



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUANTITLAN

USO DE COMPLEJOS CARBONICOS DE RODO EN LA
DECARBONILACION CATALITICA DE HALOGENUROS
DE ACIDO EN FASE HOMOGENEO

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

presenta:

JOSE FRANCISCO DELGADO REYES

Director de Tesis: DR. JACOBO GOMEZ LARA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

	Pág.
Introducción.	1
Antecedentes.	3
Objetivos.	4
CAPITULO I.	
1.1 Compuestos de Coordinación	5
1.2 Teorías sobre el enlace en los compuestos de coordinación.	6
1.3 Elementos de transición.	8
1.4 Ligando.	10
1.5 Complejo.	12
1.6 Enlaces de los compuestos organometálicos.	14
1.7 Papel de los enlaces metal-ligando en catálisis	15
CAPITULO II.	
2.1 Catálisis homogénea.	16
2.2 Reacciones catalíticas con complejos de metales de transición.	17
2.3 Reacciones de carbonilación.	20
a. Hidroformilación de olefinas.	20
b. Hidroacilación de olefinas.	23

CAPITULO III

3.1 Características de un complejo utilizado como catalizador.	27
a. Coordinación insaturada.	27
b. Adición oxidativa.	29
3.2 Ligantes aceptores π	33
a. Monóxido de carbono.	35
b. Fosfinas.	40

CAPITULO IV

4.1 Decarboxilación catalítica en fase homogénea	43
4.2 Decarboxilaciones con paladio como catalizador	43
4.3 Decarboxilaciones con complejos de Rh como catalizadores.	46
a. Decarboxilaciones de aldehídos.	47
b. Decarboxilaciones de halogenuros de arilo.	51

CAPITULO V.

5.1 Parte experimental y resultados.	57
5.2 Síntesis de fosfinas.	60
5.3 Síntesis de complejos trans-RhCl(CO)L_2 .	62
5.4 Reacción de decarboxilación.	66

	Pág.
CAPITULO VI.	
6.1. Discusión.	71
CONCLUSIONES.	78
FIGURAS.	79
BIBLIOGRAFIA.	89

INTRODUCCION

Desde hace más de treinta años la Química Inorgánica - ha mostrado un interés creciente, tanto en el campo de la investigación como en el aspecto práctico, en los compuestos organometálicos, ya que se les ha encontrado un uso extenso como catalizadores de diversas reacciones.

En 1836 (11) Berzelius utilizó por primera vez la palabra "catálisis" para describir un fenómeno en el cual se utiliza una sustancia, que en el caso ideal no se consume, para acelerar una reacción. La catálisis se ha clasificado en homogénea y heterogénea.

En un sistema heterogéneo el catalizador y la sustancia reaccionante no tienen el mismo estado físico: el catalizador, por ejemplo, puede ser un sólido mientras que la sustancia reaccionante un gas o un líquido. En un sistema homogéneo, por el contrario, el catalizador y la sustancia reaccionante no están separados uno del otro, sino que se distribuyen uniformemente en el sistema.

La actividad del catalizador es un sistema heterogéneo

depende de la velocidad a la cual los reactivos se adsorben, se activan, reaccionan y se desadsorben en su superficie; es decir, el principal factor de la actividad del catalizador es su superficie. En los sistemas homogéneos, la concentración es el factor a considerar.

La actividad de los catalizadores homogéneos, en principio, puede controlarse modificando los ambientes estérico y electrónico que rodean al núcleo metálico, careciendo por lo general de una entidad que pueda ser purificada y considerada como componente activo, ésto no es posible en el caso de los catalizadores heterogéneos cuya actividad sólo puede modificarse por variación del soporte, por otro lado, los factores que influyen en esa actividad están menos entendidos que aquellos que intervienen en los sistemas homogéneos.

La simplicidad y reproducibilidad de los sistemas homogéneos, la facilidad para detectar intermediarios gracias a la aplicación de modernos métodos físicos (particularmente la espectroscopia) y las condiciones de reacción relativamente suaves, representan algunas de sus ventajas. Consecuentemente, los mecanismos de los procesos homogéneos están mejor entendi-

dos facilitando el diseño de catalizadores más eficientes. (22).

Mientras cada uno de los anteriores puntos favorecen a los catalizadores homogéneos sobre los catalizadores heterogéneos, los primeros tienen una gran desventaja, y es que son difíciles de separar de los productos al final de la reacción, mientras que los catalizadores heterogéneos se pueden separar con relativa facilidad.

ANTECEDENTES

Las reacciones de decarbonilación de halogenuros de aroilo pueden llevarse a cabo con catalizadores de Pd, PdCl_2 , $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RhClCO}(\text{PPh}_3)_2$; Ohno-Tsuji (36) reportan una mayor actividad catalítica de los complejos de rodio para este tipo de reacción. Estudios más a fondo, utilizando como catalizadores a los complejos de rodio, se han realizado hasta llegar a postularse un mecanismo de reacción. (29).

OBJETIVOS

En vista de lo anterior, el presente trabajo se llevó a cabo con varias finalidades:

a) Ampliar la aplicación de compuestos organometálicos en el campo de la catálisis homogénea.

b) Estudiar y probar la actividad catalítica de una serie de compuestos de coordinación del tipo trans-RhCl(CO)L_2 donde L puede ser: trifenil fosfina, triorto, trimeta y tripara - toliil fosfina; triorto, trimeta y tripara anisil fosfina.

c) Aportar nuevas ideas y/o contribuir a una mejor -- comprensión del mecanismo de este tipo de reacción.

C A P I T U L O I .

1.1. COMPUESTOS DE COORDINACION.

A fines del siglo XIX algunos químicos se interesaron en algunos aspectos de la química de los elementos de transición, ya que descubrieron que una serie de sales metálicas de estos elementos podían combinarse con uno o más iones o moléculas inorgánicas y orgánicas.

Observaron que al agregar, por ejemplo, a una solución acuosa de amoníaco una solución de la sal metálica de $NiCl_2$ se producía inmediatamente un cambio apreciable en la coloración de la solución, deduciendo la formación de un nuevo compuesto.- La investigación por esos años se concentró en tratar de aclarar la naturaleza de estos compuestos de adición o coordinación.

En 1893, A. Werner (9) propone una teoría la cual se conoce como "Teoría de coordinación de Werner", en la que, en base a estudios sobre el ion Pt , da una serie de postulados para explicar los números de coordinación y la distribución geométrica en las esferas de coordinación de los elementos de transición.

Con respecto a los números de coordinación y a la distribución geométrica, es importante comprender que un ion metálico, al tener orbitales "d" parcialmente llenos, puede formar enlaces que conducen a una variedad de estructuras, y por lo tanto, puede tener más de un número de coordinación y geometrías -- características.

Encontrándose que los números de coordinación más comunes son cuatro y seis, en donde la estructura geométrica es - cuadrado plano o tetraédrica, y octaédrica, respectivamente.

1.2 TEORIAS SOBRE EL ENLACE EN LOS COMPUESTOS DE COORDINACION.

El advenimiento de las teorías electrónicas de Lewis, Langmuir y Sidgwick, que enfatizaron la importancia de los pares de electrones en la unión de átomos, llevaron a la idea de que los ligandos son grupos que de alguna manera pueden donar pares de electrones, dando origen al llamado enlace coordinado. Esta teoría la amplió y desarrolló Pauling (9) hasta formular la "Teoría de enlace valencia" de las uniones metal-ligando, la cual se aceptó durante la década de 1930-1940.

Por estos años los químicos teóricos y principalmente J.H. Van Vleck, siguieron las ideas de varios físicos hasta formular en 1950 la "Teoría del campo de los ligantes" o "Teoría-modificada del campo cristalino" evolucionando ésta a partir de una teoría puramente electrostática, presentada en 1929 por H. Bethe, a la cual se le denominó "Teoría del campo cristalino".

La principal dificultad de la teoría del campo cristalino es que no toma en cuenta la naturaleza parcialmente covalente de los enlaces metal-ligante, ya que considera a los ligantes como cargas puntuales, y por tanto, a la interacción metal-ligando como un problema electrostático. La teoría del campo de los ligantes o teoría modificada del campo cristalino, surge como una variación de la teoría del campo cristalino y modificada empíricamente ciertos parámetros, tomando en cuenta los efectos de la covalencia, sin introducir ésta en forma explícita en el formalismo de la teoría.

La teoría del campo cristalino y la teoría de los ligantes concentran su atención únicamente sobre los orbitales -- "d" del ion metálico, y no aportan ningún dato sobre el comportamiento de los otros orbitales del metal ni de los orbitales -

del ligante.

En contraparte a estas dos teorías, la teoría del orbital molecular si toma en cuenta la interacción entre el metal y el ligante describiéndola mediante la superposición de los orbitales atómicos de ambos.

Estas teorías explican cualitativamente muchas características de los complejos metálicos, la más aproximada y aceptada, es la teoría del orbital molecular.

1.3 ELEMENTOS DE TRANSICION.

Se define como elemento de transición (9) a aquél -- que posee capas "d" ó "f" parcialmente llenas, estos elementos tienen características y propiedades en común, siendo las más importantes las siguientes.

- a) Todos los elementos de transición son metales.
- b) Sus propiedades físicas son: dureza, buena conductividad del calor y la electricidad, elevados puntos de ebullición y de fusión.
- c) Forman aleaciones con otros metales.

d) La mayoría presenta valencia variable, teniendo algunos una coloración en sus diferentes estados de oxidación.

A estos elementos se les ha clasificado en tres grupos:

I.- Elementos del bloque "d".

II.- Lantánidos.

III.- Actínidos.

Los elementos del bloque "d", son aquellos que tienen su capa "d" incompleta, pudiendo subdividirse a su vez en:

1.- Elementos de la primera serie de transición, siendo aquellos en los que ya sea en su estado fundamental o en alguno de sus estados de oxidación tienen los orbitales 3d parcialmente llenos.

2.- Elementos de la segunda serie de transición, la forman elementos o iones que tienen incompleta la capa 4d.

3.- Elementos de la tercera serie de transición, son aquellos que tienen la capa 5d parcialmente llena.

En todos éstos, los orbitales se proyectan a la periferia de los átomos o iones, de manera que los electrones que los ocupan están fuertemente influidos por el medio ambiente -- que los rodea, y a su vez, éstos son capaces de ejercer su influencia sobre los alrededores en forma significativa.

En cambio en los lantánidos y actínidos, al ser más estables los orbitales 4f y 5f ya que se encuentran bien protegidos del medio por las capas exteriores (5s, 5p) de electrones, las interacciones de los electrones de los orbitales 4f y 5f tienen poca importancia química.

1.4 LIGANDO.

"Ligando" es todo aquél átomo, ion o molécula capaz de actuar como donador de electrones para formar uno o más enlaces coordinados.

Los iones monoatómicos, son los que solamente tienen un átomo donador de electrones, pertenecen a la clase de ligandos denominados monodentados, entre estos últimos los más comunes e importantes son los iones F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^- , CN^- , SCN^- , NO_3^- , $RCOO^-$ etc. o bien moléculas neutras como NH_3 , RNH_2 , H_2O ,

R_2S etc.

A los ligandos que poseen dentro de su estructura dos o más átomos que pueden servir simultáneamente como donadores de electrones se les denomina ligantes polidentados, perteneciendo a este tipo las siguientes moléculas:

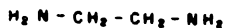
acetilacetonatos:



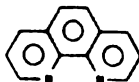
2,2'- dipiridilo:



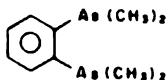
etilendiamina:



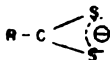
1-10 fenantrolina:



o- fenilenbis dimetil arsina:



ditiocarbamato:



Existen ligandos que actúan a la vez como donadores y como aceptores de electrones formando un enlace π , a esto se le conoce como retrodonación, la cual se lleva a cabo mediante la donación de un par electrónico del ligando al átomo central y por la aceptación de un par electrónico de este último hacia un orbital vacío del ligando. Entre los ligandos que pueden actuar de esta forma están el Co y CN^- .

1.5 COMPLEJO.

Se ha definido como "complejo" a aquel compuesto en el que el átomo central es un elemento de transición al cual rodean, de alguna forma, grupos de iones o moléculas inorgánicas u orgánicas, negativas o neutras.

Los estudios químicos de estos compuestos se han desarrollado en dos amplios frentes: la química de la coordinación y la química de los compuestos organometálicos (24).

Por química de la coordinación clásica se entiende la química de los aductos formados por los metales en sus estados de oxidación más altos (formalmente mayores o iguales a 2+) -- cuando están enlazados con iones o moléculas inorgánicas u or--

gánicas. Una característica común es que los ligandos enlazados al ion metálico son predominantemente dadores sigma con tendencias entre intermedias y fuertes de dador π o aceptor π . Por tanto, los iones o moléculas tales como $[\text{NiCl}_2]^{2-}$, $\text{Co}[(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]^+$ o $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{NiCl}_2$ se pueden llamar con propiedad - compuestos de coordinación.

Las investigaciones tanto en la química básica como en las aplicaciones tecnológicas de estos productos se desarrollan a buen paso. Los estudios de las síntesis y las determinaciones estructurales son ciertamente importantes y se han apoyado en -- los progresos de la teoría electrónica de su estructura. Esta -- última ha proporcionado una interpretación de las propiedades -- espectroscópicas, magnéticas, estructurales, termodinámicas y cinéticas de los complejos.

De forma paralela al progreso de la química de coordinación clásica, se han producido avances rápidos en la química - de la coordinación de los metales de transición en sus estados - de oxidación bajos, particularmente en el campo de la química organometálica. El mayor ímpetu para este desarrollo lo proporcionó la síntesis del compuesto de Vaska, $\text{IrCl}(\text{CO})\left\{ \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \right\}_2$ (28).

1.6 ENLACES DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS.

Los metales son capaces de formar una gran variedad de compuestos cuando se unen al carbono por un enlace σ normal, pero generalmente los alquil y aril derivados poseen una estabilidad térmica y química menor que los compuestos que contienen, -- además, otros ligantes unidos al metal, especialmente ligantes capaces de formar uniones π . Las características especiales de -- los orbitales "d" también permiten que se unan al metal ciertos -- tipos de hidrocarburos no saturados y algunos de sus derivados, -- cuyos enlaces con el metal no son del tipo clásico y dan origen -- a iones o moléculas que no tienen comparación en química. No -- sólo es posible aislar una gran variedad de compuestos organometálicos de diferentes tipos, sino que además existen especies lábiles que desempeñan un papel muy importante en numerosas reacciones de olefinas, acetilenos y sus derivados que son catalizadas -- por complejos. Muchas de estas reacciones involucran también la -- incorporación de monóxido de carbono y/o hidrógeno en moléculas -- no saturadas.

1.7 PAPEL DE LOS ENLACES METAL-LIGANDO EN CATALISIS.

Existen pocas dudas de que los enlaces σ o π o algún tipo de enlace deslocalizado, entre radicales orgánicos y complejos de metales de transición, desempeñan un papel esencial en -- todas las reacciones catalíticas en superficies o en especies -- complejas en solución. Esto incluye la capacidad σ donadora o -- carácter básico de los ligandos, la fuerza π aceptora de los ligandos, el efecto "trans", el efecto inductivo y el efecto de -- resonancia, además de la densidad electrónica del metal y la influencia de las energías de los metales.(16).

C A P I T U L O I I

2.1 CATALISIS HOMOGÉNEA.

Como ya se mencionó, una reacción homogénea es aquella en la que todas las sustancias que intervienen, incluso el catalizador, se encuentran en la misma fase. La mayor parte de estas transformaciones tienen lugar en fase gaseosa o en fase líquida, siendo esta última la más numerosa y la de mayor aplicación industrial.

En la tabla 2.1 se muestran algunos ejemplos de reacciones catalíticas homogéneas.

TABLA 2.1

CATALIZADOR	EJEMPLO	REACCION
a) Acido-Base.	H_3O^+ , OH^-	Dimerización.
		Oxidación.
		Isomerización.
		Hidrolisis
		Reducción.
b) Sales Metálicas	Sales de Co Mn,.....etc.	Oxidación.
		Hidrogenación.

c) Compuestos de Coordinación.	$PdCl_2 + CCl_2$ $RhCl(PPh_3)_3$	Oxidación Hidrogenación.
d) Gaseosos.	NO, I_2 ,	Oxidación. Descomposición.

Los sistemas que desde hace tiempo han sido estudiados, son los que tienen lugar a través de un mecanismo ácido-base (14). El segundo y tercer grupo de ejemplos que aparecen en la tabla -- 2.1 corresponden a una serie de procesos que en su mayoría fueron desarrollados en los últimos años, y que, por sus resultados y características de operación han logrado sustituir con ventaja a algunos de los procesos heterogéneos tradicionales. El cuarto grupo, constituido por catalizadores gaseosos tiene menor importancia con respecto a los anteriores, en general se utilizan como iniciadores de reacciones de oxidación de hidrocarburos. (14).

2.2 REACCIONES CATALITICAS CON COMPLEJOS DE METALES DE TRANSICION.

El uso de complejos de metales de transición como catalizadores ha dado un giro importante a la catálisis, puesto que la

selectividad observada en ellos ha hecho posible la obtención, - tanto en síntesis orgánica a nivel laboratorio como a nivel industrial, de compuestos cuya síntesis sería bastante difícil - por los métodos comunes, y a su vez, se han mejorado rendimientos en otras reacciones.

Es necesario reconocer que tipo de elementos exhiben el fenómeno de catálisis, cualquiera con valencia cero (metales) o algún otro estado de oxidación que se encuentre dentro o adyacente a la serie de elementos de transición. Por medio de estudios prácticos se ha visto que los metales que muestran mayor actividad catalítica tanto en sistemas homogéneos como en sistemas heterogéneos, son los del grupo VIII de la tabla periódica al cual pertenecen el Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt.

Se acepta desde hace tiempo que un ion metálico influye sobre las reacciones de los ligandos (moléculas o iones) con que está coordinado. Esta influencia se relaciona con el hecho de que la coordinación de un ligando en general, produce un cambio importante en la estructura electrónica y en los enlaces de la molécula. De esta manera pueden ocurrir cambios en la reactividad química del ligando que puede conducir a la activación

o desactivación por acción de un ion metálico. Las mismas propiedades químicas del ion metálico quedan modificadas por interacción con el ligando.

La configuración electrónica de los átomos en cuestión, está generalmente dentro del intervalo d^6-d^{10} siendo la configuración d^8 amplia y extensamente representada, la mayoría de estos complejos es de espín bajo. Muchas de las novedosas reacciones de átomos con configuración d^8 han contribuido a la extensión de funciones de estos complejos en catálisis homogénea, las siguientes clases de reacciones son generalmente reconocidas.

El comienzo lo marca el descubrimiento de la reacción de olefinas, monóxido de carbono (CO) e hidrógeno para formar -- aldehídos, realizada por Roelen en 1938, (25) la cual se llevó a cabo utilizando un catalizador de carbonilo de cobalto. Este proceso llamado OXD o de hidroformilación tiene una gran importancia industrial.

Posteriormente muchas reacciones fueron halladas tales como:

- a) La reacción de oxidación de etileno por medio de $PdCl_2/CuCl_2$, conocida como "Proceso Wacker".

- b) La hidrogenación de olefinas por complejos de Rh.
- c) Hidroformilación de olefinas con complejos de Rh y Co.
- d) Polimerización y oligomerización de olefinas llevadas a cabo por catalizadores de Ziegler-Natta.
- e) Isomerización de olefinas catalizada por complejos de Fe, Pd y Rh.
- f) Ciclo-oligomerización de acetileno y olefinas conjugadas usando catalizadores de Ni.

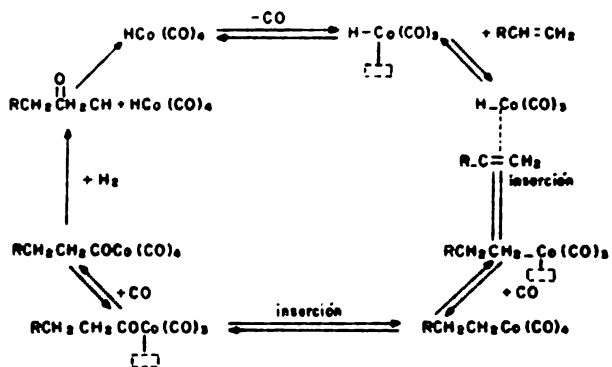
2.3 REACCIONES DE CARBONILACION.

A la formación de un enlace carbono-CO, se le ha designado carbonilación, ejemplos catalíticos son representados -- por las siguientes reacciones: en la hidroformilación de olefinas, en la conversión de metanol a ácido acético y en varias -- reacciones de inserción de derivados alquílicos, especialmente -- halogenuros.

2.3.a. Hidroformilación de olefinas.- En un sistema formado -- por sales de cobalto, CO, H₂, y una olefina la reacción más importante que se produce es la hidroformilación este proceso llamado "OXO" transcurre a presión y temperatura elevadas. El meca--

nismo se ha aclarado recientemente pudiéndose probar que en las condiciones operativas el catalizador de cobalto se convierte en el complejo de hidrocarbonyl de cobalto (I) $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Este complejo pierde forma reversible monóxido de carbono para formar el compuesto de coordinación insaturado $\text{HCo}(\text{CO})_3$, con lo cual el metal puede activar una molécula de olefina que luego se inserta entre el enlace metal-hidrógeno formando un derivado de alquil-cobalto, éste reacciona fácilmente con CO. Insertándose un grupo carbonilo coordinado en el enlace metal-alquilo para formar un derivado de acil-cobalto; el cual reacciona con otra molécula de CO, la especie resultante por ataque de hidrógeno molecular da lugar al aldehído como producto final regenerando a su vez el $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Entre los investigadores que proponen este mecanismo - están Heck y Breslow (7) quienes también observaron que la hidroformilación de olefinas no terminales se lleva a cabo con menor velocidad que en olefinas terminales; de igual forma vieron que un exceso de CO inhibe la reacción. El mecanismo se representa en el esquema 2.3.1



Esquema 2.3.1.

2.3.b.- Hidroacilación de olefinas.- La carbonilación de olefinas para dar ácidos carboxílicos y esteres saturados es catalizada por Ni , carbonilos de cobalto o paladio metálico. Esteres saturados son preparados por la simple carbonilación de α olefinas cuando la reacción se lleva en alcohol conteniendo halogenuro de hidrógeno y cantidades catalíticas de paladio metálico (4).

La siguiente secuencia de reacciones es propuesta para el mecanismo de reacción en la formación de esteres y aldehídos catalizada por paladio.

- 1) Formación de un enlace hidrógeno-paladio.
- 2) Inserción de la olefina, para dar un complejo alquil-paladio.
- 3) Inserción de monóxido de carbono formando un enlace acil-paladio.
- 4) Rompimiento del enlace acil-paladio, con la combinación del grupo acilo y un cloro combinado, para formar cloruro de acilo y paladio metálico.

Finalmente el cloruro de acilo se hace reaccionar con ROH formando un ester y cloruro de hidrógeno, haciendo así de-

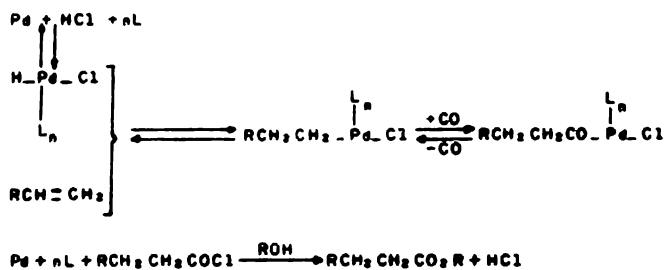
la reacción un ciclo catalítico.

Se propone el mismo camino de reacción, con hidrógeno, molecular en sustitución de cloruro de hidrógeno, formando un -- complejo hidruro-paladio para obtener un aldehído.

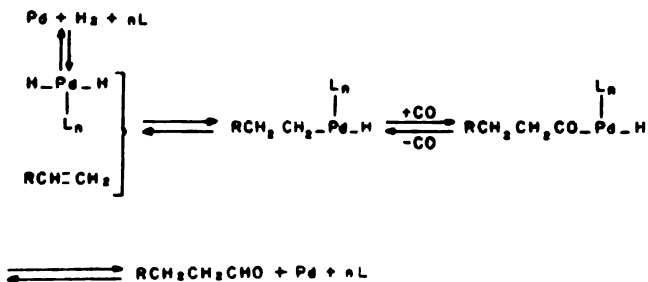
Ambos mecanismos de reacción se representan en los esquemas 2.3.2 y 2.3.3. respectivamente.

•

Esquema 2.3.2



Esquema 2.3.3



L utilizado en este mecanismo es un ligante que puede estabilizar el complejo intermediario de paladio y satisfacer cualquier número de coordinación del mismo, por ejemplo puede ser monóxido de carbono, fosfinas, disolventes u otra molécula de Pd.

La formación del hidruro-complejo por la adición oxidativa del cloruro de hidrógeno es bien conocida así como la formación del complejo alquil-metal por adición de olefinas al hidruro-metal. (39)

Se sabe que la inserción de monóxido de carbono para formar un acil-complejo es reversible, el resultado depende de la presión del CO y de la temperatura. Si los mecanismos de reacción anteriores son correctos, es de esperarse que halogenuros de ácido y aldehídos puedan ser decarbonilados, todo ello suministrado a que el enlace acil-metal se forme por la adición-oxidativa de halogenuros de ácido o aldehídos al átomo metálico.

C A P I T U L O I I I

3.1 CARACTERISTICAS DE UN COMPLEJO UTILIZADO COMO CATALIZADOR.

De los primeros complejos utilizados como catalizadores se encuentran los siguientes:

- a) El complejo de Vaska, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.
- b) El complejo de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.
- c) Catalizadores de Ziegler-Natta.

En los últimos años han empezado a surgir generalizaciones concernientes a la reactividad de los complejos organometálicos, entre las que son reconocidas desde un principio en la química organometálica son las ideas de coordinación insaturada y de una reacción de adición oxidante.

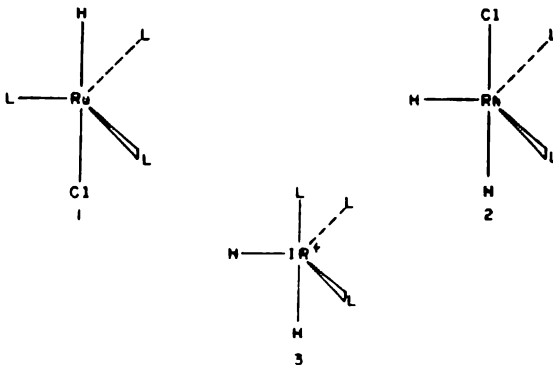
3.1.a COORDINACION INSATURADA.

Un sitio vacante en la esfera de coordinación del ion metálico es quizás, la propiedad más importante de un catalizador homogéneo. Los sitios latentes de coordinación no solo son necesarios para activar una molécula de sustrato y enlazarla a-

la esfera de coordinación, sino que también los complejos coordinativamente insaturados son especialmente reactivos en reacciones de migración y de adición oxidante. (8,24).

La relación entre insaturación coordinativa, d^n , y actividad catalítica puede ser ilustrada por los catalizadores -- representados en el esquema 3.1.1 donde cada uno de ellos es un complejo pentacoordinado (insaturado). Las reacciones de hidrogenación de olefinas terminales (acompañada de isomerizaciones), de olefinas no impedidas y de aldehídos son catalizadas por 1, 2 y 3 respectivamente.

Esquema 3.1.1.



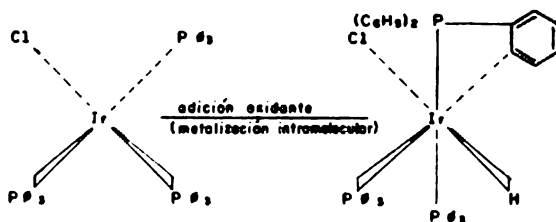
3.1.b. ADICION OXIDATIVA.

El término adición oxidativa se usa para designar una clase de reacciones bastante común en complejos con configuración electrónica dentro del intervalo d^8-d^{10} , generalmente con espín bajo, tales reacciones implican un aumento en el estado de oxidación formal y en el índice de coordinación del átomo central. Generalmente, en catálisis homogénea, este tipo de reacción va acompañada de su reacción inversa llamada reducción eliminativa, en la cual disminuye el estado de oxidación y el índice de coordinación en el átomo central. (15,24,38).

Usualmente los complejos d^8 son tetracoordinados, cuadrados planos de 16 electrones o complejos pentacoordinados, de forma bipirámide trigonal, de 18 electrones. A estos compuestos de los metales de transición se les puede adicionar especies polares y no polares tales como hidrógeno molecular, halógenos, haluros de hidrógeno, haluros de alquilo y acilo, haluros organosilícicos y otros compuestos semejantes, algunas veces reversiblemente.

En general la adición oxidativa a complejos cuadrado plano de 16 electrones de tipo d^8 , da origen a complejos hexacoordinados

dos de 18 electrones de tipo d^6 , mientras que uno de los ligandos debe perderse durante la adición oxidativa de dos nuevos ligandos a complejos pentacoordinados de 16 electrones y tipo d^8 , - para dar un complejo hexacoordinado de 18 electrones del tipo d^6 como producto final, en el esquema 3.1.2 se representan algunos ejemplos de adición oxidativa.

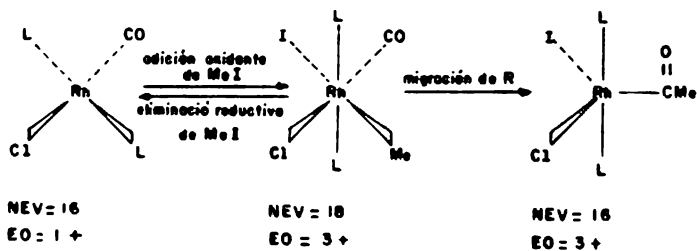
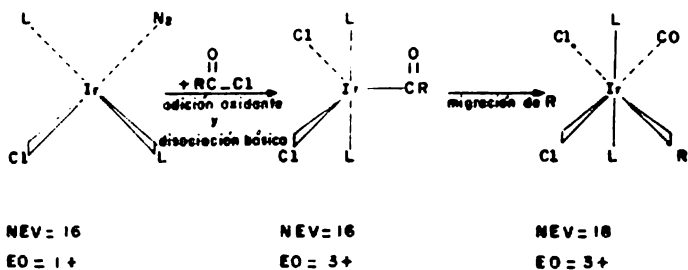


NEV = 16
EO = 1 +

NEV = 18
EO = 3 +

NEV = NUMERO DE ELECTRONES DE VALENCIA

EO = ESTADO DE OXIDACION



Esquema 3.1.2

La esteoquímica de las adiciones oxidativas se ha -- explorado con mucho cuidado para buscar claves con respecto al -- mecanismo de reacción y la estructura del estado de transición.- En general las sustancias no polares, tales como H_2 , se adicio- nan en posición "cis", mientras que la adición de halogenuros - de alquilo, por ejemplo, tiene lugar tanto en posición "cis" co- mo en "trans", pero frecuentemente la posición "trans" se ve -- más favorecida (24).

Aun cuando existen excepciones, la tendencia a experi- mentar adiciones oxidativas sufre variaciones que son paralelas a las que se observan normalmente en el grupo VIII. Es decir, - los metales de la tercera serie de transición en los estados de oxidación más bajos, son los que manifiestan la máxima tenden- cia a experimentar adiciones oxidantes.

Fe(0)	Co(I)	Ni(II)	↓ tendencia a experimentar adición oxidante.
Ru(0)	Rh(I)	Pd(II)	
Os(0)	Ir(I)	Pt(II)	
←-----			
tendencias a experimentar adición oxidante.			

3.2 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, arsininas, estibinas o sulfuros, moléculas que poseen orbitales π deslocalizados como piridina, -- 2,2-dipiridilo entre otras (9).

En muchos de estos compuestos los átomos 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 de 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 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 densi

dad electrónica en sus orbitales π de baja energía, puede denominarse acidez π , empleándose el término acidez en el sentido de Lewis.

Además de estos ligantes, también se conocen numerosas moléculas orgánicas no saturadas, mencionadas anteriormente, -- que forman complejos más o menos estables con metales de transición en estados de oxidación inferiores, entre ellas se encuentran las que forman los denominados complejos π . La diferencia entre estos dos tipos de ligandos puede justificarse desde el -- punto de vista estructural en base a diferencias cualitativas en la naturaleza de los enlaces. Los ligantes aceptores π , forman enlaces con el metal empleando orbitales σ y manifiestan su acidez π , empleando orbitales π , cuyos planos nodales contienen al eje de la unión σ . En cambio, en el caso de los complejos π el ligante emplea orbitales π tanto para la donación como para la retroaceptación π . Por lo tanto, en los complejos π el átomo metálico se encuentra ubicado fuera del plano molecular del ligante, mientras que en los complejos con ligantes aceptores π el átomo metálico se encuentra contenido en el eje de los ligantes lineales y en el plano de los ligantes planares.

Los complejos probados en este trabajo como catalizadores tiene como ligantes al cloro, monóxido de carbono y fosfinas de los cuales los dos últimos se consideran ligantes aceptores π , de manera que se avocará a dar algunas características y propiedades de estos ligandos.

3.2.a. MONOXIDO DE CARBONO.

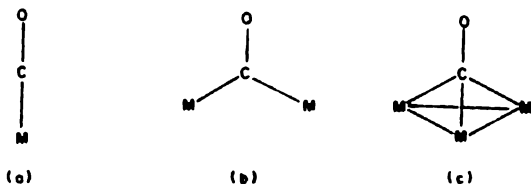
El más importante de los ligantes aceptores π es el monóxido de carbono. Muchos de sus complejos poseen un considerable interés estructural y una gran importancia en procesos industriales, reacciones catalíticas y otros tipos de reacciones.

La molécula de CO cumple con tres funciones diferentes desde el punto de vista estructural:

- a) Grupo CO terminal.
- b) Grupo CO doble o cetónico.
- c) Grupo CO puente triple.

Los cuales se representan en la figura 3.2.1

Figura 3.2.1.



El más común de los tres es el CO terminal, el segundo grupo, CO cetónico se encuentra frecuentemente en los carbonilos polinucleares; en cambio el puente triple es mucho menos -- común.

El monóxido de carbono es un dador σ notoriamente pobre. A pesar de ello reacciona con los metales de transición en estados de oxidación bajos (usualmente -1, o +1) para formar -- complejos que con frecuencia son muy estables con respecto a la oxidación, disociación y sustitución. Sin embargo estos hechos pueden ser justificados en base a la naturaleza de los enlaces - M-CO.

Los enlaces pueden ser descritos en términos de híbridos de resonancia del tipo indicado en la figura 3.2.2

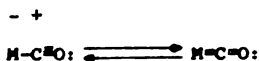
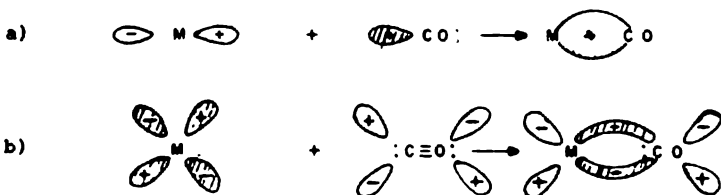


Figura 3.2.2

Sin embargo, la descripción según el modelo de orbitales moleculares es mucho más completa, gráfica y probablemente más precisa, ésta consiste en lo siguiente: En primer lugar -- existe una superposición dativa del orbital σ , ocupado del carbono con un orbital σ vacante del metal, y una segunda superposición dativa de un orbital lleno $d\pi$ o híbrido $dp\pi$ del átomo metálico con un orbital $p\pi$ antiligante vacío del monóxido de carbono, ambas superposiciones se representan en las figuras 3.2.3a y b.



Figuras 3.2.3

Este mecanismo de enlace es sinérgico, ya que la -- transferencia de electrones del metal hacia los orbitales de 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, la transferencia de electrones por parte del metal, a través del enlace σ hace que el CO adquiera una cierta carga positiva, lo que incrementa la capacidad aceptora de los orbitales π . Por tanto, los efectos causados por la formación del enlace σ fortalecen el enlace π y viceversa.

Las reacciones generales más importantes de los carbonilos, son aquellas en las cuales los grupos CO son desplazados por otros ligantes. Estos ligantes pueden ser moléculas dadoras individuales que poseen un grado variable de capacidad aceptora, como son PX_3 , PR_3 , $P(OR)_3$, SR_2 , NR_3 , RCN , etc., o como moléculas orgánicas no saturadas como el benceno. Las reacciones de sustitución con otros ligantes tienen lugar generalmente a temperaturas de hasta 200°C .

Los estudios cinéticos y de mecanismos de reacción involucrando carbonilos metálicos, han estado dedicados principalmente a procesos de intercambio de CO (1). Las velocidades de intercambio-(y la reactividad en general) pueden ser relaciona--

das con el grado de enlace π M-C, como cabría esperar en un proceso controlado por una etapa de disociación. Por ejemplo, en el caso de los compuestos de tipo $\text{XMn}(\text{CO})_5$ (X=Cl, Br, I), el problema presenta dos aspectos importantes.

1) En todos los haluros, cuatro de los grupos CO intercambian más rápidamente que el quinto. Ello puede atribuirse al hecho de que el grupo CO ubicado en posición "trans" respecto a X, posee un grado mayor de enlace π , ya que los grupos X son aceptores π más débiles que los CO.

2) Las velocidades de intercambio totales (para la reacción completa) decrecen en el orden $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Este orden coincide con el de electronegatividades decrecientes, que es también el orden decreciente de la magnitud de la carga positiva sobre el metal, y es, conmutante, el orden creciente del grado de enlace π del M-C.

3.2.b. FOSFINAS.

Se han estudiado numerosos compuestos de fósforo tri-valente que forman complejos con metales de transición (38,24,-33). Estas moléculas dadoras son, por supuesto, bases de Lewis bastante fuertes. El átomo dador de estos ligantes posee orbitales $d \pi$ vacantes, que pueden ser empleados en la formación de enlaces por retrodonación, como se indica en la figura 3.2.4.

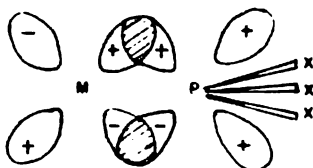
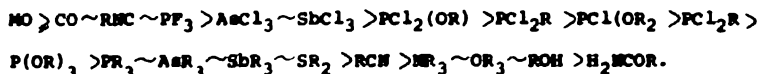


Figura 3.2.4.

La magnitud de retrodonación del átomo dador depende de la electronegatividad de los grupos unidos a él. La variación cualitativa de distintos ligantes en función de la capacidad de los mismos para actuar como aceptores $d \pi$, puede representarse en la siguiente secuencia (9).



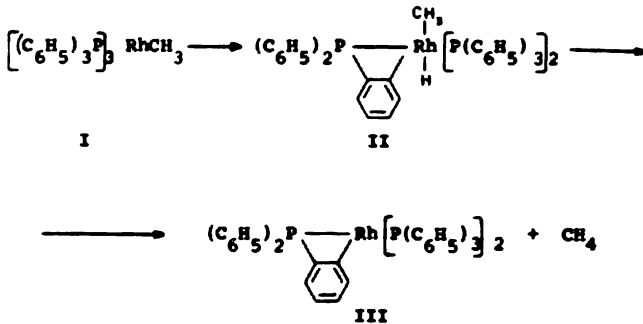
En el curso de estudios sobre catálisis homogénea, que involucran complejos de metales de transición con ligantes de fósforo, puede anticiparse que las propiedades donadoras-aceptoras - de estos ligantes influyen grandemente en las propiedades catalíticas. Un ejemplo de ello es el cambio drástico, en la actividad del complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ sobre reacciones de hidrogenación, debido a cambios de sustituyentes en posición *para* de fosfinas terciarias reportada por Wilkinson (10).

Tolman (33) propone que las reacciones de una secuencia catalítica, en las que el estado formal de oxidación de un metal de transición cambia, puede ser particularmente influenciada por cambios, de naturaleza estérica y electrónica, del ligando (31,20). Esta clase de efecto ha sido mencionado para reacciones de adición oxidativa de H_2 a complejos d^8 (10).

Los complejos de triarilfosfinas y fosfitos de varios metales del grupo VIII sufren una sustitución aromática intramolecular, la cual involucra una oxidación del metal. El tipo más común es la orto sustitución, por medio de una adición oxidativa, de un enlace C-H orto a el átomo del metal (I), generando -

un complejo hexacoordinado (II), intermediario que puede sufrir una eliminación reductiva, dando como productos al complejo - - (III) y CH_4 , como se esquematiza en la figura 3.2.5

Figura 3.2.5



CAPITULO IV

4.1 DECARBONILACION CATALITICA EN FASE HOMOGENEA

A la reacción que involucra la eliminación de una molécula de monóxido de carbono, se le ha denominado decarbonilación. La habilidad de ciertos metales de transición para catalizar este tipo de reacción fué observada primeramente por Sabatier y Senderens (3). Las reacciones de decarbonilación, generalmente, están limitadas a aldehídos y halogenuros de ácido, los cuales son convertidos a hidrocarburos y halogenuros de alquilo respectivamente.

La mayoría de los trabajos publicados, se refieren al uso de catalizadores metálicos, pero recientemente se ha encontrado que complejos de metales de transición, también catalizan reacciones de decarbonilación.

Tsuji-Ohno han realizado estudios comparativos entre Pd y Rh encontrando algunas diferencias notables (36).

4.2 DECARBONILACIONES CON PALADIO COMO CATALIZADOR.

Se ha observado que el paladio metálico, es activo como catalizador para la formación de aldehídos (35) a partir de olefinas, hidrógeno y monóxido de carbono (reacción OXO).

De la consideración de reversibilidad de la reacción de carbonilación, es de esperarse que aldehídos también puedan ser de carbonilados con Pd. Actualmente la decarbonilación de algunos aldehídos específicos, en presencia de Pd, es conocida - sin mencionarse un mecanismo razonable (34). Aldehídos alifáticos al ser decarbonilados, producen una mezcla de olefinas y la correspondiente parafina, algunos resultados se muestran en la tabla 4.1.

ALDEHIDO	CATALIZADOR	PRODUCTO	RENDIMIENTO %
Butiraldehído	Pd/C	Benceno	78
Butiraldehído.	Pd/PaSO ₄	Benceno	--
p-tolualdehído	pd/C	Tolueno	88
o-metoxibenzaldehído	Pd/C	Anisol	94
p-hidroxibenzaldehído	Pd/C	Fenol	70
m-nitrobenzaldehído	Pd/C	Nitrobenceno	86
1-naftaldehído	Pd/C	Naftaleno	89
9-antraaldehído	Pd/C	Antraceno	80

Tabla 4.1

Se sabe que la inserción de monóxido de carbono a una olefina, para formar un complejo acil-paladio, es reversible dependiendo de la presión de CO y de la temperatura (21). Por lo consiguiente, si alguna clase de enlace se forma entre el halogenuro de ácido y paladio metálico, se puede esperar que halogenuros de ácido puedan ser decarbonilados. Este caso ha sido demostrado, se encontró que olefinas pueden ser obtenidas a partir de halogenuros de acilo, con evolución de CO y cloruro de hidrógeno, a 200°- 220°C en presencia de cantidades catalíticas de Pd, así como también con paladio sobre-carbono. El catalizador más eficiente de Pd que se ha encontrado, es el cloruro de paladio, el cual se reduce a paladio metálico después de ser calentado con un cloruro de acilo. Por lo general, los catalizadores de paladio dan porcentajes de conversión bastante bajos para cloruros de acilo. Resultados de tales reacciones se representan en la tabla 4.2

Halogenuros de ácido	g.	Catalizador g.	Reacción		Producto	%
			tiempo (hrs)	Temp. °C		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$	20	1% Pd/C 1	10	200	Nonenos	58
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$	5	PdCl_2 0.1	1.5	200	Nonenos	90
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COBr}$	5	PdCl_2 0.2	1.5	210	Heptenos	80
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$	10	PdCl_2 0.2	1.0	210	Estireno	53
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$	20	1% Pd/C 1	3.0	220	Cloruro de bencilo	42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	10	1% Pd/C 1	24	220	Cloro benceno	5

Tabla 4.2

4.3 DECARBONILACIONES CON COMPLEJOS DE Rh COMO CATALIZADORES

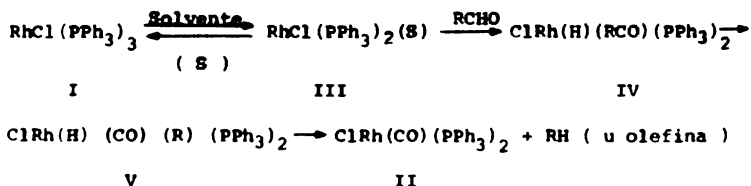
Con la tentativa de encontrar un agente decarbonilante con mayor eficiencia desde el punto de vista mecanístico, de actividad catalítica, selectividad y estereoespecificidad varios investigadores, entre ellos Tsuji-Ohno, encontraron que el versátil complejo de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, además de catalizar reacciones de hidrogenación de olefinas (12), ciclización de aldehídos insaturados (3), etc., era bastante activo en reacciones de decarbonilación de aldehídos y haloge-

nuros de ácido.

4.3.a. DECARBONILACIONES DE ALDEHIDOS.

El mejor camino para decarbonilar aldehídos, bajo condiciones de reacción bastante suaves y obtener sus correspondientes parafinas, parece ser por medio del complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, el cual al final de la reacción se transforma en un carbonil complejo. Se sabe que el compuesto I, al estar en solución existe como una especie solvatada como se representa en III, el cual sufre la adición oxidativa de un aldehído para formar el complejo acil-redio IV, seguido por el rearrreglo acil-alquilo de IV dando el complejo V. Finalmente Rh, II y olefinas, con ciertos aldehídos es formado.

Esquema 4.3



Basados en este mecanismo se espera que la decarbonilación proceda con retención de estereoquímica en el carbono -

directamente unido al grupo carbonilo. Para estudiar la estereoselectividad de la reacción Tsuji-Ohno (37), decarboxilaron aldehídos α, β insaturados, nombrados cinamaldehídos - α sustituidos (trans con respecto al CHO y grupos alquilo) como se muestra en la tabla 4.4, la reacción transcurre estereoselectivamente para dar cis olefinas. Por lo tanto puede decirse que la decarboxilación procede sin interferir con el doble enlace, bajo estas condiciones de reacción dadas en la misma tabla.

Por otro lado, los mismos autores japoneses han confirmado que la decarbonilación de aldehídos puede llevarse a cabo mediante cantidades catalíticas del complejo II, $RhClCO(PPh_3)_2$, calentando la mezcla de reacción a $200^\circ C$ más, algunos resultados de la reacción con II se muestran en la tabla 4.5 al igual que I $RhCl(PPh_3)_3$ mostrando ambos una alta selectividad.

Aldehído	Solvente	Catalizador	Reacción		Producto	%
			Temp. $^\circ C$	Tiempo		
C_6H_5CHO	————	I	Reflujo	3 min.	Benceno	80
C_6H_5CHO	————	I	Tem. amb.	24 hrs.	Benceno.	77
C_6H_5CHO	Tolueno	I	Reflujo	1 hrs.	Benceno.	92
$(C_6H_5)_2CHCHO$	Benceno	I	Tem. amb.	10 hrs	Propano	85
$(C_6H_5)_2CHCHO$	Benceno	I	Reflujo	30 min	Propano	40
$p-ClC_6H_4CHO$	Benceno	I	Reflujo	3 hrs.	Clorobenceno	90
$C_6H_5(CH_2)_2CHO$	Benceno	I	Reflujo	10 min	Etilbenceno	90
$o-OMeC_6H_4CHO$	Tolueno	I	Reflujo	20 min	Fenol	76
$p-ClC_6H_4CHO$	————	II	220	9 hrs	Clorobenceno	71
$o-OMeC_6H_4CHO$	————	II	210	85 hrs	Fenol	80

4.3.b. DECARBONILACION DE HALOGENUROS DE AROILO.

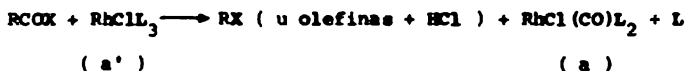
La transformación de halogenuros de aroilo a halogenuros de arilo ($\text{ArCOX} \longrightarrow \text{ArX}$) es una reacción poco conocida, aunque es sin duda alguna, un método útil y novedoso de obtener ciertos compuestos orgánicos de interés práctico, como por ejemplo, es un modo fácil de introducir átomos de halógeno al anillo bencénico.

Los rendimientos en reacciones del tipo Bunzlacker son insatisfactorios, si se desean cloruros de arilo, y el método de Kochi (17) (con tetracetato de plomo y cloruros de litio) da excelentes rendimientos, pero sólo en el caso de cloruros de ácido alifáticos.

La observación de Tsuji-Otmo y colaboradores, es interesante ya que Pd y PdCl_2 son catalizadores de la decarboxilación de aldehído (un hecho conocido desde hace años)(35) y de halogenuros de ácido, además de la carbonilación de olefinas. Sin embargo, en el caso de cloruros de ácido alifáticos la decarboxilación es acompañada por la formación de olefinas internas y en las series aromáticas el rendimiento es bajo.

Efectivamente, estos mismos investigadores, probaron y observaron que el $RhClL_3$ (a'), donde L = trifenil fosfina, causa la decarbonilación de halogenuros de aroilo en excelentes porcentajes, a temperaturas relativamente bajas. En estas reacciones, una cantidad equivalente del complejo -- $RhClL_3$ (a') es consumida y convertida a un carbonil complejo $RhCl(CO)L_2$ (a) como se muestra en el esquema 4.6

Esquema 4.6



Además, a temperaturas de 200°C o más, esta reacción es catalizada por el complejo (a) requiriéndose sólo una pequeña cantidad de éste. La razón de ello es porque a esta temperatura el carbonil complejo (a) formado pierde monóxido de carbono.

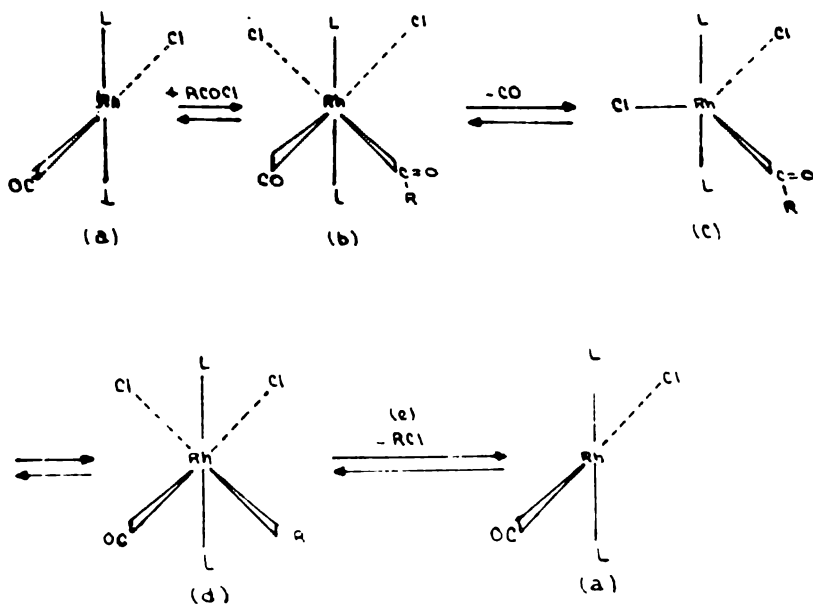
La actividad catalítica de los complejos $RhClL_3$ y $RhCl(CO)L_2$ ha sido probada y aparentemente es superior a la exhibida por el Pd. Así, halogenuros de ácido que no contienen hidrógeno β en su estructura serán decarbonilados para-

dar halogenuros de alquilo o arilo, mientras que halogenuros con hidrógenos β producirán olefinas primarias con un átomo de carbono menos, con respecto al sustrato. resultados con ambos catalizadores se representan en la tabla 4.7

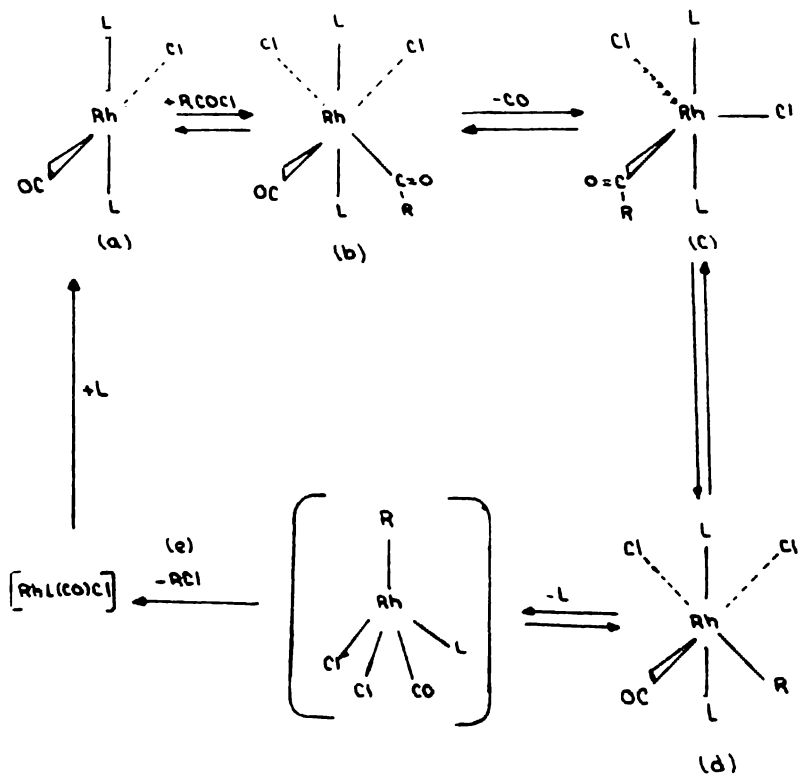
Halogenuro de ácido	Catalizador	Producto	% Conversion
Cloruro de benzilo	$RhClL_3$	Clorobenceno	90
Cloruro de p-cloro benzilo	$RhClL_3$	p-diclorobenceno	79
Cloruro de o-bromo benzilo	$RhClL_3$	o-bromoclorobenceno	78
Cloruro de o-yodo benzilo	$RhClL_3$	o-yodoclorobenceno	58
Cloruro de fenil acetilo	$RhCl(CO)L_2$	Cloruro de bencilo	60
Cloruro de benzilo	$RhCl(CO)L_2$	Clorobenceno	85
Bromuro de benzilo	$RhCl(CO)L_2$	Bromobenceno	87
Bromuro de n-octano ilo	$RhCl(CO)L_2$	1-hepteno 71% 2-, 3-heptenos 25%	96 (total)

Tabla 4.7

La decarbonilación de halogenuros de acilo catalizada en fase homogénea por compuestos de coordinación del tipo $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$, donde L = trifenil fosfina, ha sido estudiada por diferentes autores (36). El mecanismo de la misma fue determinado por Stille-Regan (28), la reacción procede de acuerdo a los esquemas 4.8 y 4.9.



Esquema 4.9



Estudios realizados sobre los intermediarios de reacción (c) y (d), los cuales se han logrado separar, llevaron a proponer los mecanismos anteriores: al del mecanismo del esquema 4.8 se le denomina "no disociativo" y al del esquema - 4.9 se le llama "disociativo".

Resulta obvio pensar que un mecanismo no disociativo se verá favorecido cuando mayor sea la cantidad de L libre - en el medio de la reacción, mientras que por el contrario, - un mecanismo disociativo se favorecerá si existe menor cantidad de L libre. A este efecto de concentración, debe sumarse, el efecto de la disociación de L, entre más disociable - sea L el mecanismo disociativo será favorecido y cuanto menos disociable sea L el mecanismo viable será el no disociativo.

La estereoquímica de los complejos (a), (c) y (d) - se determinó con ayuda de la espectroscopía I.R. y conocida - la posición que guardan los ligandos entre si es posible deducir que la eliminación reductiva o el rearrreglo de (d) a (e) - debe llevarse entre R y Cl en posición "trans" con respecto a si mismos.

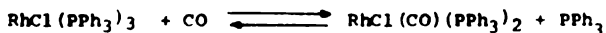
CAPITULO V.

5.1 PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.

Para las primeras pruebas catalíticas realizadas se consideraron los trabajos y resultados previamente reportados (4, 18) con el fin de determinar las condiciones óptimas, - para llevar a cabo las subsecuentes reacciones de decarbonilación en fase homogénea de halogenuros de aroilo.

En los experimentos iniciales se mezclaron 2.27×10^{-2} moles de sustrato (cloruro de benzóilo) y 4.24×10^{-5} moles del catalizador ($RhClCOCl_2$) dentro de un matraz de bola manteniendo la mezcla a una temperatura de reflujo durante varias horas, sin observarse cambio alguno.

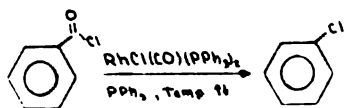
Se reporta, en la literatura, que este tipo de reacciones algunas veces pueden llevarse a cabo mediante un ligero exceso de ligante L (27), de acuerdo al equilibrio siguiente:



Por lo cual, en los siguientes experimentos se hicieron algunas variaciones como usar el sustrato inmediatamente

te después de destilado, mantener anhidras las condiciones de reacción y la más importante, la adición de un exceso de $L=1.41 \times 10^{-5}$ moles en el medio de reacción, con lo cual se -- obtuvieron resultados positivos. La cuantificación e identificación de los productos de reacción se llevó a cabo mediante espectroscopía de R.M.N., los datos obtenidos a diferentes tiempos se muestran en la tabla 5.1 y en las figuras 5.1 y 5.2

Tabla 5.1



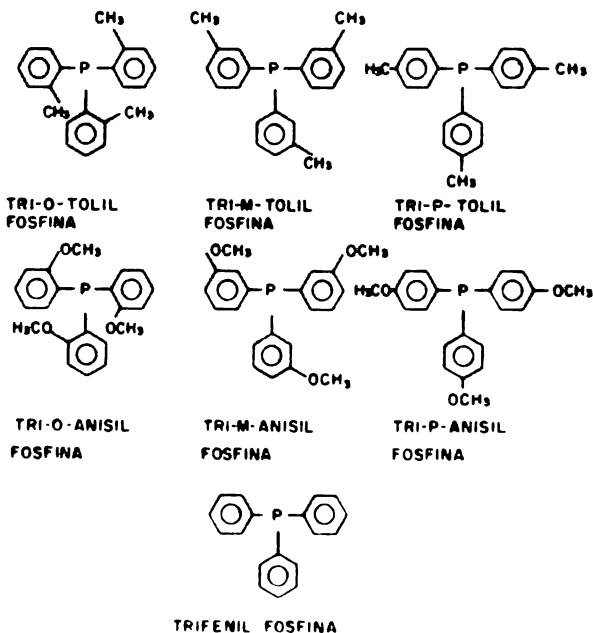
PRUEBA	TIEMPO (hrs)	%CONVERSION (CLOROBENCENO)
1	60	100
2	30	100
3	20	100
4	10	55.5
5	8	48.45
6	6	45.32
7	4	40.70

En base a estos resultados, se considero, que las condiciones más adecuadas para llevar a cabo estas pruebas catalíticas y pensando en los posibles resultados posteriores, con diferentes sustratos y catalizadores, eran las siguientes:

- a) Concentración de sustrato: 2.27×10^{-2} moles.
- b) Concentración del catalizador: 4.24×10^{-5} moles
- c) Exceso de L: 1.41×10^{-5} moles.
- d) Temperatura de reacción: reflujo del sustrato.
- e) Tiempo de reacción: 6 horas.

5.2 SINTESIS DE FOSFINAS.

Como se mencionó anteriormente, se pensó probar la actividad catalítica de una serie de complejos de coordinación del tipo trans-RhCl(CO)L_2 en donde L = trifenil fosfina, tri-tolil y trianisil fosfinas sustituidas en las posiciones orto, meta o para.



De los ligantes anteriores, solo fueron sintetizados los derivados metoxílicos según la técnica reportada previamente por Mann-Chaplin (19) de la manera siguiente:

En un matraz de bola de tres bocas se colocaron 1.4 grs. de magnesio metálico, previamente lavado con acetona, y algunos cristales de I_2 en 50 ml de éter anhidro. Posteriormente se adicionaron lentamente 10 grs. de o-bromo anisol mezclados en 10 ml de éter anhidro, dejando la mezcla durante varias horas hasta la formación del reactivo de Grignard. Todo esto se realizó bajo atmósfera inerte de gas Argón y con una agitación magnética constante.

Al reactivo de Grignard formado, se le agregó gota a gota, 1 ml de PCl_3 mezclado en 10 ml de éter anhidro, cuidando que la temperatura de reacción no se elevara bruscamente, controlando esto mediante un baño de hielo. Terminada la adición, se observó una masa blanca a la cual se le añadieron 50 ml de cloruro de amonio al 30 %, con el fin de hidrolizar la mezcla de reacción, formándose dos capas una eterea y otra acuosa, se siguió burbujeando Argón hasta eliminar la capa eterea quedando solo un precipitado blanco al cual se le adicionaron 250 ml de etanol absoluto colocando esta mezcla a re

flujo, hasta la disolución del precipitado, todo ello en el mismo matraz, bajo atmósfera inerte y con agitación magnética.

Finalmente, se filtró la solución en caliente y se enfrió apareciendo un precipitado amarillo el cual fue separado y recristalizado en etanol absoluto, obteniéndose un producto amarillo de p.f. de 188° C cuyo espectro de I.R. fué idéntico al de una muestra pura de tri-*o*-anisil fosfina reportada previamente (27) figuras 5.3 y 5.4

Siguiendo la misma técnica y método de identificación se sintetizaron, a partir de *m*-bromo anisol la tri-*m*-anisil fosfina con punto de fusión de 113°C, y a partir de *p*-bromo anisol la tri-*p*-anisil fosfina con punto de fusión experimental de 124°C.

5.3 SINTESIS DE COMPLEJOS TRANS-RhCl(CO)L₂

- Rh-1 Trans-cloro carbonil bis(trifenil fosfina) de rodio (I)
- Rh-2 Trans-cloro carbonil bis(tri-*o*-tolil fosfina)de rodio (I).
- Rh-3 Trans-cloro carbonil bis(tri-*m*-tolil fosfina)de rodio (I).
- Rh-4 Trans-cloro carbonil bis(tri-*p*-tolil fosfina)de rodio (I).
- Rh-5 Trans-cloro carbonil bis(tri-*o*-anisil fosfina)de rodio(I)

Rh-6 Trans-cloro carbonil bis(tri-*m*-anisil fosfina)de rodio (I)

Rh-7 Trans-cloro carbonil bis(tri-*p*-anisil fosfina)de rodio (I)

Excepto Rh-2 y Rh-5, la anterior serie de compuestos de coordinación de Rh(I) utilizados como entidades catalíticas en este trabajo, fueron sintetizados de acuerdo a la técnica reportada por Evans-Osborn-Wilkinson (13), de la manera siguiente:

En un matraz de dos bocas se mezclaron, 1.37×10^{-3} moles de L y 15 ml de etanol absoluto, poniéndose a reflujo y con agitación magnética; por otra parte, en un bazo de precipitados se mezclaron 3.5 ml de etanol absoluto con 3.828×10^{-4} moles (100 mg) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ adicionándose ésta mezcla lentamente a la disolución que contiene a L en ebullición. Posteriormente, se agregó gota a gota, formaldehído al 37 % hasta un cambio de coloración rojo vino a amarillo, observándose junto con este cambio la aparición de cristales, finalmente se enfrió la solución en un baño de hielo y se filtro el producto.

Los complejos Rh-2 y Rh-5 se sintetizaron, en base a una modificación de la técnica previamente reportada (2), --

realizándose lo siguiente:




Se colocaron en un matraz de bola, 15 ml de etanol degasificado y 1.372×10^{-3} moles de L, a temperatura ambiente y con agitación magnética, una vez que L se disolvió totalmente, se adicionaron 100 mgs. (3.82×10^{-4} moles) de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ mezclados en 5 ml de etanol, esta mezcla se dejó con agitación a temperatura ambiente durante 48 horas. Al cabo de las cuales se apreció un precipitado azul verdoso, el cual corresponde al complejo intermedio $RhCl_2L_2$ separándose éste de la solución.

El producto obtenido fue adicionado lentamente a 50 ml de benceno saturado de CO, contenido en un matraz de dos bocas, observándose la aparición de una coloración amarilla, terminada la adición se siguió burbujeando CO durante varias horas, separándose finalmente el producto esperado.

La identificación de estos compuestos carbonílicos fue realizada por espectroscopía en el I.R., algunos de estos espectros son mostrados en las figuras 5.5, 5.6, y 5.7 y las bandas más importantes aparecen en la tabla 5.2

Tabla 5.2

Los espectros en el I.R., fueron determinados en un espectrofotómetro Perkin Elmer Mod. 283-B en KBr.

Complejo	Aromático	Alifático	M-CO	Y P - C	P.f. °C	Rend. %
Rh_1	\checkmark C-H 3020 cm^{-1} \checkmark C-C 1480, 1430 cm^{-1} \checkmark C-H 740, 690 cm^{-1}		1970 cm^{-1}	1090 cm^{-1}	198	75.5
Rh_2	\checkmark C-H 3025 cm^{-1} \checkmark C-C 1560, 1560 1490 cm^{-1} \checkmark C-H 710, 745 80 cm^{-1}	\checkmark C-H 2960 cm^{-1} \checkmark C-H 1470 cm^{-1}	1970 cm^{-1}	1065 cm^{-1}	DESCOMPONE 232 - 238	45.6
Rh_3	\checkmark C-H 3020-3010 \checkmark C-C 1590, 1475 1490 cm^{-1} \checkmark C-H 880, 775 690 cm^{-1}	\checkmark C-H 2960, 1475 cm^{-1}	1972 cm^{-1}	1105 cm^{-1}	165	88.7
Rh_4	\checkmark C-H 3010 cm^{-1} \checkmark C-C 1600, 1490, 1560, 1600 cm^{-1} \checkmark C-H 710, 608 cm^{-1}	\checkmark C-H 1500 cm^{-1}	1975 cm^{-1}	1095 cm^{-1}	DESCOMPONE 188 - 190	95.2
Rh_5	\checkmark C-H 3030 cm^{-1} \checkmark C-C 1585, 1560, 1470 cm^{-1} \checkmark C-H 750 cm^{-1}	\checkmark C-H 2920, 2850 cm^{-1} \checkmark C-H 1475, 1428 cm^{-1}	1965 cm^{-1}	1029 cm^{-1} \checkmark C-O  1248, 1265 cm^{-1}	DESCOMPONE 220 - 225	50.7
Rh_6	\checkmark C-H 3010 cm^{-1} \checkmark C-C 1590, 1575, 1485, 1562 cm^{-1} \checkmark C-H 690, 780 cm^{-1}	\checkmark C-H 2940 cm^{-1} \checkmark C-H 1462 cm^{-1}	1979 cm^{-1}	1040 cm^{-1} \checkmark C-O  1250, 1105 cm^{-1}	140 - 145	51
Rh_7	\checkmark C-H 3010 cm^{-1} \checkmark C-C 1595, 1565, 1500, 1460 cm^{-1} C-H 600, 628 cm^{-1}	\checkmark C-H 2940, 2840 cm^{-1} \checkmark C-H 1400, 1440 cm^{-1}	1982 cm^{-1}	1028 cm^{-1} \checkmark C-O  1256, 1100 cm^{-1}	176 - 178	51

5.4 REACCION DE DECARBONILACION.

Tomando en cuenta las condiciones antes definidas - se procedió a estudiar la reacción de decarbonilación de tres halogenuros de aroillo: cloruro de benzóilo, cloruro de o-cloro benzóilo y cloruro de m-bromo benzóilo, utilizando como entidades catalíticas complejos de coordinación cuadrado plano - del tipo $RhCl(CO)L_2$ en presencia de exceso de ligante libre L, donde L = trifenil fosfina, tri-orto, tri-meta y tri-para--tolil fosfina, tri-orto, tri-meta y tri-para-anisil fosfina. A continuación se describe un experimento tipo para la reacción en cuestión.

En un matraz de bola de 15 ml fueron puestos a reflujo durante 6 horas 3.2 grs. ($2.27 \cdot 10^{-2}$ x moles) de cloruro de benzóilo recién destilado, 0.030 grs. ($4.24 \cdot 10^{-5}$ -- moles) de $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ y 0.003 grs. ($1.41 \cdot 10^{-5}$ moles)-de trifenil fosfina, al cabo de las cuales la mezcla de reacción fué destilada y el producto analizado por cromatografía--en fase gaseosa, columna compuesta de 10'1/8'' con OV-17 2 % + OF -1 1.15 % en chromosorb WAW 60-70 mallas.

Para la separación de los productos de reacción se

utilizó un cromatógrafo preparativo Varian 1520 con detector de flama de ionización, columna 6.5'1/4'' con FFAP 8% en --- chromosorb G 80-100 mallas y la identificación de los mismos fué realizada por espectroscopia de I.R. y R.M.N. por correlación de espectros de muestras puras.

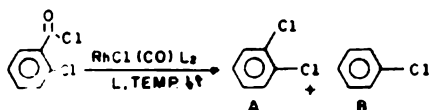
En el caso de los sustratos con sustituyentes en el anillo aromático, se obtuvieron diferentes productos así, el cloruro de *m*-bromo benzoilo da bromobenceno, dibromobenceno y *m*-bromo cloro benceno, mientras que el cloruro de *o*-clorobenzoilo dió clorobenceno y *o*-diclorobenceno. Los resultados obtenidos pueden verse en las tablas 5.3, 5.4 y 5.5.

TABLA 5.3



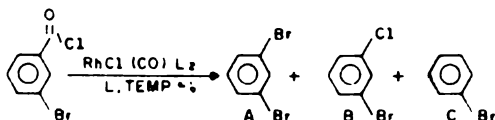
RhCl(CO)L ₂	L	Tiempo (hrs)	% de Conversión
Rh-1	trifenil fosfina	6	45.30
Rh-2	tri- <i>o</i> -tolil fosfina	6	13.04
Rh-3	tri- <i>m</i> -tolil fosfina	6	11.76
Rh-4	tri- <i>p</i> -tolil fosfina	6	55.05
Rh-5	tri- <i>o</i> -anisil fosfina	6	0.52
Rh-6	tri- <i>m</i> -anisil fosfina	6	18.36
Rh-7	tri- <i>p</i> -anisil fosfina	6	21.29

Tabla 5.4



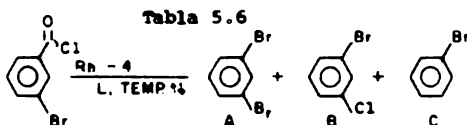
RhCl(CO)L ₂	L	Tiempo (hrs)	% de Conversión	
			A	B
Rh-1	trifenil fosfina	6	7.32	1.69
Rh-2	tri-o toliil fosfina	6	9.62	1.32
Rh-3	tri-m toliil fosfina	6	13.97	4.01
Rh-4	tri-p toliil fosfina	6	23.51	1.48
Rh-5	tri-o-anisil fosfina	6	2.93	0.48
Rh-6	tri-m-anisil fosfina	6	2.99	0.55
Rh-7	tri-p-anisil fosfina	6	12.50	1.31

Tabla 5.5



RhCl(CO)L ₂	L	Tiempo (hrs)	% de Conversión		
			A	B	C
Rh-1	trifenil fosfina	6	7.33	3.84	1.05
Rh-2	tri-o toliil fosfina	6	7.04	3.65	0.88
Rh-3	tri-m toliil fosfina	6	6.21	6.03	2.97
Rh-4	tri-p toliil fosfina	6	7.55	8.70	6.40
Rh-5	tri-o-anisil fosfina	6	1.32	2.05	1.34
Rh-6	tri-m-anisil fosfina	6	3.85	2.44	2.31
Rh-7	tri-p-anisil fosfina	6	4.81	5.58	5.56

Finalmente se llevó a cabo una reacción con el sustrato cloruro de *m*-bromo benzoílo utilizando como catalizador a Rh-4, bajo las mismas condiciones de reacción anteriores, durante 24 hrs. y se analizaron los productos de reacción -- por cromatografía de gases como puede verse en las figuras 5.8 5.9 y 5.10. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.6.



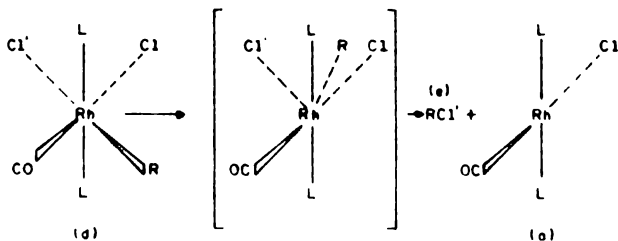
Tiempo (hrs)	Catalizador	% de Conversión		
		A	B	C
2.0	Rh-4	5.03	5.50	0.92
2.5	Rh-4	6.14	7.00	1.43
3.0	Rh-4	7.29	7.67	1.46
6.0	Rh-4	7.62	9.92	2.58
8.0	Rh-4	9.29	12.95	4.55
10.0	Rh-4	9.93	13.71	4.99
18.0	Rh-4	14.83	24.72	8.00
20.0	Rh-4	15.78	24.79	8.05
24.0	Rh-4	19.31	33.15	11.90

CAPITULO VI

6.1 DISCUSION

Al analizar las tablas 5.3, 5.4 y 5.5 es notoria la dependencia de la reacción de decarbonilación de halogenuros de aroilo debido a factores, electrónicos y estéricos, - inducidos por los cambios realizados en las fosfinas utilizadas como ligantes.

Como se puede observar en los resultados, se logra una conversión máxima de 55.05 % a 6 horas de reacción, la - cual corresponde a Rh-4 catalizador que tiene como ligante al tri-p-tolil fosfina, es evidente que debe existir un factor estérico determinante en la reacción, el cual esta de acuerdo con el mecanismo del esquema 4.8, ya que cuando procede la - reacción para ir del intermediario (d) al producto (e) se tiene lo siguiente:



El anterior mecanismo "no disociativo" esta favorecido por la adición de un exceso de ligante libre L a la reacción, ya que como es sabido (29) la fosfina libre como aditivo inhibe el mecanismo disociativo del esquema 4.9.

Como se ve en la figura anterior, en el compuesto (d) el grupo (R) debe pasar a través del plano del complejo - para formar R-Cl' con el átomo de cloro en posición "trans", ya que si la adición oxidativa de un R-X transcurre en posición "trans", en base al principio de reversibilidad microscópica, es de esperarse que la reacción en sentido contrario, eliminación reductiva de un R-X, tenga la misma estereoquímica, debido a esto a medida que se tenga un ligante L menos voluminoso el paso del grupo (R) a través del plano del complejo será menos impedido, y por tanto, el proceso se verá favorecido. Esto es lo que ocurre en todos los experimentos -- donde se utilizan ligantes poco impedidos estéricamente como es el caso de trifenil fosfina, tri-p-tolil fosfina y tri-p-anisil fosfina, ya que se sabe que el efecto de cono es similar en los ligantes arílicos no sustituidos como en aquellos -- para "sustituidos" (33).

En base a lo expresado anteriormente se esperaría - que los complejos anisilo, dado su mayor volumen, den porcentajes menores de conversión que aquellos que tengan ligantes toliilo, lo cual se corroboró experimentalmente (ver tablas 5.3, 5.4 y 5.5).

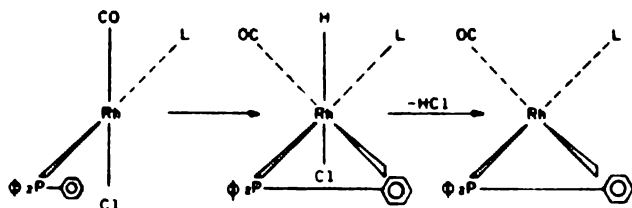
Aunado a este factor estérico, aunque de menor relevancia, aparece un factor electrónico al comparar los resultados obtenidos con los complejos Rh-1, Rh-4 y Rh-7 en -- los cuales prevalecen los mayores porcentajes de conversión, con respecto a los demás catalizadores. Explicandose esto, - debido a la mayor densidad electrónica en los anillos aromáti cos motivada por los grupos sustituyentes, lo cual trae como consecuencia que el par electrónico del átomo de fósforo este más disponible y ser donado al Rh, provocando con esto una - mayor actividad catalítica.

Al comparar las tablas de resultados vemos dos dife rencias notables entre, los porcentajes de conversión y los productos obtenidos. Los sustratos que tienen como sustituyentes a un halógeno y aquel que no lo tiene dan porcentajes de conversión distintos, pudiendose decir en base a los resul tados que, el efecto de sustituyentes retiradores de electrop

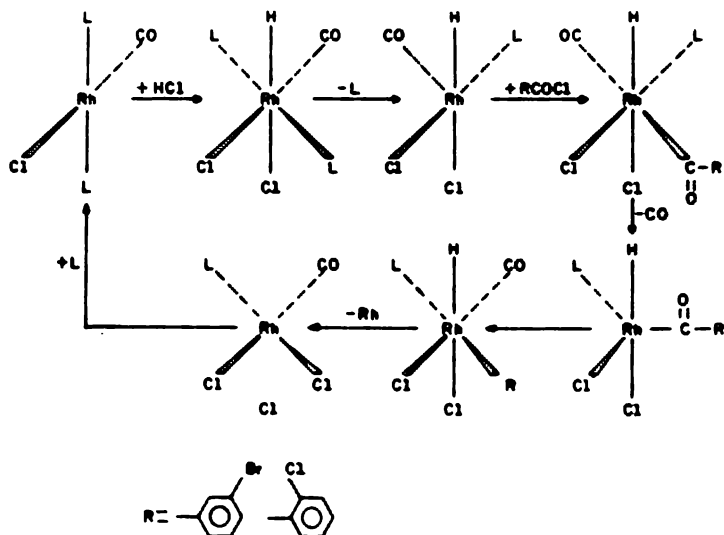
nes dentro del anillo de un halogenuro de aroillo impiden la -
activación de éste causando con ello menores conversiones.

En el caso de los sustratos que tienen sustituyentes
dentro del anillo aromático, se obtuvieron diferentes produg
tos así el cloruro de *m*-bromo bencóilo da bromobenceno, *m*-di
bromobenceno y *m*-cloro bromobenceno y el producto esperado, -
o-dicloro benceno.

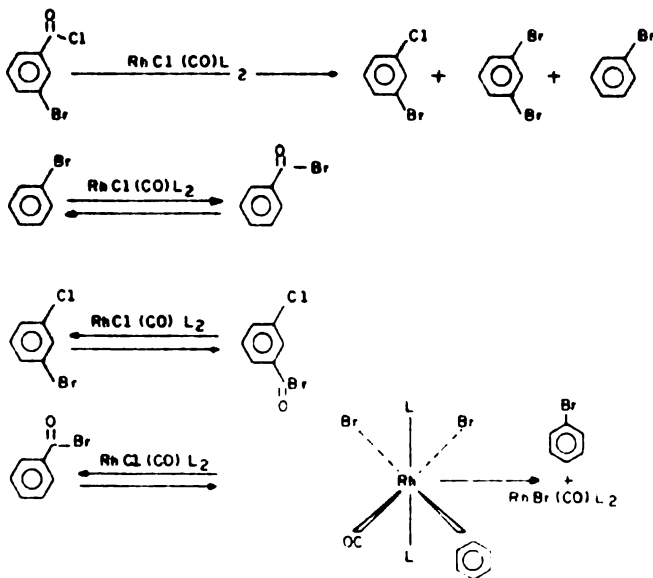
La obtención del bromobenceno y clorobenceno, como
productos de reacción, podría explicarse a partir de la exig
tencia de HCl en el medio de la reacción. Basándose en la --
evidencia de activación del enlace C-H en posición orto de la
fosfina coordinada (23), la cual da un hidruro complejo cen-
posterior pérdida de HCl, la secuencia podría ser la siguien
te:

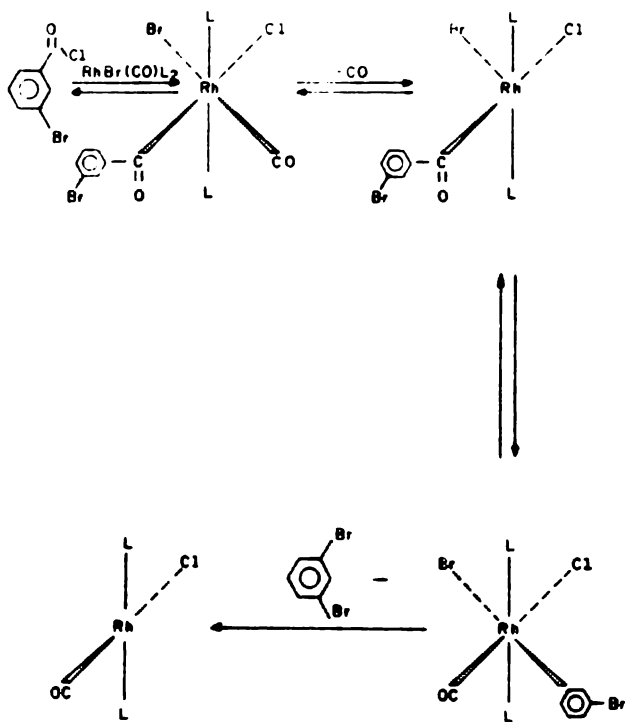


El HCl formado reaccionaría con la entidad catalítica original para dar el complejo $\text{HRh}(\text{CO})\text{Cl}_2\text{L}_2$, del cual hay evidencia de su actividad como catalizador en la formación de hidrocarburos a partir de halogenuros de ácido (6) un esquema probable sería el siguiente 6.1



La obtención del *m*-dibromobenceno podría explicarse a partir del hecho previamente reportado (6), de que al tratar bromuros de acilo en presencia de cloro-complejos, los átomos de cloro son sustituidos totalmente por átomos de bromo, para formar complejos del tipo $Rh(CO)RL_2Br_2$, la formación del cual podría ser representada en el esquema 6.2





Esquema 6.2

CONCLUSIONES

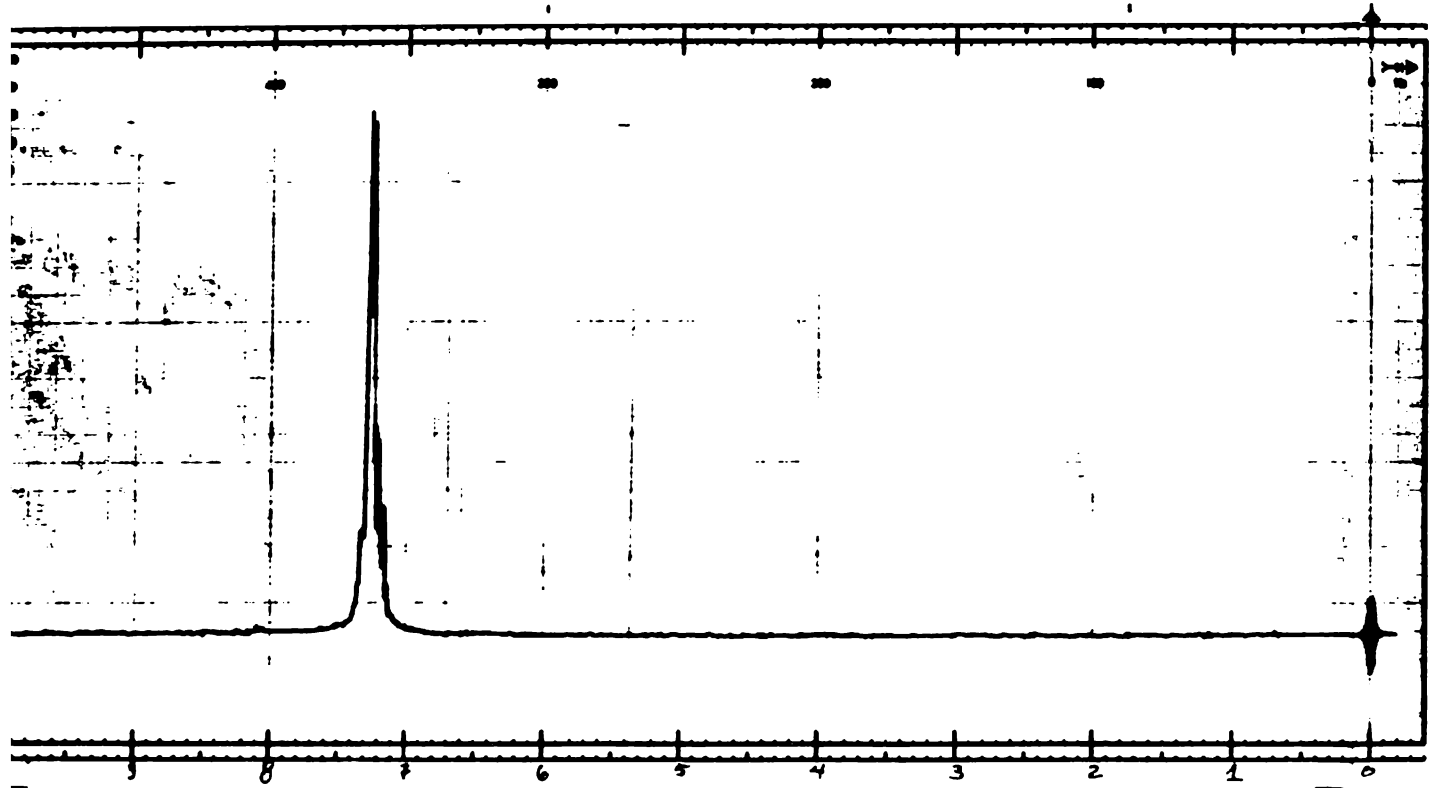
1.- Se probó la actividad catalítica de la serie de complejos $RhCl(CO)L_2$, encontrándose un factor que depende del volumen del ligante en cada complejo utilizado como catalizador. Rh-1---Rh-7, característica no reportada previamente.

2.- En adición a este efecto estérico, parece encontrarse un efecto electrónico, el cual se hace patente al comparar los porcentajes de productos usando complejos con ligantes " para " sustituidos con respecto al complejo con trifenil fosfina, característica tampoco reportada.

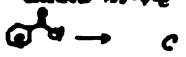
3.- Se encuentra que sustituyentes retiradores de electrones, dentro del anillo del halogenuro de aroilo, afectan disminuyendo el porcentaje de conversión en la reacción -- de decarbonilación.

4.- Se sugiere un esquema (6.1), para la formación de bromobenceno y clorobenceno a partir de m-bromo benzóilo y cloruro de o-cloro benzóilo respectivamente.

5.- Se propone un esquema (6.2), para la formación del derivado dibromado a partir de cloruro de m-bromo benzóilo.



NAME:
 NUMBER: 0225
 COURSE: I.C. DATE: 11/10/69
 NAME: Dr. Robert L. Cox
 ANALYST:

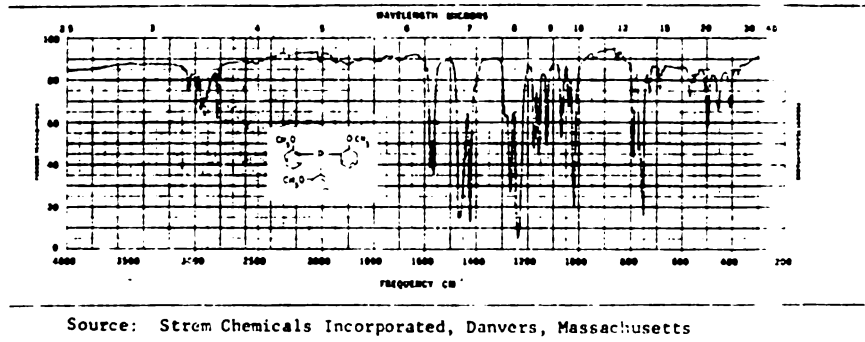


CONCENTRATION:
 SOLVENT: 4.0% B

Integration	Area	Height	Chemical Shift (ppm)
100%	100	100	7.2
100%	100	100	0

TMS:
 SOLVENT:

TRIS(o-METHOXYPHENYL) PHOSPHINE

 $C_{21}H_{21}O_3P$

M.W. 352.37

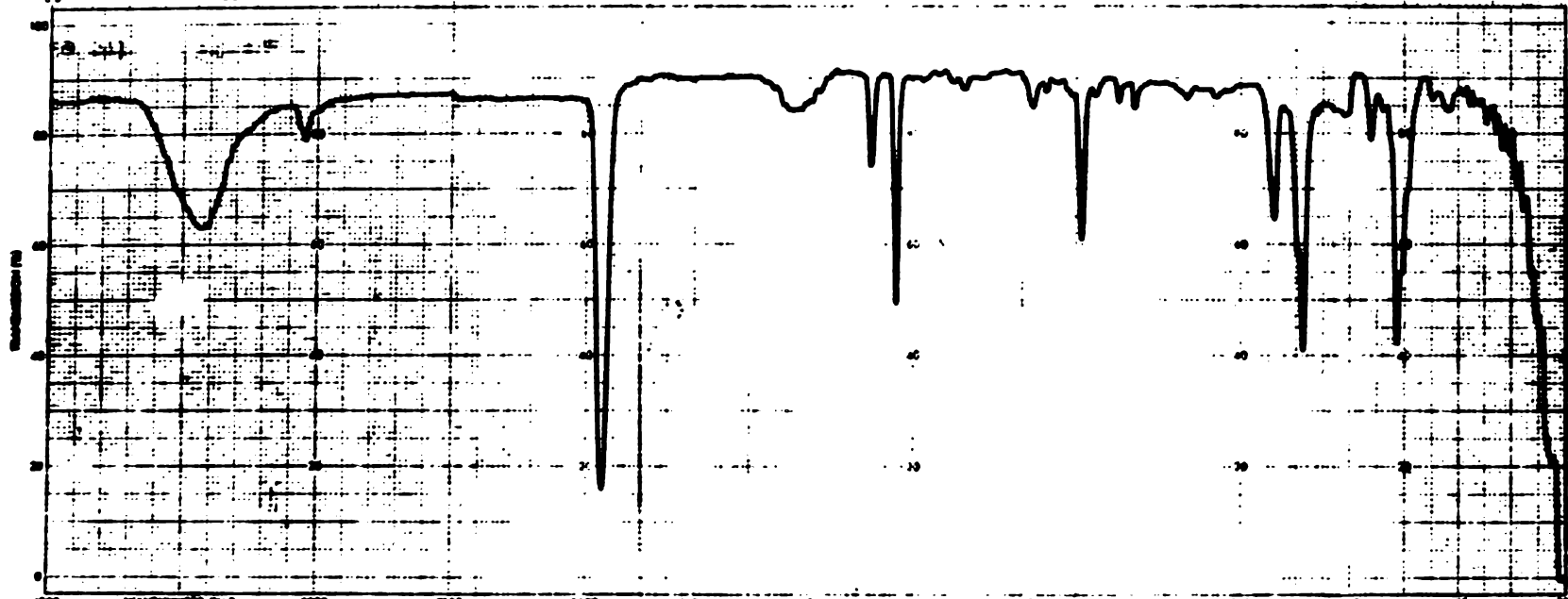
M.P. 190°C

KBr Wafer

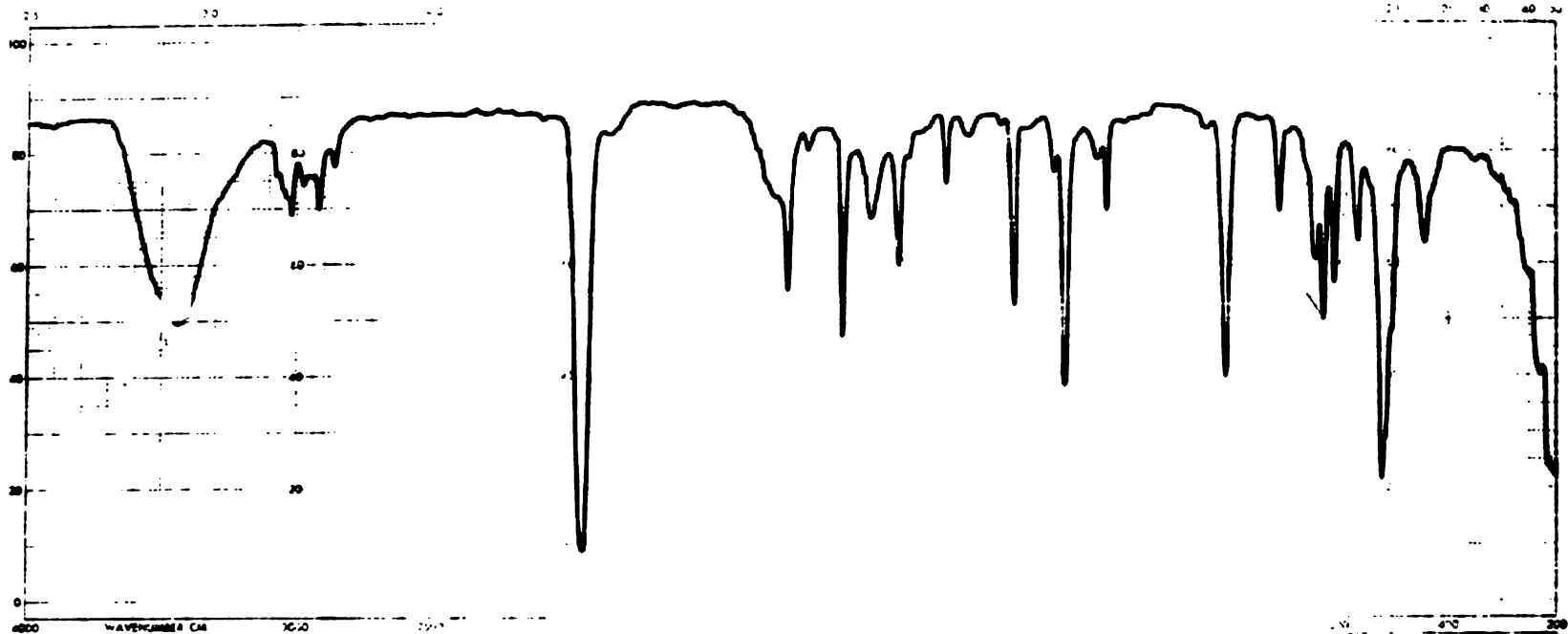
GILFILLER
 ANALYTICAL INSTRUMENTS
 1972

23082 K

Fig. 5.4
 Fig. 5.4

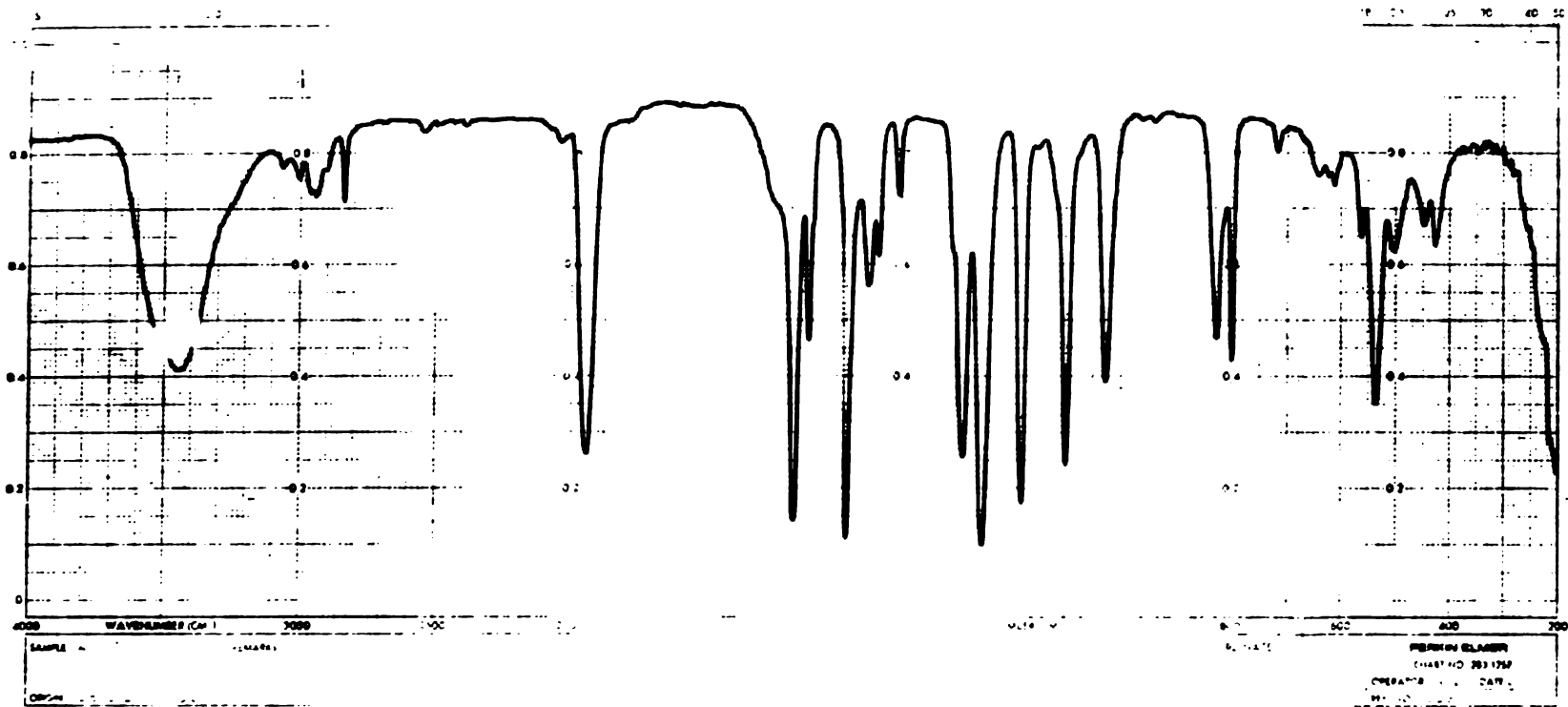


4000	WAVENUMBER (CM⁻¹)	3000	2000	1500	1000	500	400	300	200
SAMPLE	PHENOL (C ₆ H ₅ O)	SOLVENT	CHLOROFORM	CONCENTRATION	10% (W/V)	CELL PATH	0.5 CM	REFERENCE	None
OPERATOR	ALBERT J. LEE	INSTRUMENT	PERKINELMER 521	SCAN RATE	2 CM⁻¹	RESOLUTION	4 CM⁻¹	DATE	10/15/67
								REPRODUCED BY	OPERATOR
								FILE NO.	408



Sample: *Acetic acid*
 Cu-2-Rh-4
 Date: 4/10/50

PELTON ELMER
 - 43175
 - 3/10/50
 101



714.5

Fig. 5.8

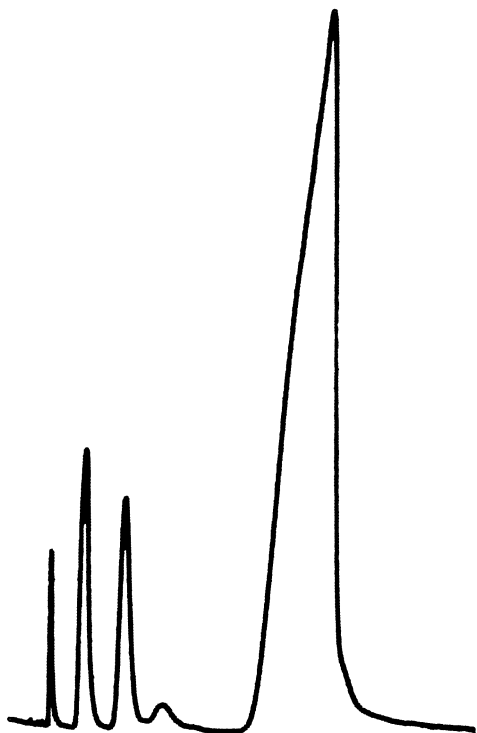


FIG 5.9

Fig. 5.9

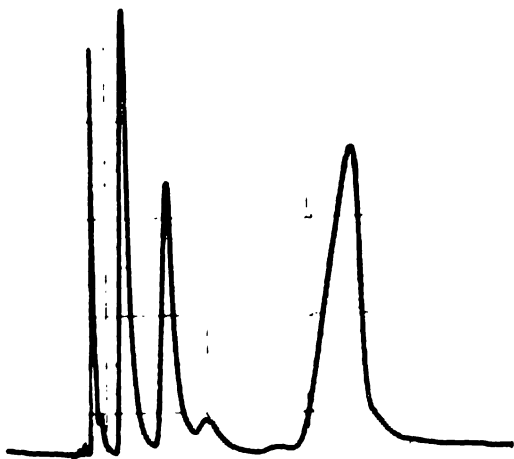
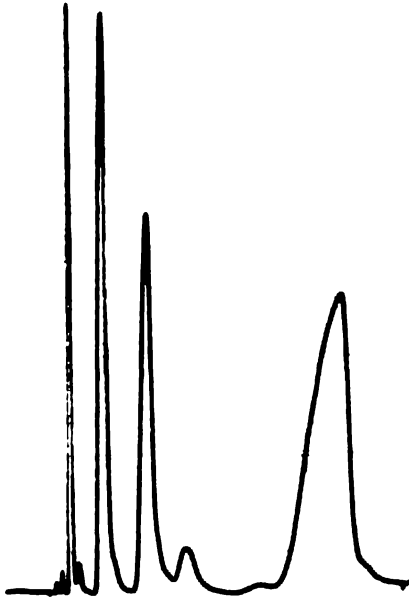


Fig. 5.10

Fig. 5.10



BIBLIOGRAFIA

- 1.- Basolo, F., Pearson, R.G., Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 3
68, (1961)
- 2.- Bennet, M.A., Longstaff, P.A., J. Am. Chem. Soc. 91, 6266
(1969).
- 3.- Bird, C.W., Transition Metal Intermediates in Organic -
Synthesis. Academic Press Inc. (London)1966.
- 4.- Blum, J., Tetrahedron Letters, 15 1605 (1966)
- 5.- Blum, J., Rosenman, H., Bergmann, E.D., J. Org. Chem. 33
1928, (1968).
- 6.- Blum, J., Oppenheimer, E., Bergman, E.D., J. An. Chem
Soc., 89, 2338 (1967).
- 7.- Breslow, D.S., Heck, R.F., Chem. Ind. (London) 1960, 1
467.
- 8.- Collman, J.P., Acc. Chem. Res., 1, 136 (1968)
- 9.- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Química Inorgánica Avanzada,
Ed. Limusa, S.A., Mex. D.F., 1974.

- 10.- Dovek, I.C., Wilkinson, G., J. Chem.(A), 2604 (1969).
- 11.- Dowden, D.A., Endeavour, 24 69 (1965)
- 12.- Evans, D., Osborn, J.A., Wilkinson, G., J. Chem. Soc. (A), 3133 (1968).
- 13.- Evans, D., Osborn, J.A., Wilkinson, G., Inorganic Synthesis, Vol. XI, 99 (1969).
- 14.- Frost, A.A., Pearson, G.R., Kinetics and Mechanism. 2^a - Edition, Jhon Wiley & Sons, Inc. New York London (1961)
- 15.- Halpern, J., Acc. Chem. Res., 3, 386 (1970)
- 16.- Henrici-Olivé, G., Olivé, S., Angew. Chem. Internat. Edit 10, 105 (1971)
- 17.- Kochl, J.K., J. Amer. Chem. Soc. 87, 2500 (1965). Ibid. J. Org. Che., 30, 3265 (1969)
- 18.- Lau, K, S.Y., Becker, Y., Huang, F., Baenziger, N., Stille, J.K.J.Am. Chem. 99 5664 (1977)
- 19.- Mann, F.G., Chaplin, E.J., J. Chem. Soc., 527 (1937)

- 20.- Mason, R., Meek, D.W., Ang. Chem. Int. Engl., 17, 183 --
(1978).
- 21.- Mawby, R.J., Basolo, F., Pearson, R.G., J. Am. Chem. Soc.,
86, 5043 (1964).
- 22.- Osborn, J.A., Endeavour, 26, 144 (1967).
- 23.- Parshall, G.W., Acc. Chem. Res., 3, 139 (1970)
- 24.- Purcell, K.F., Kotz, J.C., Química Inorgánica, Ed. Reverté
S.A., Barcelona España 1979.
- 25.- Roelen, O., Angew. Chem., 60 62 (1943).
- 26.- Sadtler Research Laboratories Inc., Researches, Editors
& Publishers Philadelphia (1974).
- 27.- Stille, J.K., Huang, F., Regan, M.T., J. Am Chem. Soc.,-
96,1518 (1974).
- 28.- Schrauzer, G.N., Acc. Chem. Res., 1, 97 (1968)
- 29.- Stille, J.K., Regan, M.T., J. Am Chem. Soc., 96, 1508 --
(1974).

- 30.- Tolman, C.A., J. Am. Chem. Soc., 92 2953 (1970).
- 31.- Tolman, C.A., J. Am. Chem. Soc., 92 2956 (1970).
- 32.- Tolman, C.A., Meakin, D.Z., Linder, D.L., Jesson, J.P.,
J. Am. Chem. Soc., 96 2762 (1974).
- 33.- Tolman, C.A., Chem. Rev. 77 313 (1977)
- 34.- Tsuji, J., Morikawa, M., Kiji, J., Tetrahedron Letters,-
1437 (1963).
- 35.- Tsuji, J., Ohno, K., Kajimoto, T., Tetrahedron Letters,50
4565 (1965).
- 36.- Tsuji, J., Ohno, K., Tetrahedron Letters, 39, 4713 (1966)
- 37.- Tsuji, J., Ohno, K., Tetrahedron Letters, 23,2173 (1967)
- 38.- Ugo, R., Pasini, A., Fusi, A., Cenini, S., J. Am. Chem.-
Soc.
- 39.- Vaska, L., DiLuzio, J.W., J. Am. Chem. Soc., 84 670(1962)