

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CATALISIS HOMOGENEA CON COMPLEJOS
DE COBALTO III

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

MARIO RAFAEL ALBERTY GARCIA



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.

LAB Tesis
AÑO 1973
FECHA
PROC Ht 9



QUINICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE	:	PROFESOR	RAUL CETINA ROSADO
V O C A L	:	"	JACOBO GOMEZ LARA
SECRETARIO	:	"	ANTONIO CAMPERO CELIS
1er. SUPLENTE	:	"	CUTBERTO RAMIREZ CASTILLO
2o. SUPLENTE	:	"	JUAN M. FRITZ CORONA
ASESOR DEL TEMA	:	"	JACOBO GOMEZ LARA
SUSTENTANTE	:		MARIO RAFAEL ALBERTY GARCIA

Esta tesis fue dirigida por el Doctor Jacobo Gómez Lara,
Jefe del Departamento de Química Inorgánica del
Instituto de Química de la UNAM,
por encargo del Doctor Raúl Cetina Rosado

Agradezco la colaboración del Doctor Arthur F. Díaz,
de la Universidad de California en San Diego

A

Rafael Antonio
Elia Luz
Martha Lida
Tania Leonora
Leona
Dora
Policarpo
Héctor

A la familia Escaip Karam

A mis compañeros del Piso 11 de la Torre de Ciencias

I N D I C E.

CAPITULO I

Generalidades	"	1
---------------	---	---

CAPITULO II

2. 1. Estructura y reactividad de los Complejos	"	5
2. 2. Ligandos	"	7
2. 3. Características particulares de los ligandos polidentados	"	11
2. 4. La molécula de oxígeno como ligando	"	12

CAPITULO III

3. 1. Compuestos organometálicos de elementos de transición	"	15
3. 2. Complejos olefínicos	"	16
3. 3. Enlace metal-olefina	"	17
3. 4. Enlace 1-3Butadieno-metal	"	19

CAPITULO IV

4. 1. Complejos de metales de transición como catalizadores	"	20
4. 2. Mecanismos de catálisis	"	23
4. 3. Cambios en los estados de oxidación	"	24
4. 4. Cambios de isomería óptica	"	24
4. 5. Comportamiento de los complejos como ácidos y bases	"	25
4. 6. Mecanismos de adición	"	26

4.7.	Reacciones de inserción de los grupos con los ligandos	p.	31
4.8.	Reacciones de ligandos coordinados	"	34
4.9.	Reacciones nucleofílicas	"	36
4.10.	Transferencia intramolecular de hidrógeno	"	38
4.11.	Reacciones de oxígeno molecular	"	39

CAPITULO V

5.1.	Desarrollo de un complejo como catalizador	"	41
5.2.	Coordinación del reactivo	"	44
5.3.	El papel del ligando en la catálisis	"	46
5.4.	Efectos debidos a los sistemas electrónicos sigma	"	47
5.5.	Efectos debidos al sistema electrónico Pi	"	49
5.6.	Ligandos de carbono con equilibrio sigma-pi	"	50
5.7.	Fuerza de enlace del ligando	"	51
5.8.	Efectos estéricos	"	52
5.9.	Heterogenización de procesos normalmente homogéneos	"	52

CAPITULO VI

6.1.	Síntesis de catalizadores	"	54
6.2.	Oxidación catalítica de estireno	"	55
6.3.	Cinética de oxidación de estireno	"	60

DISCUSION DE RESULTADOS	"	62
-------------------------	---	----

CONCLUSIONES	"	63
--------------	---	----

BIBLIOGRAFIA	"	64
--------------	---	----

C A P I T U L O I.

G E N E R A L I D A D E S.

Desde hace 70 años, los estudios sobre catalizadores se han concretado a los fenómenos de interfase sólido-fluido, por ser estos sistemas más económicos, debido a que normalmente los catalizadores sólidos no tienen el inconveniente de la recuperación, pero se desactivan con el tiempo.

Con los estudios de la química de los compuestos de coordinación se llegó a conclusiones favorables en lo concerniente a la introducción de grupos en núcleos activos (S_{N1} y S_{N2}), a semejanza de los mecanismos en la química orgánica.

Gracias a la facilidad de los metales de transición de unirse a otros grupos para formar iones denominados complejos, es posible introducir grupos activos en el compuesto de coordinación, para que una reacción conocida pudiera llevarse a cabo.

Un ion complejo es una partícula cargada que contiene más de un átomo, un ion con un átomo central, rodeado o coordinado por un número

ro de átomos o grupos a los cuales está coordinado el metal..

De lo anterior podemos establecer una estequiometría de los -
compuestos de coordinación, según el mencionado número de ésta, dando-
nos distintas figuras: lineales, cuadro plano, octaédricas, tetragonales, -
que no son más que octaedros alargados, y tetraédricas.

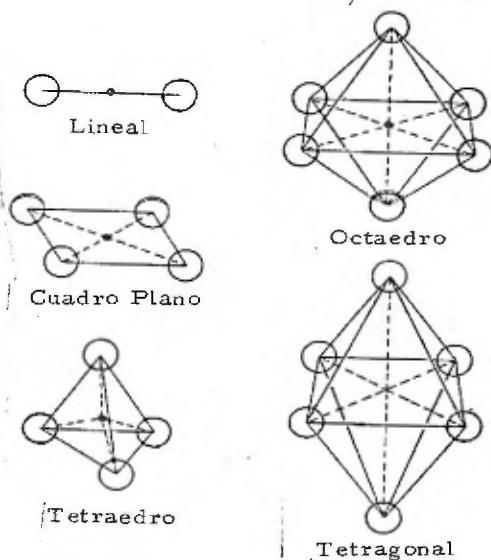


Figura 1

Distintas formas geométricas de
los compuestos de coordinación

POR QUE Y COMO SE FORMA UN COMPLEJO.

La formación de un complejo está determinada principalmente
por el átomo central, siendo éste particularmente un metal de transición.

Estos metales se comportan de tal manera, que sus orbitales -internos se llenan antes que los externos. Nótese este comportamiento en los distintos subniveles de la siguiente tabla:

CONFIGURACION ELECTRONICA DE LOS
ELEMENTOS DEL GRUPO VII

No. Atómi co	Elemento	Principales Niveles																		
		1		2		3		4		4		6								
		Subniveles																		
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f	
26	Hierro Fe	2	2	6	2	6	6	2												
27	Cobalto Co	2	2	6	2	6	7	2												
28	Níquel Ni	2	2	6	2	6	8	2												
44	Rutenio Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1									
45	Rodio Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1									
46	Paladio Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
76	Osmio Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2					
77	Iridio Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2					
78	Platino Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1					

Se debe hacer notar, cómo dentro del subnivel d, el número de electrones aumenta progresivamente de 6 a 10, mostrando mayor actividad catalítica los que tienen la configuración d⁸. Se manifiesta más esta propiedad en los metales del grupo VII, siendo éstos los que más tendencia -presentan a formar compuestos de coordinación.

La catálisis heterogénea ha profundizado sus estudios en los --metales del grupo VII. Se ha determinado el poder absorbente y en la ma-

yoría de los procesos en que intervienen como catalizadores, en la interfa-
se fluido-sólido, han sido muy efectivos, ya sea como metales o como sa-
les.

Por lo tanto, es interesante el estudio de la configuración elec-
trónica de los metales de este grupo al coordinarse con otras moléculas y
formar iones complejos con relativa facilidad, tomando en cuenta también
que el átomo coordinante debe tener cuando menos un par de electrones --
no compartido, para poder llevar a cabo la unión. A este átomo se le de-
nomina átomo donador.

G R U P O

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII		IB	
21 44.956 Sc	22 47.90 Ti	23 50.942 V	24 51.996 Cr	25 54.938 Mn	26 55.847 Fe	27 58.933 Co	28 58.71 Ni	29 63.54 Cu
39 88.905 Y	40 91.22 Zr	41 92.906 Nb	42 95.94 Mo	43 (99) Tc	44 101.07 Ru	45 102.905 Rh	46 106.4 Pd	47 107.870 Ag
57 138.91 La*	72 178.49 Hf	73 180.940 Ta	74 183.85 W	75 186.2 Re	76 190.2 Os	77 192.2 Ir	78 195.09 Pt	79 196.967 Au
89 (137) Ac**	* Serie Lantánida Serie Actínida							

C A P I T U L O I I .

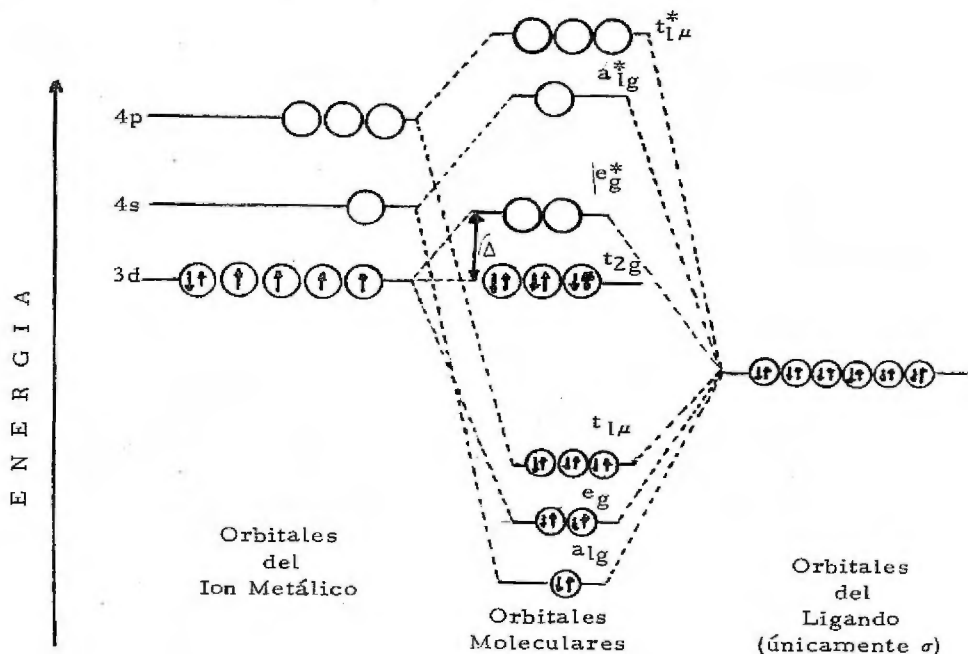
2. 1. ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS.

La mayoría de las reacciones catalíticas homogéneas implican la formación de complejos de metales de transición, directamente con los que están al final de cada serie; notablemente sobre los del grupo del platino: Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt. La configuración electrónica de todos estos átomos van desde d^6 hasta d^{10} , siendo importantes los de configuración d^8 . Los complejos de interés catalítico son generalmente (aunque no invariablemente), de spin apareado o de bajo spin; se entiende lo anterior en un complejo, dentro del cual hay sitios vacantes suficientemente grandes, que permitan ocupar los orbitales más estables (apareándose inclusive, antes que se ocupen los de alta energía).

Esta tendencia se debe a que los números de coordinación más altos poseen pocos electrones d , que pueden ser acomodados en orbitales estables del complejo.

En las configuraciones donde los niveles de valencia del átomo

metálico contienen 18 electrones, la tendencia es a ser estable (regla de los gases inertes, o de los números atómicos efectivos), mientras que en las configuraciones donde se excede este número, la inestabilidad es manifiesta.

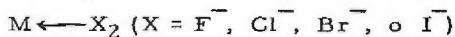


El diagrama anterior explica cómo en los tres orbitales estables t_{2g} (no hay enlaces sigma o un posible enlace pi muy débil en el caso de ligandos como CO o CN), pueden acomodarse hasta seis electrones d, cualquier electrón adicional es forzado a ocupar uno de los orbitales e_g^* , que son antienlazantes en los complejos de interés. Esto resulta en una desestabilización general del número de coordinación 6, en favor de -

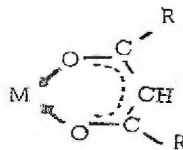
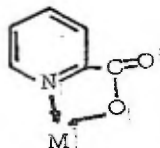
un número de coordinación menor que permite que un gran número de electrones d ocupen orbitales estables. Tomando en cuenta que los orbitales e_g^* en compuestos con un número de coordinación bajo quedan vacíos, éstos funcionan a manera de centros activos en la catálisis homogénea. Se puede llegar a las mismas conclusiones tomando en cuenta que si el ligando tiene orbitales π , se producirán modificaciones similares en el orbital molecular del complejo.

2.2. LIGANDOS.

El papel de un ligando es el de donar un par de electrones a un catión simple:



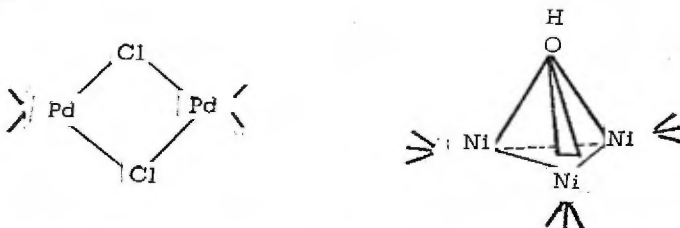
Algunos donadores se presentan en conjuntos de dos o más en un solo ligando capaz de usar todos los donantes simultáneamente para formar enlaces con el mismo metal. Estos ligandos se llaman polidentados (o multidentados) y quelatantes:



Otro papel importante de los ligandos es el de actuar como ---

puentes, en muchos casos son ligandos monodentados los que tienen esa -- propiedad. Esto significa que un solo átomo forma dos (o aun tres) enla- ces entre los diferentes metales.

Para ligandos monoatómicos como los iones halogenuros y --- aquellos que poseen únicamente un átomo donador, la forma de puente más probable es:



Algunos ligandos tienen más de un átomo donador que a veces - funciona como puente bidentado:

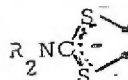


OTROS LIGANDOS POLIDENTADOS.

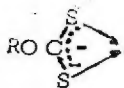
Ligandos bidentados. Hay un número muy elevado de ellos. -- Una clasificación se basa en el número de átomos en el anillo formado:

- i. Anillos de 4 miembros:

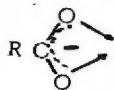
ditio-carbamato: R_2 dtc:



xantatos:

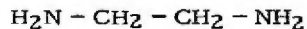


carboxilatos:

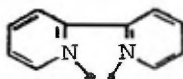


ii. Anillos de 5 miembros:

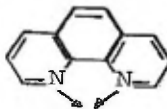
Etilendiamina:



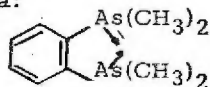
2-2' biperidina:



1-10 fenantrolina:



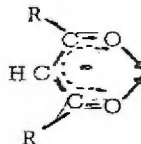
o-fenilen-bis dimetil arsina:



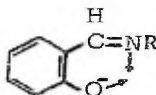
1,2 bis (difenil fosfina) etano:

iii. Anillos de 6 miembros:

beta dicetonas; acetyl-acetona:



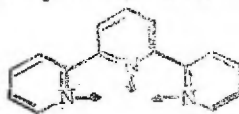
Salicil diiminato:



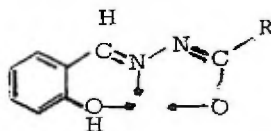
iv. Ligandos tridentados:

Algunos son obligadamente planos, como es la

terpiridina:

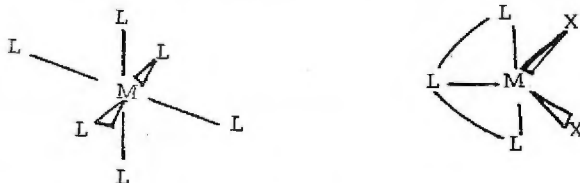


acil hidrazonas del
salicil aldehído:

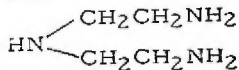


y muchos similares, donde la conjugación pi favorece la planaridad.

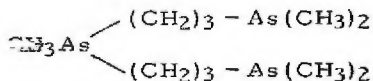
Estos ligandos forman complejos del siguiente tipo:



Hay algunos ligandos flexibles, como lo es la dietilen triamina:



bis (3-dimetil arsinil propil) metil arsina:



que forman igualmente coordinación meridional y facial, — como en el caso de:



v. Ligandos cuadridentados:

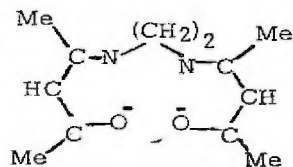
Son tres tipos principales:

Cadena abierta no ramificada:

trietilen tetramina: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$

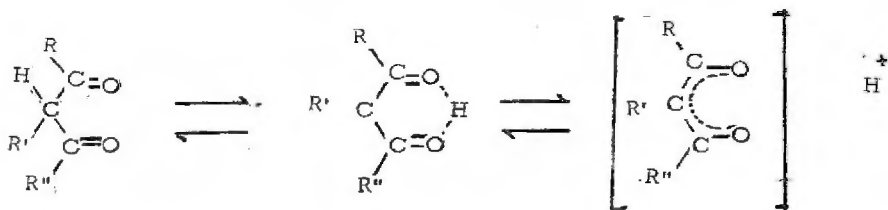
bases de Schiff derivadas

de beta dicetonas:



2.3. CARACTERISTICAS PARTICULARES DE LOS LIGANDOS POLIDENTADOS, COMPLEJOS BETA DICETONICOS.

Se hace mención especial por tratarse de los ligandos utilizados en el desarrollo experimental de este trabajo. Las beta dicetonas tienen la propiedad de formar aniones estables como resultado de la enolización seguida de una ionización:



Estos iones beta cetoenólicos forman complejos estables con los iones metálicos. El más común es la acetil acetona, que en forma iónica se representa como ac ac^- . $\text{R} = \text{R}'' = \text{CH}_3$ y $\text{R}' = \text{H}$.

Entre las relaciones estequiométricas más comunes en complejos están $\text{M}(\text{diceto})_3$ y $\text{M}(\text{diceto})_2$, con isomería óptica, esto es, enantioformismo.

En presencia de buenos donadores de electrones como H_2O , ROH o piridina, el metal expande su número de coordinación de 4 a 5 o 6. En este caso se forman los complejos de tipo $trans-M(diceto)_2L_1$.

2.4. LA MOLECULA DE OXIGENO COMO LIGANDO.

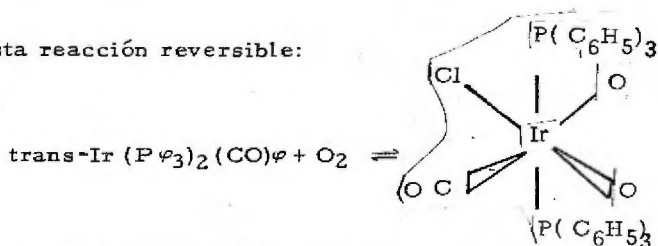
El oxígeno molecular reacciona con los complejos de los metales de transición. Se ha encontrado que esta molécula puede unirse al átomo central y formar un ligando que se denomina dioxígeno. Esta reacción con el complejo se denomina dioxigenación, diferenciándola de un cambio en donde el O_2 pierde su identidad.

Las reacciones de oxigenación son comúnmente reversibles. Esto significa, que aumentando la temperatura y/o disminuyendo la presión parcial del O_2 , el ligando dioxígeno puede ser desplazado por disociación o transferido a otro ion aceptor (siento éste oxidado por consecuencia). El proceso de la oxigenación reversible juega un papel importante en los procesos biológicos. El ejemplo más conocido es el de la hemoglobina: ésta fija moléculas de oxígeno dentro de su estructura, oxigenando la sangre de algunos animales superiores.

Ciertos complejos de cobalto, como se verá después, tienen la particularidad de coordinarse con moléculas de oxígeno; pero el mecanismo no ha sido determinado con precisión.

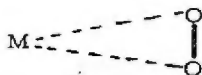
Cierto complejo de iridio descubierto por Vaska (1) en 1963, --

presenta esta reacción reversible:



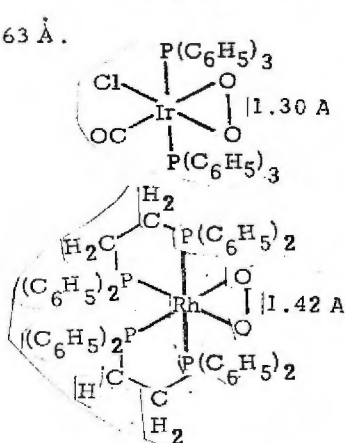
Se han preparado algunos complejos diamagnéticos de dioxígeno con sales de Fe, Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt. (2).

A todos estos complejos se les han hecho estudios de difracción de rayos X, apreciándose que el átomo metálico forma un triángulo isósceles con el dioxígeno

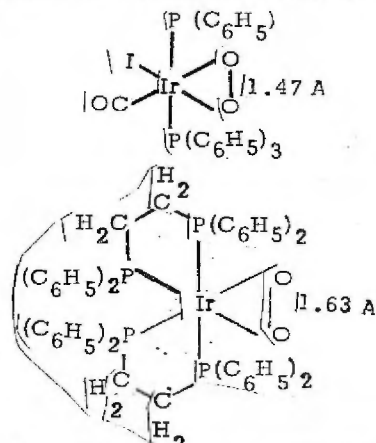


Puede apreciarse cómo las distancias varían de 1.31 Å hasta -

1.63 Å.



Formados reversiblemente



Formados irreversiblemente

Esta variación depende de la densidad electrónica en el átomo metálico, que a la vez depende de los otros ligandos.

Además, hay una estrecha correlación entre la longitud del enlace O-O y el grado de reversibilidad de la reacción; los compuestos -- con el enlace O-O más grande se forman irreversiblemente.

Los trabajos de Cook, Nakamura y L. Vaska (3), tratan de describir la naturaleza del enlace metal-dioxígeno, explicando que la reacción es una oxidación aditiva.

La formación del complejo dioxígeno es una de las reacciones más interesantes para la oxidación catalítica de especies, tales como SO₂ y compuestos orgánicos no saturados (*).

(*) Este tipo de reacciones será visto detenidamente al final del capítulo IV.

3.1. COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE ELEMENTOS DE TRANSICION.

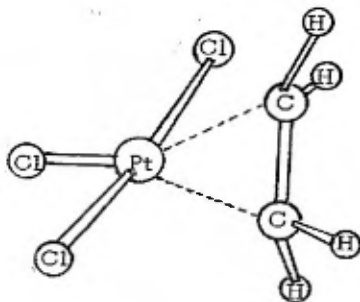
El estudio de los derivados organometálicos se efectuó a raíz de los anteriores, hechos en metales no transicionales y metaloides.

Los metales de transición forman compuestos con enlaces sigma, no perpendiculares al plano de la olefina. Los alquilos y arilos binarios son térmica y químicamente menos estables que los que presentan enlaces pi.

Los hidrocarburos no saturados y sus derivados se caracterizan por un orbital d, formando con el metal una estructura particular. Además de los compuestos orgánicos, pueden coordinarse especies lábiles, sustituibles en reacciones con olefinas, acetilenos y sus derivados. Estas reacciones incluyen la incorporación de monóxido de carbono y/o hidrógeno (reacciones de hidroformilación).

3.2. COMPLEJOS OLEFINICOS.

En 1830, Zeize, un farmacéutico danés, aisló y caracterizó un compuesto de estructura $\text{PtCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$, que se conoce actualmente como dímero unido por puentes de Cl. Aisló también, de los productos de reacción del cloroplatinato con etanol, las sales del ion $(\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{PtCl}_3)^-$. Las estructuras de esos complejos fueron determinadas recientemente; pero se les consideró como el primer derivado organometálico de los elementos de transición.



Después se encontró que los halogenuros de los iones simples del Pt^{II} , Cu^{I} , Ag^{I} , Hg^{II} y Pd^{II} forman complejos con una gran variedad de olefinas. De esta manera, el cloruro cuproso en suspensión acuosa absorbe etileno, los dos componentes deben estar más allá de su límite de solubilidad normal y en una relación 1:1. El halogenuro cuproso sólido también absorbe la olefina gaseosa, pero la presión de disociación complejo es muy alta.

La reacción de iones Ag^{I} con sustancias insaturadas ha sido-

estudiada por métodos físicos en función de su distribución en el equilibrio entre una fase acuosa y una fase orgánica. Los resultados pueden ser catalogados dentro del tipo:

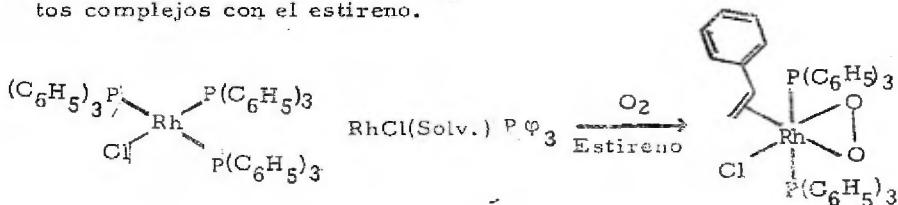


Ciertas olefinas poseen tendencias que pueden ser modificadas por factores estéricos e inductivos. En algunos casos, la interacción de hidrocarburos con iones Ag^+ da precipitados cristalinos que pueden ser utilizados para purificar olefinas. Así, el ciclooctatetraeno (COT), o el biciclo 2-5-heptadieno, agitados fuertemente en una solución acuosa de perclorato o nitrato de plata, da cristales blancos de olefina. AgClO_4 o 2 olef. AgClO_4 , dependiendo de las condiciones (4). El benceno con AgNO_3 , AgClO_4 o AgBF_4 también forma complejos cristalinos. En el $(\text{C}_6\text{H}_6\text{Ag}) + \text{ClO}_4^-$ el ion metálico está localizado asimétricamente con respecto al anillo.

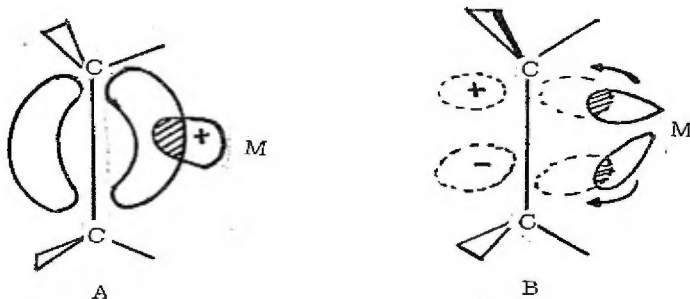
3.3 ENLACE METAL-OLEFINA.

Puede clasificarse de acuerdo al número de dobles enlaces.

Monoolefínico. Como fue descrito en la sal de Zeise, o en ciertos complejos con el estireno.



La descripción más aceptada es la del Orbital Molecular OM de Dewar-Chat t que está de acuerdo con los parámetros estructurales obser vados.



Puede apreciarse que el enlace consiste de dos componentes interdependientes; A) Superposición de la densidad electrónica pi de la olefina con un orbital aceptor tipo sigma del metal y B) Una retrodonación resultante del flujo de la densidad electrónica del orbital lleno d_{xz} u otro orbital híbrido $d-pi = p-pi$ hacia un orbital delocalizado sobre los carbonos. Lo anterior también es aplicable a ligandos relativamente débiles, como el CO e implica la retención del doble enlace.

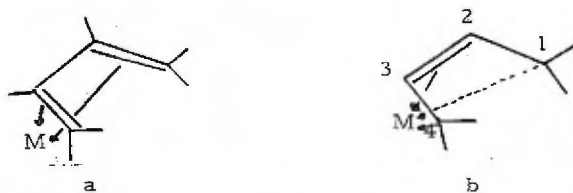
Esto quiere decir que la donación de electrones pi al orbital me tállico sigma y la introducción de electrones dentro del anti-enlace pi, debililita los enlaces olefínicos; provocando un alargamiento en el enlace -- C-C, exceptuando el caso de la sal de Zeize. Se puede concluir que el --alargamiento del enlace C-C permita la entrada de sustituyentes electrofílicos a la olefina.

La idea cualitativa importante del enlace metal-olefina es el --

carácter dual.

3.4. ENLACE 1-3 BUTADIENO-METAL (DIOLEFINICO).

Se representa como:



(a) Indica que hay dos interacciones metal-olefina más o menos independientes y (b) que hay enlaces sigma hacia C-1 y C-4, acoplados con una interacción metal-olefina en C-2 y C-3.

Las interacciones con metales como Ru, Rh, Co, Fe, etc., provocan alargamientos en los enlaces dobles y en los simples. El butadieno puede entonces promoverse de un estado base a otro excitado, extrayendo un electrón del orbital ocupado de más alto nivel y colocándolo en el orbital del anti-enlace más bajo. Esto provoca un debilitamiento de los doble enlace en C₁/C₂ y C₃/C₄ y refuerza el C₂/C₃, lo que facilita la sustitución o la isomerización.

Sucesivamente, pueden establecerse relaciones, metal-olefina-para lo mismo que para triples ligaduras (5).

C A P I T U L O I V .

4. 1. L O S C O M P L E J O S D E M E T A L E S D E T R A N S I C I O N C O M O C A T Á L I Z A D O R E S .

En un catalizador sólido, el lugar preciso donde se lleva a --
cabo la adsorción del(os) reactivo(s) y, por consiguiente, el lugar donde --
se efectúan los cambios de energía de activación para llevar a cabo la --
reacción (se define como un centro activo) donde interaccionan un líqui--
do o un gas con una fase sólida.

Los pasos para convertir los reactivos en productos son (6):

1. Transporte de reactivos desde la corriente fluida a --
la interfase sólido-fluido (superficie externa de la partícula catalítica).
2. Transporte de las partículas de reactivos dentro del cata--
lizador sólido (si éste es poroso).
3. Adsorción de reactivos en los sitios internos de la partí--
cula catalítica.

4. Reacción química de los reactivos adsorbidos y su conversión a productos adsorbidos (reacción de superficie).

5. Transporte de los productos desde los sitios internos hasta la superficie externa de la partícula catalítica.

6. Transporte de los productos desde la interfase fluido-sólido hacia la corriente.

Durante muchos años, este fenómeno ha sido estudiado para diversos sólidos, desarrollando, dentro de la fisicoquímica y de la química un campo conocido como catálisis en fase heterogénea, o fenómenos de la interfase fluido-sólido.

Los pasos implican que haces de moléculas o moléculas simples, dependiendo del tamaño del poro o sitio activo, penetren para transformarse en compuestos diferentes.

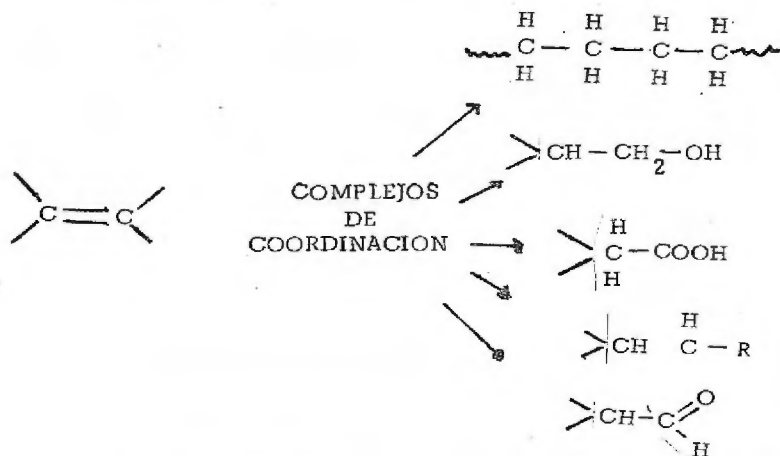
El estudio de las reacciones catalíticas ha hecho posible el desarrollo de procesos industriales en gran escala, alcanzando desde hace muchos años un lugar preponderante.

Con el uso de los complejos de metales de transición como catalizadores, el giro ha sido definitivo, puesto que la selectividad observada en ellos ha hecho posible la obtención, tanto en síntesis orgánica a nivel de laboratorio como a nivel industrial, de compuestos cuya síntesis era casi imposible y a la vez se han mejorado rendimientos en otras reac-

ciones.

En cuanto a selectividad, se ha superado notablemente a los catalizadores sólidos; pero éstos superan a los llevados a cabo en fase homogénea, por su manejo y recuperación más fáciles; posteriormente se tratará la heterogenización de procesos homogéneos.

En resumen, se trata de obtener una formación de enlaces carbono-metal por medio de reacciones entre éste y derivados del petróleo o del gas natural. Se puede observar que un gran porcentaje posee enlaces olefínicos tipo etileno, butadieno, propileno, etc., a partir de los cuales se pueden obtener derivados como: polímeros, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, compuestos saturados, etc.



Es interesante citar el descubrimiento de la polimerización del etileno y del propileno a baja presión por medio de los catalizadores Ziegler-Natta; además de la obtención de polialquenos y hules, y el uso

de los alquilos de aluminio como agentes alquilantes y reductores de los complejos metálicos.

Smidt descubrió las reacciones de oxidación de alquenos catalizadas con paladio, estimulando así el uso de los complejos de este metal en una gran variedad de reacciones con compuestos orgánicos.

Para la separación de los productos, los reactivos y el catalizador, los sistemas heterogéneos tienen una gran ventaja sobre los homogéneos; pero es más difícil obtener de los estudios de aquellos, la misma información acerca de los mecanismos de reacción.

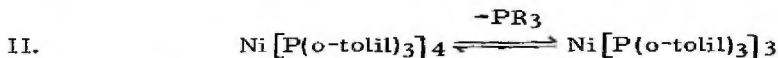
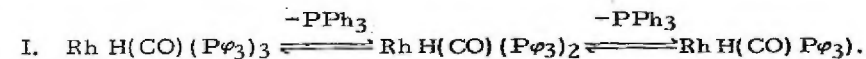
4.2. MECANISMOS DE LA CATALISIS.

Si dos sustancias A y B reaccionan en un átomo metálico contenido en un complejo para formar un producto, se supone debe haber sitios vacantes para su coordinación.

En las reacciones heterogéneas, la superficie de los átomos metálicos, óxidos o halogenuros deben estar instauradas. En un complejo de configuración cuadro plano de la especie d^8 en solución, las moléculas del disolvente ocupan los sitios que posteriormente serán desplazadas por moléculas de reactivos.



Cuando se trata de complejos con números de coordinación cinco o seis, se pueden tener sitios activos de coordinación desplazando uno o más ligandos, ya sea térmica o fotoquímicamente:

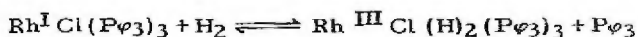


ligandos que se desplazan por calentamiento.

El complejo I, cuando tiene como metal central el Ir, no cataliza las reacciones que efectúan los complejos de Rh a 25°C, sino al calentarse o irradiarse.

4.3. CAMBIOS EN LOS ESTADOS DE OXIDACION.

El desplazamiento de ligandos también puede ser inducido por el cambio en el estado de oxidación en ciertas reacciones de adición; el complejo Rh Cl (Pφ₃)₃ no se disocia en solución; pero en presencia de hidrógeno se puede perder una fosfina:

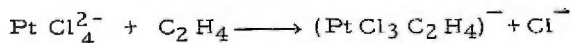


el oxígeno también promueve la disociación.

4.4. CAMBIOS EN LA ISOMERIA.

Se pueden tener sitios activos usando ligandos con un alto efec

to trans, la reacción

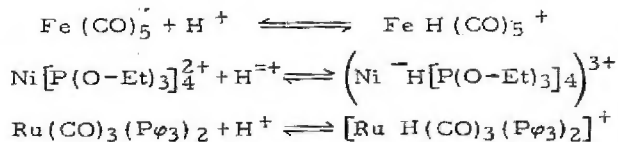


es muy lenta, pero puede ser acelerada adicionando $\text{Sn}^{\text{II}} \text{Cl}_3$, en el compuesto $\text{Pt Cl}_3 (\text{Sn Cl}_3)^-$; el Cl trans al Sn Cl_3 es más lábil que en el complejo original.

4.5. COMPORTAMIENTO DE LOS COMPLEJOS COMO ACIDOS Y BASES.

I. Protonación base de Lewis.

Cuando se tienen complejos ricos en electrones pueden ser atacados con substituyentes electrofílicos:

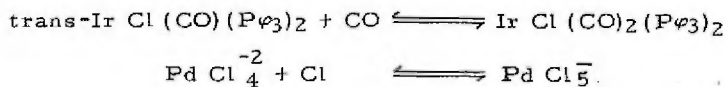


una de las bases de Lewis más fuertes es BF_3 :



II. Aceptación de electrones ácidos de Lewis.

Este tipo de complejos puede aceptar compuestos aniónicos o neutros, generalmente nucleófilos.



III. Reacciones de oxidación aditiva.

Se denomina a estos complejos de oxidación aditiva por comportarse simultáneamente como ácidos y bases de Lewis, siguiendo el mecanismo



la reacción reversible se denomina de eliminación reductora.

La reacción puede llevarse a cabo si se tiene:

a) dos sitios vacantes de coordinación en el complejo L_yM que permita la formación de dos nuevos enlaces con X y con Y.

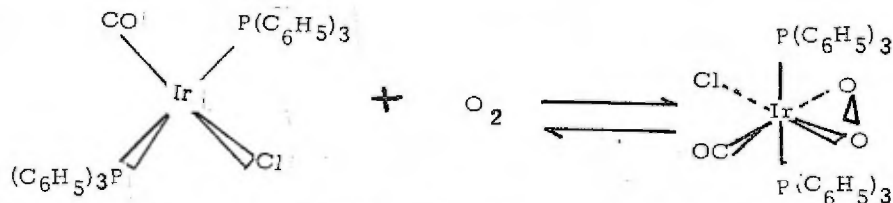
b) Un metal con un estado de oxidación separado por dos unidades de otro.

c) No debe haber electrones de enlace sobre el metal M.

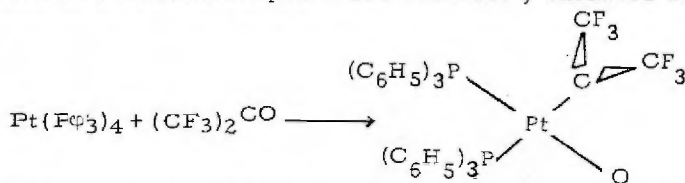
Se han hecho estudios intensos sobre los complejos de metales con configuraciones d^8 y d^{10} , especialmente con los de Fe^0 , Ru^0 , Os^0 , Rh^I , Ir^I , Ni^0 , Pd^0 y Pt^0 ; el más completo ha sido sobre el trans $\text{Ir Cl (CO) (PPh}_3\text{)}_2$; complejo cuadro plano en donde moléculas del tipo H_2 , HCl o Cl_2 ; se coordinan rompiendo sus propios enlaces H-H , H-Cl o Cl-Cl

$$\text{trans-Ir Cl (CO) (P}\phi_3\text{)}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Ir Cl (CO) (P}\phi_3\text{)}_2\text{H}_2.$$

A veces, otras moléculas no rompen sus enlaces, sino que forman nuevos complejos con anillos de tres miembros:



aquí el número de coordinación puede ser excedido y entonces se elimina un ligando:



Cuando no hay pérdida de ligandos, la reacción se efectúa como

mo



Estas reacciones pueden llevarse a cabo en condiciones ambientales, pero no se logra el rompimiento del enlace C-H en alcanos y alquenos; una excepción son las isomerizaciones de ciertos complejos de Rh^{I} , que se efectúan con un rompimiento inicial del C-H cuando hay una oxidación aditiva (7).

El equilibrio entre los estados reducido y oxidado depende:

a) de la naturaleza del metal y sus ligandos,

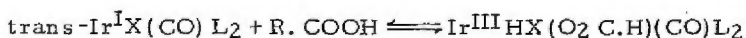
b) de la naturaleza de la molécula reaccionante adicionada ---

XY, y los enlaces M-X y M-Y, y

c) del medio de la reacción.

La reacción tiene que tomar en cuenta la suma de las energías libres E_{MX} y E_{MY} de los nuevos enlaces que deben exceder a $E_{XY} + P$, donde E_{XY} es la energía de disociación de XY y P es la energía promocional para la oxidación del metal. Normalmente se conoce E_{XY} .

Los estados de oxidación altos son más estables para los metales pesados, así, las especies de Ir^{III} se estabilizan mejor que las de Rh^{III} . En el caso de los ligandos, los factores que tienden a aumentar la densidad electrónica del metal se aplican para aumentar la posibilidad de oxidación del complejo en sí. En el caso de la reacción



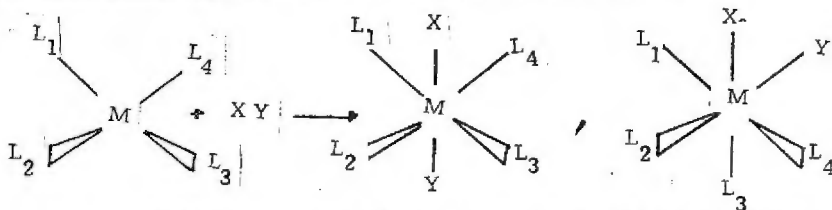
se desplaza más el equilibrio hacia la formación de Ir^{III} , de acuerdo a las siguientes tendencias: $X = Cl < Br < I$; $L = P(p-FC_6H_4)_3 < P(p-MeC_6H_4)_3$, y $L = P\phi_3 < PMe\phi_2 < PMe_3$. No hay correlación directa entre el pK_a de varios ácidos, HX , en agua para agregarse a los metales. Comparando ---

"... 3.73 y 3.33 respectivamente, el segundo es "

HCOOH	CH ₃ COOH	pK _a	3.73	3.33
HCOOH	CH ₃ COOH	pK _a	3.73	3.33
HCOOH	CH ₃ COOH	pK _a	3.73	3.33

más estable como ligando que el primero, pese a tener pK_a muy parecidos.

y se colocan en posición cis, pero cuando la distancia es grande, pueden indistintamente colocarse, tanto en cis como en trans.

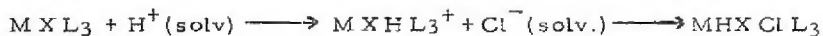


El producto final no dará una clave acerca del producto inicial de la reacción; ya que puede ocurrir una isomerización. Las siguientes observaciones aclaran los mecanismos de adición y la dirección que toman:

a) Cuando el $\text{trans-IrCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$ (sólido) reacciona con HCl (gas), el producto tiene H y Cl en posiciones cis,

b) adicionando HCl o HBr al $\text{trans-IrCl}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$ en disolventes no polares como benceno hay una adición cis. Si los disolventes son polares o están húmedos como dimetil formamida o la mezcla benceno-metanol, se obtienen mezclas cis y trans.

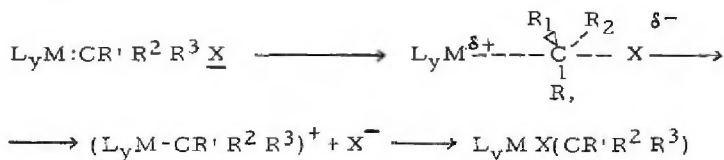
En medios polares la protonación de un complejo cuadro plano producirá una pentacoordinación catiónica, la cual isomerizará el sustrato por un mecanismo intramolecular (ver p. 140 ref. 5). La coordinación de un ion halogenuro dará finalmente el producto oxidado



Los isómeros podrían resultar también de un intercambio rápido

do de iones halogenuros a través de los intermediarios pentacoordinados.

c) La adición de halogenuros de alquilo a compuestos tales como $\text{trans-Ir Cl(CO)(PR}_3)_2$ en medio polar puede inducir una sustitución nucleofílica de orden dos:



las reacciones pueden invertir la configuración si se utiliza un halogenuro ópticamente activo. Este mecanismo no da el comportamiento en cuanto a inversión se refiere.

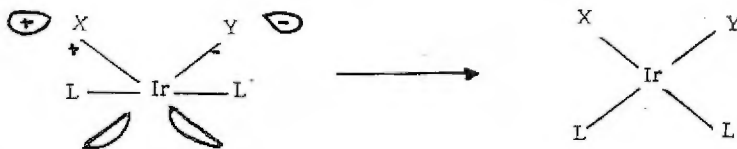
d) Cuando no hay disolvente en la reacción, la adición de un halogenuro ópticamente activo $[\text{H}^*\text{C}(\text{CH}_3)\text{BrCOOC}_2\text{H}_5]$ o de un silano ópticamente activo $[\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiH}]$ al $\text{trans-Ir Cl(CO)(P}\phi_3)_2$, manifiesta una retención de la configuración del átomo ópticamente activo. Esta conclusión está basada en la recuperación de un halogenuro O. A. después de la introducción del Br dentro de los enlaces metal-carbono, puede ocurrir con inversión o retención de la configuración (8).

Lo anterior se puede resumir en tres partes:

I. Un mecanismo puramente iónico, donde el intermediario es un complejo catiónico pentacoordinado particularmente en disolventes polares y moléculas ionizables como halogenuros de hidrógeno.

II. Un ataque tipo SN_2 sobre halogenuros de alquilo por medio de agentes nucleófilos.

III. Cuando las condiciones de polaridad son nulas o casi nulas, se efectúan procesos de un solo paso que dan productos con enlaces nuevos en la posición cis:



Lo anterior explica cómo muchos de los complejos d^8 reaccionan con hidrógeno molecular, pese a la alta energía del enlace H-H, 450 kilojoules- mol^{-1} . El ataque resulta porque la densidad electrónica del metal penetra el orbital de antienlace σ^* del hidrógeno, debilitándolo. Cuando se dispone de dos sitios de coordinación en el átomo metálico, resultan dos enlaces cis $M-H$.

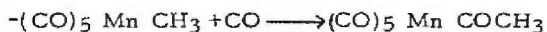
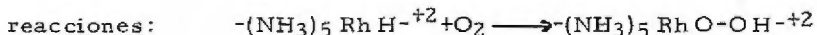
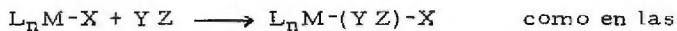
Una reacción alternativa es la heterólisis del H_2 al remover un H^+ en presencia de bases fuertes:



4.7. REACCIONES DE INSERCIÓN DE LOS GRUPOS CON LOS LIGANDOS.

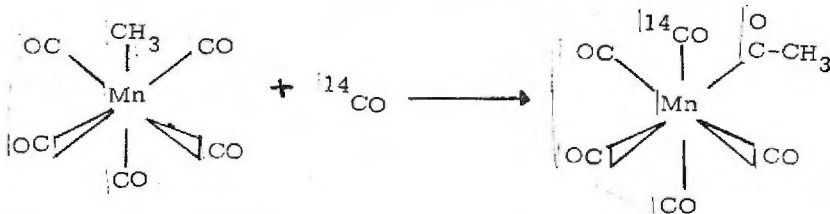
Se utiliza el término inserción cuando cualquier átomo o grupo

se introduce entre otros dos átomos inicialmente unidos:



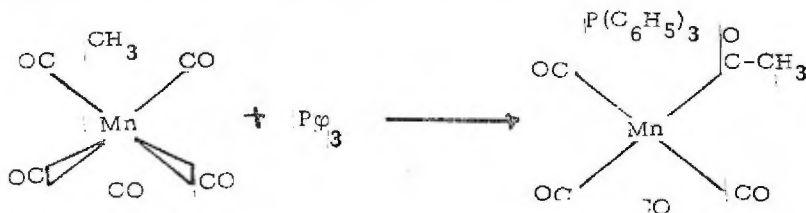
La inserción más importante constituye la de CO para la formación de un enlace metal-carbono.

Los mecanismos involucran una transferencia de un alquilo a un ácido derivado de un CO, coordinado originalmente dentro del metal o un CO introducido desde fuera del complejo que sustituirá al que formó el acilo:



el CO puede estar marcado para poder seguir el curso de la reacción.

Se puede introducir otro ligando diferente del CO para efectuar la transferencia del alquilo y formar el acilo.



Los estudios cinéticos demuestran que el primer paso involucra un equilibrio entre el alquilo octaédrico y la especie acílica pentacoordinada

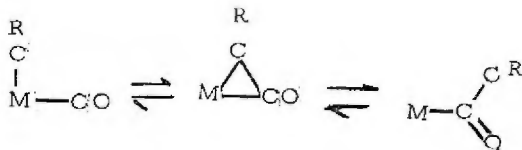


El ligando (L = CO, PΦ₃, etc.) se agrega a la especie pentacoordinada

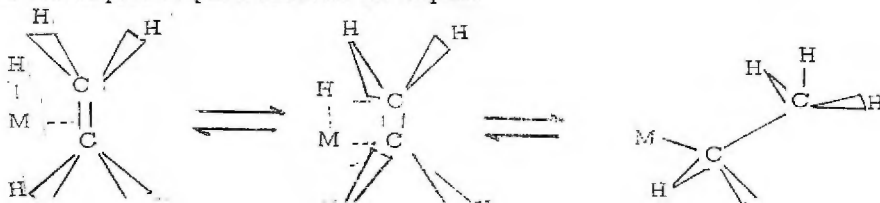


Aunque las especies coordinadas pueden conducir de esta manera a un arreglo molecular posterior, puede formarse más de un isómero como producto final.

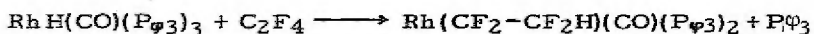
La reacción se considera como una migración alquímica a un ligando de monóxido de carbono coordinado en posición cis, y la migración probablemente procederá a través de tres centros en el estado de transición:



En moléculas más complicadas se pueden esperar estados de cuatro centros de transición. Por ejemplo, hay una transferencia de un hidruro a los alquenos para formar un alquilo



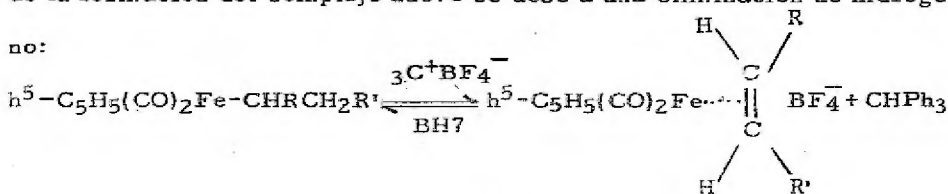
Nótese que esta reacción implica la transferencia de hidrógeno al segundo átomo de carbono (beta) del alquilo resultante. Para otros hidrocarburos, lo anterior no ha sido perfectamente demostrado debido a que las reacciones son fácilmente reversibles. En el caso de las fluorolefinas, como lo es el tetrafluoroetileno, los alquilos resultantes son muy estables y se ha demostrado la transferencia al carbono beta



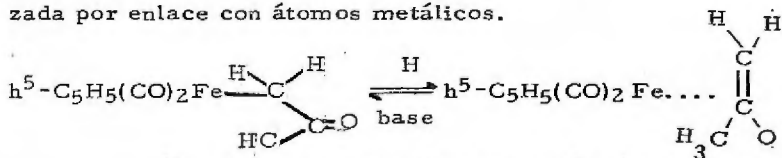
4.8. REACCIONES DE LIGANDOS COORDINADOS.

Se ha discutido anteriormente el ataque intramolecular sobre los ligandos coordinados promovidos por un ligando desplazante. En esta parte se discutirá el ataque de un reactivo externo sobre el ligando coordinado, específicamente sobre el que posee enlace carbono-carbono con un metal de transición; asimismo, se discutirá también la transferencia de hidrógeno intramolecular. No siempre es fácil probar que el ligando reacciona cuando se encuentra coordinado o se puede considerar que el sustrato reacciona intramolecularmente.

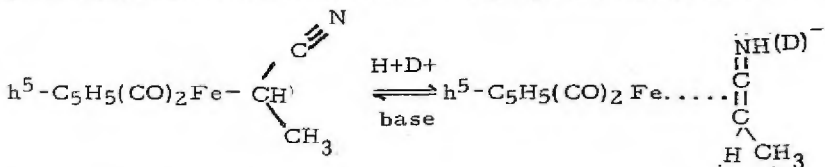
Se puede ejemplificar lo anterior cuando hay transferencia de hidrógeno en la reacción de ciertos complejos alquílicos con olefinas; donde la formación del complejo nuevo se debe a una eliminación de hidrógeno:



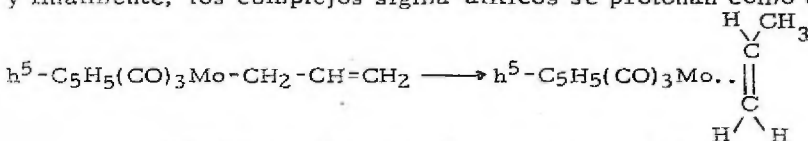
Hay reacciones en las cuales la adición o eliminación de protones se lleva a cabo dentro del grupo orgánico, como el acetonoilo u otro compuesto oxialquilico de iones olefínicos coordinados, en los que se encuentran formas enólicas, o el caso de la acetona, que puede ser estabilizada por enlace con átomos metálicos.



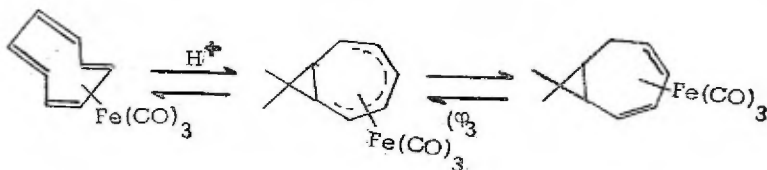
El mismo caso sucede con los alquilo nitrilos que pueden ser protornados reversiblemente por complejos ceteno iminos:



y finalmente, los complejos sigma-alílicos se protonan como en



Cuando los alquenos cíclicos rodean a los metales de transición y no participan todos los dobles enlaces, podemos tener una reacción de transferencia de hidrógeno

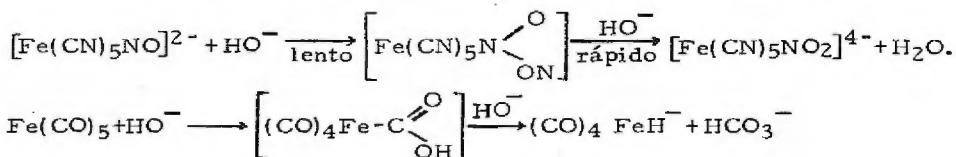


Nótese que este tipo de protonaciones puede dar iones carbonio del tipo C_7H_7^+ estabilizados por el metal.

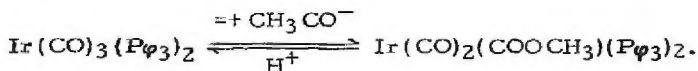
4.9. REACCIONES NUCLEOFILICAS.

Hay innumerables reacciones donde se pueden introducir aniones o bases, tales como OH^- , OR^- , OCOR^- , N_3^- , R^- , NR_3^- , N_2H_4 etc. y los ligandos atacados pueden ser CO, NO, RCN, RNC; alquenos, etc. -- No siempre el ataque es directo y la coordinación previa puede realizarse en algunos casos, como transferencia molecular.

Algunas reacciones muy bien conocidas ejemplifican:

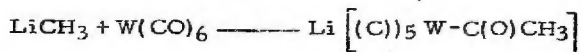


El ataque de los iones alcóxidos sobre el CO de grupos ----- M-COOR, especialmente en complejos de Mn, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, -- Pd, Pt y Hg (9):

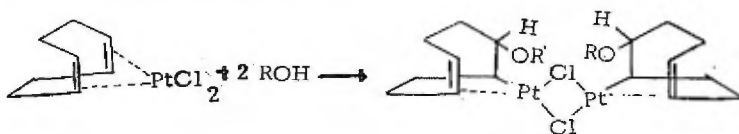


La reacción es importante en las síntesis de ácidos carboxílicos y ésteres a partir de olefinas, CO y agua o alcoholes; cuando se efectúan ataques al CO con OH^- o H_2O , hay reducciones de Co^{2+} o Rh^{3+} para formar CO_2 (10).

El monóxido de carbono también puede ser atacado por alquilos de litio o dialquilamidas:

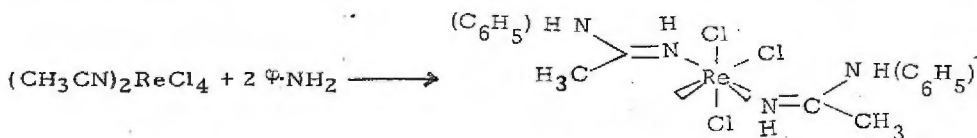


Estos aniones pueden ser convertidos a su vez en carbonos -- coordinados. El CO puede reaccionar con NH₃, aminas primarias o hidra cina. Ciertos complejos con ligandos alquenos o dienilos pueden ser ata cados nucleofílicamente por O, N y C:

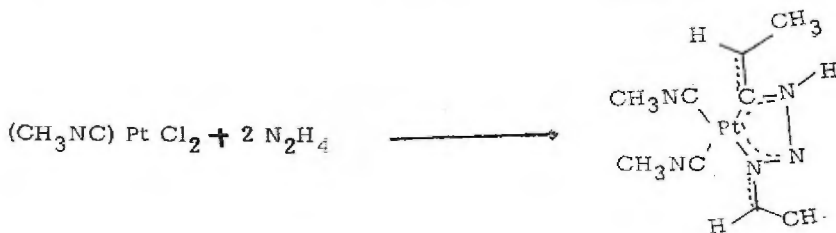


Los estudios del ataque de la dietilamina al alqueno coordina do han demostrado inequívocamente que hay un ataque directo al alqueno y no hay transposiciones intramoleculares que incluyan a una amina coordi nada.

Los complejos nitrilos dan con las aminas aromáticas y alco holes, complejos de amidinas y ésteres imidatos respectivamente.



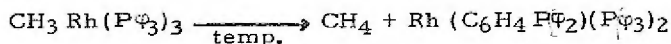
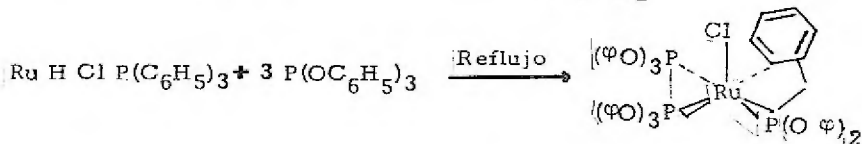
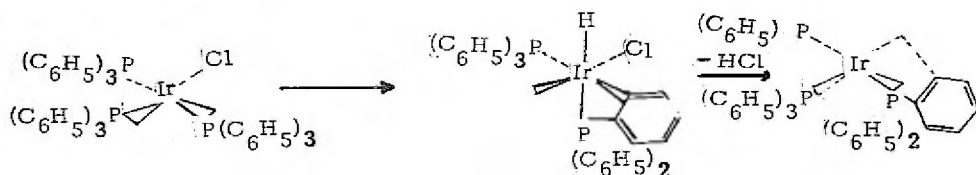
Los isocyanatos son atacados para formar complejos carbono:



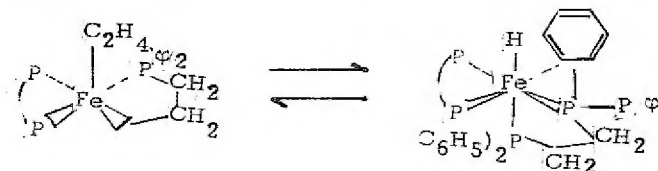
4.10 TRANSFERENCIA INTRAMOLECULAR

D E H I D R O G E N O (11).

Es factible transferir grupos del metal al ligando por reacciones de inserción, siendo especial el caso en el cual un ligando transfiere un átomo de hidrógeno al metal y vuelve a ser transferido subsecuentemente. Este tipo de reacciones es importante en el caso de las triarilfosfinas y los triarilfosfitos.



En algunos casos la reacción puede ser reversible (12). Los complejos hidruro que se forman, pueden ser observados por resonancia magnética nuclear.

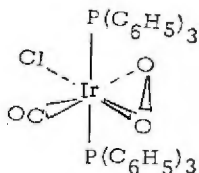


Este tipo de reacciones tiene semejanza con la oxidación aditi-

va de C-H de un anillo bencénico a un átomo metálico; se conocen pocos casos de adición directa de benceno.

4. 11. REACCIONES DE OXIGENO MOLECULAR.

Algunos complejos, notablemente las fosfinas terciarias de Ru^0 , Rh^I , Ir^I y Pt^0 , reaccionan con oxígeno para dar aductos, algunas veces reversiblemente. Las estructuras cristalinas de los complejos de Ir han sido estudiadas por McGinney (13) y la hemos considerado anteriormente en función del enlace y la adición reversible que forma con el metal.



El enlace del oxígeno en estos compuestos ha suscitado discusiones. Se puede pensar que hay un estado intermedio de acuerdo a las distancias entre el oxígeno y el metal (ver p. 12, 2.4).

Aunque la teoría de los orbitales moleculares describe un estado intermedio, una idea útil es el estado de oxidación parcial del metal (14). Comparando las bandas en el infrarrojo del CO en el $\text{trans-Ir Cl(CO)(P}_3)_2$ definido como Ir^I y en el $\text{Ir Cl}_3(\text{CO})(\text{P}_3)_2$ definido como Ir^{III} , o con cualquier otro complejo, ya sea O_2 o SO_2 ; se puede establecer que el Ir tiene un "estado de oxidación" 1.89, considerando al SO_2 como aducto con 2.0. Hay una correlación en esta definición de estado de oxidación

con la reversibilidad de la reacción, en el caso del C_2F_4 (2.57) y el I_2 -- (2.85) se aplica porque son reversibles, con el Br_2 (2.95) que no lo es.

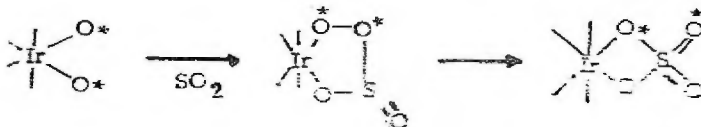
Cuando está coordinado el oxígeno, el sistema es cinéticamente más reactivo que como molécula libre y numerosos sustratos pueden -- ser oxigenados. En reacciones estequiométricas, la entidad oxidada permanece rodeando al metal; conociéndose además reacciones catalíticas. -- De esta manera el CO es oxidado a CO_2 y la P^{CO}_3 a $3PO$.

Sin embargo, las oxidaciones catalíticas de ciclohexeno o etilbenceno en presencia de $RhCl(P_3)_3$ da a los productos característicos -- de radicales libres: el ciclohexeno da ciclohexanona, ciclohexenol e hidropéroxido de ciclohexilo y productos no identificados.

Para algunos complejos la reacción se lleva a cabo a través -- de intermediario peroxo que pueden ser aislados y caracterizados, como -- por ejemplo, el peroxocarbonato de Pt:



El mecanismo de oxidación del SO_2 por medio del $IrCl(CO)C_2(P_3)_2$ (15) para dar un complejo sulfato, ha sido demostrado por el uso -- de O^{18} .



C A P I T U L O V.

5. 1. DESARROLLO DE UN COMPLEJO COMO CATALIZADOR, CONFORME A LA REACCION EN QUE TOMARA PARTE.

El comienzo lo marca Roelen (16) en 1938, con el descubrimien-
to de la reacción de olefinas con el CO y el hidrógeno para formar aldehí-
dos (el llamado PROCESO OXO o hidroformilación), que se lleva a cabo -
con un carbonilo de cobalto.

A partir de ésta, muchas reacciones fueron descubiertas, co-
mo:

1. La del PROCESO WACKER: oxidación del etileno por me-
dio de un complejo de Pd en fase homogénea.
2. Hidrogenación de olefinas con compuestos de metales de --
transición.
3. Hidroformilación con complejos de rodio.

4. Ciclooligomerización de acetilenos y olefinas conjugados con Ni.

5. Polimerización y oligomerización de olefinas con catalizadores solubles Ziegler-Natta (17).

Los primeros complejos definidos como catalizadores, fueron:

- a) El complejo Vaska, $\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_2$ (18), como catalizador en hidrogenación,
- b) El de Wilkinson (19) $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\phi_3)_3$ en hidroformilación, y
- c) El sistema $\text{TiCl}_4/(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ para la oligomerización del etileno (17).

Encontrándose el campo en una etapa primaria, es difícil diseñar un catalizador para un propósito dado; como sería por ejemplo, fijación de nitrógeno molecular a olefinas.

Además, es necesario aclarar, que al no tener los datos cinéticos y termodinámicos de cada paso de la reacción catalítica, no puede postularse seriamente el funcionamiento del complejo como catalizador. Hasta el momento, los procedimientos prácticos son semiempíricos.

Haciendo estudios con los metales de transición y revisando la bibliografía, se pueden hacer síntesis tentativas ensayando con los metales que han demostrado tener actividad en la formación de complejos.

Como se describió previamente, algunos de estos metales pueden aceptar o rechazar un ligando; dependiendo de la naturaleza del enlace a formar.

No es posible predecir qué metal es más efectivo para una situación, aunque sí hay tendencias evidentes, como en la catálisis de polimerización, donde los metales favorables son el Co y el Ni, especialmente con diolefinas conjugadas; pero no lo son tratándose de etileno u otras alfa-olefinas. Sin embargo, los metales situados a la izquierda de la tabla periódica (Ti, V, Cr), han probado su poder de catalizadores de la polimerización.

Los compuestos solubles de Rh, Ir, Ru y Co, son particularmente importantes en la hidrogenación homogénea de olefinas (20); el Co y el Ru son apropiados para la hidroformilación, y el níquel es preferido dentro del proceso de ciclooligomerización del butadieno (21).

Es obvio que una excesiva estabilidad del enlace M-R es desfavorable para la actividad catalítica, el enlace debe abrirse en el curso de la reacción y reformarse con un nuevo grupo R. Se debe tener la estabilidad apropiada (22).

Se ha encontrado que es posible "ajustar" la estabilidad del enlace M-C por medio de ligandos que tienen pequeñas diferencias en sus propiedades donadoras-aceptadoras. Un ejemplo lo es el (ciclopentadienilo)₂ Ti R Cl y el R'R''AlCl que cataliza la polimerización del etileno.

En este caso se puede efectuar el ajuste por medición directa de las propiedades magnéticas, ya que la introducción del enlace Ti-R -- convierte un complejo Ti(IV) diamagnético en un complejo Ti(III) para -- magnético (se midió la susceptibilidad magnética como una función del -- tiempo en ausencia de etileno). Se encontró que la desestabilización del enlace Ti-R aumenta en el orden $R' = R'' = Cl < R' = Cl, R'' = CH_3 < R' = Cl, R'' = C_2H_5 < R' = R'' = C_2H_5$. La fuerza donadora de los ligandos -- R' y R'' da la fuerza de la desestabilización del enlace Ti-C.

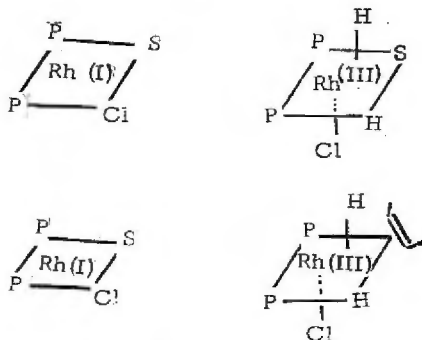
5.2. COORDINACION DEL REACTIVO.

En el capítulo II se ha discutido la importancia de la coordinación sobre los metales, esto es, la ruptura de la barrera energética para la introducción y formación del enlace.

Antes de que se coordine, debe haber espacio disponible en la esfera de coordinación del metal. Una estructura de cuadro plano, al dar paso al sustrato, cambia transitoriamente a octaédrica, volviendo a su -- configuración original una vez que se ha efectuado el cambio en la estructura de la olefina.

En otras ocasiones, la estructura se modifica por la acción -- del disolvente: pero su enlace es tan débil que da paso al grupo o grupos -- reaccionante(s). Un ejemplo es la hidrogenación catalítica con clorotris -- trifenilfosfina de rodio (23).

El cambio en la valencia del metal implica un cambio en la simetría, el Rh se modifica de Rh(I) a Rh(III) como resultado de la adición oxidante del hidrógeno, de cuadro plano pasa transitoriamente a octaedro. Los metales del grupo VIII cuya configuración es d^8 , poseen una gran tendencia a lograr esta adición oxidante con un cambio de d^8 a d^6 . Estos --- complejos son efectivos como catalizadores de hidrogenación.



El carácter básico o ácido del sustrato determina el flujo de --- electrones que parten de o hacia el metal. El etileno y otras olefinas simples presentan carácter básico, según estudios espectroscópicos de complejos de iridio y de momentos dipolares con complejos de Pt. Otras olefinas como el $\text{F}_2\text{C} = \text{CF}_2$, $\text{NC}-\text{CH} = \text{CH}-\text{CN}$, etc., atraen los electrones del metal.

El etileno actúa como donador en los catalizadores de titanio. En la velocidad de reducción del Ti(IV) a Ti(III) se observa un aumento debido a la presencia de olefinas no polimerizables.

Es indeseable una excesiva estabilidad del complejo, en el enlace coordinado metal-olefina. Los valores absolutos y relativos de los enlaces pi y sigma y de sus componentes deben ser ajustados en sus límites cercanos, de tal modo que permitan la activación de la olefina para la reacción catalítica.

Los requisitos de un catalizador varían de olefina a olefina; en la investigación cinética de la reacción (24):



Cp = ciclopentadienilo,

se encontró que el enlace coordinado del etileno al metal era más estable que el del propileno o el del 1-penteno. Estas observaciones justifican las velocidades de polimerización del etileno, propileno y 1-buteno con el mismo catalizador Ziegler-Natta heterogéneo. Las relaciones de polimerización fueron de 50; 5:1. Esto puede ser debido a factores estéricos y a la energía de los orbitales olefínicos responsables del enlace.

5.3. EL PAPEL DEL LIGANDO EN LA CATALISIS.

Un variado número de conceptos se han empleado para interpretar la influencia de los ligandos en la estabilidad de los enlaces M-R y M-C₂H₄ y por ende, en la actividad catalítica. Esto incluye la capacidad sigma donadora o carácter básico de los ligandos, la fuerza pi aceptadora 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 --

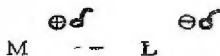
energías de los orbitales.

Estos conceptos forman parte de diversas teorías del enlace químico (la teoría del enlace de valencia, la teoría del orbital molecular, la teoría del campo ligando); en realidad todas describen un cambio en la estructura electrónica, una disminución en la densidad electrónica en ciertas regiones del complejo, un aumento en otras y un cambio consecuente en la unión.

No se puede precisar si las propiedades de un ligando influyen sobre la actividad catalítica, pues ésta depende de cómo se disminuye la energía de activación mediante varios pasos que son independientes del carácter de los ligandos. El enlace sigma M-R puede ser influido por activación del sustrato coordinado (retroenlace pi); un ligando puede estar asociado y formar un sitio de coordinación, siendo un factor importante la fuerza misma del enlace M-L (*).

5.4. EFECTOS DEBIDOS A LOS SISTEMAS ELECTRONICOS σ .

Consideremos al metal cargado positivamente y a los ligandos a la olefina negativamente:

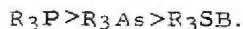
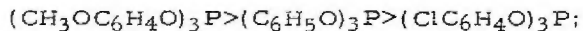
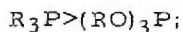
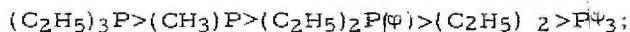


(*) No debe esperarse una relación simple entre la estructura electrónica y la reactividad, deben discutirse separadamente ambos factores.

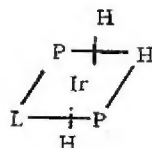
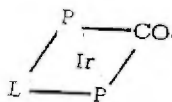
Si un ligando L^1 se sustituye por L^2 que dona electrones más fácilmente, se reduce la carga positiva sobre el metal, debilitando la unión con los demás ligandos. Sin embargo, este debilitamiento es más efectivo con un enlace M-R relativamente inestable, consecuentemente hay más reactividad.

En ciertos complejos de Pt(II) del tipo de $PtCl_2L(NH_3)$, el debilitamiento del enlace sigma puede deberse a efectos trans y cis. Los ligandos con enlaces sigma más fuertes siguen el orden $H > PH_3 > CH_2 > H_2S > Cl > NH_3 > H_2O$.

Las fuerzas sigma-donadoras (carácter básico) de las fosfinas y fosfitos están en el orden:



Otra influencia de los ligandos vía el sistema sigma-electrónico se refiere a las hidrogenaciones aditivas en complejos cuadro plano: Se encontró que para los compuestos $trans-Ir-L(CO)(P_3)_2$ en donde $L =$ halogenuro, la velocidad de adición disminuye considerablemente en el orden $I > Br > Cl$ (26).



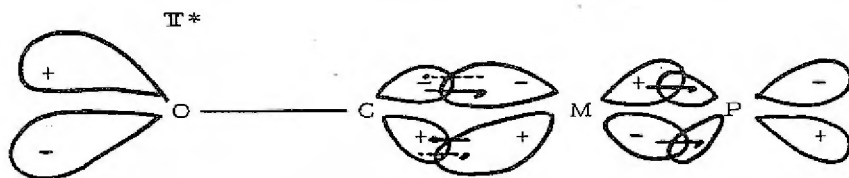
Las electronegatividades disminuyen en orden inverso; de esta manera, el yodo atrae los electrones sigma menos que los otros halógenos haciendo menos positivo al metal central cuando $L = I$. Así, en presencia de los otros halógenos Cl o Br la atracción de los otros ligandos disminuye haciendo así posibles estructuras alternadas entre cuadro plano y octaedro (como los dos átomos se adicionan en posición cis, un ligando debe moverse fuera del plano $x-y$ y enlazarse en el orbital d_{z^2}).

5.5. EFECTOS DEBIDOS AL SISTEMA ELECTRONICO π .

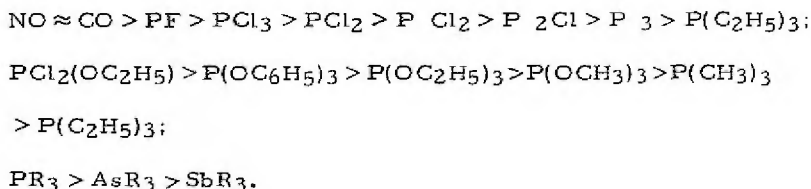
Quando los ligandos tienen orbitales, entienlazantes disponibles, hay una influencia de los electrones π , sobre el sistema sigma. Un ligando que actúa como un aceptador π puede atraer electrones de los enlaces π de otros ligandos; los orbitales $d-\pi$ del metal actúan como "conductores" de electrones.

En el siguiente esquema se observa un complejo metálico con un CO y un ligando de fósforo, el enlace retrodonador π entre el metal y CO por un lado y entre el metal y el fósforo por otro, se manifiestan de manera que el enlace π en el CO, se debilita por la presencia del fósforo. El efecto catalítico se relaciona experimentalmente observando las bandas del CO en el infrarrojo, que dependen de la densidad

electrónica que pasa al orbital de antienlace π^* del CO por retroenlace π del metal hacia el CO, el debilitamiento del enlace entre el C y el O se --



manifiesta como un valor menor para $(CO)^*$. Si la densidad electrónica de (CO) es atraída por un aceptador π en otro punto del complejo (CO) aumenta y por ello no puede utilizarse como un "ligando de diagnóstico". Por investigaciones de complejos del tipo $ML(CO)X_n$ o $ML(NO)X_n$ donde el metal M y otros ligandos (X_n) se mantienen constantes cuando L varía, es posible arreglar los ligandos L en el orden de su capacidad de --- aceptar electrones π , la serie es:



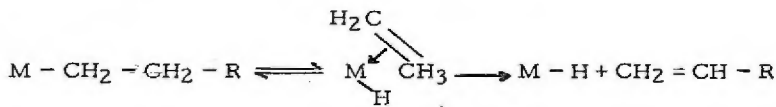
Los iones halogenuros no tienen influencia aparente sobre -- CO , no parece que actúen como aceptadores o donadores π^* (27). Su -- influencia catalítica posiblemente sea debida a efectos que ocurren vía sig temas electrónicos sigma.

5.6. LIGANDOS DE CARBONO CON EQUILIBRIO $\sigma - \pi$.

Cuando se tienen dobles ligaduras deslocalizadas, se forma un

enlace sigma entre el orbital pi-alílico ocupado y un orbital vacío del metal; el enlace pi se forma entre un orbital d-pi del metal y un orbital semiocupado no enlazante.

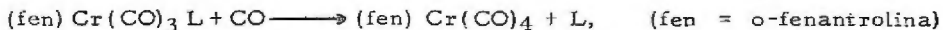
Este tipo de reacciones se lleva a cabo en la ciclocodimerización del butadieno con el etileno (28). Un equilibrio similar se presenta en el caso de la polimerización u oligomerización del etileno con Ti(IV).



La frecuencia relativa de la transferencia de hidrógeno beta, depende de la afinidad electrónica del metal. Si la afinidad electrónica del titanio se reduce (ligandos donadores), la transferencia de hidrógeno se presenta con menor frecuencia, por lo tanto se tendrán polímeros lineales.

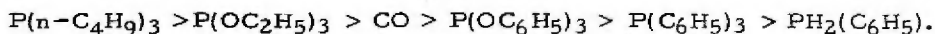
5.7. FUERZA DE ENLACE DEL LIGANDO.

Se ha estimado la fuerza de enlace para una serie de ligandos en un complejo octaédrico de Cr por medición de la velocidad de desplazamiento del ligando L con CO:



la velocidad de desplazamiento da una primera aproximación de la medida de la fuerza del enlace. La estabilidad en orden decreciente es:

para L:



5.8. EFECTOS ESTERICOS.

Los ligandos voluminosos influyen sobre el proceso catalítico al mantener una adición coordinativa del sustrato, cierta orientación específica; el resultado puede ser una catálisis estereoespecífica. En reacciones de disociación los ligandos voluminosos se desplazan más fácilmente.

El sentido de una reacción catalítica puede cambiar al bloquearse los sitios de coordinación. Por ejemplo, en la ciclooligomerización del acetileno sobre el bis-2alquil metil fenolato de Ni(III) para dar ciclooctatetraeno (COT). Se supone que los ligandos pueden ser desplazados por el acetileno. Cuatro moléculas de C_2H_2 completan la estructura octaédrica con un arreglo estérico que favorece la formación del ciclooctatetraeno.

5.9. HETEROGENIZACION DE PROCESO NORMALMENTE HOMOGENEOS.

Se ha mencionado la selectividad de los catalizadores homogéneos y la desventaja que representa la recuperación, reactivación y operación en procesos continuos.

Los catalizadores heterogéneos son de baja selectividad, pero

muy fáciles de operar y de bajo costo.

Al integrar las ventajas de ambos, se puede soportar una especie activa normalmente homogénea, en un sólido con determinadas características, lo que da como resultado un catalizador activo en fase homogénea soportado en una fase sólida, para ser operado en fase heterogénea.

Linarte (28) cita la Bentonita -34 y las resinas de intercambio iónico como materiales de buenas características para trabajar como soportes químicos.

Citando una serie de reacciones se llega a la conclusión de -- que el fenómeno catalítico es único y que la división de la catálisis en homogénea y heterogénea, es sólo una forma de manipulación.

C A P I T U L O VI

P A R T E E X P E R I M E N T A L

6.1. SINTESIS DE CATALIZADORES.

Se sintetizaron los siguientes complejos:

Tris acetilacetonato de cobalto III, $\text{Co}(\text{acac})_3$

Perclorato de bis acetilacetonato etilendiaminato de cobalto -
III- $\text{Co}(\text{acac})_2\text{en}-\text{ClO}_4$

Ioduro de bis etilendiaminato mono acetilacetonato de cobalto -
III- $\text{Co}(\text{en})_2\text{acac}-\text{I}_2$

Tricloruro de tris etilendiaminato de cobalto III- $\text{Co}(\text{en})_3-\text{Cl}_3$

Tricloruro de tris trifenilfosfina de cobalto $\text{ICo}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3\text{Cl}$.

Tris acetilacetonato de cobalto III: Se sintetizó siguiendo el-
método de Bryant (30); oxidando el $\text{CoII}(\text{acac})_2$ a $\text{CoIII}(\text{acac})_3$ con H_2O_2 .

Perclorato de bis acetilacetato mono etilendiaminato de CoIII

CoIII: Este complejo fue sintetizado en dos pasos, Baucher y Bailar (31), describen el método de obtención del dinitro bis acetilacetato de CoIII a partir del cobaltinitrito de sodio. Posteriormente, con el método de Archer y Cotsonradis (32), se obtuvo el catalizador introduciendo un grupo etilendiamina al dinitro bis acetilacetato de CoIII.

Ioduro de bis etilendiaminato mono acetil acetato de CoIII

Se obtuvo también en dos pasos, siendo el primero descrito por Mori, Shibata Kyuro Y Hoshiyama (33) para la obtención del carbonato de bis etilendiaminato de CoIII. El segundo paso y obtención del complejo se efectuó por el método de Reid y Sargeson (34).

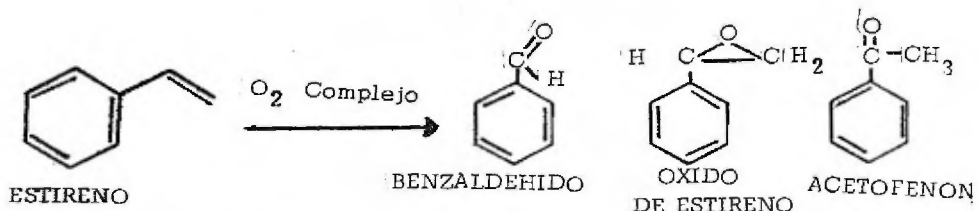
Tricloruro de tris etilendiaminato de cobalto III. Este complejo se obtuvo a partir de cloruro de cobalto según Work (35).

Cloruro de tris trifenilfosfina de cobalto I: Se sintetizó de acuerdo a Aresta, Rossi y Sacco (36).

6.2: OXIDACION CATALITICA EN FASE HOMOGENEA DE MONOMERO DE ESTIRENO.

Esta reacción ha sido reportada por Takao, Fujiwara, Imanaka y Teramishi (37) y por Kamiya (38), además se reportaron oxidaciones de alfa metil y beta metil estireno.

Se realizó una secuencia de reacciones para comparar los rendimientos utilizando cada uno de los complejos de la siguiente manera:



Se diseñó un aparato que permitió un reflujo efectivo así como una mezcla en mayor cantidad entre la fase gaseosa y la líquida.

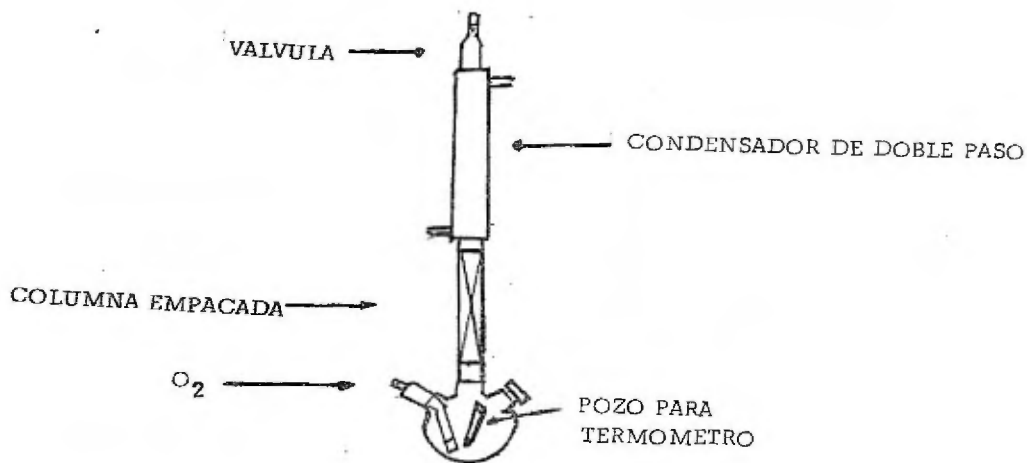


Figura 2

El aparato consistió en:

- a) Un matraz de tres bocas de 250 mililitros.

- b) Una columna con anillos rashig de 3 milímetros de diámetro y virutas de vidrio.
- c) Un condensado de doble paso con agua a 4°C.
- d) Un tubo de vidrio con porosidad en el extremo sumergido en la reacción para la introducción del oxígeno.
- e) Una válvula para aliviar la presión dentro del sistema.

El oxígeno fue burbujeadado previamente en ácido sulfúrico y secado en un tubo con sílice o bien introducido directamente del tanque.

El estireno fue tratado con sulfato de magnesio anhidro para quitarle la humedad y destilado a presión reducida (25 mm de Hg).

Se sometio a reflüjo el tolueno y el tetrahidrofurano con sodio metálico por cuatro horas y se destilaron a la presión ordinaria. El etanol se destiló sin más tratamiento.

Análisis. El análisis de las muestras fue efectuado inyectando directamente de la reacción a un cromatógrafo Varian-Aerograph modelo 600-D con detector de flama de hidrógeno, utilizando nitrógeno como gas portador y una columna de 1/8 de pulgada (3 milímetros) de diámetro y 3 metros de largo con Chromosorb-G 100/120 como soporte y QF-1 al 2%--OV-17 al 1.5% como fase estacionaria. Se trabajó isotérmicamente--

a 145°C en la columna de 190-200°C en el inyector. El cromatógrafo tiene un registrador Leeds & Northrup con integrador de disco para las determinaciones cuantitativas. Estas se realizaron utilizando el método de la fracción para lograr mayor precisión en los análisis.

Además se efectuó cromatografía en placa fina de alúmina, — corriéndose con una mezcla de 80% benceno 20% acetato de etilo para la — determinación preliminar de los productos y luego se efectuó una cromatografía en columna de alúmina aislándose estireno, tolueno, benzaldehído, — óxido de estireno y acetofenona que posteriormente fueron identificados — en cromatografía en fase vapor midiendo los tiempos de retención por — comparación con muestras patrón.

Tiempos de retención de disolventes, sustrato y productos a — 140°C y 30 ml/min de N₂.

Tetrahidrofurano	55 segundos
Tolueno	1 minuto
Estireno	1 minuto 55 segundos
Benzaldehído	3 minutos 30 segundos
Oxido de estireno	5 minutos 20 segundos
Acetofenona	6 minutos

Condiciones de reacción. La reacción se efectuó preferente- mente al punto de ebullición del disolvente; esto es: En tolueno a 104°C, —

en THF a 65°C en etanol a 75°C. La relación molar fue de 1000 moles de sustrato a 1 mol de catalizador. Obteniéndose rendimientos hasta el 1,882 gramos de estireno convertidos/gramo de catalizador en 44 horas, como fue en el caso del perclorato de bis acetilacetionato dietilendiaminato de cobalto III.

T A B L A I

Oxidación de estireno con complejos de Cobalto III

Disolvente	Estireno	Catalizador	Redimiento	Tiempo de reacción	Temperatura
THF-EtOH	4 ml	Co(en) ₂ acac ²⁺	12%	44 Horas	80°C
Etanol	4 ml	"	9%	"	95°C
THF	4 ml	Co(acac) ₃	68%	24 Horas	65°C
Tolueno	4 ml	Co(acac) ₃	69%	"	104°C
THF	4 ml	Co(acac) ₂ en	88%	44 Horas	65°C
THF	4 ml	"	75%	24 Horas	65°C
Tolueno	4 ml	Co(en) ₃ ⁺³	no hubo	44 Horas	104°C
Benceno	4 ml	Co(P ₃) ₃ Cl	25%	24 Horas	80°C

T A B L A II

Análisis y composición de los productos

Catalizador	Benzaldehído	Oxido de Estireno	Acetofenona
Co(acac) ₂ en	36%	40. %	4%
Co(acac) ₃	25%	28 %	6%
Co(en) ₂ acac	4%	4.5%	huellas
Co(en) ₃	no	no	no
Co(P ₃) ₃ Cl	15%	10 %	no

6.3. CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE ESTIRENO
 CATALIZADA CON PERCLORATO
 DE BIS ACETILACETONATO
 MONOETILENDIAMINATO DE COBALTO III.

Se efectuaron reacciones a 40°C, 65°C y 75°C, utilizando como disolvente tetrahidrofurano con las concentraciones siguientes:

Estireno	4 ml. 3.9 gramos
THF (disolvente)	50 ml.
Catalizador	16.5 miligramos

El tratamiento de datos que se siguió fue para una reacción de orden 2, previamente se hizo un tratamiento de primer orden, dando valores de la constante de velocidad de reacción incongruentes con el tratamiento.

TABLA III

Reacción a 40°C

t (horas)	Estireno	1/C	$\Delta 1/C$	ΔT	$k = \Delta 1/C / \Delta T$
24	.72	1.38	.38	20	0.0190 hr ⁻¹
29	.676	1.479	.479	25	0.01916 "
32	.628	1.59	.59	28	0.02107 "
36	.583	1.71	.71	32	0.02218 "
40	.540	1.96	.96	36	0.02360 "
47	.510	1.96	.96	43	<u>0.02230 "</u>
					$k_2 = 2.22 \times 10^{-2}$

TABLA IV

Reacción 65°C

t (horas)	Estireno	1/C	$\Delta 1/C$	ΔT	$k = \Delta 1/C / \Delta T$
18	.44	2.3	1.3	14	0.093 hr ⁻¹
23	.39	2.6	1.6	19	0.094 "
32	.306	3.2	2.2	28	0.094 "
36	.22	4.5	3.5	32	0.109 "
					$k_2 = 9.998 \times 10^{-2}$ hr ⁻¹

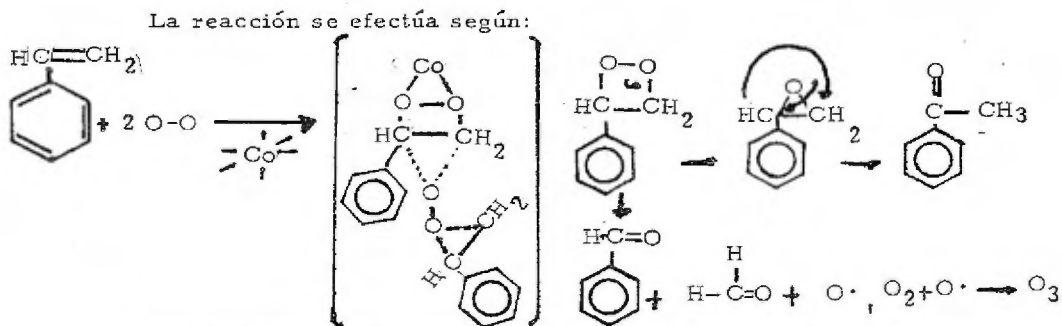
TABLA V

Reacción a 75°C

t (horas)	Estireno	1/C	$\Delta 1/C$	ΔT	$k = \Delta 1/C / \Delta T$
17	.56	1.78	.78	43	0.076 hr ⁻¹
26	.486	2.0	1.0	22	0.077 "
28	.476	2.304	1.304	24	0.077 "
32	.43	2.85	1.85	28	0.018 "
45	.408	3.33	2.33	41	0.08 "
					$k_2 = 7.675 \times 10^{-2}$

DISCUSION DE LOS RESULTADOS .

Al comparar los valores de k se puede sugerir que la reacción probablemente es de orden dos, lo que lleva a proponer un mecanismo de reacción bimolecular que además se deduce de la aparición de dos productos en concentraciones casi idénticas.



Generalmente, la acetofenona aparece en cantidades constantes lo que puede interpretarse como que proviene de una transposición del óxido de estireno.

C O N C L U S I O N E S .

1. Los complejos de cobalto III son mejores catalizadores en fase homogénea para la oxidación de olefinas que los de cobalto I, e igualmente efectivos que los de iridio y rodio.

2. El complejo perclorato de bis acetilacetato mono etileno diaminato de cobalto III ha resultado un magnífico portador de moléculas activas de oxígeno y puede mejorarse su selectividad.

3. La reacción se comporta como de segundo orden y bimolecular.

4. No se necesita ni alta presión ni alta temperatura para lograr buenos rendimientos. Aun a temperatura ambiente el catalizador es suficientemente activo.

5. Es recomendable continuar el estudio de la heterogenización del complejo y observar su comportamiento como catalizador en fase sólida.

B I B L I O G R A F I A .

1. L. Vaska
J. Am. Chem. Soc. 6672, 93, 1971.
2. R.W. Horn, E. Weissberger, J.P. Collman.
Inorg. Chem. 2367, 9, 1970.
3. A. Nakamura, C. Cook, L. Vaska
6052, 1904, 6052, 93, 1971.
J. Amer. Chem. Soc.
4. E. A. H. Griffith, E. L. Amma
3167, 93, 1971.
J. Amer. Chem. Soc.
5. A. Cotton, G. Wilkinson
Advanced Inorganic Chemistry, 3rd. Ed. Wiley Inters --
cience, 1972.
pp. 733. 769
6. J. M. Smith
Chemical Engineering Kinetics, 2nd. Ed. Mc.Graw-Hill,
1970.
pp. 273-274
7. J. Wristers, L. A. Brenner
J. Amer. Chem. Soc. 7499, 92, 1970
P. G. Gassman, F. J. Williams,
Ibid. 7631, 92, 1970..
8. G. M. Whitesides, D. J. Boscheto,
J. Amer. Chem. Soc. 1529, 93, 1971.

9. S. D. Ibewweke, K. A. Taylor,
J. Chem. Soc. A, 1970, 1.
10. D. J. Darensborough,
Inorg. Chem. 1961, 9, 1971.
E. O. Fischer,
Chem. Ber. 1262, 103, 1970
11. R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown,
Chem. Rev. 21, 73, 1973.
12. U. A. Gregory,
J. Chem. Soc. A. 1971, 1118.
13. J. A. McGinnety, N. C. Paine, J. A. Ibers,
J. Am. Chem. Soc. 6301, 91, 1969.
14. L. Vaska,
Accounts Chem. Res. 335, 1, 1968.
15. J. J. Levison, S. D. Robinson,
J. Chem. Soc. A. 1971, 762.
16. O. Roelen,
Angew. Chem. 62, 60, 1948.
17. H. Bestian, K. Clausss,
Angew. Chem. Int. Ed., 704, 2, 1963.
18. L. Vaska, J. W. DiLuzio,
J. Am. Chem. Soc. 2784, 75, 1961.
19. D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson,
J. Chem. Soc. A. 1968, 3133.
20. L. E. Lyons, L. E. Rennick,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 2, 9, 1970.
21. G. Wilke,
Angew. Chem. Int. Ed. 151, 5, 1966.
22. T. S. Piper, G. Wilkinson,
J. Inorganic Nucl. Chem. 104, 3, 1956.
23. S. Montelaci, A. van der Ent, J. A. Osborns, G. Wilkinson
J. Chem. Soc. A. 1968, 1054.

24. R. J. Angelici, W. Loewen,
Inorg. Chem. 682, 6, 1967.
25. P. B. Chock, J. Halpern,
J. Amer. Chem. Soc. 3511, 88, 1966.
26. C. A. Tolman,
J. Amer. Chem. Soc. 2953, 92, 1970.
27. A. Miyake, G. Hata, M. Iwamoto, S. Yuguchi,
World Petroleum Congress, P. D. No. 22 (3),
México, 1967.
28. R. Linarte Lacano,
Heterogeneización de Procesos Homogéneos,
Pub. I. M. P., México, 1972.
29. B. E. Bryant, W. Cornad Fernelius,
Inorg. Synt. 188, 5, 1957.
30. L. J. Boucher, J. C. Bailar Jr.
J. Inor, Nucl. Chem. 1093, 27, 1965.
31. R. D. Archer, B. P. Cotsoradis,
Inorg. Chem. 1584, 4, 1965.
32. M. Mori, M. Shibata, E. Kyuno, K. Hoshiyama,
Bul. Chem. Soc. of Japan, 291, 31, 1958.
33. I. K. Reid, A. M. Sargeson,
Inorg. Synt. 167, 9, 1967.
34. J. B. Work,
Inorg. Synt. 221, 2, 1946.
35. M. Aresta, M. Rossi, A. Sacco,
Inorg. Chim. Acta. 227, 3, 1969.
36. K. Takao, Y. Fujiwara, T. Imanaka, S. Teranishi,
Bul. Chem. Soc. of Japan, 1153, 43, 1970,
et. al. 2, 898, 43, 1970.
37. Y. Kamiya,
Journal of Catalysis, 69, 24, 1972.

Editores I S L A S
Torres Adalid 1228-5
México 12, D. F.
Teléfonos: 523-33-13
y 5 2 3 - 5 8 - 5 6



FACULTAD DE QUIMICA
BIBLIOTECA

fecha de devolución

El lector se obliga a devolver este libro
antes del vencimiento de préstamo, señalado
por el último sello

7	7	7	7
---	---	---	---