones catalíticas y otros tipos de reacciones(59).

La molécula de CO cumple con tres funciones es-

estructurales, como se muestra en la figura 4.1.1, en donde

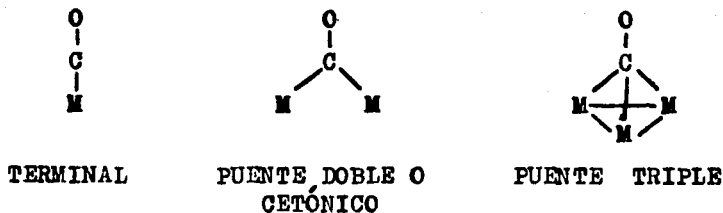


Figura 4.1.1 Tipos de Enlace Metal-CO

las líneas no indican el orden de enlace.

El más común es el grupo CO terminal. Los otros dos son encontrados en los carbonilos polinucleares.

Se considera que el CO terminal dona 2 electrones, mientras que en los otros dos tipos, los enlaces se forman por la donación de un electrón del átomo metálico y uno del átomo del carbono.

En la sección 2.3.3 se dió una breve reseña de la naturaleza del enlace metal-monóxido de carbono, por lo que aquí se describirá un poco más detalladamente, de acuerdo a la teoría Orbital Molecular (OM).

En primer lugar existe una superposición dativa del orbital σ ocupado del carbono con el orbital σ vacante del metal (figura 4.1.2a) y una segunda superposición dativa de un orbital lleno $d\pi$ o híbrido $dp\pi$ del átomo metálico con un orbital $p\pi$ antiligante del monóxido de carbono (figura 4.1.2b).

Este mecanismo de enlace es sinérgico, ya que el drenaje de electrones del metal hacia los orbitales del

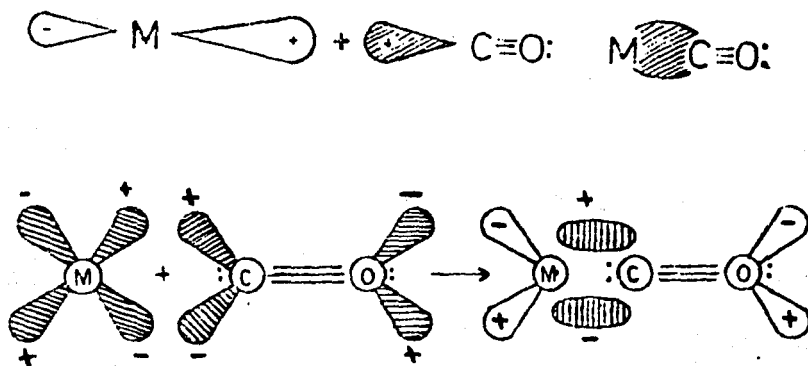


Figura 4.1.2

CO hace que el CO, considerado como un todo, adquiera una carga negativa, lo que incrementa su basicidad vía el orbital σ del carbono. Al mismo tiempo, el drenaje de electrones por parte del metal, a través del enlace σ , hace que el CO adquiera cierta carga positiva, lo que incrementa la capacidad aceptora de los orbitales π . Por tanto, los efectos causados por la formación del enlace π fortalecen el enlace π y viceversa. De tal manera, a medida que aumenta la magnitud de la retrodonación desde M a CO, el enlace M-C se hace cada vez más fuerte y, consecuentemente, el enlace C-O se hace cada vez más débil.

Las reacciones más importantes de los carbonilos son aquellas en las cuales los grupos CO son desplazados

por otros ligantes, los cuales pueden ser moléculas dadoras individuales que poseen un grado variable de capacidad aceptora, como son PR_3 , $P(OR)_3$, SR_2 , NR_3 y OR_2 , etc., o moléculas orgánicas no saturadas, como el benceno.

Los estudios cinéticos y de mecanismos de reacción involucrando carbonilos metálicos, han estado dedicados principalmente a procesos(13,90) de intercambio de ligante. En general, estas reacciones tienen lugar siguiendo aparentemente un mecanismo SN^1 , aunque se conocen algunas excepciones. La velocidad de intercambio -y la reactividad en general- pueden ser relacionadas con el carácter π del enlace M-C, como podría esperarse en un proceso controlado por una etapa de disociación. Los grupos carbonilo trans a grupos X (X= Cl, Br, I), son menos fáciles de intercambiar, debido a que el grupo CO posee un grado mayor de enlace π en esa posición, ya que los grupos X son aceptores π más débiles que los CO. Las velocidades de intercambio totales (para una reacción completa) decrecen - en el orden $Cl > Br > I$. Este orden coincide con el de electronegatividades decrecientes, que es también el orden de creciente de la magnitud de carga positiva sobre el metal y es, concomitantemente, el orden creciente de grado de -enlace π del M-C.

4.2 FOSFINAS

Existen numerosos compuestos trivalentes del fósforo, arsénico, antimonio y, en menor grado, del bismuto que forman complejos con metales de transición. Estas mo-

lécúlas dadoras son bases de Lewis bastante fuertes. Los átomos dadores de estos ligantes poseen orbitales $d\pi$ vacantes, tales que pueden ser empleadas en la formación de enlaces π por retrodonación, como es indicado en la figura 4.2.1. La magnitud de la retrodonación depende, en cada caso, de la identidad del átomo dador y de la electronegatividad de los grupos unidos a él.

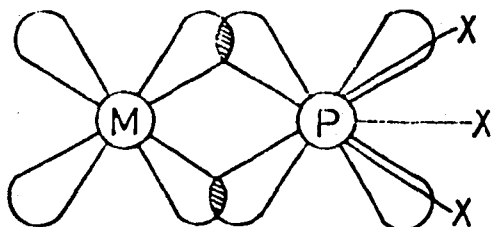
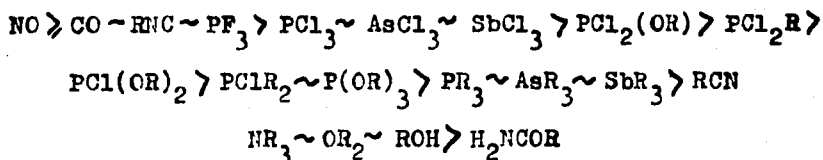


Figura 4.2.1

La variación cualitativa(110) de los distintos ligantes en función de la capacidad de los mismos para actuar como aceptores π , pueden representarse mediante la siguiente secuencia



Los complejos con las trialquil y triarilfosfinas y arsinas son particularmente importantes en el caso

de los metales del grupo del platino, del renio y de algunos elementos del segundo y tercer período(48).

Aquí se analizarán con más detenimiento a las fosfinas. Las fosfinas, arsinas y estibinas terciarias -- muestran muchas propiedades, como ligantes, que las distinguen de las aminas. Tienen una marcada tendencia para formar complejos no-iónicos fácilmente solubles en solventes orgánicos, en contraste a los complejos iónicos formados por el amoniaco y las aminas. Ahrlund y col.(6), han considerado las afinidades coordinativas relativas de los ligantes con átomos del grupo V de la tabla periódica (N, P, As, Sb, Bi). Una forma modificada(28) de su clasificación de los elementos de transición está dada en la figura ...

4.2.2. A la derecha de la línea divisoria están los elemen

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Figura 4.2.2

tos de la clase b, los cuales en sus estados de oxidación normales forman complejos en las que las afinidades coordinativas del átomo donador sigue la secuencia $N < P > As > Sb > Bi$. Todos estos metales forman complejos fosfino estables. A la izquierda están los elementos de la clase a, - donde la tendencia es $N > P > As > Sb > Bi$. El límite es solamente aproximado. La tendencia más definida para formar los complejos fosfina es a lo largo de la diagonal hacia el platino y el oro, indicado con la línea punteada en la

figura 4.2.2.

El hecho de que los complejos fosfina más estables son derivados principalmente de sales de los elementos de la clase b, es debido al carácter del ligante(28): Las fosfinas actúan como donadores σ y aceptores π , los orbitales $3d$ vacantes del fósforo son capaces de interactuar con orbitales no enlazantes llenos de un metal de transición. En muchos casos el carácter aceptor puede ser tan importante como el carácter donador. Por ejemplo, complejos estables pueden ser obtenidos de PF_3 (48), donde mucho de las disminuidas propiedades donadoras son más que compensadas por la incrementada retrodonación causada por la electroafinidad de los orbitales "d" vacantes del fósforo. A causa del grado de enlace π , el PF_3 muestra aún mayor similitud a el monóxido de carbono que las fosfinas terciarias como ligantes(46,48). La alta intensidad del campo ligando de las fosfinas terciarias asegura una gran diferencia de energía entre los orbitales "d" de baja y alta energía del metal(28). Generalmente los complejos más estables son aquellos en los que el metal tiene sus orbitales de baja energía completamente ocupados por electrones y sus orbitales de alta energía vacantes. Además, la diferencia de energías debe ser suficiente para prohibir la promoción de electrones de orbitales de baja energía a aquellos de alta energía.

El efecto estabilizador de los ligantes fosfina ha sido utilizado en la preparación de una amplia variedad de compuestos hidruro y organometálicos estables, donde, debido a la alta intensidad del campo ligando del hidróge

no y grupos orgánicos(42), la energía de estabilización - del campo ligando es aun más acentuada. Complejos fosfina estables han sido usados en estudios cinéticos(12,17,74,-182,183), los cuales son requeridos para probar teorías - corrientes en los mecanismos de reacción de complejos metálicos y de enlace metal-ligante.

Ha sido ampliamente reconocido que el cambio de sustituyentes en los ligantes fosfina pueden causar marca dos cambios en la conducta de los ligantes libres(106) y de sus complejos de metales de transición(181-184). Estos cambios han sido analizados en términos de efectos electró nicos y estéricos, métodos cuantitativos han sido propues tos(81,181,182) para medir tales efectos.

Los efectos electrónicos y estéricos pueden de finirse(184) como los cambios en las propiedades molecula res, las cuales resultan al cambiar partes de una molécula, siendo los electrónicos aquellos causados por la trans misión a través de los enlaces químicos y los estéricos - por aquellas fuerzas (usualmente no enlazantes) entre par tes de una molécula.

Es importante enfatizar que los efectos estéri cos pueden tener importantes consecuencias electrónicas y viceversa(31). Por ejemplo, incrementando los ángulos entre los sustituyentes decrecerá el porcentaje de carácter s en el par solitario del fósforo. Cambiando la electrone gatividad de los átomos puede también afectar las distan cias de enlace y de los ángulos(18).

Tolman(182-184) ha introducido dos parámetros - para cuantificar los efectos descritos, el parámetro elec

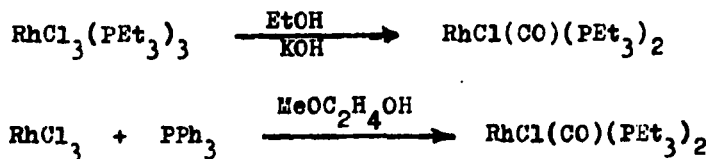
trónico ν , basado en la frecuencia de estiramiento del CO en los complejos $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ en CH_2Cl_2 . Los efectos electrónicos de los sustituyentes en las fosfinas son importantes, ya que es razonable pensar que en las reacciones de una secuencia catalítica, en las que el estado de oxidación del metal de transición cambia, será particularmente influenciado por tales efectos.

Estos efectos han sido mencionados para las reacciones de adición oxidativa de H_2 a complejos de metales de transición d^8 (51). Por otro lado, la química de los complejos metálicos de fosfinas terciarias está marcadamente influenciada por los efectos estéricos de los sustituyentes en el átomo de fósforo, siendo algunas veces tanto o más importantes estos efectos que aquellos electrónicos (182). Se puede anticipar una inhibición estérica en reacciones asociativas directas (como en el caso de los complejos de cuadrado plano), y una aceleración estérica si una disociación de fosfina u otro ligante de un complejo con su esfera de coordinación con 18 electrones es requerido como una primera etapa (180).

Ugo y colaboradores (189), examinaron los efectos electrónicos y estéricos de algunas fosfinas en reacciones de adición oxidativa con el complejo de Vaska, $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$, donde L = fosfinas, observando que el efecto de los sustituyentes retiradores de electrones era disminuir la velocidad de adición de moléculas tales como H_2 , O_2 y HCl , no estando claros los efectos estéricos; un estudio de Vaska (30) mostró una cierta inhibición, utilizando cloruro de bencilo, al aumentar el tamaño de la fosfina.

Un ejemplo lo encontramos en el estudio hecho - por Montelactici(138) en la hidrogenación de ciclohexeno, con complejos del tipo Wilkinson, $RhClL_3$, en donde la velocidad se incrementa en la secuencia $L = P(p-C_6H_4F)_3 \ll \dots PPh_3 \ll P(p-C_6H_4OCH_3)_3$, lo que indica que la donación electrónica de los grupos arilfosfina incrementa la actividad, tal vez por disminuir la energía promocional del metal, - lo cual aumenta la disponibilidad de los electrones "d", haciéndolos más disponibles para interaccionar con la molécula de H_2 y formar dos nuevos enlaces(183). Al parecer, la velocidad de hidrogenación de algunos catalizadores se ve incrementada por la voluminosidad del ligante(33), probablemente causada por una más fácil disociación de un ligante fosfina(88), formando así un complejo coordinativamente insaturado.

Algunos complejos de fosfinas terciarias del tipo RhX_3L_3 pueden ser preparados y son de particular interés sus reacciones con los alcoholes, con los que dan derivados carbonílicos de Rh(I)(43,44), como se observa en las siguientes reacciones



Los complejos tetracoordinados $RhX(CO)L_2$ evidencian la estabilización del estado univalente del metal. - Estos complejos son todos diamagnéticos(190), teniendo -- arreglos trans de las fosfinas(190,193,200). Estos comple

jos son notables por la dificultad con la que el cloro o el carbonilo son reemplazados o desplazados por otros ligantes, aun cuando el intercambio con CO ó Cl marcados radiactivamente, ocurren inmensurablemente rápido(90). También se ha estudiado(85) el intercambio del ligante fosfina.

Los derivados alquilo o arilo de rodio, estabilizados por fosfinas terciarias, son muy difíciles de preparar comparadas con los otros metales del grupo VIII(28).

La naturaleza del enlace metal-ligante y la importancia de los orbitales 3d vacantes del fósforo han sido considerados en varios tipos de complejos fosfina(134b) siendo el principal efecto la estabilización de estados de oxidación bajos de los metales de transición, estados muchas veces necesarios para las entidades catalíticamente activas.

CAPÍTULO 5

HIDROGENACIÓN CATALÍTICA HOMOGÉNEA

El primer ejemplo de hidrogenación catalítica - homogénea fue reportada por Calvin(39a) en 1938, en éste se reduce quinona a hidroquinona empleando un sistema de acetato cuproso-quinolina. Algunos investigadores encontraron que la hidrogenación de olefinas era una reacción lateral del proceso oxo -hidroformilación- de olefinas por el complejo $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (101,154,199) y que el aldehído producido podría ser reducido hasta el alcohol. Más tarde Flynn y Hulbert(82) descubrieron que, a bajas temperaturas, el $(\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2)_2$ cataliza homogéneamente la hidrogenación - de etileno.

El repentino interés en la hidrogenación homogénea fue provocada por dos razones principales(70): 1) la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos selectivos y estereoespecíficos y, 2) como parte de una investigación general de los modelos de reacción de compuestos organometálicos. Por otro lado, Volpin y Kolomikov(198) han distinguido una serie de ventajas de los sistemas de hidrogenación homogénea de aquellos de tipo heterogéneo, y son:

- 1) Suavidad de Condiciones.
- 2) Facilidad de Regeneración del Catalizador.
- 3) Alta Eficiencia, Selectividad y Estereoespecificidad.
- 4) Conveniencia para Estudios Cinéticos.

Como en el caso de los metales mismos, se ha en-
contrado que los complejos de los metales del grupo VIII
son especialmente reactivos. Tales complejos tienen un nú
mero de propiedades que influyen sobre su habilidad para
funcionar como catalizadores. Las propiedades que sufren
cambio gradual de especie a especie -transferibilidad de
electrones, estabilidad de enlace, sustitución de ligante-
contribuyen a la actividad catalítica; aquellas que cam-
bian abruptamente -número de electrones transferibles, si
tios de coordinación disponibles, configuración electróni-
ca- contribuyen a la selectividad del catalizador(70), que
además están influenciadas por características estéricas.

Debido a estas variables, comparaciones útiles
de actividad y selectividad catalítica pueden ser hechas
sólo entre aquellos complejos con estructuras isoelectróni-
cas e idénticos números de coordinación, modificando los
ligantes. Al mismo tiempo, debe reconocerse que los comple-
jos empleados en reacciones catalíticas son, hablando es-
trictamente, precursores catalíticos(70). Ellos pueden su-
frir considerables modificaciones (disociación y sustitución
de ligante, así como también cambios de valencia) an
tes de ser convertidos en las "especies activas" directamen-
te involucradas en el ciclo catalítico (ver los esquemas -
2.3.1 y 2.3.3). Tales modificaciones pueden estar señala-
das por períodos de inducción(70).

Tres procesos básicos ocurren en la hidrogena-
ción de sustratos orgánicos(99), los cuales se dan en el
metal central, siendo los siguientes:

- 1) Activación de H_2 , por formación de enlaces M-H.
- 2) Activación del Sustrato por su Inclusión en la Esfera de Coordinación y,
- 3) Transferencia de Hidruro(s) del Metal al Sustrato Coordinado.

5.1 ACTIVACIÓN DE HIDRÓGENO

Para lograr el delicado balance de energía necesario para una significativa velocidad de reacción, el enlace M-H formado debe ser lo bastante estable para estar presente en concentraciones relativamente grandes(70), pero no tanto que la transferencia del hidruro del metal al sustrato coordinado sea retardado. Esto hace pensar que los catalizadores de hidrogenación son muy sensibles al solvente, sustratos y propiedades de los ligantes (electrónicos y estéricos)(191).

El número de coordinación y la configuración -- electrónica juegan un papel importante en la activación de hidrógeno(51,99). Prácticamente todos los complejos metálicos que son reconocidos como los mejores catalizadores de hidrogenación tienen configuración d^6 a d^8 (191). Los complejos saturados coordinativamente son inertes hacia el hidrógeno, a menos que los ligantes presentes sean lábiles(53,55). Cuando los complejos son estables en solución, la disociación de los ligantes puede ser promovida empleando irradiación(2). Los complejos insaturados tienen sitios vacantes disponibles (activos), los cuales pueden

reaccionar con H_2 dependiendo de la naturaleza de los demás ligantes y el metal(50).

Varias posibilidades generales existen para la activación de hidrógeno por un metal central(198). Dos de ellas involucran una interacción "terminal" de la molécula de H_2 con orbitales "p" o "d" del metal, produciendo especies descritas como $M-H_2^+$, la cual posee una fuerza de enlace para H-H de 62 kcal/mol (de 103kcal/mol para la molécula de H_2 libre(64)-; o un orbital vacío 2p o $1\sigma^*$ del H_2 , podría combinarse con un orbital lleno del metal ("p", "d" o híbrido) para dar un complejo descrito como $M-H_2$ -- con una fuerza de enlace calculada como 34-186 kcal/mol. Una tercera posibilidad involucra interacción "lateral" -- para formar un intermediario de 3 centros, Las variedades son mostradas en la figura 5.1.1.

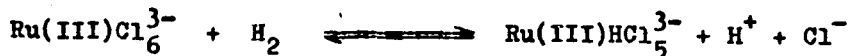


Figura 5.1.1

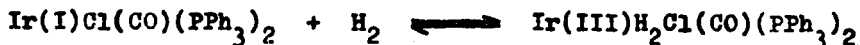
Una discusión cualitativa más amplia de los modos de coordinación de moléculas diatómicas en complejos de metales de transición es dada por Hoffman y Col.(108).

Halpern(98) ha señalado tres formas de activación de hidrógeno en sistemas homogéneos:

1) Rompimiento Heterolítico(100)



2) Rompimiento Homolítico(125)

3) Formación de Dihidruros(47,194)
(adición oxidativa)

En cada caso parece que el enlace H-H es roto por el catalizador con la formación de un hidruro complejo reactivo (el cual puede o no ser detectado) como intermediario.

El primer mecanismo (rompimiento heterolítico), involucra esencialmente un proceso de sustitución(99), sin cambio en el número de oxidación del metal. De esta manera, la reactividad está gobernada por la labilidad de sustitución del complejo, por la estabilidad del hidruro formado y por la presencia de una base adecuada (la cual puede ser el solvente o el ligante desplazado, para estabilizar el protón liberado(35)). El proceso presenta varias posibilidades(70). Una es que el H₂ entre en la esfera de coordinación por adición oxidativa con subsecuente eliminación del anión protonado, como se presenta en la figura 5.1.2.

Así mismo, puede involucrar la reacción de un orbital vacío del hidrógeno (forma terminal) con un orbital lleno del metal para formar un intermediario con la -

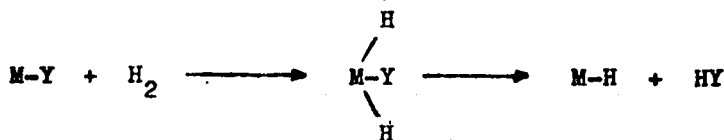


Figura 5.1.2

molécula polarizada de H_2 -Metal, la cual puede romperse - en un hidruro metálico por la remoción del extremo polarizado positivamente de la molécula de H_2 como H^+ por alguna base -internamente con Y^- y externamente por el solvente-. La figura 5.1.3 ilustra estos probables mecanismos.

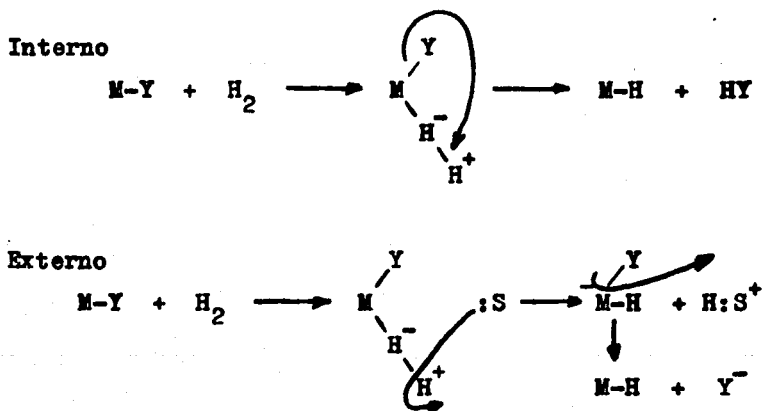
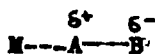


Figura 5.1.3

Dos mecanismos para adición oxidativa han sido discutidos(70). El primero involucra la interacción del orbital $1s\sigma$ enlazante del H_2 con un orbital "d" vacante del metal. La segunda posibilidad es un ataque a un orbital $1s\sigma^*$ antienlazante del H_2 por un orbital lleno del me

tal ("d" o híbrido).

Después del clásico estudio de Chock y Halpern (47), se han realizado diversas investigaciones que han arrojado luz sobre el mecanismo de adición oxidativa de pequeñas moléculas a complejos de metales de transición d^8 (191). Aún a pesar de la intensa actividad en este campo, numerosas cuestiones permanecen sin contestar (140). La naturaleza del estado de transición aun es un tópico controversial. Estados lineales y de tres centros han sido sugeridos (34, 47, 189, 191), mostrados en la figura 5.1.4. Estas proposiciones han sido modificadas (179) y recientemente soportadas por nuevos estudios con moléculas más --



LINEAL



TRES CENTROS SIMÉTRICOS

Figura 5.1.4

grandes (140), en donde se propone un estado de transición de tres centros asimétrico, el cual es mostrado en la figura 5.1.5 y que puede ser considerado como un paso interme



TRES CENTROS ASIMÉTRICO

Figura 5.1.5

dio entre las formas propuestas en principio(108).

Finalmente, el orden de reactividad hacia la adición oxidativa de hidrógeno por complejos d^8 incrementa - del Ni al Fe y de éste al Os(53). Ligantes que tienen propiedades aceptoras y donadoras (fosfinas, monóxido de carbono) estabilizan el enlace metal-hidrógeno(134b). Así, - para un metal dado, al disminuir la acidez π del ligante, mayor será la densidad electrónica en el metal y mayor su habilidad para interactuar con el hidrógeno. A este respecto, el metal parece conducirse como un nucleófilo(70). La energía involucrada en la oxidación del metal es compensada por la formación del enlace metal-hidrógeno, cuya fuerza es particularmente dependiente del efecto del ligante trans a él, ya que al aumentar dicho efecto se debilita - el enlace; de manera análoga, el hidrógeno muestra un efecto trans, labilizando a su vez la posición que ocupa el - ligante.

Es generalmente aceptado que un requerimiento - básico para la actividad catalítica es que la etapa de rompimiento de hidrógeno sea reversible(24,155,189). No solo debe el complejo hidruro ser suficientemente estable para que sea fácilmente formado, sino lo bastante lábil para - que la subsecuente transferencia del ligante hidruro al - sustrato pueda ocurrir. No obstante, algunos complejos hidruro catalíticamente activos son suficientemente estables para ser aislados y caracterizados(155).

5.2 ACTIVACIÓN DE SUSTRATO

En el proceso de hidrogenación homogénea, es generalmente aceptado que la coordinación del compuesto no saturado en un sitio vacante es necesario(24,51,80,99,114,131,155). Esta coordinación va a través de la formación de un complejo π -olefina(figura 2.3.3.2) el cual sirve para que disminuya el caracter de doble enlace del sustrato (activación) y colocarlo en una posición favorable -cis- (70)- para interaccionar con un ligante hidruro. El ligante hidruro puede estar presente en la forma activa del catalizador o puede ser introducido por activación de hidrógeno. La reacción se lleva a cabo en un hidrógeno covalentemente σ enlazado y una molécula de sustrato coordinada al metal(188). Usualmente el catalizador es regenerado a su condición original al final del ciclo de hidrogenación por hidrogenólisis u homólisis. El metal de transición, la estabilidad de los enlaces M-H y M-sustrato, así como la posibilidad de influencia en estos enlaces por medio de otros ligantes, son factores de la mayor importancia (54). Aunque varios complejos hidruro- π olefina, semejantes a los postulados como intermediarios han sido aislados(61), hay poca evidencia directa para su formación en sistemas hidrogenantes activos. Los requerimientos de coordinación del sustrato puede depender de su misma naturaleza. Las olefinas conteniendo sustituyentes retiradores de electrones son más fácilmente coordinados(62,114,150).

Collman(52) y Osborn(166-170) han estudiado en detalle la activación de los sustratos en la hidrogenación

de alquinos y alquenos. Se ha postulado la existencia de complejos hidruro- π -olefina, siendo el paso determinante de la velocidad de reacción la formación de dichos complejos π . Entre ellos se encuentran los reportados con los siguientes complejos: $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ (7,117); $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.. (76,97); $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ (121); $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (195).

Por otro lado, la activación de sustratos carbonílicos por hidruros metálicos se realiza a través del oxígeno. Uno de los primeros compuestos de coordinación conocido fue el complejo $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})\text{PtCl}_2$, formado entre el óxido de mesitilo y el cloruro de platino (160), pero no fue sino hasta 1962 cuando Wilkinson (156b) con un estudio de espectroscopía RMN e IR, propuso que el grupo carbonilo - estaba involucrado en el enlace postulando una estructura polimérica, mostrada en la figura 5.2.1., en la que los átomos metálicos están enlazados a través del doble enlace y los grupos carbonilos de diferentes moléculas del óxido de mesitilo.

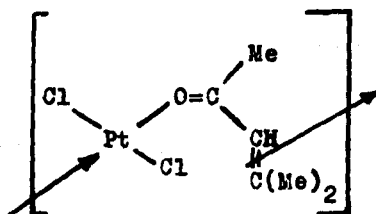


Figura 5.2.1

El tipo de enlace descrito con el carbonilo (linealmente σ enlazado), ha sido planteado como intermedia-

rio en la hidrogenación de grupos carbonilo(49,166,170), sugiriéndose que los electrones del grupo carbonilo se involucran en el enlace σ y que la coordinación del par no compartido del oxígeno posiblemente se deba a efecto inductivo(119). Sin embargo, en algunos casos se ha propuesto una coordinación lateral (π -enlazada) como intermediario en la transferencia de hidruro del metal al carbono(104, 116,158).

5.3 TRANSFERENCIA DE HIDRURO

Las reacciones de inserción son bien conocidas (202); en éstas, un átomo o grupo unido directamente al metal se transfiere a uno de los ligantes del compuesto de coordinación. Un mecanismo similar ha sido propuesto para la transferencia de hidruro a un sustrato coordinado, vía un estado de transición de cuatro centros(203), con posterior reacción de inserción de hidrógeno, como es mostrado en la figura 5.3.1 (reordenación σ - π)



Figura 5.3.1 Mecanismo de Inserción de Hidruro

En este mecanismo se postula como intermediario durante la migración reversible del hidruro a la olefina,

un compuesto de coordinación metal-alquilo. Estudios realizados en la descomposición de metal-alquilos(76) y en el intercambio o isomerización(121) de hidrógeno en el sustrato, dan evidencias que apoyan el mecanismo descrito.

5.4 COMPUESTOS CARBONÍLICOS α, β -NO SATURADOS

La reducción de compuestos carbonílicos α, β -no saturados ha sido efectuada químicamente por disoluciones de metales alcalinos en amoníaco líquido(22) y zinc amalgamado en ácido clorhídrico(32). Sin embargo, estas reacciones causan frecuentemente reacciones laterales no deseadas a causa de las condiciones fuertemente básicas o ácidas requeridas. Borohidruro de sodio también ha sido empleado, pero no es de utilidad general(113).

Los compuestos carbonílicos son, en general, mucho más difíciles de reducir que las olefinas, dienos o acetilenos con catalizadores homogéneos (o heterogéneos) de metales de transición(104). Este hecho permite la reducción cuantitativa de aldehídos y cetonas insaturadas a los correspondientes compuestos carbonílicos saturados con muchos catalizadores solubles. Los catalizadores heterogéneos de hidrogenación tienen algunas desventajas(49), entre las que se pueden contar la falta de selectividad cuando está más de un doble enlace presente (ver el capítulo 1). Esta dificultad puede eliminarse la mayoría de las veces utilizando sistemas catalíticos homogéneos bajo condiciones controladas.

Cuando se calienta octacarbonil dicobalto a la

temperatura de 110°C y bajo una presión de 200 atm de una mezcla de $\text{H}_2\text{-CO}$ (1:1), se convierte al hidrocarbonilcobalto. Si olefinas están presentes en la mezcla de reacción, éstas reaccionan para dar aldehídos (hidroformilación o -reacción oxo). Cuando un aldehído o cetona α,β -no saturada es tratada con el mismo catalizador bajo condiciones oxo a 25°C , la unión olefínica es preferentemente reducida que hidroformilada(87), diversos sustratos se probaron en tales condiciones, los resultados se presentan en la - tabla 5.4.1.

Tabla 5.4.1 Hidrogenación de Aldehídos y Cetonas α,β -No - Saturadas con HCo(CO)_4 a 25°C y 200 atm de $\text{H}_2\text{-CO}$ (1:1)

Sustrato	<u>Sustrato</u> Catalizador	Rendimiento de Carbonilo Saturado(%)
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	5.0	36
$\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3$	0.8	70
$\text{PhCH}=\text{CHCHO}$	5.0	97
$\text{PhCH}=\text{CHCOCH}_3$	5.0	57
$\text{PhCH}=\text{CHCOCH}_3$	1.0	56
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$	5.0	15
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	5.0	16
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	1.0	24
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	5.0	80
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	5.0	93

De tales resultados podemos observar la selectividad sobre el doble enlace y una mayor actividad en aldehídos que en cetonas, tal vez teniendo los factores estéricos una cierta contribución, aunque se han tratado de racionalizar en base a efectos electrónicos(87), diciendo - que los grupos electrodonadores estabilizan un complejo - intermediario π -oxapropenilo (o pseudo π -alilo) mostrado - en la figura 5.4.1, resultado de la transferencia de hidru

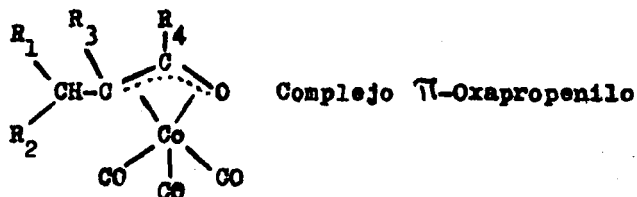
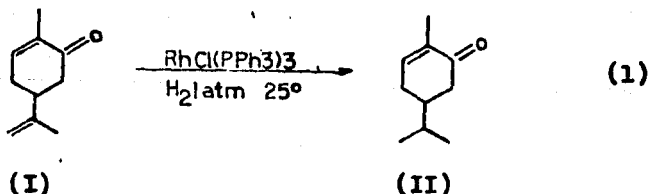


Figura 5.4.1

ro y pérdida de CO.

Después de la experiencia de Goetz y Orchin(87), tocó a Birch y Walker(23) reportar la deuteración de esteroideos y la hidrogenación de algunos otros sustratos carbonílicos α,β -no saturados, en donde verificaron la selectividad de hidrogenación de los enlaces C=C y no de los C=O, ellos utilizaron $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ como agente catalítico (10^{-3}M), bajo 1 atm de presión de H_2 a 25°C , con tiempos que fueron de minutos a días. Un dato interesante en este trabajo es la hidrogenación de la (+)-carvona(I) para dar



la carvotánacetona (II), mostradas en la ec. (1), en la que se observa la selectividad sobre el enlace C=C aislado.

El problema de este catalizador es que cuando se utiliza en la hidrogenación de aldehídos, saturados o no, y aún de alcoholes -como geraniol y nerol(187)- se observa la sustracción de CO para dar el complejo $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, el cual es inactivo bajo condiciones suaves, observado anteriormente y que hace limitada su utilidad(187).

Djerassi(69) efectuó estudios con esteroides empleando 100 mg del sustrato y 20ml de una solución de ... $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ($5 \times 10^{-2} \text{M}$) en benceno-etanol (1:1), encontrando que las 1-en-3-onas (III en la figura 5.4.2) se reducían a las 3-onas (VII) en 6-16 horas, mientras que las 4-en-3-onas (IV) se recuperaban sin cambio después del mismo tiempo, bajo 1 atm de presión de H_2 y 25°C . Con esta información, investigó el comportamiento de las dienonas (V) y (VI), observando que en períodos de 16-72 horas se convertían a las 4-en-3-onas (IV), existiendo hidrogenación selectiva de las posiciones 1 y 6. Observó, también, que la deuteración de III y V proceden por la cara α .

Wilkinson(118) fue el primero en intentar encon

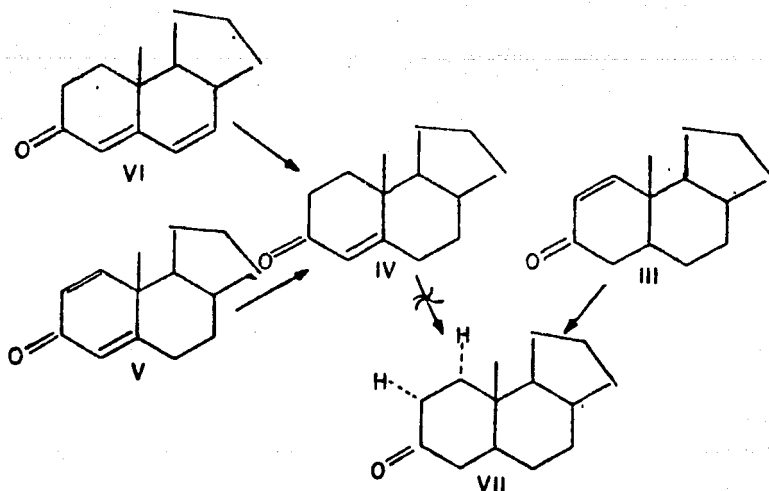


Figura 5.4.2

trar condiciones para hidrogenar aldehídos no saturados - con el catalizador descrito. Encontré que la sustracción de CO puede ser minimizada usando soluciones bastante diluídas ($< 0.2M$) de los sustratos y adicionando éstos al catalizador previamente hidrogenado y bajo atmósfera de hidrógeno (0.079). De esta manera redujo rápidamente propenal a propanal a $25^{\circ}C$. El 2-butenal y trans-2-metil-2-pentenal son más lentamente reducidos, probablemente por la esteoquímica menos favorable alrededor del enlace $C=C$, impidiendo la activación del sustrato. Sus experimentos mostraron que la reducción se hace más rápidamente si la presión es aumentada, causada por un aumento en la so-

lubilidad del complejo. Por ejemplo, encontró que a 55 atm, el 2-butenal fue reducido rápidamente (la concentración de complejo $9.4 \times 10^{-3} M$, en las otras pruebas 5×10^{-3} molar). Sin embargo, el rendimiento del alcohol saturado también aumentó, de trazas a 18.5%. Aduce que esta reducción adicional puede ser causada por la activación de hidrógeno por el complejo carbonilo $RhCl(CO)(PPh_3)_2$. Experimentos usando el complejo carbonilo puro, mostraron que el trans-2-metil-2-pentalenal es totalmente reducido a 2-metilpentanol a 80 atms de presión de H_2 y a $80^\circ C$.

Otros catalizadores probados no mostraron ser efectivos. Cuando el trans- $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ se usó para hidrogenar 2-butenal a $40^\circ C$ y 70 atm de presión de H_2 , la reducción fue lenta alcanzando solo el 1% de conversión después de 24 hrs., y el $RuCl_2(PPh_3)_2$ falló totalmente con este tipo de sustratos.

La adición de ácidos de Lewis a complejos de metales de transición puede llevar a una catálisis que sea más activa o más selectiva, que con sólo los complejos .. (175). De esta manera, la mezcla catalítica siguiente con $PtCl_2(PPh_3)_2 + SnCl_2 \cdot 2H_2O$, se formó (177) a partir de 0.5 mmol del compuesto de coordinación de platino y 5.0 moles de la sal de estaño, con esta mezcla a 90° y 14 atm de presión de H_2 , se efectuó la hidrogenación de 10 mmol de óxido de mesitilo, obteniéndose 67% de la cetona saturada. La hidrogenación de 20 mmol de 2-ciclohexenona produjo el 100% de la cetona saturada, después de ocho hrs. Cuando 40g de óxido de mesitilo fue hidrogenado sin solvente (en la prueba anterior se uso 50ml de metanol-benceno

2:3) y bajo idénticas condiciones, un rendimiento del 70% de cetona saturada fue obtenido. La influencia de las sales en el comportamiento catalítico ha sido estudiada (96, 175).

Estudios de la reducción de olefinas conteniendo una amplia variedad de grupos funcionales reducibles, tales como ácidos carboxílicos, ésteres, aldehídos, cetonas, grupos nitrilo, etc., han sido hechos (102, 150). Las hidrogenaciones fueron llevadas a cabo con $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.. (4-6 atm, 40-60°C, 12-24 hrs) a una concentración molar de 10^{-6} , y con bis(dimetilglioximato) de cobalto(II), formado in situ (1 atm de H_2 y 25°C).

De estos estudios se notaron cosas interesantes, entre las cuales se pueden mencionar

- 1) Aparentemente, la reducción de nitrilos y cetonas α , β -no saturadas depende de la influencia estérica de los sustituyentes olefínicos.
- 2) Los sustituyentes electroaceptores unidos a la olefina favorecen la reducción.
- 3) La decarbonilación de los aldehídos α , β -no saturados por el $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ es parcialmente impedida usando etanol absoluto como solvente.

Basándose en trabajos anteriores sobre esteroides (23, 69), Nishimura y Tsuneda (141-144) han investigado la hidrogenación de 1,4-androstadien-3,17-diona (V en la figura 5.4.2), con el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, encontrando

que este complejo es también aplicable a la reducción selectiva de V a IV. La hidrogenación procede a 50°C y bajo alta presión de H₂ (156.7 Atm). La producción de IV varía enormemente con la presión, como es mostrado en la tabla 5.4.2.

P(atm)	Tiempo(hrs)	Rendimiento(%)	
		IV	VII
9.67	1.5	8.16	4.13
29.03	1.5	15.30	4.09
48.39	1.5	22.47	3.72
96.78	1.5	40.36	4.78
156.79	1.5	59.94	4.80

Tabla 5.4.2

Ellos mismos observaron la influencia de la adición de bases(143) y la influencia de los sustituyentes - en posición para en la fosfina(142). Observaron que bases fuertes promueven eficientemente la hidrogenación. En cuanto a los sustituyentes en la fosfina, aquellos electrodonadores -como -OCH₃- aumentan la actividad y que los electroretiradores -como -F- la disminuyen. Tales resultados fueron comprobados(62), observándose que el grupo anisilo aumenta el rendimiento de hidrogenación de V a IV hasta - en 35 veces.

Sims, Hönwad y Selman(172), investigando la selectividad de hidrogenación del RhCl(PPh₃)₃ bajo condiciones homogéneas y comparándolo con catalizadores heterogé-

neos (como PtO_2 y Pd/BaSO_4 al 5%), observaron la hidrogenación de santofina (VIII) a dihidrosantofina A (IX), en -- 90% de rendimiento (figura 5.4.3). Solamente un equivalente de H_2 fue gastado aún después de varios días, dejando el doble enlace tetrasustituído intacto

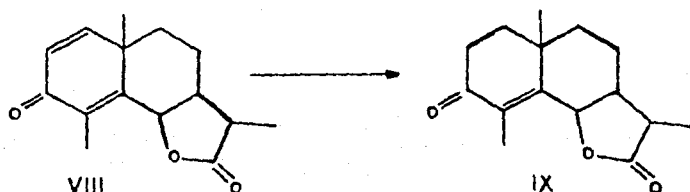
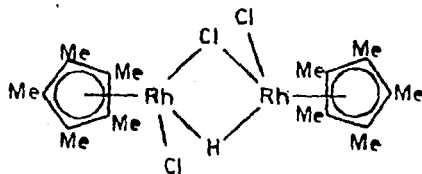


Figura 5.4.3

En el estudio de los complejos μ -cloro- μ -hidruro-diclorobis(pentametil-(ciclopentadienil) de Rh(III) e Ir(III), para la hidrogenación de 1,3-dienos(201), el óxido de mesitilo, entre otros, fue eficientemente reduci



μ -cloro- μ -hidruro-diclorobis(pentametilciclopentadienil) de rodio(III)

do por el complejo de rodio, bajo 100 atm de presión de hidrógeno y 24°C, a la cetona saturada.

Ugo(93), hace énfasis en que un compuesto que tiene un doble enlace y un grupo carbonilo, usualmente se realiza la reducción selectiva del doble enlace, encontrando que una excepción a esto fue la del crotonaldehído, en las condiciones de 90°C y 1 atm de presión de H₂, utilizando como agente catalítico el IrCl₃ en dimetilsulfóxido en relación 1:3, notando que no es muy activo, a menos que el doble enlace esté activado por un grupo electronegativo.

Investigadores japoneses(124) encontraron que el octacarbonil dicobalto y sus complejos sustituidos con la tris-(2-bromoetil)fosfita son catalizadores efectivos para la hidrogenación selectiva del doble enlace del compuesto p-isopropil-α-metilcinamaldehído, bajo condiciones oxo -58 a 77 atm de presión de H₂-CO (1:1), a 25°C-, el ciclo de hidrogenación es descrito en la figura 5.4.4.

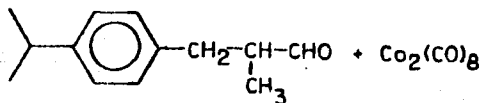
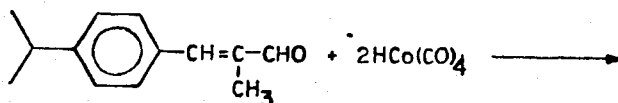
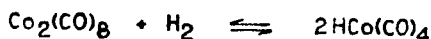
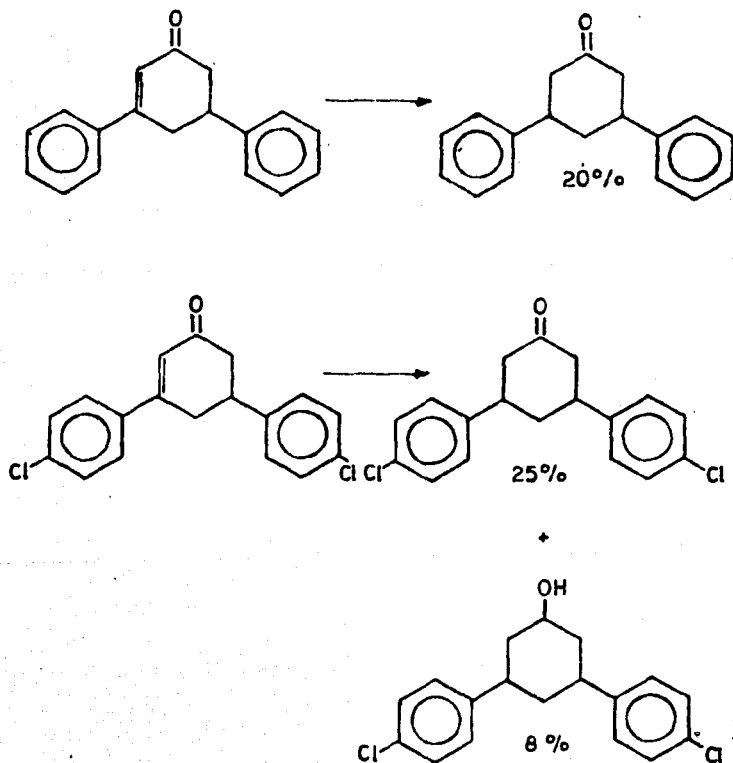
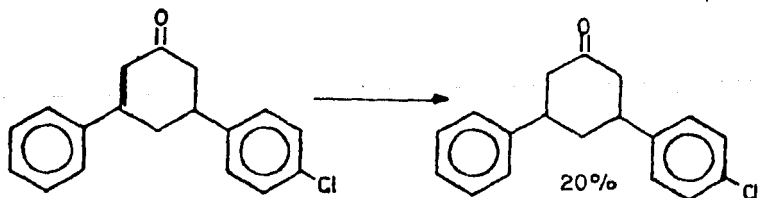


Figura 5.4.4

Meyer(135), empleó $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ para la hidrogenación catalítica de 3,5-diaril-2-ciclohexenonas en solución bencénica empleando proporciones de sustrato y catalizador 25:1, a 60°C y 4.4 atm de presión de H_2 , durante 70 horas con los siguientes resultados





Resultados que confirman los obtenidos por Harmon y col.(102) y Ohgo y col.(150), en el sentido de que los sustituyentes olefínicos electroatrayentes facilitan la coordinación del enlace olefínico al hidruro de coordinación, facilitando el paso determinante de la velocidad de reacción, por lo cual es razonable obtener mayor proporción de cetona saturada cuando se tiene el grupo $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$ sustituido en la olefina.

En 1974, Strohmeier y Hitzel(176), realizaron un estudio sobre la hidrogenación del óxido de mesitilo con $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, usando tolueno como solvente, al alcanzar un 70% de conversión de la cetona saturada, el catalizador es desactivado. Sin solvente, el óxido de mesitilo es completa y selectivamente hidrogenado a metilisobutilcetona. Las pruebas se hicieron a una relación de $2 \times 10^{-3}\text{M}$ y bajo una presión de hidrógeno de 1 atm a 25°C y 50°C , en presencia y en ausencia de luz ultravioleta. Observaron que a 50°C se obtenía un 70% de conversión a las 6 horas, en presencia y ausencia de luz UV; a 25°C se obtuvo un rendimiento máximo de 50% en ausencia de luz UV y usando solvente, disminuyendo el rendimiento con luz UV. Neansen-

do solvente, la luz UV incrementa la velocidad.

El complejo trihidruro-tris(tri-isopropil)fosfito de cobalto (III), $\text{CoH}_3(\text{P}(-\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3)_3$, cataliza la hidrogenación de cetonas α, β -no saturadas a cetonas saturadas(161). Los aldehídos α, β -no saturados se decarboxilan, limitando su utilidad. Este sistema es sumamente lento, y sus rendimientos son bajos. A continuación se dan algunos valores escogidos; las condiciones son 1 atm de presión de H_2 , la relación sustrato/catalizador = 100.

Cetona	Tiempo (días)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rend. de Cetona Saturada
2-ciclohexenona	1	20	6 %
Benzalacetona	1	70	50 %
Benzalacetofenona	1	70	45 %

Mizoroky y col.(137), encontraron que el complejo $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2$ cataliza la no usual hidrogenación de aldehídos α, β -no saturados a los correspondientes alcoholes α, β -no saturados en la presencia de aminas fuertemente básicas, tales como la metilamina o N-metilpirrolidina, - bajo condiciones oxo a 76 atm de presión, 90°C y 1 hora, obteniendo, por ejemplo, un rendimiento del 85% del alcohol no saturado del cinamaldehído. Por otra parte, esta selectividad se vió favorecida con aldehídos aromáticos, -- siendo mayor la hidrogenación del enlace $\text{C}=\text{C}$ en aldehídos alifáticos. En el caso del cinamaldehído, la adición de una pequeña cantidad de trifenilfosfina cambia drásticamente la selectividad, siendo exclusiva la formación del

hidrocinamaldehído. Proponen que un complejo rodio-amino-carbonil es el responsable de la hidrogenación selectiva de los aldehídos α, β -no saturados a los alcoholes no saturados.

Hasta aquí se han visto ejemplos de hidrogenaciones de compuestos carbonílicos α, β -no saturados utilizando hidrógeno molecular como fuente de hidrógeno y en donde la reducción ocurre normalmente en el enlace C=C; -enseguida se presentarán algunos sistemas con propiedades no usuales de selectividad sobre sistemas carbonílicos -- α, β -no saturados.

Algunos de estos sistemas usan como fuente de hidrógeno al mismo solvente involucrado en la reacción, -entre esos donadores se encuentran alcoholes, glicoles, -aldehídos, amidas, ácidos, éteres, aminas cíclicas y aún hidrocarburos aromáticos(115).

Por otro lado, es conocida la reacción de hidrosilación a dobles enlaces (C=C y C=O), catalizada por diversos sistemas catalíticos(115), cuyos productos de reacción pueden ser hidrolizados para dar compuestos hidrogenados.

5.4.1 Reducción de Compuestos Carbonílicos α, β -No Saturados por Transferencia de Hidrógeno.

En 1967, Hembest y Trocha-Grimshaw(186) reportaron que el ácido $\text{H}(\text{IrCl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2)\text{Me}_2\text{SO}$ cataliza la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a el doble enlace C=C en la bencilidenacetofenona (chalcona) y compuestos afi--

nes. Los siguientes resultados fueron obtenidos usando -- una relación 6:1 en peso de cetona insaturada y el ácido de iridio en 2-propanol a ebullición.



Los investigadores postulan que los enlaces olefínicos conjugados con un grupo carbonilo podrían ser -- más susceptibles a la reducción que un enlace C=C aislado (105).

El sistema $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ha sido estudiado en la hidrogenación de esteroides(141-144), usando H_2 ; casi simultáneamente, Sasson y Blum(25,163,164) lo utilizaron para reducir aldehídos y cetonas α,β -no saturadas por medio de transferencia de hidrógeno del solvente, demostrando su selectividad hacia el doble enlace.

Tales autores reportan la reacción de la 1-fenil-1-buten-3-ona, con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ $-2 \times 10^{-3}\text{M}$ en 10^{-2} moles de alcohol bencílico(163), calentando bajo atmósfera de nitrógeno a 200°C durante dos horas, obteniendo rendimiento del 92% de 1-fenilbutan-3-ona. Como medio de reacción fue usado tolueno, xileno o mesitileno.

Compuestos hidroaromáticos pueden ser usados como donadores de hidrógeno, pero requieren mayores tiempos y temperaturas. Por ejemplo, con tetralina y benzalaceto-

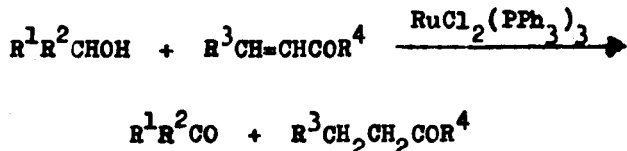
na se obtuvo 76% de la cetona saturada después de 48hrs.

Entre los compuestos carbonílicos insaturados, las cetonas dan los mejores resultados. Los aldehídos experimentan cierta condensación, lo cual puede ser suprimido utilizando soluciones muy diluidas. Los ésteres insaturados dan inicialmente compuestos saturados esperados, pero sufren transesterificación con los alcoholes donadores.

Además encontraron(25) que los aldehídos formados de la deshidrogenación de los alcoholes, son también activos donadores de hidrógeno. Cuando benzalacetofenona y $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ($5.8 \times 10^{-3}\text{M}$) con 90 mg de α -naftaldehído es refluado (preferiblemente bajo atmósfera de N_2) por dos horas y media, se obtiene un 60% de la cetona saturada. Probaron $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ e $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, los que dan menores rendimientos, 21% y 34% respectivamente.

La N-metilformamida (a 180°C) y el ácido fórmico (a 97°C) donan sus átomos de hidrógeno del formilo, en la misma forma a las cetonas no saturadas, siendo el ácido fórmico el que da mejores rendimientos.

La reacción efectuada podría ser generalizada como sigue:



Aunque algunas olefinas simples pueden ser usadas comoceptoras de hidrógeno en procesos catalíticos, tienen la desventaja de ser reducidas muy lentamente con

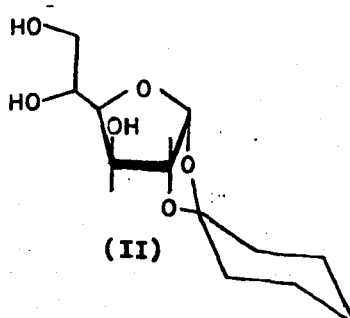
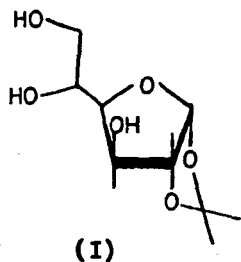
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Por otro lado, los sustratos con dobles enlaces activados reaccionan usualmente a mayores velocidades y con buenos rendimientos, particularmente con las cetonas α, β -no saturadas(164)

De sus estudios han observado que, 1) los alcoholes bencílicos son más reactivos que algunos alifáticos de cadena lineal. Los carbinoles que están sustituidos con grupos electrodonadores incrementan la actividad y los -- electroretiradores la disminuyen, concluyendo que la sustracción de un átomo de hidrógeno α al grupo hidroxilo, -- como hidruro, está involucrado en la etapa determinante -- de la velocidad de reacción; 2) al introducir grupos electrodonadores o electroatrayentes en las posiciones 4 y la 4' en la benzilidenacetofenona encontraron que los efectos electrónicos no eran significativos en la velocidad y rendimiento de la reacción. Sin embargo, si es sensible a los efectos estéricos de los aceptores impedidos. Esto les sugirió que la coordinación del aceptor en el metal central tiene un papel determinante en la velocidad de reacción. Dado que el impedimento estérico, tanto en la ligadura -- C=C como en la de C=O, tienen efecto sobre la velocidad -- de reacción, concluyen que la coordinación de cetonas ... α, β -no saturadas involucra ambas funciones.

Otro sistema de rutenio ha sido reportado para catalizar la transferencia de hidrógeno de compuestos orgánicos a aldehídos y cetonas no saturadas bajo condiciones suaves(112). Éteres, compuestos hidroaromáticos, aminas terciarias y alcoholes han mostrado habilidad donadora en presencia de $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$. Entre los aldehídos inve

tigados estuvo el crotonaldehído, el cual fue hidrogenado a n-butiraldehído y alcohol n-butílico, a diferencia de los sistemas mencionados anteriormente en que sólo el enlace C=C era hidrogenado. Los rendimientos fueron bajos - (5% de alcohol, 8% de aldehído saturado), esta baja conversión puede ser debida a la estabilización por resonancia entre los enlaces C=C y C=O y/o a la coordinación a el complejo como ligante bidentado, bloqueando la coordinación del donador de hidrógeno.

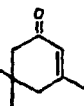

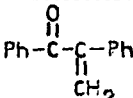
Descotes y Sinou(65) utilizaron los catalizadores mencionados anteriormente, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ para la reducción de cetonas insaturadas proquirales utilizando como donadores de hidrógeno ciertos glúcidos, lográndose selectividad total sobre el enlace C=C. Las hidrogenaciones más rápidas y eficaces se lograron a partir de la isopropiliden-1,2- ó la ciclohexiliden-1,2- α -D-glucofuranosa que permiten una reducción cuantitativa de la benzalacetofenona con $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con relación 50:1 y con relación sustrato a glúcido 1:2 a 180°C por 4 horas usando difeniléter como medio de la reacción.



Donde:

- (I) Isopropiliden-1,2- α -D-glucofuranosa.
 (II) Ciclohexiliden-1,2- α -D-glucofuranosa.

En la tabla 5.4.1.1 se muestra la reducción de cetonas α,β -no saturadas proquirales con el glúcido (I)

Sustrato	Catalizador	Rdt.(%)	$[\alpha]_D^{25}$	Rdt.Op. (%)
	A	100	+10°	5(S)
	A	40	+3.5°	34(S)
	B	13	+3.2°	31(S)
	A	10	-4.2°	29(S)

^aSustrato/catalizador = 50. Azúcar/sustrato = 2.

A = $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$; T = 160°C; t = 4 hrs.

B = $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$; T = 160°C; t = 3 hrs.

Tabla 5.4.1.1 Reducción de Cetonas α,β -no saturadas proquirales por Complejos de Rutenio^a.

Como se ha visto, la hidrogenación catalítica del enlace olefínico en compuestos carbonílicos α,β -no saturados es fácilmente lograda por muchos sistemas que utilizan hidrógeno molecular o por transferencia de hidrógeno de compuestos orgánicos, pero para alcanzar la hidrogenación de la función carbonílica es más difícil y, hasta ahora, solo se conoce un catalizador eficiente bajo --

condiciones oxo, $(\text{RhCl}(\text{CO})_2)_2$, en presencia de aminas terciarias(137) y un catalizador reportado(105,163) para la reducción de enlaces C=C en compuestos carbonílicos α, β no saturados, pero que a aldehídos no saturados los reduce a los alcoholes insaturados, llevándose a cabo en 2-propanol acuoso a 80°C y bajo atmósfera de nitrógeno. Este catalizador es el $\text{H}(\text{IrCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_3)$ y fue estudiado por James y Morris(116). En la tabla 5.4.1.2 se muestran los resultados obtenidos por ellos.

Sustrato	tiempo (min)	Rendimiento de alcohol α, β -no saturado(%)
Cinamaldehído	80	78
α -metilcinamaldehído.	250	90
crotonaldehído	50	85

^a0.25M de sustrato; 10^{-2} M de complejo, en 2-propanol (30:1 v/v) a 80°C y bajo atmósfera de N_2 .

Tabla 5.4.1.2

La razón para la reducción preferencial del carbonilo no es clara. Factores estéricos podrían favorecer la reducción del grupo aldehído comparado con el grupo ceto, pero también a factores electrónicos(116). Un hidrógeno más ácido coordinado, comparado a los correspondientes en los complejos con ligandos fosfina(94), podría favorecer la siguiente reacción:



5.4.2 Reducción de Compuestos Carbonílicos α, β -No Saturados Vía Hidrosilación.

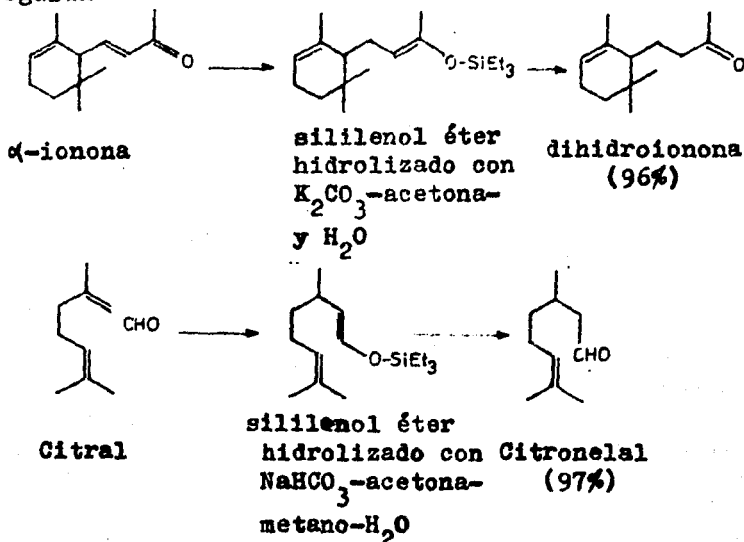
La hidrosilación de olefinas y acetilenos ha sido estudiada en décadas pasadas(39c). Sin embargo, la hidrosilación de enlaces múltiples con heteroátomos ha recibido poca atención. Como un enlace oxígeno-silicio puede ser fácilmente hidrolizado(152), la hidrosilación de compuestos carbonílicos es equivalente a la hidrogenación. - Las investigaciones realizadas por Ojima, Kogure y Nagai (151-153), utilizando $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ como catalizador, la hidrosilación de cetonas y aldehídos α, β -no saturados procede rápidamente bajo condiciones suaves, para dar los aductos en rendimientos altos(152), la reacción procede - vía una adición 1,4 y los sililenoléteres (figura 5.4.2.1) formados son fácilmente hidrolizados a las cetonas o aldehídos saturados, para la hidrólisis se utiliza la mezcla de acetona-metanol-agua- K_2CO_3 .



SILILENOLÉTER

Figura 5.4.2.1

Posteriormente reportaron la adición 1,2 y 1,4 altamente selectiva de hidrosilanos a cetonas terpénicas α, β -no saturadas(151); escogieron compuestos con enlaces C=C aislados del sistema conjugado C=C-C=O. Los compuestos utilizados y las secuencias de reacción son dadas enseguida



donde preferentemente la hidrogenación es causada en el enlace C=C conjugado al grupo carbonilo.

Recientemente, Hayashi, Yamamoto y Kumada(103) reportaron la hidrosilación asimétrica de cetonas α, β -no saturadas, catalizada por complejos quirales de rodio, las cuales dan, después de la hidrólisis, cetonas saturadas ópticamente activas a través de una adición 1,4 de monohidrosilanos. Las entidades catalíticas utilizadas por ellos fueron $(Rh((R)-(PhCH_2)MePhP)_2H_2S_2)^+ClO_4^-$ - en donde S= solvente- preparado in situ, y el (-)-2,3-c-isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano de Rh(I)

-abreviado ((-)-diop Rh)- llevando a cabo las reacciones a temperatura ambiente con benceno como solvente y rendimientos hasta del 94%.

Después de este trabajo, Ojima, Kogure y Nagai (151b) realizaron un estudio similar con β -ionona, 2-metil-2-ciclohexenona y óxido de mesitilo vía hidrosilación, usando complejos quirales de Rh(I) y dihidrosilanos, obteniendo los alcoholes α, β -no saturados. Resultados de este trabajo se presentan en la tabla 5.4.2.1, en la página siguiente

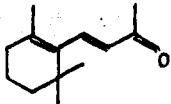
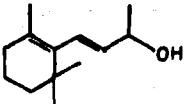

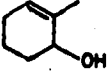
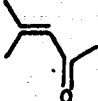
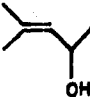
Cetona	T(°C)	t(hrs.)	Producto	$[\alpha]_D^{20}$	Rendimiento Optico (%)
	2-3	3		-1.00	21
	2-3	3		+43.0	41
	5-8	25		15.13	17

Tabla 5.4.2.1. Reducción Asimétrica de Cetonas
 α,β -No saturadas (a)

(a) El complejo usado fue (R)-BMPP₂Rh(S)Cl, donde
BMPP= Bencil, metil, fenil fosfina y S=Solvente.

C A P Í T U L O 6

PARTE EXPERIMENTAL

Descripción de Aparatos

Para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación se utilizó un reactor de alta presión Parr, el cual cuenta con agitación mecánica de bamboleo y control automático de temperatura (fotografías 1 y 2).

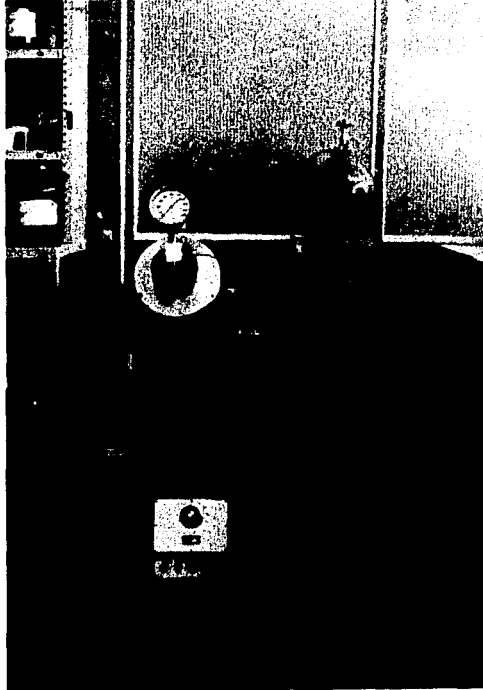
Para la síntesis de los ligantes se utilizó un equipo como el mostrado en la fotografía 3.

Los espectros de R.M.N. fueron realizados en espectrómetros Varian A-60 y Varian A-100, en CDCl_3 con TMS como referencia interna, todas las señales están dadas en ppm. Los espectros de I.R. fueron realizados en pastillas de KBr y los de U.V. en etanol al 95%.

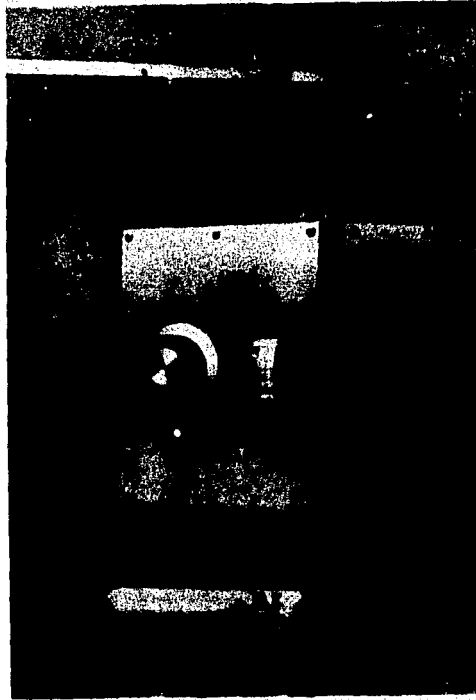
Los puntos de fusión fueron determinados en un Fisher-Johns Melting Point Apparatus y no están corregidos.

Los sustratos utilizados en las pruebas catalíticas fueron la 4-metil-3-penten-2-ona (óxido de mesitilo) y el 2-butenal (crotonaldehído), ambos compuestos fueron destilados a presión reducida y bajo atmósfera de nitrógeno; su pureza fue comprobada por comparación de sus espectros de U.V., I.R., R.M.N. y de masas con los espectros - previamente reportados en la literatura(38).

Para determinar las condiciones óptimas de las pruebas catalíticas se tomaron en cuenta los resultados - obtenidos en trabajos previos, como la hidrogenación de - ciclohexeno(171) y ciclohexanona(20) en fase homogénea, -



Fotografía 1



Fotografia 2



Fotografia 3

pruebas 1 y 2 en la tabla 6.1, respectivamente. La relación sustrato/catalizador usada fue de 10^{-4} mol/mol, y como catalizador $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. El solvente usado -sólo- en el caso del óxido de mesitilo- fue benceno, el necesario para disolver el complejo de rodio (0.5 ml). Los resultados se muestran en la tabla 6.1.

Sustrato	Prueba	T(°C)	P(psig)	t(hrs)	Producto (%)
Ciclohexe <u>no</u>	1	25	25	1	Ciclohexano (96.4)
Ciclohexa <u>no</u> na	2	90	720	24	Ciclohexanol (53.31)
Óxido de Mesitilo	3	25	25	0.5	4-metil-2-penta- nona (0)
Óxido de Mesitilo	4	25	100	0.5	4-metil-2-penta- nona (0)
Óxido de Mesitilo	5	90	720	3	4-metil-2-penta- nona (0)
Óxido de Mesitilo	6	90	720	6	4-metil-2-penta- nona (10.64)
Óxido de Mesitilo	7	90	720	12	4-metil-2-penta- nona (33.78)
Óxido de Mesitilo	8	90	720	18	4-metil-2-penta- nona (100)
Crotonal <u>de</u> hído	9	90	720	6	Butiraldehído (43.38)

Tabla 6.1

Como puede verse, en condiciones suaves la reacción no se efectúa, recuperándose el sustrato. En condiciones más drásticas se obtuvo la cetona (o aldehído) satura-

do. Tanto la identificación como la cuantificación de los productos de reacción se llevó a cabo por espectroscopía de R.M.N.

A partir de los resultados obtenidos, se establecieron como condiciones iniciales para el sustrato óxido de mesitilo: 90°C, 720 psig de presión de H₂ y tres tiempos de reacción, 3, 6 y 18 horas.

Para el caso del crotonaldehído se realizó una prueba a 90°C y 720 psig de presión de H₂, con tiempo de reacción de 6 horas; el porcentaje de aldehído saturado - obtenido fue de 43.38. A partir de esto, se fijaron experimentos a 3, 6, 12 y 18 horas, conservando la temperatura (90°C) y la presión de hidrógeno (720 psig).

Se utilizaron siempre las mismas relaciones sustrato/catalizador (10⁴ mol/mol).

Síntesis de Ligantes

Uno de los métodos más convenientes para sintetizar fosfinas terciarias es el de Grignard. La reacción se lleva a cabo vía sustitución nucleofílica (S_N2) y, en función de los reactivos de partida y del reactivo de Grignard (ArMgX) usado, se dará la formación de fosfinas con radicales idénticos o diferentes. Las reacciones se llevan a cabo en fase etérea y son completadas -después de la adición del haluro de fósforo- por reflujo. La extracción de la fosfina es lograda por tratamiento hidrolítico de la mezcla de reacción con solución al 30% de cloruro de amonio, separación de la fase etérea y evaporación del éter.

Para secar y eliminar los peróxidos del éter se utilizó el método reportado en la literatura(197).

Las fosfinas utilizadas fueron sintetizadas por el método de Mann y Chaplin(133), siendo éstas *o*-anisil y *m*-anisilfosfina; para la primera se utilizó, como atmósfera inerte, nitrógeno y para la segunda argón.

1.2 gramos de magnesio para Grignard, limpio y seco, 60 ml de éter anhidro y algunos cristales de I_2 fueron puestos en un matraz, todo bajo atmósfera de N_2 convenientemente tratado para eliminar CO_2 , O_2 y H_2O (ver fotografía 3) y con agitación. A continuación y en forma lenta se adicionan 10 gramos de *o*-bromoanisil en 40 ml de -- éter. No se apreció cambio alguno durante cerca de 1 hora, al cabo de la cual la reacción se inició y continuó hasta completar la formación del reactivo de Grignard.



A continuación, in situ se agrega 1 ml de PCl_3 en 20 ml de éter anhidro, casi inmediatamente empieza la reacción, la cual es termorregulada por un baño de hielo.

Al término de la reacción, la mezcla se trata con una solución al 30% de cloruro de amonio, conforme se va agregando se forma un precipitado amarillo. Al término

de la reacción se decanta la fase etérea y se seca sobre CaCl_2 anhidro, se evapora casi a sequedad. El residuo se une con el sólido amarillo inicial. A la mezcla se le agregan 200 ml de etanol absoluto y se coloca a reflujo bajo atmósfera inerte (para evitar la oxidación de la fosfina, muy sensible cuando está en solución), se filtra en caliente. El filtrado se enfría y se forma un precipitado que - al aislarlo da 400 mg de un sólido blanco de punto de fusión a 201°C , el reportado es de 204°C .

Siguiendo el mismo método, pero con atmósfera de argón, fue obtenida la m-anisilfosfina, un sólido blanco con olor sui generis y con punto de fusión $109-112^\circ\text{C}$ - (el reportado es de 115°C), se obtuvo un gramo de la fosfina.

Síntesis de Catalizadores

Los agentes catalíticos empleados fueron compuestos de coordinación de Rh(I), de fórmula general $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$, en donde L son las fosfinas arílicas sustituidas mostradas en la tabla 6.2.

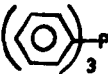
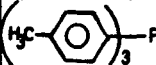
Complejo	L	Nombre L	Abreviatura L
Rh-I		Trifenilfosfina	PPh_3
Rh-II		Tri-p-tolilfosfina	$\text{P}(\text{p-Tol})_3$

Tabla 6.2

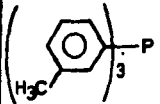
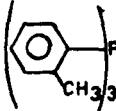
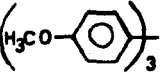
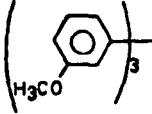
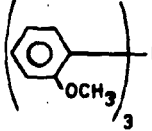
Complejo	L	Nombre de L	Abreviatura de L
Rh-III		Tri-m-tolilfosfina	P(m-tol) ₃
Rh-IV		Tri-o-tolilfosfina	P(o-tol) ₃
Rh-V		Tri-p-anisilfosfina	P(p-anil) ₃
Rh-VI		Tri-m-anisilfosfina	P(m-anil) ₃
Rh-VII		Tri-o-anisilfosfina	P(o-anil) ₃

Tabla 6.2(continuación)

Las fosfinas que no se sintetizaron fueron de la marca Eastman. Todas se corroboraron por punto de fusión y sus espectros de infrarrojo.

Técnica General(78). A 100 mg de cloruro de Rh(III), tetra hidratado disuelto en 3.5 ml de etanol absoluto se adicionan lentamente 15 ml de etanol en ebullición, los cuales contienen un exceso de fosfina. A partir de este método se

sintetizaron los complejos Rh-I, Rh-II, Rh-III y Rh-IV, utilizando en su caso 360 mg de PPh_3 , 441 mg de $P(p-tol)_3$ y $P(m-tol)_3$ y 484 mg de $P(p-anil)_3$. A la solución resultante se le adiciona formaldehído hasta la saturación, en donde de la solución se torna amarilla. Se evapora el disolvente a vacío y se filtran los productos. A continuación se dan los resultados:

Rh-I. Sólido amarillo cristalino, con punto de fusión $190-191^{\circ}C$, 176mg (rendimiento = .. 73.1%).

Rh-II. Sólido amarillo microcristalino, con punto de fusión de $193^{\circ}C$ (con descomposición), 270mg (rendimiento = 98.3%).

Rh-III. Sólido amarillo, con punto de fusión de $157-158^{\circ}C$; 243 mg (rendimiento = 88.3%).

Rh-V. Sólido amarillo opaco, con punto de fusión $199^{\circ}C$, 100 mg (rendimiento = 32.3%).

El espectro infrarrojo de todos los compuestos de coordinación mencionados fue comparado con el de muestras puras previamente reportadas(37) siendo congruentes.

Técnica Modificada. Se hizo una extensión del método utilizado por Osborn ; Wilkinson y colaboradores(155) para obtener los compuestos de coordinación Rh-IV y Rh-VII.

50 mg de cloruro de Rh(III), tetrahidratado se disuelven en 2.5 ml de agua, ésta solución se adiciona lentamente a una solución caliente de fosfina en acetona, 12 mililitro (para Rh-IV se utilizaron 221 mg de $P(o-tol)_3$ y para Rh-VII 242 mg de $P(o-anil)_3$), bajo agitación constante

te y burbujeo de nitrógeno; a la solución resultante se le agrega un exceso de formaldehído y se refluja durante 5 horas. Cuando la solución se tornó amarilla, se le elimina el disolvente a vacío, obteniéndose los productos siguientes:

Rh-IV. Sólido amarillo, 50 mg (rendimiento = .. 36.5%). El punto de fusión no fue determinado.

Rh-VII. Sólido amarillo intenso, 60 mg (rendimiento = 39%).

Se obtuvieron los espectros infrarrojos de los complejos y se compararon con muestras puras previamente reportadas(37).

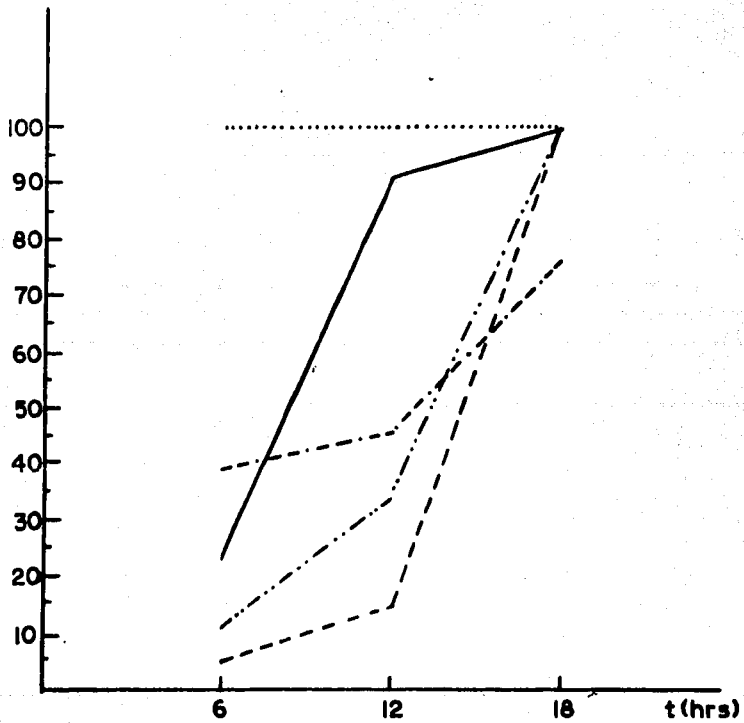
Para el caso del complejo Rh-VI se siguió el proceso de la técnica general, pero en lugar de adicionar formaldehído se burbujeó monóxido de carbono durante 3 horas. Se obtuvieron 40 mg de un sólido amarillo (a partir de 50 mg de $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), se comprobó por espectroscopía infrarroja (banda de carbonilo congruente).

Pruebas Catalíticas

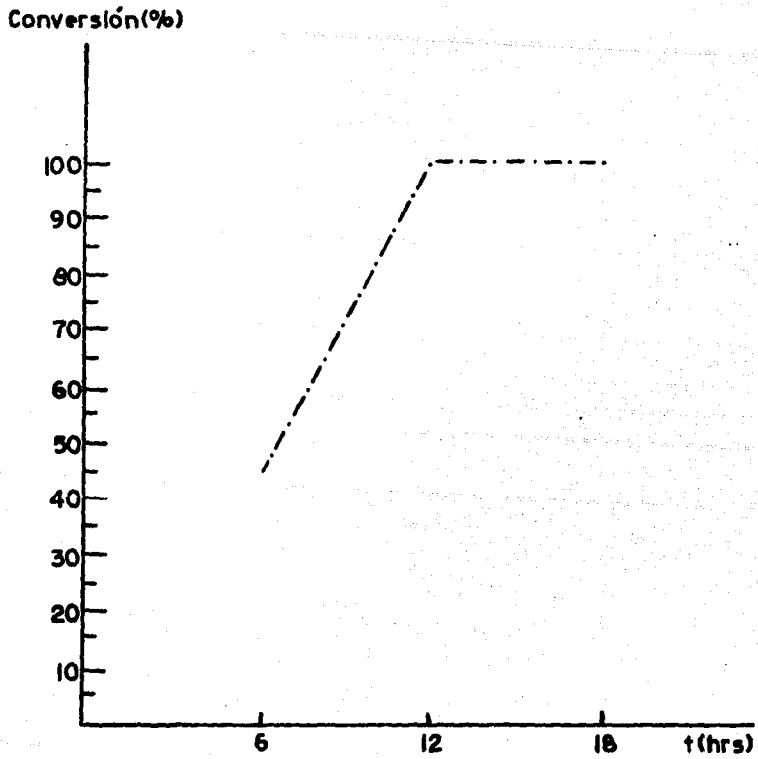
Estas pruebas se realizaron bajo las condiciones ya definidas (90°C y 720 psig de presión de H_2), con tiempos de contacto de 6, 12 y 18 horas para el óxido de mesitilo. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.3 y en las gráficas 6.1, 6.2 y 6.3.

Para el crotonaldehído se utilizaron las mismas condiciones de temperatura y presión de H_2 , con tiempos -

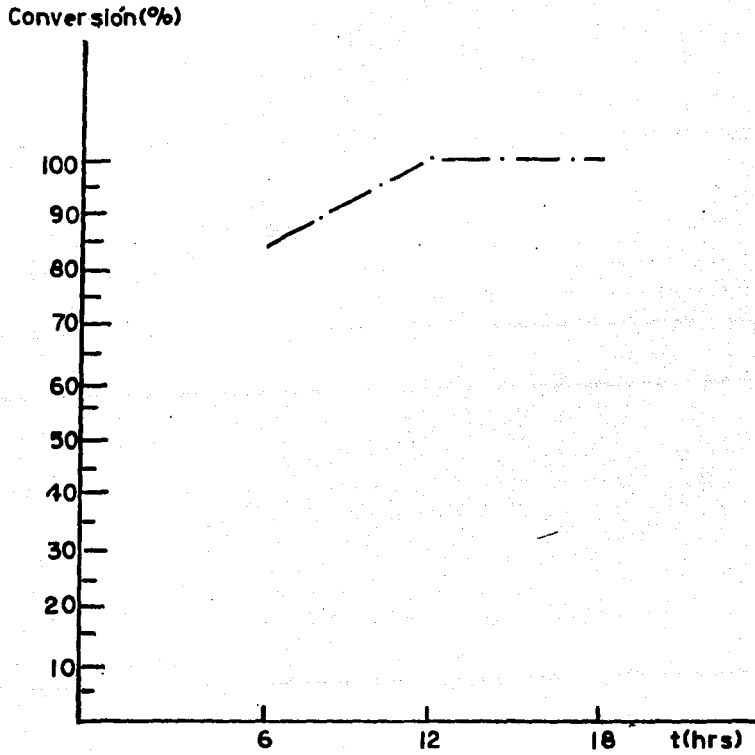
Conversión (%)



Gráfica 6.1



Gráfica 6.2



Gráfica 6.3

Complejo	% Cetona Saturada		
	6 hrs	12 hrs	18 hrs
Rh-I	11	34	100
Rh-II	5	15	100
Rh-III	45	100	100
Rh-IV	39	46	76
Rh-V	100	100	100
Rh-VI	23	91	100
Rh-VII	84	100	100

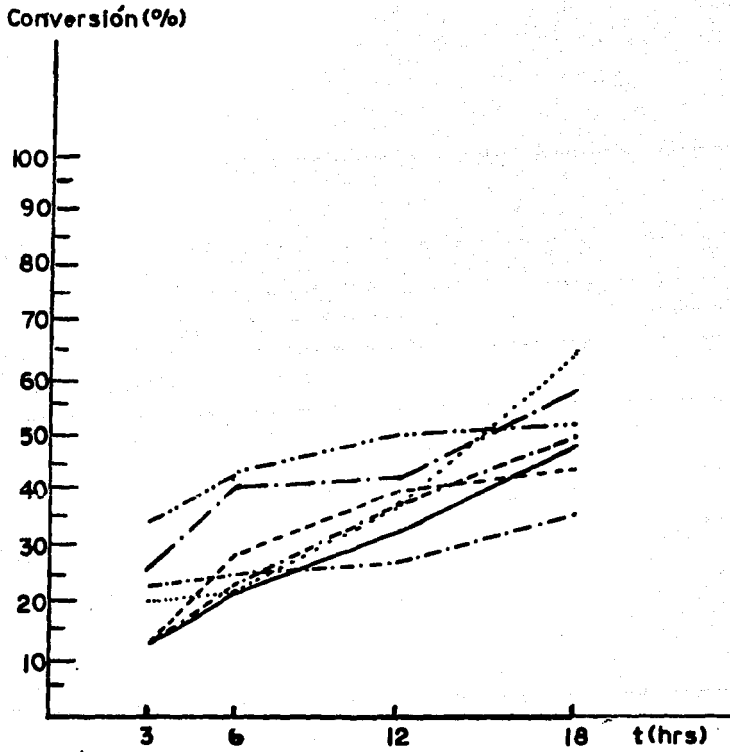
Tabla 6.3

de contacto de 3, 6, 12 y 18 horas. Los resultados se muestran en la tabla 6.4 y en la gráfica 6.4.

Complejo	% Aldehído Saturado			
	3 hrs	6 hrs	12 hrs	18 hrs
Rh-I	35	43	50	52
Rh-II	13	29	40	44
Rh-III	23	25	27	36
Rh-IV	13	24	38	50
Rh-V	20	22	38	65
Rh-VI	13	22	33	49
Rh-VII	26	41	42	58

Tabla 6.4

Para el análisis de los productos de hidrogenación se escogió la espectroscopía de R.M.N. Los espectros de todos los productos de hidrogenación para el óxido de mesitilo son mostradas en las figuras 6.2, 6.3 y 6.4, la 4-metil-2-pentanona, 4-metil-3-penten-2-ol y 4-metil-2-pen



Gráfica 6.4

tanol respectivamente(174), el espectro del óxido de mesitilo se ve en la figura 6.1. En la figura 6.5 se muestra un espectro tipo de la hidrogenación del óxido de mesitilo (mezcla).

Si existiera como producto la 4-metil-2-pentanona en la figura 6.5, se debería encontrar una señal doble a 0.91 ppm debida a los protones de los metilos. En el caso del 4-metil-3-penten-2-ol, la doble señal en --- 1.12 ppm debida a los protones del metilo sería fácil i-dentificar y finalmente, para el 4-metil-2-pentanol, la señal en 3.72 ppm debida al protón del carbono que soporta al hidroxilo.

Al observar la figura 6.5, puede verse que dicho espectro es una conjunción de los espectros de las -figuras 6.1 y 6.2; es decir, el producto de la reacción es la 4-metil-2-pentanona, no existe evidencia de los de más productos posibles.

La característica que permite utilizar a la Resonancia Magnética Nuclear como una técnica de análisis cuantitativo es aquella basada en que la señal es proporcional al número de nucleos que producen dicha señal(109)

Para este análisis no se requiere de muestras puras, se pueden analizar mezclas, siempre y cuando no -existan sobreposiciones entre las señales escogidas para cuantificar. Si una señal identificable de una substancia no se sobrepone con otra señal, puede emplearse el área bajo la curva para establecer la cantidad o concentra-ción de esa substancia, siempre y cuando se conozca la -relación área-protón.

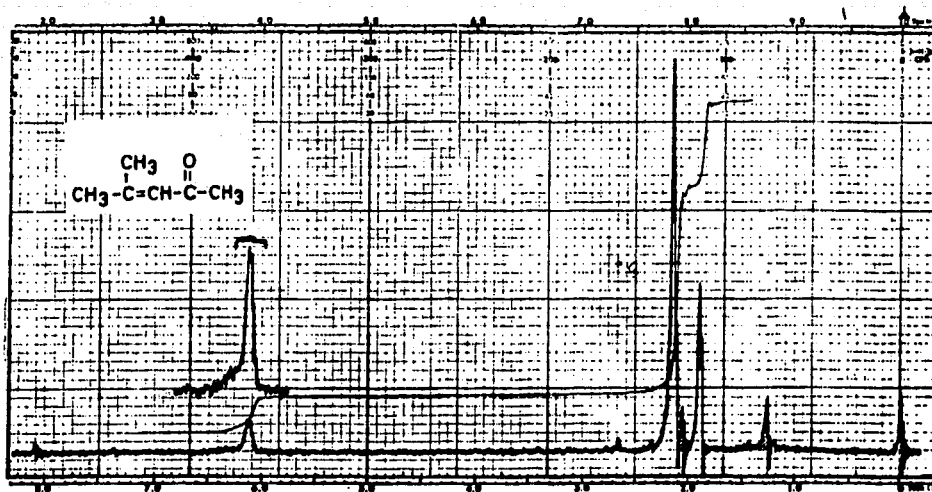


Figura 6.1 Espectro de RMN de Óxido de Mesitylo

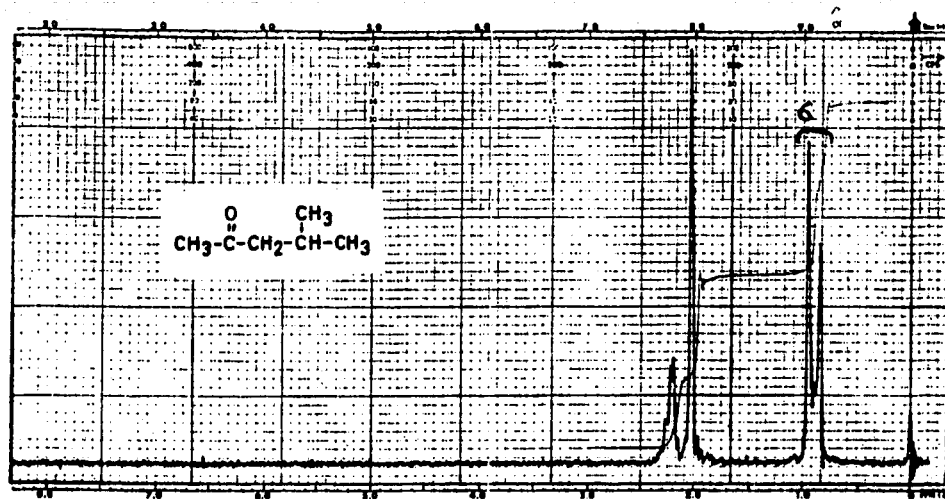


Figura 6.2 Espectro de RMN de 4-metil-2-pentanona

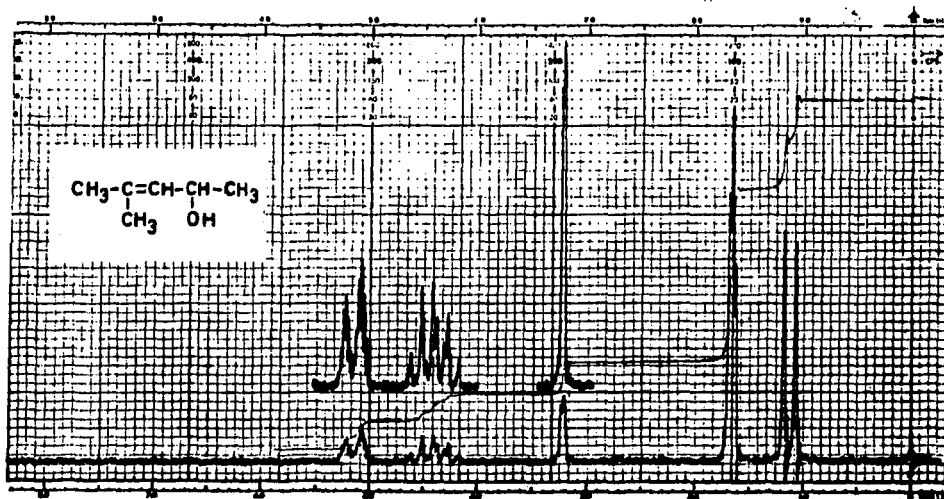


Figura 6.3 Espectro de RMN de 4-metil-3-en-2-pentanol

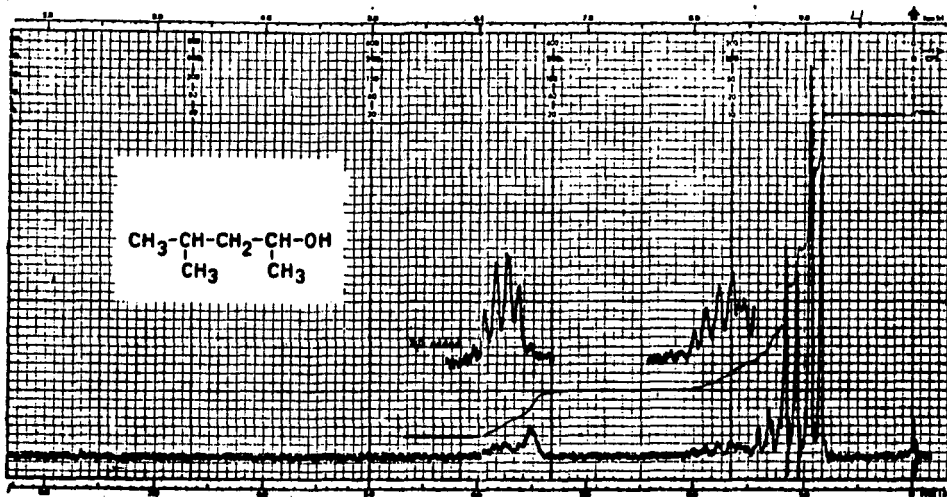


Figure 6.4 Espectre de RMN de 4-méthyl-2-pentanol

FALLA DE ORIGEN

SERVICIOS DE MICROFILMADO

Uno de los problemas de este método es el resultado del efecto por saturación. Como se sabe, la señal en la Resonancia Magnética Nuclear depende de un exceso muy pequeño de núcleos en el estado de energía magnética inferior y que el proceso de absorción tiende a acumular este exceso. Si la acumulación ejerce un efecto importante o no en la intensidad de la absorción depende del tiempo de relajación de la especie, de la potencia de la fuente y de la velocidad con que es explorado el espectro. Controlando estos factores pueden evitarse los errores debidos a la saturación(173).

Para cuantificar la 4-metil-2-pentanona se escogió la señal en 0,91 ppm (figura 6.2) y para el óxido de mesitilo la señal en 6.1 ppm (figura 6.1) debida al protón vinílico, ambas señales no se sobreponen con alguna otra como se puede ver en la figura 6.5. El valor de las integrales fue medido en milímetros. El valor de la integral en 0.91 ppm se divide entre seis, debido a que la integral abarca a seis protones. La ecuación para calcular el porcentaje de cetona saturada es la siguiente:

$$\% \text{ Cet.Sat.} = \frac{(A/6)(\text{P.M. Cet. Sat.})}{(A/6)(\text{P.M.Cet.Sat.}) + (B)(\text{P.M. Ins})} \times 100$$

Donde A es el valor del área bajo la curva en 0.91 ppm.
y B el valor en 6.1 ppm.

P.M. Cet. Sat. es el peso molecular de la cetona saturada
y P.M. Ins es el peso molecular de la cetona insaturada.

Para el crotonaldehído se siguió el mismo procedimiento de identificación y cuantificación. Los espectros de todos los productos de hidrogenación para el crotonaldehído son mostrados en las figuras 6.7, 6.8 y 6.9 representan, respectivamente, el butiraldehído, el alcohol crofílico y el alcohol butílico, en la figura 6.6 se puede ver el espectro del crotonaldehído(21). Para el crotonaldehído se utilizó la señal en 9.48 ppm y es un doblete debido al protón del aldehído. Para el butiraldehído se escogió la señal triple en 9.74 ppm debida al protón del aldehído y se puede elegir también otro triplete en 0.97 ppm debido a los protones del metilo. Para el alcohol butílico, la señal en 3.52 ppm debida a los protones del metileno que soporta al grupo hidroxilo y finalmente, para el alcohol crofílico la señal en 5.68 ppm debido a los protones vinílicos.

En la figura 6.10 se puede ver el espectro tipo de la hidrogenación del crotonaldehído. Puede verse que es una mezcla de los espectros de las figuras 6.6 y 6.7 o sea crotonaldehído y butiraldehído, sin encontrar señales de los otros posibles productos. Para cuantificar el crotonaldehído se escogió la señal en 9.48 ppm debida al protón del aldehído y la señal en 0.97 ppm debida a los tres protones del metilo en el caso del butiraldehído, ninguna de las dos señales se sobreponen con alguna otra. El valor de la integral en 0.97 ppm se divide entre tres y la ecuación para calcular el porcentaje de aldehído saturado es la siguiente:

**A PARTIR DE
ESTA PAGINA**

**FALLA
DE
ORIGEN**

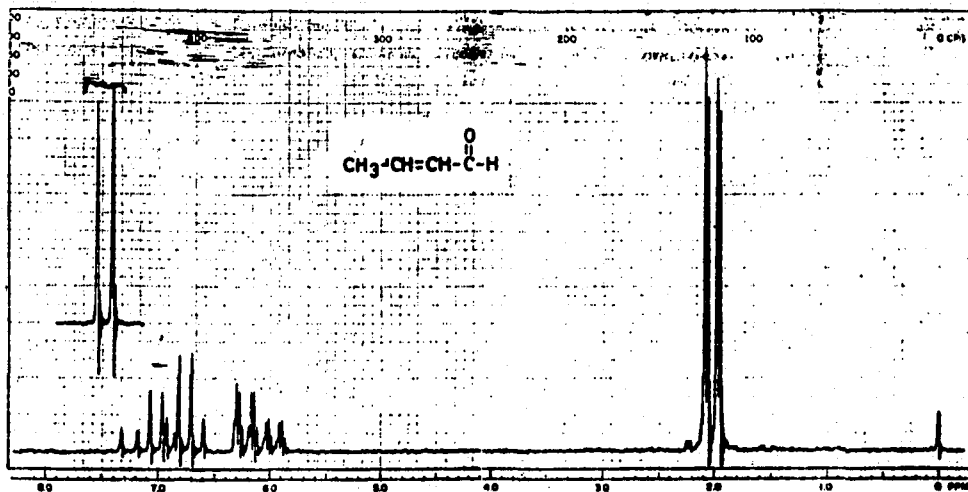


Figura 6.6 Espectro de RMN de Crotonaldeído

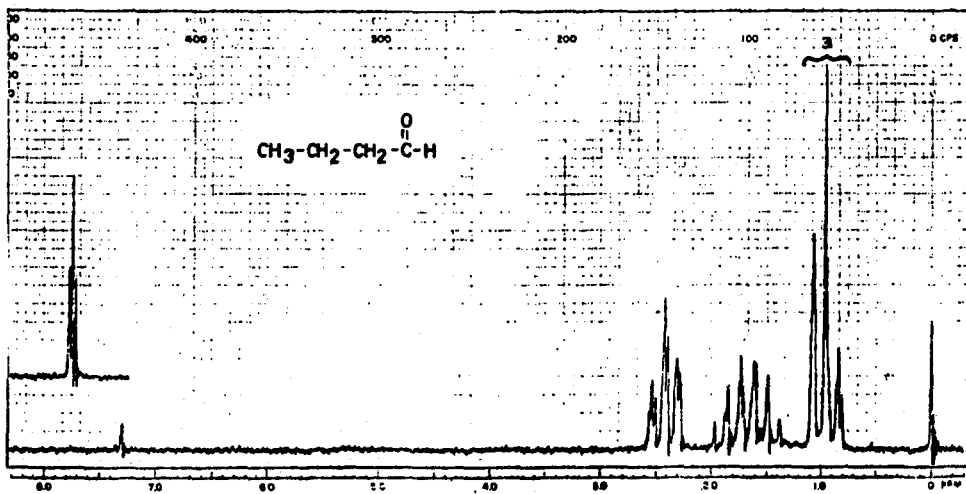


Figura 6.7 Espectro de RMN de Butiraldehído

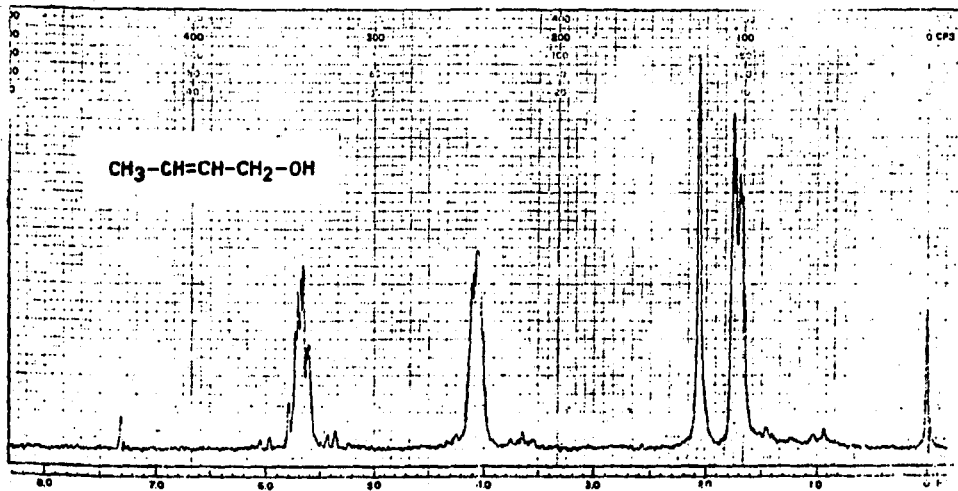


Figura 6.8 Espectro de RMN de Alcohol Crofílico

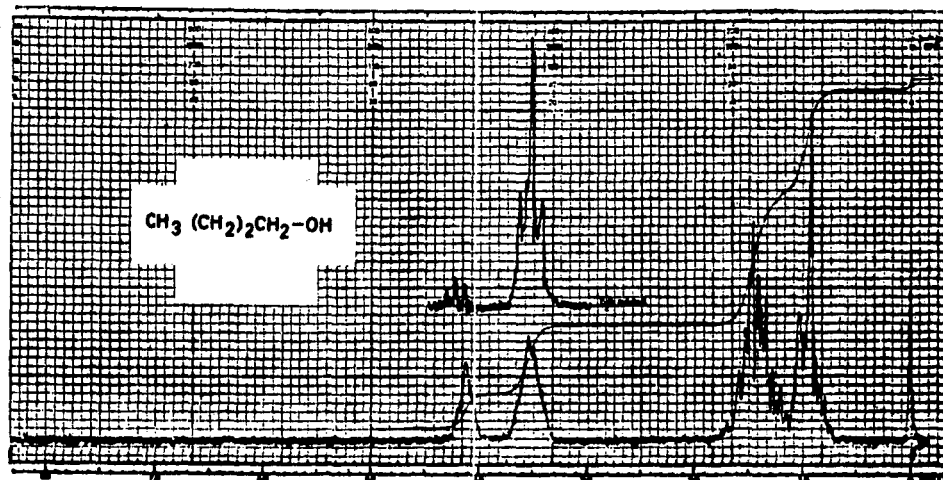


Figura 6.9 Espectro de RMN de Alcohol Butílico

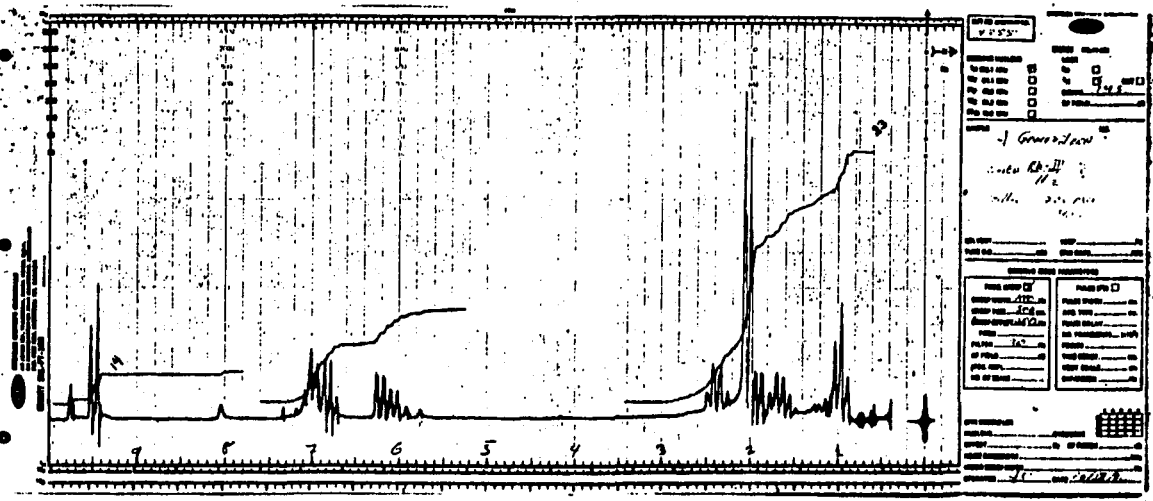


Figura 6.10 Espectro de RMN de la Muestra

$$\% \text{ Ald. Sat.} = \frac{(C/3)(\text{P.M. But.})}{(C/3)(\text{P.M. But.}) + (D)(\text{P.M. Crot.})} \times 100$$

Donde C es el valor del área bajo la curva en 0.97 ppm y

D es el valor del area bajo la curva en 9.48 ppm.

P.M. But. es el peso molecular del Butiraldehído

P.M. Crot. es el peso molecular del Crotonaldehído

% Ald. Sat. es el porcentaje de aldehído saturado.

CAPÍTULO 7.

DISCUSIÓN

Como puede verse de las tablas 6.3 y 6.4, todas las entidades catalíticas son activas. Sin embargo, se puede observar una diferencia fundamental: un sustrato es más susceptible a reaccionar que el otro. En la 4-metil-3-penten-2-ona (óxido de mesitilo) se observa una mayor actividad, ya que se observan conversiones del 100%, mientras que en el caso del 2-butenal (crotonaldehído) no se llega a un valor superior al 65%. Esto puede ser atribuido a diferencias en facilidad de activación del sustrato. La explicación puede darse en función de los sistemas deslocalizados. De acuerdo a los espectros de I.R y U.V. (figuras 7.1 a 7.4), hay una mayor deslocalización en la 4-metil-3-penten-2-ona, lo cual facilitaría su interacción con el metal central -activación-. ya que el átomo de oxígeno en ésta retira más eficientemente la densidad electrónica -- por la interacción del mayor número de grupos metilo, haciendo que la diferencia energética entre los niveles π y π^* en el doble enlace C=C sea menor, favoreciendo la interacción metal-olefina por retrodonación. Esto sugiere que ha medida que se tengan grupos electroretiradores sobre el doble enlace C=C, mayor será la facilidad de hidrogenación de ésta, un ejemplo que apoya lo anteriormente dicho es dado por el trabajo de Meyer(135).

Puede verse también una diferencia en períodos de inducción entre los dos sustratos, donde se nota una mayor conversión a menor tiempo para 2-butenal, sin lle--

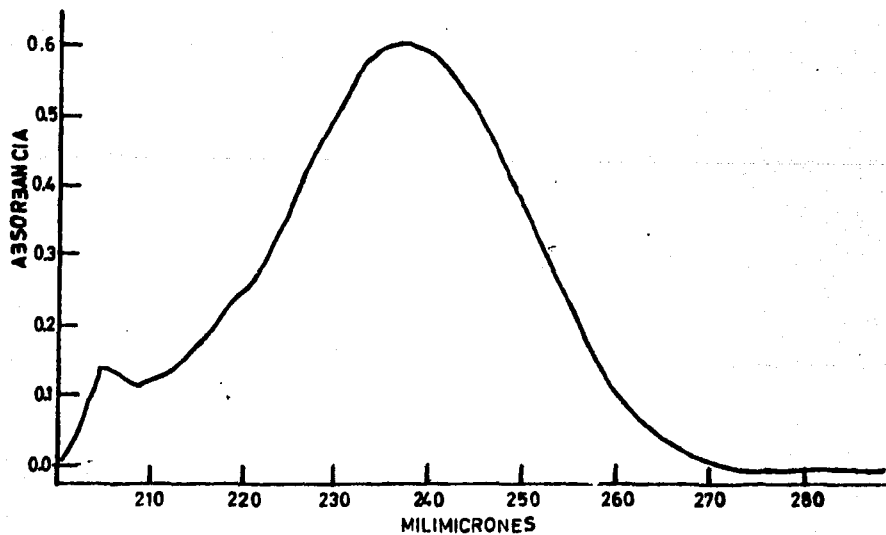


Figura 7.1 Espectro de U.V. del Óxido de Mesitylo

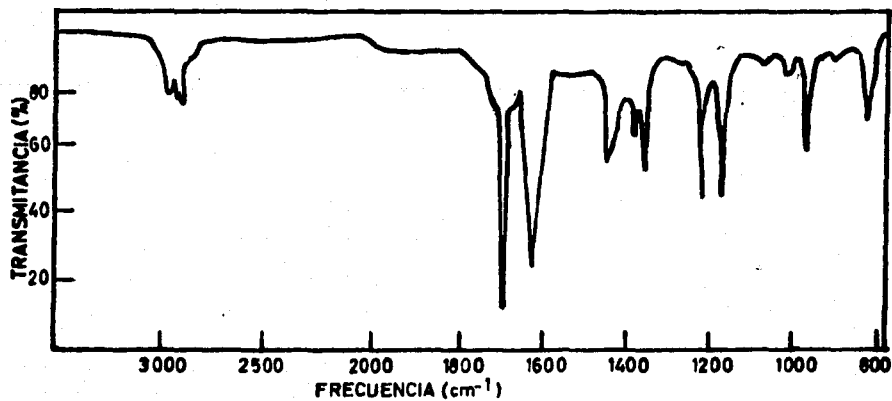


Figura 7.2 Espectro de I.R. del Óxido de Mesitylo

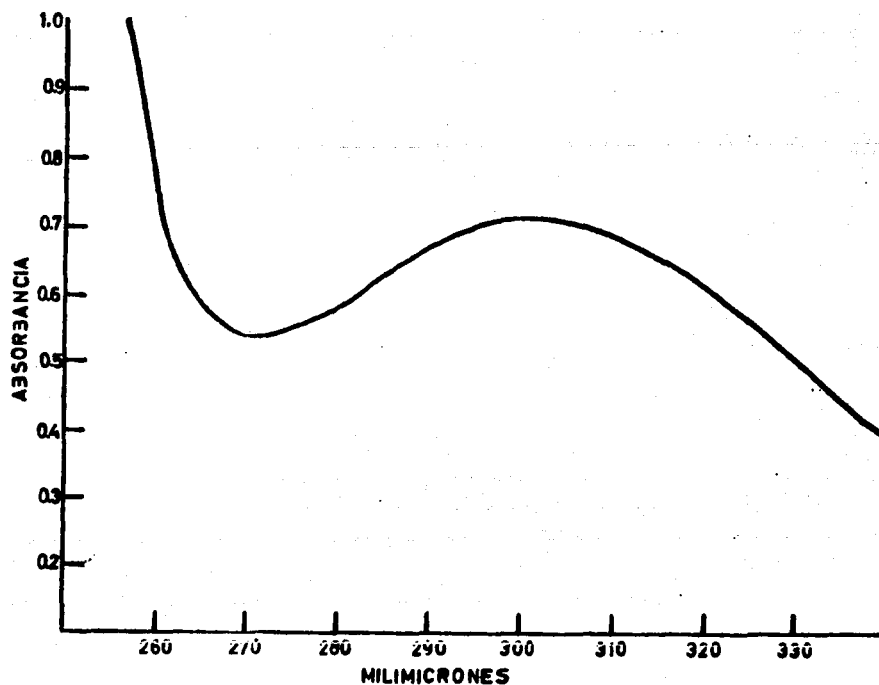


Figura 7.3 Espectro de U.V. del Crotonaldehído

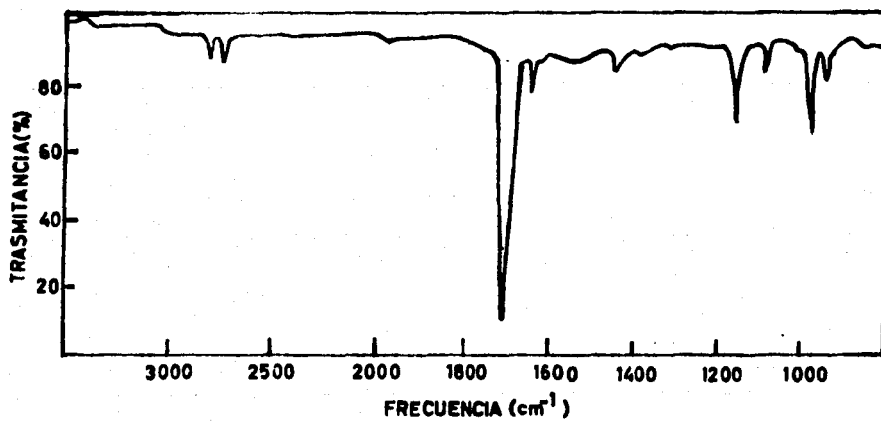


Figura 7.4 Espectro de I.R. del Crotonaldehído

gar a los porcentajes altos obtenidos con el otro sustrato a mayor tiempo. Aquí podría sugerirse un efecto estérico, ya que es lógico pensar que un sustrato menos impedido estéricamente puede interaccionar con el metal central más fácilmente; si a esto se auna la poca interacción estérica con los demás ligantes en la esfera de coordinación, es fácil comprender porqué con trifenilfosfina como ligantes (Rh-I) -la entidad menos voluminosa(184)- se obtiene un porcentaje de 35% a tres horas de tiempo de contacto, mientras que con el mismo tiempo no hay conversión detectable para la 4-metil-3-penten-2-ona.

Al analizar la tabla 6.3, se observa un mayor porcentaje de conversión utilizando los catalizadores meta sustituidos (Rh-III y Rh-VI) con respecto al que contiene trifenilfosfina (Rh-I). Esto se explicaría por la existencia de una mayor densidad electrónica en los anillos aromáticos motivada por los grupos sustituyentes, lo cual no existe en el ligante sin sustituyentes(134a). Esta mayor densidad electrónica permite que el par electrónico libre del átomo de fósforo esté más accesible para ser donado al metal central(17), provocando una mayor actividad del agente catalítico.

Cuando se comparan los porcentajes para ambos sustratos, utilizando como catalizadores aquellos compuestos que tienen como ligantes fosfinas meta sustituidas, se observa una mayor conversión cuando hay grupos toliolo que grupos anisilo, esto se debe a que el grupo anisilo es más voluminoso e impide la interacción inicial del sustrato dentro de la esfera de coordinación del metal central, retardando así su activación.

Como se ha visto anteriormente, la reacción de hidrogenación investigada puede analizarse tomando en cuenta los dos tipos de efectos, esto es, el estérico y el inductivo. Este análisis puede reforzarse al relacionar las conversiones entre los catalizadores con ligantes orto y para toliilo, donde el orto-tolilo (Rh-II) da mayor rendimiento, inicialmente, que el para-sustituído (Rh-IV); esto se debe a que el efecto inductivo del grupo metilo debe sentirse más en los átomos de carbono adyacentes, lo cual favorece el aumento de densidad electrónica en la posición que ocupa el átomo de carbono que soporta directamente al átomo de fósforo en dicho ligante (orto) dada su proximidad, cosa que no ocurre con el ligante para-tolil sustituido.

Esta observación toma fuerza al revisar los ligantes con grupos anisilo en las mismas posiciones, en donde los porcentajes observados son contrarios a los obtenidos con los grupos toliilo, lo cual era de esperarse.

De todos los catalizadores probados, el más efectivo fue aquel con tri-para anisilfosfina (Rh-V), el cual da porcentajes de conversión inicial del 100% para la cetona y el mayor porcentaje de conversión (65%) en el aldehído. Es evidente que en este caso el factor estérico no es importante, ya que se ha visto que el efecto de cono - (186) es similar entre ligantes no sustituidos (PPh_3) y aquellos para-sustituidos, por lo tanto el efecto que debe regir el transcurso de la reacción es el electrónico, responsable de la energía promocional, que en el caso de la tri-para anisilfosfina, la densidad electrónica aumenta

y la energía promocional disminuye en el metal central, - aumentando así la facilidad de activación de H_2 por adición oxidativa y una mayor interacción de la ligadura olefínica del sustrato, facilitando así mismo la transferencia de hidruro al sustrato coordinado.

CONCLUSIONES

- 1.- Se analizan siete entidades catalíticas para la hidrogenación en fase homogénea, encontrándose que todas muestran actividad.
- 2.- Se prueba por primera vez la actividad catalítica de compuestos de coordinación con ligantes fosfínicos aril-meta-sustituídos y se encontró que pueden competir favorablemente con los otros ligantes estudiados.
- 3.- Se utilizaron como sustratos compuestos carbónicos α, β -no saturados.
- 4.- Se encontró que los catalizadores son selectivos a la reducción del enlace C=C, lo que corrobora lo encontrado en otros sistemas - previamente reportados.
- 5.- Se analizaron los factores que pueden afectar la actividad catalítica de los complejos utilizados.
- 6.- Se describe la relación estructura-propiedades de los sustratos usados.
- 7.- Se corrobora que en la catálisis homogénea por compuestos de coordinación no se pueden analizar aisladamente los factores que afectan la actividad, ya que ésta es el resultado de la conjunción de todos ellos.
- 8.- En base al estudio realizado es factible el diseño de agentes catalíticos con diferentes actividades en función de modificación

nes electrónicas y/o estéricas en los ligantes.

- 9.- Se sugiere la extensión de este estudio para analizar los efectos dependientes de la naturaleza del disolvente en las entidades catalíticas empleadas.

B I B L I O G R A F Í A

- 1.- Adamson, A.W., "Understanding Physical Chemistry", -
2nd ed., W.A. Benjamin Inc., Menlo Park, Cal.(1969).
- 2.- Adamson, A.W., Waltz, W.L., Zinato, E., Watts, D.W.,
Fleischauer, P.D. & Lindholm, R.D., Chem. Rev., 68, -
541 (1968).
- 3.- Adkins., J. Am. Chem. Soc., 44, 2175 (1922).
- 4.- Adkins, H., Covert, L.W. & Connor, R., J. Am. Chem. -
Soc., 54, 1651 (1932).
- 5.- Adkins, H. & Van Duzee, E.M., J. Am. Chem. Soc., 57,
147 (1935).
- 6.- Ahrland, S., Chatt, J. & Davies, N.R., Quart. Rev., -
12, 265 (1958).
- 7.- Allen, S. & Yoshinobu, T., J. Org. Chem., 35, 643 .-
(1970).
- 8.- Armstrong, D.R., Fortune, R. & Perkins, P.G., J. Catal.,
41, 51 (1976).
- 9.- Ashmore, P.G., "Catalysis & Inhibition of Chemical --
Reactions", Butherworths, London (1963).
- 10.- Augustine, R.L., "Catalitic Hydrogenation", Marcel-De
kker, Inc., New York (1965).
- 11.- Basolo, F. & Burwell, R.L. (editors), "Catalysis Pro-
gress in Research", Plenum Press. New York (1973).
- 12.- Basolo, F., Chatt, J., Gray, H.B., Pearson, R.G. & --
Shaw, B.L., J. Chem. Soc., 2207 (1961).
- 13.- Basolo, F. & Pearson, R.G., Adv. Inorg. Chem. Radio-
chem., 3, 68 (1961).
- 14.- Baumbach, H.H. & Wagner, C.Z., Phys. Chem. (Leipzig)
B22, 199 (1933).

- 15.- Beeck, O., Disc. Faraday Soc., 8, 118 (1950).
- 16.- Bennet, M.A., Chem. Rev., 62, 611 (1962).
- 17.- Bennet, M.A. & Longstaff, P.A., J. Am. Chem. Soc., -
91, 6266 (1969).
- 18.- Bent, H.A., Chem. Rev., 61, 275 (1961).
- 19.- Beran, D.J.M. & Anderson, J.S., Disc. Faraday Soc.,
8, 238 (1950).
- 20.- Bertoldi del Mistro, M.D. y Castro Pinal, E.C., "Hidrogenación Catalítica en Fase Homogénea de Sustratos Carbonílicos". Tesis Licenciatura. U. Iberoamericana, México, D.F. (1977).
- 21.- Bhacca, N.S., Hollis, D.P., Johnson, L.F., & Pier, E.A., "N.M.R. Catalog". Varian Associates, Instrument Division. Palo Alto, Cal. (1963).
- 22.- Birch, A.J., Quart. Rev., 4, 69 (1950).
- 23.- Birch, A.Y. & Walker, K.A.M., J. Chem. Soc. (A), 1894 (1966).
- 24.- Bishop, K. C., Chem. Rev., 76, 461 (1976).
- 25.- Blum, J., Sasson, Y. & Iflah, S., Tetrahedron Lett., 1015 (1972).
- 26.- Bond, G.C., "Catalysis by Metals", Academic Press., London (1962).
- 27.- Bond, G.C., Adv. Chem. Ser., 70, 25 (1968).
- 28.- Booth, G., Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 6, 1 (1964).
- 29.- Braddley, W.H. & Fraser, M.S., J. Am. Chem. Soc., 91, 3661 (1969).
- 30.- Brady, R., De Camp, W.H., Flynn, B.R., Schneider, M. L., Scott, J.D., Vaska, L. & Werneke, M.F., Inorg. - Chem., 14, 2669 (1975).

- 31.- Brow, H.C., J. Am. Chem. Soc., 67, 503 (1945).
- 32.- Buchanan, J.G. St. C. & Woodgate, P.D., Quart. Rev., 23, 522 (1969).
- 33.- Budd, D.E., Holah, D.G., Hughes, A.N. & Hui, B.C., -
Can. J. Chem., 52, 775 (1974).
- 34.- Burgess, J., Hacker, M.J. & Kemmitt, D.W., J. Organomet. Chem., 72, 121 (1974).
- 35.- Busch, D.H., Rec. Chem. Progr., 25, 107 (1964).
- 36.- Cabrera Ortiz, A., "Triarilfosfinas como Ligantes en la Hidroformilación de Dobles Enlaces Catalizada en Fase Homogénea y su Estudio en Espectrometría de Masas". Tesis de Maestría, UNAM, México, D.F. (1973).
- 37.- Cabrera Ortiz, Armando. Comunicación Personal.
- 38.- Cairn, T., "Spectrometric Problems in Organic Chemistry", vol. 1. Heyden & Son Ltd., London (1964).
- 39a.- Calvin, M., Trans. Faraday Soc., 34, 1181 (1938).
- 39b.- Cassagnol, E.J., "Física y Electrónica de los Semiconductores", 2a. ed., Biblioteca Técnica Philips., Ed. Paraninfo, Madrid (1970).
- 39c.- Chalk, A.J. & Harrod, A.F., J. Am. Chem. Soc., 87, 16 (1965).
- 40.- Chatt, J. & Butter, J.A., Chem. Commun., 501 (1967).
- 41.- Chatt, J. & Duncanson, L.A., J. Chem. Soc., 2939 ... (1953).
- 42.- Chatt, J. & Hayter, R.G., J. Chem. Soc., 772 (1961).
- 43.- Chatt, J. & Shaw, B.L., Chem. Ind. (London), 931 ... (1960).
- 44.- Chatt, J. & Shaw, B.L., Chem. Ind. (London), 290 ... (1961).

- 45.- Chatt, J. & Shaw, B.L., J. Chem. Soc., 5075 (1962).
- 46.- Chatt, J. & Williams, A.A., J. Chem. Soc., 3061 (1951).
- 47.- Chock, P. & Halpern, J., J. Am. Chem. Soc., 88, 3511 (1966).
- 48.- Clark, R.J. & Hoberman, P.I., Inorg. Chem., 4, 1771 (1965).
- 49.- Coffey, R.S., Chem. Comm., 923 (1967).
- 50.- Collman, J.P., Trans. New York Acad. Sci., 30, 479 - (1968).
- 51.- Collman, J.P., Acc. Chem. Res., 1, 136 (1968).
- 52.- Collman, J.P. & Kang, J.W., J. Am. Chem. Soc., 89, - 844 (1967).
- 53.- Collman, J.P. & Roper, W.R., Adv. Organomet. Chem., 7, 53 (1968).
- 54.- Collman, J.P. & Roper, W.R., J. Am. Chem. Soc., 87, 4008 (1965).
- 55.- Collman, J.P. & Roper, W.R., J. Am. Chem. Soc., 88, 3504 (1966).
- 56.- Collman, J.P., Vastine, F. & Roper, W.R., J. Am. Chem. Soc., 90, 2282 (1968).
- 57.- Cortese, N.A. & Heck, R.P., J. Org. Chem., 43, 3985 (1978).
- 58.- Cotton, F.A., Francis, J.N., Freuz, B. A. & Tsutsui, M., J. Am. Chem. Soc., 95, 2487 (1973).
- 59.- Cotton, F.A. & Wilkinson, G., "Química Inorgánica -- Avanzada", Ed. Limusa, S.A., México, D.F., (1975).
- 60.- Cramer, R., J. Am. Chem. Soc., 88, 2272 (1966).
- 61.- Baddley, W.H. & Fraser, M.S., J. Am. Chem. Soc., 91, 3661 (1969).

- 62.- Cramer, R., J. Am. Chem. Soc., 89, 4621 (1967).
- 63.- Daniels, F., "Outlines Of Physical Chemistry", John Wiley & Sons, Inc. New York (1948).
- 64.- Dedieu, A. & Strich, A., Inorg. Chem., 18, 2949 (1979).
- 65.- Descotes, G., Sinou, D., Tetrahedron Lett., 4083 (1976).
- 66.- Dewar, M.J.S., Bull. Soc. Chim. Fr., 18, C71 (1951).
- 67.- DeWolff, R.H., J. Chem. Educ., 40, 95 (1963).
- 68.- Dulke, M.H., Eley, D.D. & Maxted, E.B., Nature, 61, - 804 (1948).
- 69.- Djerassi, G. & Gutzwiller, J., J. Am. Chem. Soc., 88, 4537 (1966).
- 70.- Dolcetti, G. & Hoffman, U.W., Inorg. Chim. Acta, 9, 269 (1974).
- 71.- Douglas, B.F. & McDaniel, D.H., "Concepts & Models of Inorganic Chemistry", Blaisdell Publishing Co., Massachusetts (1965).
- 72.- Dowden, D.A., Research, 1, 239 (1948).
- 73.- Duffy, J.A., "General Inorganic Chemistry", Longman 2nd ed., New Jersey (1975).
- 74.- Eaton, D.R. & Svart, S.R., J. Am. Chem. Soc., 90, .. 4170 (1968).
- 75.- Emmet, P.H., "Catalysis Then & Now", Franklin Publishing Co., Inc., Englewood, New Jersey (1965).
- 76.- Evans, D., Osborn, J.A., Jardine, F.H. & Wilkinson, G., Nature, 208, 1204 (1965).
- 77.- Evans, D., Osborn, J.A. & Wilkinson, G., J. Chem. Soc. (A), 3133 (1968).
- 78.- Evans, D., Osborn, J.A. & Wilkinson, G., Inorganic - Synthesis, Vol. XI, 99 (1969).

- 79.- Faraday, M., Phil. Trans., 114, 55 (1834).
- 80.- Farkas, A., Hydrocarbon Processing, 137, May (1971).
- 81.- Ferguson, G., Roberts, P.J., Alyea, E.C. & Khan, M., Inorg. Chem., 17, 2965 (1978).
- 82.- Flynn, G.H. & Hulbert, H.W., J. Am. Chem. Soc., 76, 3395 (1954).
- 83.- Frenkel, J., J. Physik., 35, 652 (1926).
- 84.- Ganner, W.E., Gray, T.J. & Stone, F.G., Disc. Faraday Soc., 8, 246 (1950).
- 85.- Garrou, P.E. & Hartwll, ., Inorg. Chem., 15, 646 .. (1976).
- 86.- Glasstone, S., "Textbook of Physical Chemistry", 2nd ed., D. Van Nostrand Co., Inc., New York (1946).
- 87.- Goetz, R.W. & Orchin, M., J. Am. Chem. Soc., 85, 2782 (1963).
- 88.- Gosser, L.W., Inorg. Chem., 14, 1453 (1975).
- 89.- Gould, E.S., "Inorganic Reactions & Structure", Holt, Rinehart & Winston, Inc. New York (1962).
- 90.- Gray, H.B. & Wojcicki, A., Proc. Chem. Soc., 358 ... (1960).
- 91.- Green, M.L.H. & Nagy, P.L.I., J. Organomet. Chem., 1, 58 (1963).
- 92.- Griffith, W.P., "The Chemistry of the Rare Platinum Metals", Interscience Publishers, London (1967).
- 93.- Gullotti, M. & Ugo, R., J. Chem. Soc. (C), 2652 (1971).
- 94.- Haddad, Y.M.Y, Henbest, H.B., & Trocha-Grimshaw, J.J., J.C.S., Perkin I, 592 (1974).
- 95.- Hallman, S., Evans, D., Osborn, J.A. & Wilkinson, G., Chem. Comm., 305 (1967).

- 96.- Tayim, A.T. & Bailar, J.C., J. Am. Chem. Soc., 89, -
3420 (1967).
- 97.- Halpern, J., Harrod, S. & James, L., J. Am. Chem. Soc.
83, 753 (1961).
- 98.- Halpern, J., Disc. Faraday Soc., 96, 7 (1968).
- 99.- Halpern, J., Adv. Chem. Ser., 70, 1 (1968).
- 100.- Halpern, J. & James, B.R., Can. J. Chem., 44, 671 ..
(1966).
- 101.- Harmon, R.E., Gupta, S.K. & Brown, D.J., Chem. Rev.,
73, 21 (1973).
- 102.- Harmon, R.E., Pearsons, J.L., Cooke, D.W., & Schoolen
berg, J., J. Org. Chem., 34, 3684 (1969).
- 103.- Hayashi, T., Yamamoto, K. & Kumada, M., Tetrahedron
Lett., 3 (1975).
- 104.- Heck, R.F., "Organotransition Metal Chemistry", Acade
mic Press, Inc., New York, (1974).
- 105.- Henbest, A.B. & Trocha-Grimshae, J., J. Chem. Soc.,
Perkin I, 601 (1974).
- 106.- Henderson, W.H. & Backier, S.A., J. Am. Chem. Soc.,
82, 5794 (1960).
- 107.- Heslop, R.B. & Robinson, P.L., "Inorganic Chemistry",
Elsevier Publishing, Co., 3th ed., New York (1967).
- 108.- Hoffmann, R., Maynard, M. L., Chen, L. & Thorn, D.L.,
Inorg. Chem., 16, 503 (1977).
- 109.- Hollis, D.P., Anal. Chem., 35, 1682 (1963).
- 110.- Horrocks, W.D., Jr. & Taylor, R.C., Inorg. Chem., 2,
723 (1963).
- 111.- Huheey, J.E., "Inorganic Chemistry", Harper & Row, Pu
blishers, New York (1975).

- 112.- Imai, H., Nishiguchi, T., & Fukuzumi, K., *J. Org. Chem.*, 41, 665 (1976).
- 113.- Iqbal, K. & Jackson, W.R., *J. Chem. Soc. (C)*, 616 (1968).
- 114.- Ittel, S.D. & Ibers, J.A., *Adv. Organomet. Chem.*, - 14, 33 (1976).
- 115.- James, B.R., *Adv. Organomet. Chem.*, 17, 319 (1979).
- 116.- James, B.R. & Morris, R.B., *Chem. Comm.*, 929 (1978).
- 117.- Jardine, F.H., Osborn, J.A. & Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)*, 1574 (1967).
- 118.- Jardine, F.H. & Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (C)*, - 270 (1967).
- 119.- Jones, R., *Chem. Rev.*, 68, 785 (1968).
- 120.- Kaesz, H.D., *J. Chem. Educ.*, 40, 159 (1963).
121. Katsutside, O., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 1114 (1975).
- 122.- Kealy, T.J. & Pauson, P.L., *Nature*, 168, 1039 (1951).
- 123.- Kircher, H.W. & Rosenstein, F.U., *J. Org. Chem.*, 38, 2259 (1973).
- 124.- Kogami, K., Takahashi, O. & Kumanotani, J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 604 (1972).
- 125.- Kwiatek, J., Mador, I.L., Seyler, S.K., *Adv. Chem. Ser.*, 37, 201 (1963).
- 126.- Kwiatek, J. & Seyler, S.K., *J. Organomet. Chem.*, 3, 491 (1965).
- 127.- Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 37, 1134 (1915).
- 128.- Langmuir, I., *Phys. Rev.*, 6, 79 (1915).
- 129.- Langmuir, I., *Trans. Faraday Soc.*, 17, 617 (1921).
- 130.- Lohse, H.W., "Catalytic Chemistry", Chemical Publishing, Co., Inc. New York (1945).

- 131.- Lyons, J.E., Rennick, L.E. & Burmeister, J.L., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 9, 2 (1970).
- 132.- Mackay, K.M. & Mackay, R.A., "Introducción a la Química Inorgánica Moderna". Ed. Reverté, Barcelona -- (1974).
- 133.- Mann, F.G. & Chaplin, E.J., J. Chem. Soc., 527 (1937).
- 134a.- March, J., "Advanced Organic Chemistry", 2nd. ed., McGraw Hill, Kogakusha, Ltd. (1977).
- 134b.- Mason, R. & Meek, D.W., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17, 183 (1978).
- 135.- Meyer, A.Y. & Schlesinger, J., Isr. J. Chem., 8, 671 (1970).
- 136.- Miller, S.A., Tebboth, J.A. & Tremaine, J.F., J. -- Chem. Soc., 632 (1952).
- 137.- Mizoroki, T., Seki, A., Meguro, S. & Ozaki, A., --- Bull. Chem. Soc. Jpn., 50, 2148 (1977).
- 138.- Montelactici, S., Vander Ent, A., Osborn, J.A. & -- Wilkinson, G., J. Chem. Soc.(A), 1054 (1968).
- 139.- Moore, W.J., "Physical Chemistry", 4th ed., Prentice Hall, Inc., Englewood-Cliffs, New Jersey (1972).
- 140.- Mureinik, R.J., Weitzberg, M. & Blum, J., Inorg. -- Chem., 18, 915 (1979).
- 141.- Nishimura, S., Ichino, I., Akimoto, A., Tsuneda, K. & Mori, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 2852 (1975).
- 142.- Nishimura, S., Ichino, T., Akimoto, A. & Tsuneda, K. Bull. Chem. Soc. Jpn., 46, 279 (1973).
- 143.- Nishimura, S. & Tsuneda, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 42, 852 (1969).
- 144.- Nishimura, S., Yumoto, S., Tsuneda, K., Mori, H., - Bull. Chem. Soc. Jpn., 48, 2603 (1975).

- 145.- Nuzzo, R.G., J. Am. Chem. Soc., 101, 3683 (1979).
- 146.- O'Connor, C. & Wilkinson, G., Tetrahedron Lett., -
1375 (1969).
- 147.- O'Connor, C., Yagupsky, G., Evans, U. & Wilkinson,
G., Chem. Comm., 420 (1968).
- 148.- Ohashi, Y., Sasuda, Y., Tashiro, Y., Ohgo, Y., Ta-
keuchi, S. & Yoshimura, J., Bull. Chem. Soc. Jpn.,
46, 2589 (1973).
- 149.- Ohgo, Y., Takeuchi, S. & Yoshimura, J., Bull. Chem.
Soc. Jpn., 43, 505 (1970).
- 150.- Ohgo, Y., Takeuchi, S. & Yoshimura, J., Bull. Chem.
Soc. Jpn., 44, 283 (1971).
- 151.- Ojima, J., Kogure, T., & Nagai, Y., Tetrahedron Lett.
5035 (1972).
- 151a.- Ojima, I., Kogure, T. & Nagay, Y., Chem. Lett., 985
(1975).
- 152.- Ojima, I., Kogure, T., Nihonyanagi, M. & Nagai, Y.,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 3506 (1972).
- 153.- Ojima, I., Nihonyanagi, M., Kogure, F., Kumagi, M.,
Horiuchi, S & Nakatsugawa, K., J. Organomet. Chem.,
94, 449 (1975).
- 154.- Orchin, M., Adv. Catalysis, 5, 385 (1953).
- 155.- Osborn, J.A., Jardine, F.H., Young, J.F. & Wilkin-
son, G., J. Chem. Soc.(A), 1711 (1966).
- 156.- Parshal, G.W., J. Molecular Catalysis, 4, 243 (1978).
- 156b.- Parshal, G.W. & Wilkinson, G., Inorg. Chem., 1, 896
(1962).
- 157.- Pauling, L., Phys. Rev., 54, 899 (1938), Ibid., Proc.
Roy. Soc., A196, 343 (1949).

- 158.- Pauson, P.L., "Organometallic Chemistry", Edward -- Arnold (Publishers) Ltd., London (1967).
- 159.- Pérez Reyes, Ma. Guadalupe, "Oxidación Selectiva - en Fase Homogénea de p-Xileno", Tesis Licenciatura UNAM, México, D.F. (1978).
- 160.- Prandtl, W. & Hofmann, K.A., Chem. Ber., 33, 2981 (1900).
- 161.- Rakowski, M.C. & Muetterties, M.G., J. Am. Chem. - Soc., 99, 739 (1977).
- 162.- Rochow, E.G., J. Chem. Educ., 43, 58 (1966).
- 163.- Sasson, Y. & Blum, J., Tetrahedron Lett., 2167 (1971).
- 164.- Sasson, Y. & Blum, J., J. Org. Chem., 40, 1887 (1975).
- 165.- Schotky, W., Z. Phys. Chem., 29B, 335 (1955).
- 166.- Schrock, R.R. & Osborn, J.A., Chem. Comm., 567 (1970).
- 167.- Schrock, R.R. & Osborn, J.A., Inorg. Chem., 9, 2339 (1970).
- 168.- Schrock, R.R. & Osborn, J.A., J. Am. Chem. Soc., 93, 2397 (1971).
- 169.- Schrock, R.R. & Osborn, J.A., J. Am. Chem. Soc., 93, 3081 (1971).
- 170.- Shapley, J.R., Schrock, R.R., Osborn, J., J. Am. Chem. Soc., 91, 2816 (1969).
- 171.- Sierra Albar, M.E. y Villalón Cegui, R., "Hidrogenación Catalítica en Fase Homogénea con Complejos de Rh(I)". Tesis licenciatura. U. Iberoamericana, México, D.F. (1977).
- 172.- Sims, J.J., Honwad, V.K. & Selman, L.H., Tetrahedron Lett., 87 (1969).

- 173.- Skoog, D.A. y West, D.M., "Análisis Instrumental", Nueva Ed. Interamericana, S.A. de C.V., México, --- D.F. (1975).
- 174.- "Standard N.M.R. Spectra", Sadtler Research Laboratories Inc., Researchers, Editors & Publishers., -- Philadelphia (1974).
- 175.- Strauss, S.H. & Shriver, D.F., Inorg. Chem., 17, -- 3069 (1978).
- 176.- Strohmeier, W. & Hitzel, E., J. Organomet. Chem., - 91, 373 (1975).
- 177.- Tayim, H.A. & Bailar, J.C., J. Am. Chem. Soc., 89, 4333 (1967).
- 178.- Thomson, S.J. & Webb, G., "Heterogeneous Catalysis", Oliver & Boyd, Ltd., London (1968).
- 179.- Thompson, W.H. & Sears, C.T., Inorg. Chem., 16, 769 (1977).
- 180.- Tolman, C.A., Chem. Soc. Rev., 1, 337 (1972).
- 181.- Tolman, C.A., J. Am. Chem. Soc., 92, 2953 (1970).
- 182.- Tolman, C.A., J. Am. Chem. Soc., 92, 2956 (1970).
- 183.- Tolman, C.A., Meakin, P.Z., Lidner, D.L. & Jesson, J.P., J. Am. Chem. Soc., 96, 2762 (1974).
- 184.- Tolman, C.A., Chem. Rev., 77, 313 (1977).
- 185.- Trapnell, M.W., Quart. Rev., 8, 404 (1954).
- 186.- Trocha-Grimshaw, J. & Henbest, H.B., Chem. Comm., 544 (1967).
- 187.- Tsuji, J. & Ohno, K., Tetrahedron Lett., 3969 (1965).
- 188.- Tsutsui, M. & Courtney, A., Adv. Organometall. Chem, 16, 241 (1977).
- 189.- Ugo, R., Pasini, A., Fusi, A. & Cenini, S., J. Am. Chem. Soc., 94, 7364 (1972).

- 190.- Vallarino, L., J. Chem. Soc., 2287 (1957).
- 191.- Vaska, L., Acc. Chem. Res., 1, 335 (1968).
- 192.- Vaska, L. & Bath, S.S., J. Am. Chem. Soc., 88, 1333 (1966).
- 193.- Vaska, L. & DiLuzio, J.W., J. Am. Chem. Soc., 83, - 2784 (1961).
- 194.- Vaska, L. & DiLuzio, J.W., J. Am. Chem. Soc., 84, - 670 (1962).
- 195.- Vaska, L. & Rhodes, R.E., J. Am. Chem. Soc., 87, - 4970 (1965).
- 196.- Vitoria, E., "La Catálisis Química", 3a. ed., Inst. Químico de Sarria. Col. Estudios Teórico Prácticos No. 6., Barcelona (sin año).
- 197.- Vogel, A.J., "A Textbook of Practical Organic Chemistry", 3th ed., Longman, London (1957).
- 198.- Volpin, M.E. & Kolomikov, I.S., Russian Chem. Rev., 38, 273 (1969).
- 199.- Wender, I. & Sternberg, H., Adv. Catalysis, 9, 594 (1957).
- 200.- Wetkins, S.F., Obi, J. & Dahl, L.F., resultados no publicados, citados por Boer, Z.L. de, Rogers, D., Skapski, A.C. & Troughton, P.G.H., Chem. Comm., 756 (1966).
- 201.- White, C., Gill, D.S., Kang, S.W., Lee, H.D., & Matlis, P.M., Chem. Comm., 734 (1971).
- 202.- Whitesides, J.M., Gaush, J.F. & Stredous, E.R., J. Am. Chem. Soc., 94, 5258 (1972).
- 203.- Wilkinson, G., Bull. Soc. Chim. Fr., 5055 (1968).