

207 21.17

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



COMPUESTOS DE COORDINACION DE RODIO E IRIDIO Y SU
EMPLEO COMO CATALIZADORES EN FASE HOMOGENEA
EN REACCIONES DE INTERES PETROQUIMICO

TRABAJO MONOGRAFICO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE;
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA

RUBEN CASTELAR BATALLA

MEXICO, D. F.

1984



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.

C O N T E N I D O

	Página
1.-INTRODUCCION	1
2.-COORDINACION EN EL RODIO Y EN EL IRIDIO	6
2.1.-Los elementos de transición	6
2.2.-Papel de los ligantes	9
2.3.-El enlace metal-carbón	9
2.4.-Estados de oxidación de rodio e iridio	10
2.5.-Complejos de rodio e iridio	11
2.5.1.-Complejos de Rh^I e Ir^I , d^8 .	11
2.5.2.-Complejos de Rh^{II} , d^7	17
2.5.3.-Complejos de Rh^{III} e Ir^{III} , d^6	18
2.5.4.-Complejos de Rh^{IV} e Ir^{IV} , d^5	21
2.5.5.-Complejos de Rh^V e Ir^V , d^4	22
3.-REACCIONES CATALIZADAS POR LOS COMPUESTOS DE RODIO E IRIDIO	23
3.1.-Reacciones fundamentales	23
3.1.1.-Sustitución o intercambio de ligantes	25
3.1.2.-Oxidación y reducción	27
3.1.3.-Adición oxidativa y eliminación reductiva	27
3.1.4.-La reacción de inserción	30
3.2.-Características de la catálisis	33
3.3.-Reacciones catalizadas en fase homogénea	33
3.3.1.-Hidrogenación de olefinas	34
3.3.1.1.-Aprovechamiento industrial y comercial	36
3.3.1.2.-Mecanismos de reacción	37

3.3.4.4.-Separación del catalizador	113
4.-TENDENCIAS ACTUALES DE LOS SISTEMAS DESCRITOS	114
4.1.-Nuevas fuentes de abastecimiento	114
4.2.-Incremento de la selectividad	117
4.3.-Catalizadores híbridos	118
4.4.-Desarrollo de nuevos catalizadores	122
5.-BIBLIOGRAFIA	123

I.- INTRODUCCION

Durante mas de setenta años se han hecho serios estudios de catalizadores heterogéneos; en contraste, un estudio serio de catalizadores homogéneos comenzó en los 1960. Algunas reacciones de catálisis homogénea son ahora mejor entendidas después de 5 ó 10 años de estudio que algunas reacciones de catálisis heterogénea después de 50 años. Las razones para ésto se relacionan con la simplicidad y reproducibilidad de sistemas homogéneos y la facilidad de detectar compuestos intermedios. Esto lleva a un entendimiento del mecanismo de reacción y a un mayor control sobre las reacciones.

Los complejos metálicos solubles, especialmente aquellos de los metales de transición, se usan ampliamente en la industria para catalizar síntesis de compuestos orgánicos. En 1977 aproximadamente 9 millones de toneladas de productos químicos orgánicos fueron elaborados por procesos catalíticos homogéneos,¹ solamente en los Estados Unidos (Tabla I). Algunos de éstos procesos implicaban más de una etapa catalítica. Sin embargo, para mantener la perspectiva sobre la importancia de estos procesos, se debe recor-

dar el gran volumen de producción con catalizadores heterogéneos. Tan solo la síntesis del amoniaco igualó la producción total combinada de todos los procesos catalíticos homogéneos.

Reacciones y Productos	Producción aproximada en 1977. Miles de toneladas métricas)
CARBONILACIONES	
- Alcoholes oxo (Hidroformilación)	780
- Acido acético (A partir de metanol)	180
POLIMERIZACION DE OLEFINAS	
- Polibutadieno (Catálisis de coordinación)	345
- Polímeros de etileno	500
ADICIONES DE OLEFINAS	
- Olefinas	177
- Adiponitrilo	200
- Dímeros y trímeros de dienos	40
- Cloropreno	166
OXIDACION DE OLEFINAS	
- Acetaldehido	410
- Oxido de propileno (Proceso Oxirano)	418
OXIDACION DE ALKANOS Y ARENOS	
- Acido tereftálico y esteres	2,277
- Acido adípico	698
- Acido acético	986
- Acidos benzoico e isoftálico	86
POLIMERIZACION Y CONDENSACION	
- Fibra poliester	1,660
TOTAL	8,923

TABLA I.- Catálisis homogénea en la industria química de los E.U.A.

El crecimiento de la catálisis homogénea es aún mas impresionante que la escala de producción. Aunque desde 1910 se usaron comercialmente sales metálicas solubles como catalizadores para reacciones de acetileno, no fué sino hasta los años 1940 cuando comenzó el extenso uso de catalizadores solubles. Varios factores se combinaron para crear un clima favorable para el desarrollo de nuevos procesos. En Alemania, durante la última guerra, las restricciones de materia prima condujeron a nuevos procesos basados en CO para la producción de combustibles y plásticos. De una manera más general, la introducción de muchos nuevos polímeros: poliamidas y vinitos, entre 1940 y 1960 exigieron el desarrollo mundial de nuevos procesos para la producción de los monómeros.

El impulso para la tecnología de nuevos procesos vino durante un período de rápido desarrollo en la química orgánica de los metales de transición. Fischer, Wilkinson, Ziegler y Natta estuvieron haciendo la investigación que los llevó a la obtención del premio Nobel de química. Sus investigaciones proporcionaron las bases para la catálisis homogénea como la conocemos actualmente. Basándose en éstos descubrimientos fundamentales, la industria ha creado aproximadamente dos docenas de procesos que son catalizados por complejos solubles de

metales de transición. Este desarrollo ha continuado hasta el presente.

A continuación se mencionan algunas de las nuevas reacciones catalíticas de iones de metales de transición y compuestos de coordinación:

- La hidrogenación de olefinas catalizadas por complejos de rodio, iridio, cobalto, platino y otros metales.
- La hidroformilación de olefinas catalizadas por complejos de rodio o cobalto (Proceso Oxo).
- La dimerización del etileno y polimerización de dienos catalizados por complejos de rodio.
- La migración del doble enlace en olefinas catalizadas por complejos de rodio, paladio, cobalto, platino y otros metales.
- La oxidación de olefinas a aldehidos, cetonas y ésteres vinilos catalizadas por cloruro de paladio (Proceso Wacker).

La principal virtud de la catálisis homogénea que la ha llevado a su extensa adopción por la industria es su selectividad, la capacidad para producir productos puros con altos rendimientos. Esta característica es muy importante en la preparación de compuestos intermedios de productos farmacéuticos y polímeros que deben ser extremadamente puros.

La selectividad observada con catalizadores solubles se origina en el control del proceso que se realiza en fase líquida. Hay un mejor control de las temperaturas y el mezclado que en los sistemas heterogéneos y además la naturaleza de las especies catalíticas activas se regula más efectivamente. El control de las concentraciones del catalizador y del ligante es mejor que el obtenido sobre la superficie de un sólido.^{2,3,4}

La catálisis homogénea ha permitido una mejor comprensión de la química involucrada. Los estudios de mecanismos de reacciones catalíticas homogéneas han avanzado rápidamente debido a que la mayoría de las técnicas de la físicoquímica orgánica se pueden usar con pequeñas modificaciones. Muchos de los principios mecanísticos desarrollados con catalizadores solubles son aplicados también a catalizadores heterogéneos para los cuales se dispone de mucho menos información mecanística.

El propósito de este trabajo es discutir algunos de los catalizadores homogéneos, específicamente los de rodio e iridio, y las reacciones de hidrogenación, oxidación, oligomerización e hidroformilación de olefinas catalizadas por ellos.

2.-COORDINACION EN EL RODIO Y EN EL IRIDIO.

2.1.-Los elementos de transición.^{5,6,7}

Los elementos de transición se caracterizan porque en los enlaces que forman intervienen sus orbitales d. Por lo tanto, podemos definir los elementos de transición como aquellos cuyos átomos o iones poseen orbitales d incompletos. En este trabajo estaremos más interesados en los elementos Rh e Ir, que pertenecen al grupo VIII-B, en sus compuestos de coordinación y en algunas de las reacciones que catalizan éstos compuestos.

IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	
21 ^{44.956} Sc	22 ^{47.90} Ti	23 ^{50.942} V	24 ^{51.996} Cr	25 ^{54.938} Mn	26 ^{55.947} 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 ^{101.905} Rh	46 ^{106.4} Pd	47 ^{107.870} Ag
57 ^{138.91} La	72 ^{178.49} Hf	73 ^{180.948} Ta	74 ^{182.22} W	75 ^{186.2} Re	76 ^{190.2} Os	77 ^{197.2} Ir	78 ^{195.08} Pt	79 ^{196.967} Au
89 ⁽¹³⁷⁾ Ac	* Serie de los lantánidos. ** Serie de los actínidos.							

Fig. 1.-Elementos de transición.

La configuración electrónica de los elementos del grupo - VIII-B está generalmente en el intervalo de d^6 a d^{10} , estando la configuración d^8 especial y ampliamente representada, (Tabla 2). Este tipo de configuración electrónica permite un entendimiento de las propiedades catalíticas de los complejos de metales de transición.

La formación de iones complejos es una propiedad característica de los metales de transición, especialmente los - del grupo VIII-B.

Los iones complejos consisten de un átomo o ión metálico-

central ligado, o coordinado, a diferentes átomos o grupos. Estos átomos o grupos de coordinación son llamados ligantes y el número de ligantes monodentados es el número de coordinación. Los ligantes están arreglados en un patrón regular que depende de la configuración electrónica del metal, del tamaño y carga de los ligantes y de otros factores

Número atómico (Z)	Elemento	Niveles de energía																		
		1		2		3		4				5		6						
		Subniveles																		
		s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f	
26	Fe	2	2	6	2	6	6	2												
27	Co	2	2	6	2	6	7	2												
28	Ni	2	2	6	2	6	8	2												
44	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								
45	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1								
46	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10										
76	Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
77	Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
78	Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				

TABLA 2

Configuración electrónica de los elementos del Grupo VIII B²

Los ligantes que rodean al metal central pueden ser iones, radicales o moléculas ya sea saturadas o no saturadas. Todos los ligantes son, aparentemente, capaces de actuar como bases de Lewis, pues poseen cuando menos un átomo que lleva un par de electrones no compartido. Este átomo, que se va a coordinar al átomo central, se llama átomo donador.

Un ión metálico puede coordinar simultáneamente con diferentes ligantes y con ligantes neutros y iónicos. Las cargas en estos complejos iónicos son la suma de las cargas en los componentes individuales.

Un átomo de carbón saturado no puede servir como átomo do-

nor, pero ciertos compuestos de carbón no saturados también se comportan como ligantes, siendo capaz la doble ligadura carbón-carbón de proporcionar un par de electrones para la formación del enlace. Estos compuestos incluyen a las olefinas, especialmente el etileno, y compuestos relacionados con el benceno. Los compuestos de fósforo y arsénico -fosfines- y arsinas, por ejemplo- muestran una excepcional capacidad de coordinación. El uso de tales ligantes modifica la estructura del complejo y el enlace de los ligantes restantes.^{8, 9, 10}

La mayoría de los complejos de metales de transición tienen números de coordinación de 2, 4 ó 6. Los complejos con número de coordinación 4 pueden tener geometría tetraédrica o plana cuadrada. El número de coordinación más común es 6 y la configuración geométrica es octaédrica. En algunos complejos dos de los seis ligantes en una configuración octaédrica pueden estar más separados que los otros cuatro lo cual da como resultado un octaedro algo más alargado llamado tetragonal como puede verse en la figura 2.

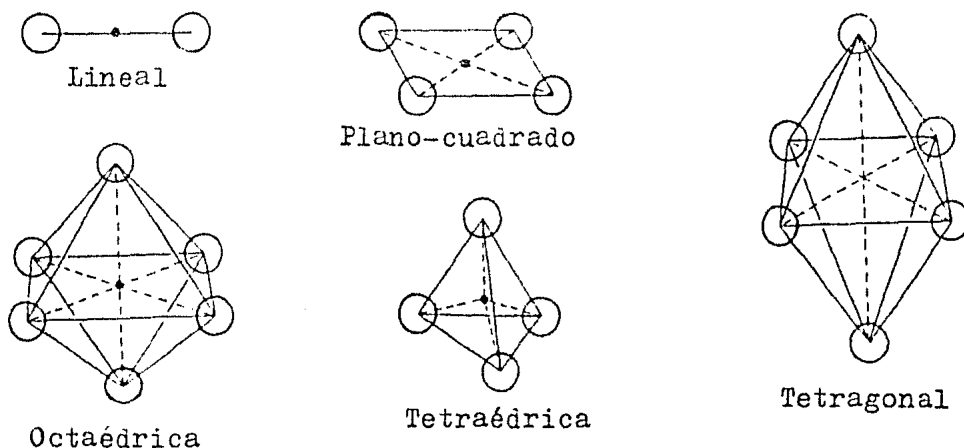


Fig. 2.-Principales estructuras de los complejos metálicos

2.2.-Papel de los Ligantes.²

La naturaleza y distribución de los ligantes puede determinar el estado de oxidación del metal central. Asimismo, el uso del hidrógeno como ligante puede dar lugar a la oxidación del metal debido a que el hidrógeno está en la forma de iones hidruro.

Ciertos ligantes pueden estabilizar estados de valencia poco usuales o inestables del átomo central. Frecuentemente el estado de oxidación del metal en los compuestos de coordinación es ajustado, generalmente por agentes reductores, en presencia de los ligantes apropiados.

Algunas posiciones de coordinación pueden permanecer desocupadas por los ligantes. Cuando un complejo así se pone en contacto con moléculas reactivas (CO, olefinas, etc.) éstas ocuparán las posiciones vacías.

También un complejo coordinativamente saturado puede acomodar ligantes adicionales incrementando su número de coordinación y cambiando su configuración, por ejemplo de plana cuadrada a tetragonal (coordinación de 4 a 6). Lo contrario también es posible y puede o no ser acompañado por un cambio en el estado de oxidación del ión metálico central.

2.3.-El enlace metal-carbón.^{2,11}

En las reacciones de hidrocarburos catalizados por compuestos de coordinación es importante la naturaleza del enlace metal-carbón entre el metal central y los reactivos, intermediarios o productos.

Los radicales alquilo están normalmente ligados por un par de electrones -enlace σ - mientras que la coordinación de olefinas es por interacción compleja de los electrones del doble enlace -enlace π - y los electrones d del metal, produ

ciendo un complejo- π .

Radicales no saturados tales como los radicales alilo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ o metalilo $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}-}$ se pueden ligar ya sea por enlace σ o π .

En la forma del enlace- π , el radical ocupa dos posiciones de coordinación y se comporta como si tuviera dobles enlaces. La conversión de éstos complejos de unos en otros es un paso importante en la catálisis homogénea.

2.4.-Estados de oxidación de Rodio e Iridio.¹²

La química del rodio y del iridio se concentra principalmente en torno de los estados de oxidación -I, 0, I y III para el Rh y I, III y IV para el Ir. Los estados de oxidación mayores de IV se limitan a los hexafluoruros y a sales del ión IrF_6^- .

Estados de oxidación -I y 0.-Estos son principalmente afectados con los aniones carbonilato, carbonilos polinucleares y carbonilos sustituidos con ligantes tales como PPh_3 .

Estado de oxidación I, d^8 .-Los complejos de estructuras cuadrada y pentacoordinada diamagnética existen principalmente con ligantes como CO, fosfinas terciarias y alquenos y comúnmente con iones haluro o hidruro. De gran importancia es la reacción de adición-oxidativa que conduce a complejos Rh^{III} e Ir^{III} .

Estado de oxidación II, d^7 .-Los complejos mejor definidos son ciertos compuestos con enlaces metal-carbón estabilizados con fosfinas, los carboxilatos $\text{Rh}_2(\text{COOR})_4$ y el ión Rh_2^{4+} .

Estado de oxidación III, d^6 .-Ambos elementos forman una amplia clase de complejos octaédricos y diamagnéticos normales con ligantes nitrógeno y oxo. Además, se conoce una gran cantidad de complejos con CO, PR_3 y ligantes similares, mu -

chos de los cuales se obtienen por adición-oxidativa de la especie cuadrada M^I .

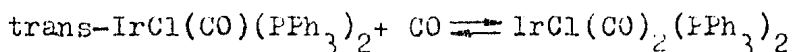
Estado de oxidación IV, d^7 .—Este es de poca importancia para el Rh y solo unos pocos complejos se han investigado. En cambio para el Ir está bien definido y existe un número de iones complejos estables.

2.5.—Complejos de Rodio e Iridio.¹²

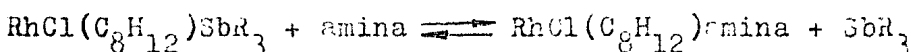
2.5.1.—Complejos de Rh^I e Ir^I, d^8 .

Hay una gran cantidad de complejos de Rh^I e Ir^I , pero tienen exclusivamente ligantes ácido- π tales como CO, PR_3 , alquenos, etc.

Los complejos formados tienen estructuras cuadrada y penta coordinada, obteniéndose ésta última por la adición de ligantes neutros a la primera, por ejemplo,



No están bien establecidas las causas de la relativa estabilidad de éstos complejos. Las reacciones de sustitución de la especie cuadrada, que por lo general son rápidas, proceden de manera asociativa involucrando intermediarios penta coordinados, por ejemplo,



Los complejos de Rh^I e Ir^I se preparan invariablemente por alguna forma de reducción, ya sea de complejos similares de M^{III} o de complejos haluro tales como $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ o también K_2IrCl_6 en presencia del ligante complejante. Bajo ciertas circunstancias los alcoholes, aldehídos o ácido fórmico pueden suministrar CO y/o H; el mismo ligante puede actuar también como agente reductor.

Rodio.—En las figuras 3 y 4 se muestran algunas reacciones y preparaciones de complejos de Rh^I . Los siguientes son al-

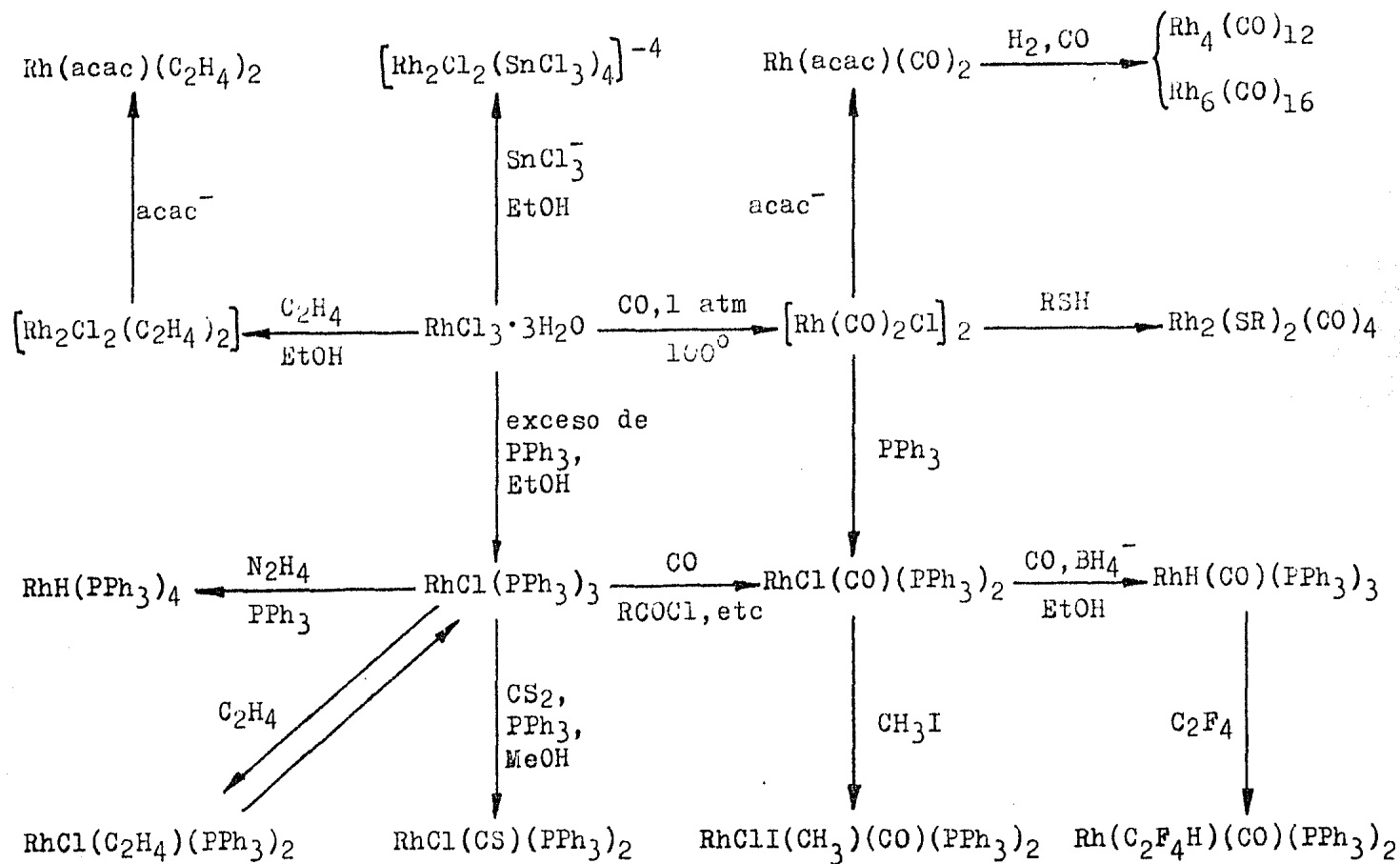


Figura 3.-Algunas preparaciones y reacciones de compuestos de rodio (I).¹²

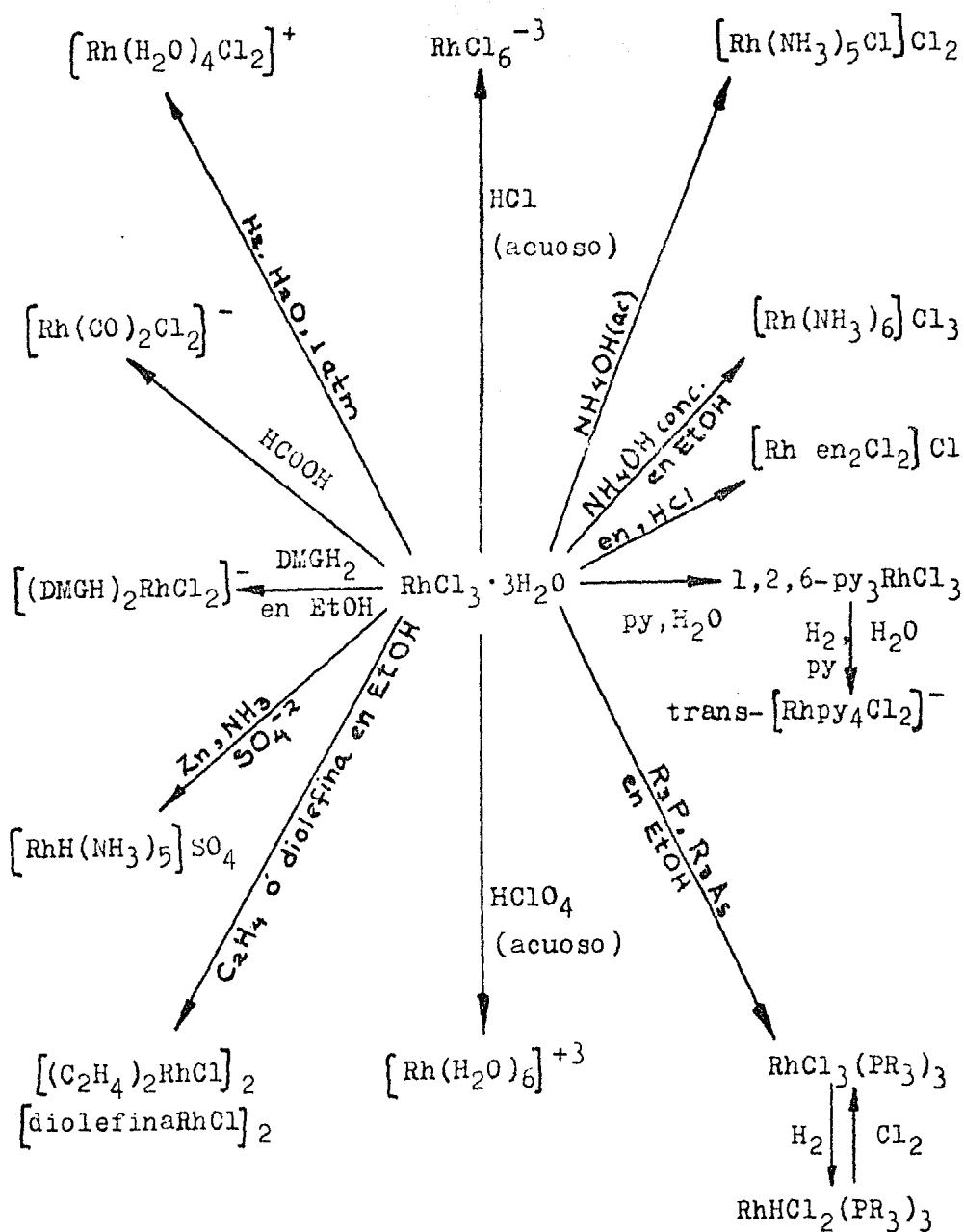
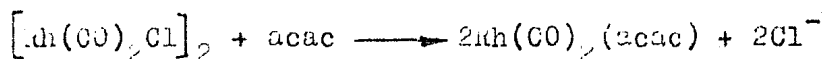
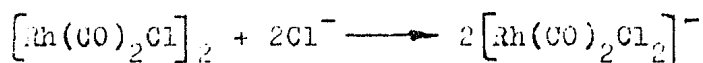
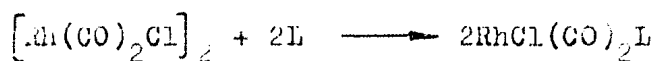


Figura 4.-Algunas reacciones de tricloruro de rodio.¹²

gunos de los compuestos más importantes:

Bis(dicarbonilo)diclororodio, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, se obtiene fácilmente haciendo pasar CO saturado con etanol sobre $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 100°C , y entonces se sublima como cristales rojos - en forma de agujas. Tiene una estructura plana.

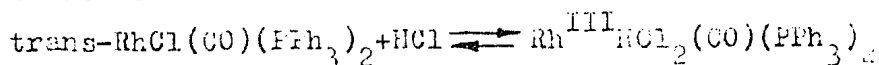
Este compuesto es una fuente útil de otros compuestos de Rh^{I} y es fácilmente atacado por ligantes donadores para dar complejos cis-dicarbonilos, por ejemplo,



trans-Clorocarbonilbis(trifenilfosfina)rodio, trans- $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$. Este es un compuesto importante, aunque no tan ampliamente estudiado como su análogo de iridio, y es un intermediario en la preparación del complejo más importante $\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ discutido más adelante.

El complejo es amarillo cristalino y se obtiene adecuadamente por la reducción de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en etanol y con formaldehído que actúa como fuente de CO y como reductor.

Fácilmente es oxidada por el Cl_2 a $\text{RhCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, y en la reacción

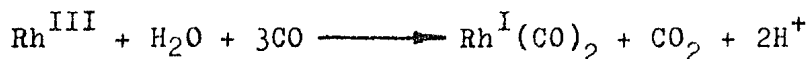


el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, generalmente.

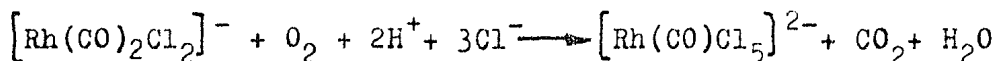
Otros compuestos carbonilo del rodio. Además de $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-$ se conocen otros aniones carbonilo que se obtienen por la acción de CO o ácido fórmico sobre soluciones de RhCl_3 .

En la reducción con CO hay un complejo intermedio de Rh^{III} $[\text{RhCl}_3\text{CO}]^{2-}$ y la reducción probablemente ocurre por transferencia de H_2O a CO, dando un intermedio formiato que des-

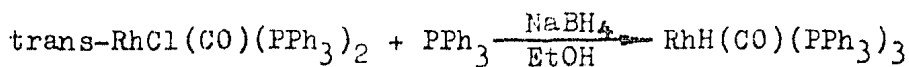
pués pierde CO_2 . Por tanto, la reacción total es



El producto final, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-$, puede oxidarse nuevamente con O_2 , para que haya un ciclo catalítico para la oxidación de CO a CO_2 :



Hidrurocarboniltris(trifenilfosfina)rodio, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Este sólido amarillo cristalino tiene una estructura bipirámide trigonal con grupos fosfina ecuatoriales. Se prepara a partir de $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ por la reacción



pero también se obtiene por la acción de $\text{CO} + \text{H}_2$ bajo presión con cualquier compuesto de rodio en presencia de un exceso de PPh_3 .

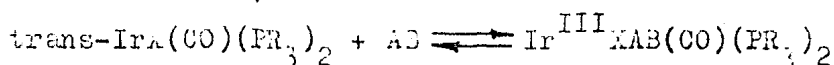
Aún cuando el complejo pasa por una diversidad de reacciones su principal importancia es como catalizador para la hidroformilación de alquenos.

Clorotris(trifenilfosfina)rodio, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Este sólido cristalino rojo-violeta tiene una estructura tetraédrica y se obtiene por la reducción de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ disuelto en etanol, con un exceso de trifenilfosfina. Se usa ampliamente como catalizador para hidrogenación homogénea pero también se emplea en una variedad de reacciones de adición-oxidativa y en otras reacciones. Cataliza la oxidación por el oxígeno del ciclohexeno y de otras moléculas.

También extrae CO fácilmente de complejos metal-carbonilo y de compuestos orgánicos tales como cloruros de acilo y aldehídos, por lo general a temperatura ambiente. Con los

aldehídos, la reacción es una inversión de la reacción de hidroformilación, involucrando primero adición oxidativa de RCHO al metal. El producto es siempre $\text{trans-RhCl(CO)(PPh}_3)_2$ y este complejo puede actuar por sí mismo como catalizador de descarbonilación pero a temperaturas elevadas.

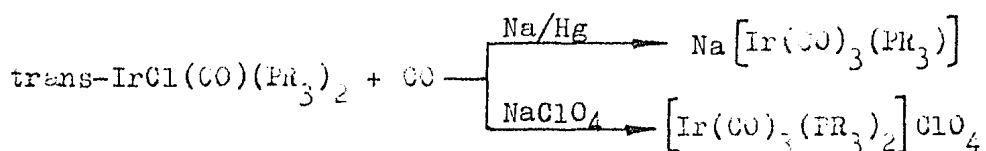
Iridio.-Los complejos de Ir^{I} más importantes son $\text{trans-IrCl(CO)(PPh}_3)_2$ y sus análogos con otras fosfinas. Estos compuestos han sido muy bien estudiados porque proporcionan algunos de los ejemplos más claros de reacciones de adición oxidativa, como en la reacción



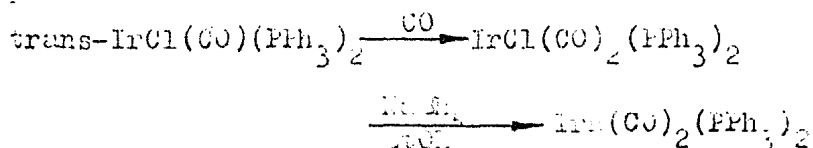
donde el equilibrio se desplaza hacia el lado oxidado y los compuestos oxidados son por lo general de estructura octaédrica estable, a diferencia de muchos de sus análogos del rodio.

Los complejos se obtienen por lo general poniendo a reflujo cloroiridato de sodio y fosfina en 2-metoxietanol o dietilenglicol bajo una atmósfera de CO.

Tanto para el rodio como para el iridio se conocen varios complejos catiónicos afines y algunos aniónicos, que pueden ser tetra- ó penta-coordinados, por ejemplo,



El carbonilo puede convertirse fácilmente en el hidruro pentacoordinado:



y esto es de interés porque es mucho más estable que su análogo de rodio y en consecuencia permite aislar muchos intermedios en la secuencia de la hidroformilación.

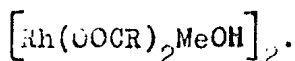
Otra vez, al igual que el rodio, el iridio forma complejos con los alquenos. Como ejemplo se tiene $[\text{IrCl}(\text{COD})_2]_2$, (COD=1,5-ciclooctadieno), que se prepara por ebullición de $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ con la olefina, en alcoholes.

El etileno forma un compuesto poco común, el pentacoordinado $\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_4$.

Finalmente, por la acción de PPh_3 sobre $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, se puede obtener $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$. Este último difiere del $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ en que reacciona en forma irreversible con H_2 para dar $\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3$, este compuesto octaédrico no actúa como catalizador para la hidrogenación de olefinas debido a que no se disocia en solución a 25° aunque si lo hace bajo radiación ultravioleta. En contraste, la especie bis de $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_2$, que se obtiene por la acción de PPh_3 sobre el complejo cicloocteno $[\text{IrCl}(\text{C}_8\text{H}_{14})_2]_2$, es un catalizador activo

2.5.2.-Complejos de Rh^{II} , d⁷.

Calentando soluciones de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en metanol con sales de sodio de ácidos carboxílicos se obtiene el compuesto



El ión Rh_2^{+4} se puede obtener en solución por la acción de ácidos fuertes no complejantes, sobre el acetato. Hasta ahora ninguna sal del ión Rh_2^{+4} ha sido cristalizada.

Finalmente, el complejo dimetilgloxima $\text{Rh}_2(\text{DMG})_4(\text{PPh}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ que tiene un enlace metal-metal.

Una sal paramagnética en la cual se desconoce el significado del estado de oxidación del metal, se obtiene por la interacción del acetato de Rh^{II} , maleonitrilo ditiolato de so

dio y un hidróxido cuaternario de amonio en metanol.

2.5.3.-Complejos de Rh^{III} e Ir^{III} , d⁶.

Ambos elementos forman un gran número de complejos octaédricos, catiónicos, neutros y aniónicos. Exceptuando unos pocos casos especiales, la reducción de Rh^{III} ó Ir^{III} no da lugar a complejos divalentes. Por lo tanto, dependiendo de la naturaleza de los ligantes y de las condiciones, la reducción puede inducir al metal -generalmente cuando están presentes ligantes amina, halógenos o agua- a hidruros de M^{III} ó a M^I cuando están involucrados los ligantes π -enlazados.

El Rh^{III} y el Ir^{III} forman fácilmente complejos octaédricos con los haluros, por ejemplo, $[RhCl_5H_2O]^{2-}$ y $[IrCl_6]^{3-}$, y con los ligantes oxígeno, tales como oxalato, EDTA, etc.

Los complejos catiónicos y neutros son por lo general cinéticamente inertes, pero los complejos aniónicos de Rh^{III} son usualmente lábiles (poco estables al calor). En contraste, los complejos aniónicos de Ir^{III} son inertes y la preparación de tales complejos es más difícil que la de los correspondientes al Rh^{III} .

Los cationes complejos de Rh son particularmente apropiados para estudiar los efectos trans- en los complejos octaédricos.

Los complejos de Rh^{III} son bastante simples en sus propiedades magnéticas y espectrales. Todos los complejos, y claro está, todos los compuestos de Rh^{III} son diamagnéticos.

El ión acuorodio, $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$. Este es un ión estable, de color amarillo que se obtiene por disolución de Rh_2O_3 (acuoso) en ácidos minerales en frío, o como el perchlorato, por evaporación repetida de $HClO_4$ en soluciones de $RhCl_3$ (acuoso).

so). El ión acuo también está presente en el alumbre, $K^I Rh(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, y en el sulfato amarillo, $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ obtenido por evaporación al vacío y a $0^\circ C$ de soluciones de Rh_2O_3 (acuoso) en H_2SO_4 .

No se han obtenido iones acuo iridio (III).

El sistema $Rh^{III}-Cl$. Se han estudiado los compuestos formados al calentar $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ con HCl diluido y se han obtenido las constantes de formación y el espectro de los cationes amarillos $[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$ y $[RhCl_2(H_2O)_4]^+$.

Al adicionar más ácido se obtienen los isómeros cis- y trans- del compuesto rojo $[RhCl_3(H_2O)_3]$, los aniones rojos $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ y $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$, y finalmente, el compuesto color de rosa $[RhCl_6]^{3-}$.

Uno de los más importantes compuestos de Rh^{III} y material de partida usual para la preparación de complejos de rodio es el tricloruro delicuescente, cristalino, rojo oscuro, $RhCl_3 \cdot nH_2O$; n es por lo general 3 ó 4. Este compuesto se obtiene disolviendo Rh_2O_3 en HCl acuoso y evaporando la solución caliente. Es muy soluble en agua y alcoholes.

La solución en ebullición da $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, y calentándola con un exceso de HCl da $[RhCl_6]^{3-}$. Los hexaclororodatos se obtienen por lo general calentando Rh metálico y un cloruro de metal alcalino (más un poco de carbón) en cloro, extrayendo posteriormente la sustancia derretida con agua y cristalizándola.

El tricloruro de rodio se ha usado para catalizar algunas reacciones orgánicas. Por ejemplo, en emulsiones acuosas induce la polimerización estereoregular de butadieno a trans polibutadieno y cataliza la isomerización de varios alquenos en soluciones etanólicas.

Los haluros hidratados del Ir se obtienen por disolución - de Ir_2O_3 (acuoso) en el ácido apropiado. Se han estudiado detalladamente los iones $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ y el compuesto $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, obtenidos de $[\text{IrCl}_6]^{3-}$.

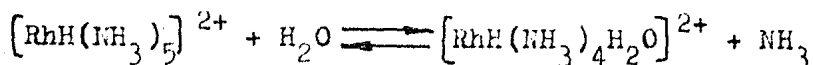
Complejos catiónicos.- El Rh y el Ir dan aminas del tipo $[\text{ML}_6]^{3+}$, $[\text{ML}_5\text{X}]^{2+}$, y $[\text{ML}_4\text{X}_2]^+$, de los cuales $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ es un ejemplo típico. Las sales se obtienen de varias maneras, pero generalmente por la interacción de soluciones acuosas de RhCl_3 con el ligante.

La formación de iones complejos a partir de RhCl_3 (acuoso), $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ ó $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ frecuentemente es catalizada - por la adición de agentes reductores que pueden suministrar iones hidruro; también pueden actuar de esta manera ligantes tales como la etilendiamina.

Parece que muchos complejos de rodio se han obtenido debido únicamente al uso del etanol como solvente. Un ejemplo de la catálisis es la acción de la piridina que con RhCl_3 da principalmente Rhpy_3Cl_3 y con $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$ acuoso da $[\text{Rhpy}_2\text{Cl}_4]^-$. La conversión en $\text{trans-}[\text{RhpyCl}_4]^+$ ocurre rápidamente al adicionar alcohol, hidrazina, BH_4^- o alguna otra sustancia reductora, aún el hidrógeno molecular a 25°C y 1 atm.

En la formación de complejos de Ir^{III} ocurre una catálisis similar, pero las velocidades de reacción son más lentas - comparadas con las de los sistemas de rodio.

Complejos Hidruro.- Con NH_3 o aminas pueden obtenerse para el rodio complejos hidruro bastante estables y de estructura octaédrica. Así, la sal $[\text{RhH}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ se obtiene por la reducción de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en NH_4OH por el Zn en presencia de SO_4^{2-} . En solución acuosa el ión se disocia:



Se pueden efectuar varias reacciones de sustitución con otras aminas, y con alquenos pueden obtenerse derivados alquilo notablemente estables, por ejemplo, $[\text{RhC}_2\text{H}_5(\text{NH}_3)_5] \text{SO}_4$. El compuesto $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{CN})_5]$ se obtiene por la acción de KCN en metanol seco sobre $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$.

Complejos neutros.-La interacción de acetilacetona y Rh_2O_3 hidratado produce el trisacetilacetato, que ha sido transformado en formas enantioméricas. Este compuesto pasa por una variedad de reacciones de sustitución electrofílica -- del ligante coordinado, tal como cloración.

Los complejos neutros con CO , PR_3 , piridinas, etc. como ligantes se pueden obtener directamente de $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o bien de Na_3IrCl_6 . También se obtienen fácilmente por adición-oxidante a los complejos de M^{I} . Las fórmulas características son MCl_3L_3 , MHCl_2I_3 , $\text{MCl}_3(\text{CO})\text{L}_2$, etc. El complejo dimetil sulfóxido del iridio, $\text{IrCl}_3(\text{OSMe}_2)_3$, cataliza la reducción de ciclohexanonas, vía un hidruro intermedio, a alcoholes axiales y la hidrogenación de α,β -cetonas no saturadas.

2.5.4.-Complejos de Rh^{IV} e Ir^{IV} , d^5 .

Rodio.-La oxidación de soluciones de sulfato de Rh^{III} con O_3 o con bismutato de sodio da soluciones rojas que pueden contener Rh^{IV} .

Los únicos compuestos bien definidos son los haluros RhF_6^{2-} y RhCl_6^{2-} . El primero es una sal fácilmente hidrolizable, amarilla y se obtiene cuando RhCl_3 y un cloruro de metal alcalino son tratados con F_2 ó BrF_3 .

El compuesto Cs_2RhCl_6 , se obtiene oxidando con Cl_2 a RhCl_6^{3-} en solución enfriada con hielo y en presencia de CsCl . La sal se descompone en agua.

Iridio.-Los compuestos de iridio (IV) son más estables que los de rodio (IV).

Es de suponer la existencia de hexafluoroiridatos, pero también hexacloroiridatos y hexabromoiridatos y además se han encontrado una variedad de iones acuo-complejos tales como $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ y $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Los hexacloroiridatos se pueden obtener tratando con cloro una mezcla de iridio en polvo y un cloruro de metal alcalino, o en solución, agregando el cloruro metálico a una suspensión de IrO_2 en HCl acuoso. La sal de sodio Na_2IrCl_6 , es muy soluble en agua y es el material de partida para la obtención de otros complejos de Ir^{IV} .

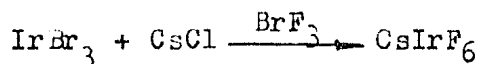
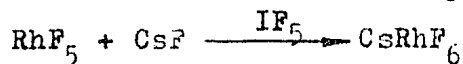
En solución básica el IrCl_6^{2-} , es inestable reduciéndose espontáneamente a IrCl_6^{3-} .

En un ácido fuerte, por ejemplo HCl 12N, el IrCl_6^{3-} se oxida parcialmente a IrCl_6^{2-} en frío, y completamente al calentarlo, mientras que en una base fuerte ($\text{pH} > 11$) el IrCl_6^{2-} se reduce rápida y cuantitativamente a IrCl_6^{3-} . También ocurre ésto último con KI o con oxalato de sodio.

El IrCl_6^{2-} puede oxidar a una variedad de compuestos orgánicos.

2.5.5.-Complejos de Rh^{V} e Ir^{V} , d^4 .

Solamente se conocen los iones hexafluoruro MF_6^- de Rh^{V} y de Ir^{V} . Las sales se obtienen por reacciones tales como



Las sales se disuelven en agua, desprendiendo oxígeno y reduciéndose a IrF_6^{2-} . Los otros complejos conocidos son los multihidruros $\text{IrH}_5(\text{ER}_3)_2$.

3.-REACCIONES CATALIZADAS POR LOS COMPUESTOS

DE RODIO E IRIDIO.

3.1.-Reacciones fundamentales.^{13,14}

Algunas de las reacciones catalizadas en fase líquida están resumidas en la tabla 3 ; los catalizadores son complejos de rodio, iridio y otros metales. Algunos metales de transición, tales como fierro, también juegan papeles importantes en la catálisis por enzimas.

En general, las reacciones proceden bajo condiciones moderadas, con una temperatura típica de 150°C y una presión regular de 20 atm. Los reactantes incluyen pequeñas moléculas tales como CO, H₂, O₂ y olefinas, que en condiciones ambiente generalmente son gases. Los catalizadores están disueltos o suspendidos en un líquido, de manera que todos los diseños de reactores involucran la introducción de gas reactante en fase líquida y por medio de esta deben ser transportados los reactantes para llegar al catalizador. Puesto que las reacciones son exotérmicas, liberando aproximadamente de 30 a 50 Kcal. por mol de reactante, el medio líquido bien mezclado permite una rápida eliminación del calor del reactor. Generalmente las soluciones reaccionantes son corrosivas, y los esfuerzos para controlar la corrosión han conducido a diseños de procesos que involucran la aplicación de un catalizador confinado dentro de un reactor, minimizando así el uso de aleaciones caras resistentes a la corrosión. Ya que la mayoría de los procesos operan con catalizadores solubles, es difícil y caro separar los productos de la reacción del catalizador, y un diagrama de flujo de un proceso típico

REACCION	CATALIZADORES
Hidrogenación	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ $[\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]_2/\text{P}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{Ph}$ $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ $\text{IrI}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
Hidroformilación	$\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ $\text{HCo}(\text{CO})_4$
Oligomerización	$\text{RhCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2^-$ RhCl_3
Oxidación	$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}/\text{HCl}$ RhCl_3
Migración del doble enlace	$\text{RhCl}_3(\text{olefina})^{-2}$ $\text{HCo}(\text{CO})_4$ $\text{FeH}(\text{CO})_4^-$

TABLA 3.-Algunas reacciones homogéneas de olefinas catalizadas por complejos de metales de transición.

muestra un reactor sencillo y un arreglo de aparatos de purificación para recuperar y reciclar el catalizador.

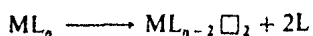
El campo de la catálisis por complejos de metales de transición está unificado no solo por estos aspectos comunes de la ingeniería de procesos sino también por los patrones o pautas generales de las reacciones químicas, en particular por las estructuras de los complejos de metales de transición que involucran reactantes enlazados como ligantes y por la ocurrencia general del mecanismo de inserción cis.

Las principales reacciones en catálisis homogénea son simplemente las reacciones fundamentales de la química de coordinación y de la química organometálica. Estas reacciones aparecen en muchas combinaciones y secuencias tanto en el ciclo catalítico como en las transformaciones del catalizador que permiten el acceso al ciclo. Las reacciones individuales se discuten a continuación. Estas reacciones básicas aún no son completamente entendidas desde un punto de vista mecanístico. Actualmente se sabe que procesos tales como sustitución o reemplazo de ligantes, inserción y adición oxidativa son mucho más complejos de lo que se creía hace 10 años.

3.1.1.-Sustitución o intercambio de ligantes.¹⁵

Consideremos una reacción general de una molécula A con otra molécula B catalizada por un complejo organometálico ML_n , donde L representa un ligante. La catálisis se inicia cuando A y B se coordinan al metal uno al lado del otro, lo cual requiere dos sitios de coordinación vacíos en el metal. Estos pueden formarse por la disociación de dos li-

antes L



donde \square representa un sitio de coordinación vacío. Posteriormente la molécula $ML_{n-2}\square_2$ puede reaccionar con A y B para formar $ML_{n-2}AB$. Generalmente la disociación de dos ligantes L es iniciada térmicamente, y la fuerza del enlace M - L no debe ser muy grande o de otro modo impediría la formación de sitios vacíos. Además, los enlaces M - A y M - B, que pueden ser similares en fuerza a los enlaces M - L, no deben ser muy débiles, puesto que A y B no deben estar ligados en concentraciones suficientes. Este razonamiento indica la necesidad de una fuerza de enlace óptima. Aún en las reacciones más simples de metales de transición, la sustitución de un ligante donador de 2 electrones por otro, puede ocurrir por varios mecanismos diferentes. El mecanismo más simple se ilustra en el reemplazo de un CO en $Cr(CO)_6$ por una molécula de trifenilfosfina. En este ejemplo la reacción principal exhibe una cinética de primer orden semejante al proceso S_N1 en química orgánica. Un CO se disocia del metal para crear un sitio de coordinación vacante para ser llenado por el ligante fosfina. Sin embargo, cuando se considera la reacción de sustitución - análoga de $Mo(CO)_6$ y $W(CO)_6$, se vuelve significativo otro curso que involucra una cinética de segundo orden. Como en el proceso S_N2 de química orgánica, parece probable que el ligante fosfina que entra desplaza activamente al CO del metal. Probablemente está involucrado un estado de transición hepta-coordinado. La contribución del mecanismo S_N2 a las reacciones de Mo y W puede reflejar el tamaño ligera-

mente mayor de estos átomos comparados con el Cr. La expansión de los orbitales d más exteriores en los metales de transición más pesados pueden facilitar la formación de intermediarios con números de coordinación elevados.

3.1.2.-Oxidación y reducción.¹⁵

Muchas reacciones catalíticas importantes en fase líquida son oxidaciones de sustratos orgánicos catalizados por complejos metálicos solubles. En estas oxidaciones el ión metálico generalmente se mueve por ciclos entre dos estados de oxidación relativamente estables tales como Co(II) y Co(III) o Rh(I) y Rh(III). Los dos ciclos redox, el de un electrón y el de dos electrones, son significativos.

Aunque algunas oxidaciones de un electrón involucran simples transferencias de un electrón entre un ión metálico y un sustrato orgánico, la transferencia de un electrón y un ligante predomina en ambos procesos de uno y dos electrones.

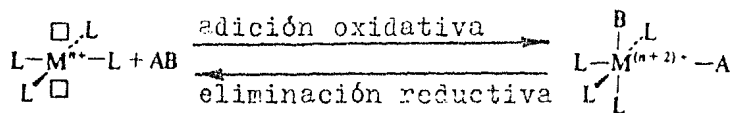
Estos procesos, transferencia del ligante y transferencia del electrón, son importantes en reacciones de oxidación de hidrocarburos.

3.1.3.-Adición oxidativa y eliminación reductiva.¹⁶

Además de las reacciones convencionales de oxidación y reducción mencionadas anteriormente, existen también los procesos de adición oxidativa y su inverso, la eliminación reductiva. El concepto de adición oxidativa ha sido una poderosa herramienta para entender los procesos catalíticos homogéneos. Sin embargo, en años recientes parece ser que la adición oxidativa es una etiqueta para una familia de reacciones en lugar de una descripción mecánica preci-

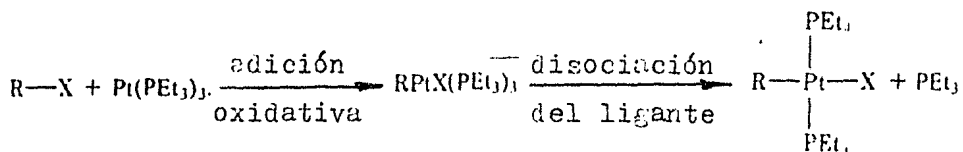
sa.

El ligado de moléculas neutras tales como CO ó C_2H_4 no modifica apreciablemente la densidad electrónica en un metal, es decir, no cambia su estado de oxidación. Sin embargo si moléculas tales como H_2 son ligadas con disociación del enlace H - H, el metal debe donar dos electrones cuando acepta los átomos de H como ligantes. Por lo tanto, el metal pasa a un estado de oxidación superior. Este tipo de reacción se conoce como adición oxidativa y el proceso inverso se conoce como eliminación reductiva:



Puesto que dos electrones deben ser dados por el ión metálico, la adición oxidativa necesita dos sitios de coordinación vacantes y un metal como el Rh que tiene una tendencia a encontrarse en estados de oxidación separados por dos unidades. Muchas moléculas tales como H_2 , HI y CH_3I pasan por reacciones de adición oxidativa con complejos metálicos, y algunas de estas son importantes en las reacciones catalíticas que se verán después.

Un ejemplo conveniente de adición oxidativa es la reacción de un haluro de alquilo con un complejo de Pt cero-valente:

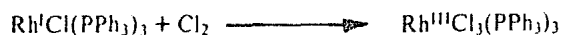


El complejo inicial $Pt(PEt_3)_3$ se puede considerar como un

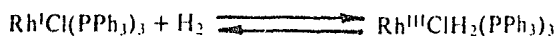
átomo de platino solvatado por los ligantes fosfina.

La adición del haluro de alquilo oxida al platino desde un estado de oxidación formal de 0 a +2, si R y X son considerados como ligantes aniones en el contexto de la teoría del campo ligante.

Varias clases de reactivos X-Y se ligarán por adición oxidativa al $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ y otros complejos de metales de transición ricos en electrones. Algunas de estas adiciones, tales como la reacción de una molécula de Cl_2 con el catalizador de Wilkinson:



son consideradas como procesos de oxidación. Otras adiciones comunes son intuitivamente menos aceptables, por ejemplo la adición de una molécula de HCl. Tal vez la más difícil de visualizar como una oxidación es la adición de una molécula de H_2 para formar un dihidruro, que es un paso importante en la catálisis de hidrogenación de olefinas:



Como la adición de un haluro de alquilo, el carácter oxidativo de la adición de H_2 es un formalismo. Está basado en la definición de los ligantes de hidrógeno en el producto como iones hidruro, aunque el enlace Rh-H es probablemente no polar en realidad.

Como se indica en la ecuación anterior, la adición de hidrógeno al catalizador de Wilkinson es reversible. Al calentar $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3$ al vacío, el hidrógeno es eliminado y el átomo de rodio en el complejo es "reducido" a su estado de oxidación original de +1.

La reacción de eliminación reductiva se ha estudiado me -

nos que la adición oxidativa, aunque es un paso clave en algunas reacciones catalíticas en fase líquida. Un ejemplo importante es la eliminación reductiva del alcano de los hidruros de alquilmetal, que son intermediarios en la hidrogenación de olefinas. En la hidrogenación del etileno con el catalizador de Wilkinson, un hidruro de etilrodio elimina reductivamente al etano en el paso final del ciclo catalítico:



Frecuentemente se supone que la eliminación es un proceso concertado en el cual dos ligantes cis chocan entre si y forman un enlace C-H. Sin embargo, en vista de la complejidad del proceso de adición oxidativa, parece improbable que la eliminación reductiva sea siempre tan simple.

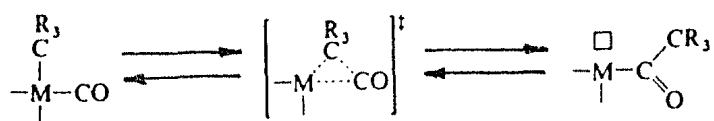
3.1.4.-La reacción de inserción.

La reacción más importante que puede ocurrir en la esfera de coordinación de un ión de metal de transición es la reacción de inserción. Esta reacción se presenta en toda la química catalítica de olefinas. El primero que la postuló fué P. Cossee para explicar la polimerización de Ziegler-Natta y posteriormente se reconoció que estaba involucrada en muchas otras reacciones.

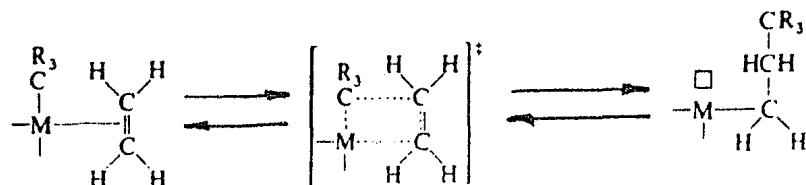
Una reacción de inserción se define como aquella en la cual un átomo o grupo de átomos es insertado entre dos átomos inicialmente ligados uno al otro. En este capítulo específicamente, se entiende que la reacción de inserción es la que tiene lugar en la esfera de coordinación de un

átomo o ión de un metal de transición, cuando como resultado la inserción de un ligante entre el metal y otro ligante.

La reacción de inserción se puede describir en términos simples si se consideran dos diferentes estados de transición. El primero de estos explica la inserción de CO comúnmente observada:

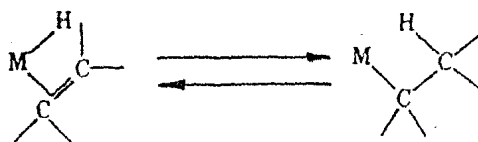


el otro estado de transición explica reacciones tales como la siguiente, que ocurre en la polimerización de Ziegler-Natta:



Se dice que estas reacciones son inserciones cis puesto que los reactantes están ligados adyacentes uno al otro en la esfera de coordinación. La reacción anterior muestra claramente que el ataque del radical y el metal sobre los dos átomos de carbono que forman el doble enlace ocurre en la posición cis. El movimiento de los reactivos tiene lugar en el plano formado por los orbitales enlazantes σ y π y, por lo tanto, está restringida en espacio y en conformación. Aunque razonablemente bien descrita, la reacción de inserción cis es entendida solo parcialmente.

Un ejemplo importante es la inserción de una olefina en un enlace metal-hidrógeno:



El término inserción es una buena descripción de la reacción total aunque no es exacto en detalle mecanístico. Una mejor descripción sería emigración del ligante hidrógeno del átomo de metal a un carbono de la olefina coordinada. Esta distinción es útil al considerar la reacción inversa la eliminación del hidrógeno- β , en la cual un hidrógeno- β de un grupo alquilo emigra al átomo de metal. La reacción de eliminación β es muy común en química organometálica, pero también se conoce el proceso de eliminación α que produce complejos carbeno.

En todas las reacciones de inserción la principal característica es que el sustrato insaturado (olefina, dieno, CO, etc.) está coordinado al ión metálico antes de la inserción. El reactivo emigratorio (nominalmente H^- , R^- ó OH^-) es generalmente precoordinado, pero esto no siempre es verdad.

El proceso mejor estudiado con olefinas es la inserción en el enlace M-H, aunque la inserción en el enlace M-C es muy importante en la polimerización de olefinas. El monóxido de carbono se inserta fácilmente en el enlace M-C, pero la inserción del CO en M-H es casi desconocida. La reacción de CO con enlaces M-C es el proceso de inserción mejor estudiado y la única para la cual se ha establecido más firmemente el mecanismo de emigración.

3.2.-Características de la catálisis.

Las características esenciales de una reacción catalítica son las mismas ya sea que el catalizador sea soluble o insoluble:

-El efecto de un catalizador es puramente cinético. No hace favorable una reacción termodinámicamente prohibida, pero puede acelerar una reacción permitida proporcionando un curso para una baja energía de activación.

-El sitio microscópico del catalizador opera de una manera cíclica a través de una serie de reacciones que son repetidas cada vez que una molécula de sustrato es transformada.

-La especie catalítica activa no es necesariamente el mismo compuesto que se pone en la mezcla de reacción como catalizador. Pueden ocurrir muchas transformaciones del catalizador nominal. Las reacciones precatalíticas dan lugar con frecuencia a un período de inducción antes de que comience la catálisis.

3.3.-Reacciones catalizadas en fase homogénea.

A continuación se presentan algunas de las reacciones orgánicas que involucran como catalizadores complejos de rodio e iridio y se muestra, cuando es posible, las variables que influyen sobre el curso de las reacciones.

Los mecanismos de estas reacciones junto con algunos de los principios generales que soportan este campo de la química relativamente nuevo y de rápido desarrollo, han despertado mucho interés debido a lo novedoso de mucha de la química revelada y debido también a sus potenciales aplicaciones prácticas, ejemplificadas por los procesos

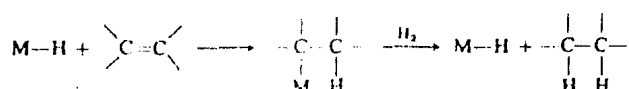
Oxo y Wacker los cuales han alcanzado considerable importancia industrial. También hay interés en algunas de las reacciones catalíticas de este campo como sistemas modelo para procesos heterogéneos y enzimáticos afines, aunque los intentos por explotar este tema han tenido un éxito limitado.

3.3.1.-Hidrogenación de olefinas.

La hidrogenación es un excelente ejemplo de una reacción que puede efectuarse homogénea y heterogéneamente. Los dos tipos de reacciones son tan similares que hay poca duda de que los aspectos básicos de los mecanismos de ambas reacciones sean los mismos.¹⁷

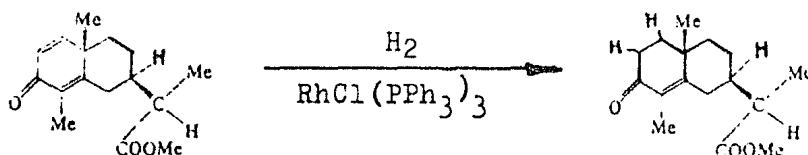
La hidrogenación homogénea es una de las reacciones mejor entendidas y de las más sencillas catalizadas por metales de transición. Dos pasos básicos están involucrados:

(1) la adición del hidruro metálico a la olefina y (2) la hidrogenólisis del enlace metal-alquilo con reformación del catalizador hidruro metálico.¹⁸



Sin embargo, detalladamente la reacción involucra varios pasos adicionales.

Las reducciones selectivas son posibles debido a las diferencias en velocidades de hidrogenación dependiendo de la naturaleza de los grupos en el doble enlace, por ejemplo,



La reducción de un doble enlace $C = C$ estéricamente accesible es, en general, experimentalmente simple: se mezcla hidrógeno, olefina y catalizador en un solvente orgánico a 25° - $100^{\circ}C$ y 1 - 3 atmósferas de presión. Generalmente la reacción es limpia y los productos pueden ser separados del catalizador por técnicas convencionales tales como destilación o lavado con agua.

Docenas de complejos de metales de transición catalizan la hidrogenación de olefinas, aunque cada catalizador tiene una ventaja particular en síntesis.^{35,39} Ciertos requisitos generales se deben cumplir para obtener un complejo que sea un efectivo catalizador homogéneo en solución. Una de las condiciones es que el complejo catalíticamente activo debe ser coordinativamente insaturado; otra es que los enlaces $M-H$ ó $M-C$ deben estar presentes en el complejo.

Algunos ejemplos notables de estas reglas son el halógeno tris(trifenilfosfina)rodio (I) y el hidruro carbonil tris(trifenilfosfina) rodio (I). Una característica común de estos dos complejos es que la insaturación coordinativa es causada por la disociación de las fosfinas y que los enlaces $M-H$ se forman por la adición oxidativa del hidrógeno. Las investigaciones cinéticas indican que esta adición es el paso determinante de la velocidad en el ciclo catalítico.³⁵

Se puede hacer un catalizador más activo incrementando la tendencia hacia la formación de complejos coordinativamente insaturados en solución ó aumentando la constante de velocidad de la adición oxidativa del hidrógeno.

Estos dos efectos se pueden obtener incrementando la den-

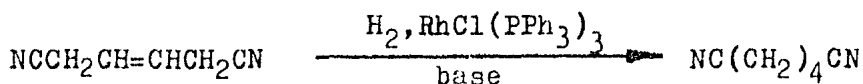
sidad electrónica alrededor del átomo metálico central. Otra posibilidad es cambiar los factores estéricos. En los complejos de metales de transición existe una relación entre la tendencia hacia la formación del hidruro y el volumen de los ligantes fosfina de manera que las fosfinas de mayor tamaño incrementan la tendencia hacia la formación del hidruro.

3.3.1.1.-Aprovechamiento industrial y comercial.

La hidrogenación de olefinas catalizada por complejos metálicos solubles ha sido ampliamente estudiada, quizá más que cualquier otra reacción. Este estudio intensivo parece fuera de lo normal debido a que los catalizadores solubles rara vez son usados para hidrogenación de olefinas en la industria o en síntesis orgánicas. Los catalizadores heterogéneos son generalmente más activos y más convenientes para aplicaciones prácticas tales como la hidrogenación de ciclododecatrieno a ciclododecano o de dicianobuteno a adiponitrilo. El único uso comercial de un catalizador soluble para hidrogenación de olefinas es la reducción de un aminoácido no saturado a un precursor de la droga L-dopa. Aunque esta operación se conduce en pequeña escala, es interesante porque involucra inducción asimétrica por el uso de un catalizador ópticamente activo.

En síntesis orgánica se usa ampliamente el complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ para una diversidad de reacciones catalíticas, por ejemplo, la reducción selectiva de enlaces olefínicos dentro de esteroides, terpenos, prostaglandinas y alenos.

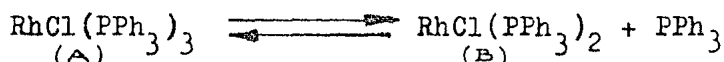
Una potencial aplicación industrial es la hidrogenación de dicianobutenos a adiponitrilo:



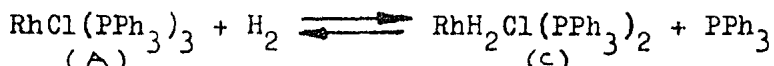
3.3.1.2.-Mecanismos de reacción.

El catalizador soluble mejor estudiado para la hidrogenación de olefinas es el catalizador de Wilkinson,^{19,20} clorotris(trifenilfosfina)rodio(I). Este es un compuesto relativamente estable y disponible comercialmente que cataliza la hidrogenación de alquenos, alquinos y otras sustancias no saturadas a 25⁰C y 1 atm. de presión. La hidrogenación de olefinas terminales tales como 1-hexeno es rápida mientras que la de olefinas internas procede lentamente, pero con resultados excelentes. Este catalizador reduce selectivamente los enlaces >C=C< en presencia de otros grupos funcionales fácilmente reducibles tales como nitro y -CH=O . Al menos tres mecanismos diferentes han sido demostrados para el catalizador de Wilkinson.²¹ El mecanismo cinéticamente dominante probablemente involucra los siguientes pasos,^{22, 23, 24} (ver figura 5):

a) La especie Rh(I), (B), es un complejo solvatado tricoordinado formado por la disociación de un ligante trifenilfosfina a partir del compuesto original, (A):



El complejo (B) es muy deficiente para la coordinación con una cuenta formal de electrones de 14. Fácilmente sufre adición oxidativa de una molécula de hidrógeno para formar un dihidruro. En solución de benceno ocurre la siguiente reacción:



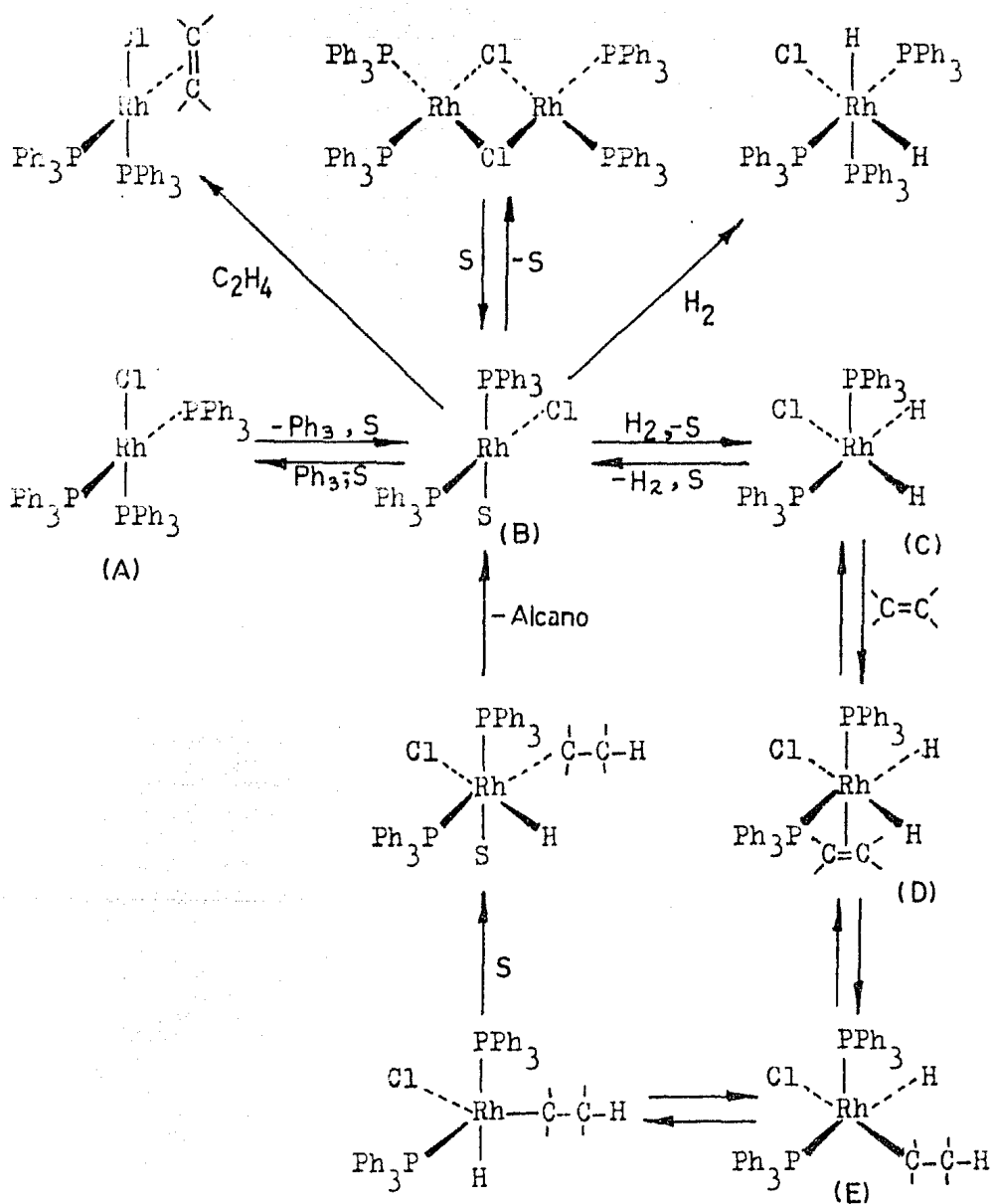
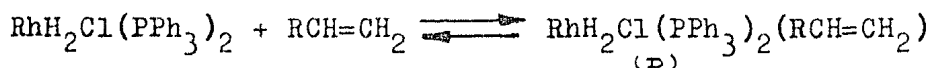


Figura 5.-Ciclo catalítico de la hidrogenación de olefinas usando el catalizador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

En benceno, el dihidruro (C) probablemente es pentacoordinado; pero de solventes donadores tales como ácido acético se pueden aislar solvatos cristalinos, de manera que en tales solventes la sexta posición está ocupada por una molécula del solvente.

b) Cuando la concentración de trifenilfosfina es baja, el dihidruro coordina una olefina para formar el complejo (D). La coordinación de la olefina ocurre en el benceno o en otros solventes débilmente ligados:²⁵



Cuando un donador más fuerte está presente, el alqueno no puede desplazar a la molécula donadora.

c) El paso final involucra la transferencia del hidrógeno a la olefina coordinada. Esto ocurre probablemente por un proceso de dos etapas, para dar primero el complejo hidruro alquilorodio, (E), e inmediatamente después una segunda transferencia rápida de hidrógeno para dar el alcano:



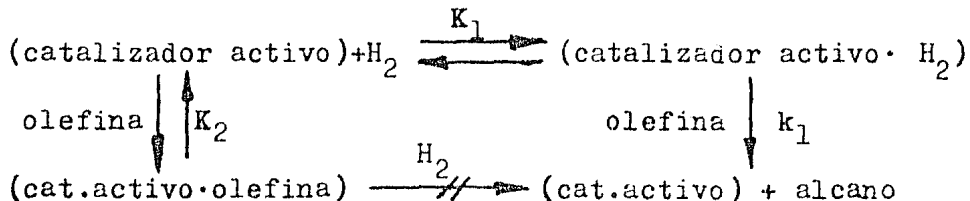
El complejo hidruroalquilorodio elimina rápidamente el alcano y regenera la especie (B) catalíticamente activa para completar el ciclo.

En solución de benceno la cantidad de isomerización es pequeña, pero la adición de alcohol o indicios de oxígeno parece incrementar la velocidad de la isomerización.²²

Para la hidrogenación de olefinas con $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ se ha encontrado la siguiente ecuación de velocidad^{24, 26}

$$\text{Velocidad} = k_1 \cdot \frac{k_1 [\text{H}_2] [\text{catalizador activo}] [\text{olefina}]}{1 + K_1 [\text{H}_2] + K_2 [\text{olefina}]}$$

Esta ecuación se adapta al mecanismo de la reacción propuesto,



La olefina precoordinada al complejo de Rh(I) no puede ser reducida y en consecuencia la presencia en la cinética de la K_2 de equilibrio sustrae catalizador (y también olefina). Por otra parte la adición disociativa del hidrógeno al complejo d^8 activa al hidrógeno y este viene a ser el paso que precede la entrada de la olefina en la esfera de coordinación. Se estableció que la coordinación de la olefina al complejo hidrogenado es el paso determinante de la velocidad.^{27, 26}

La selectividad del $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ se presenta principalmente por diferencias en la estereoquímica alrededor del doble enlace, pero las velocidades de hidrogenación para los 1-alquenos y 2-alquenos o las olefinas cíclicas tales como ciclohexeno, son casi las mismas.

Actualmente se conocen otros sistemas reductores, la mayoría de ellos difieren del $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ en que solo un enlace M - H está involucrado.

En solución de benceno, el hidruro carbonil tris(trifenilfosfina)rodio(I) es un catalizador eficiente para la hidrogenación homogénea de 1-alquenos y otras moléculas no saturadas.

radas que contienen al grupo $RCH=CH_2$ a presión y temperatura ambiente.²⁸ La reacción se efectúa con la misma concentración del catalizador y aproximadamente a la mitad de la velocidad de hidrogenación con cloro tris(trifenilfosfina) rodio (I). Los grupos funcionales tales como $-CH=O$, $-OH$, $-CN$, $-Cl$, $-CO_2H$ ó O no son afectados. Las olefinas terminales, incluyendo los dienos no conjugados, son rápidamente reducidas y los dienos conjugados, las olefinas internas y las olefinas cíclicas normalmente no son hidrogenadas a presión atmosférica.³¹

La secuencia de la reacción propuesta para la hidrogenación de l-alquenos usando como catalizador $RhH(CO)(PPh_3)_3$ se muestra en la figura 6.^{18, 28, 29}

El catalizador activo es el complejo plano-cuadrado $RhH(CO)(PPh_3)_2$ producido por disociación, que tiene ligantes fosfina en posición trans. Un exceso de fosfina reprime la hidrogenación (y también la isomerización).

Se supone que el complejo disociado (A) forma reversiblemente un complejo π con la olefina, (B). La especie alquilrodio, (C), se obtiene por una transferencia de hidrógeno reversible, del metal a la olefina. La adición oxidativa del hidrógeno da un dihidruro alquilrodio (III), (D), y otra transferencia de hidrógeno debe dar el alcano con reformación del catalizador activo.

La alta selectividad para la hidrogenación de l-alquenos probablemente se debe al hecho de que en (C) y (E) los efectos estéricos de los voluminosos grupos trans- PPh_3 permiten al grupo alquilo tener algún grado de estabilidad solo cuando es primario, como por ejemplo en $Rh-CH_2-R$. En un

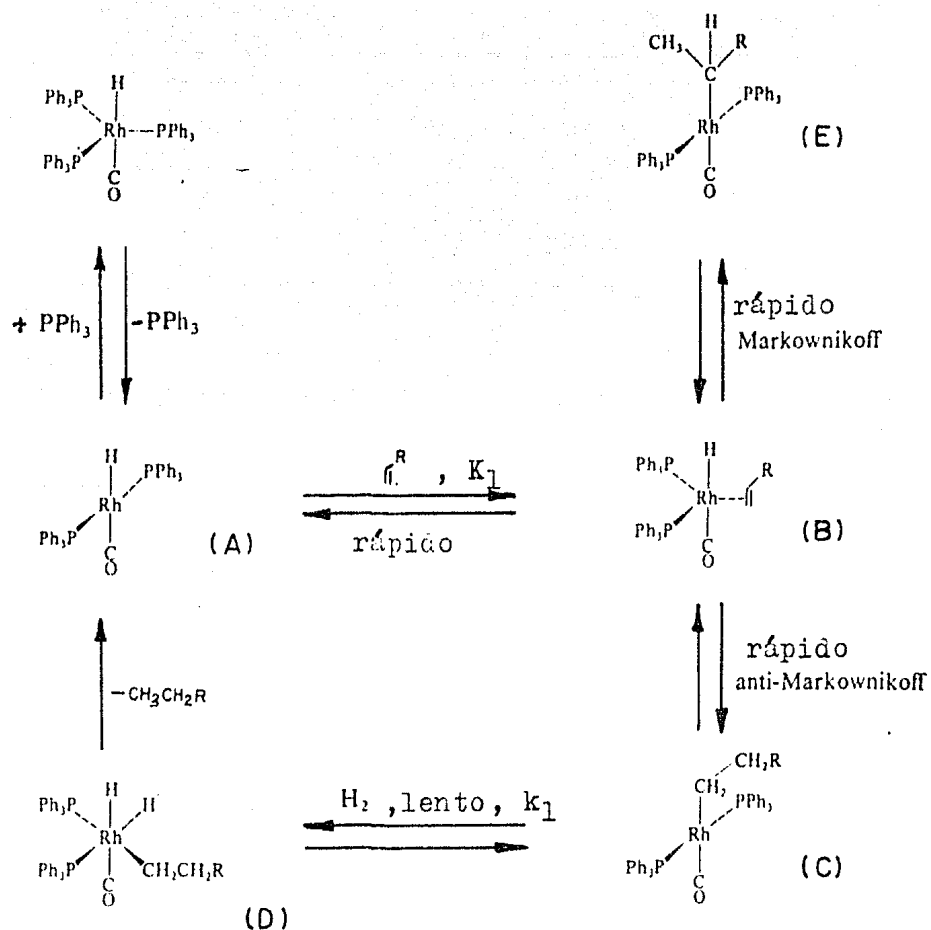


Figura 6-Ciclo catalítico de la hidrogenación e isomerización de 1-alcenos por $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ a 25° y 1 atmósfera de presión.

complejo alquilo secundario, por ejemplo $\text{Rh-CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{R}$, con un sustituyente en el átomo de carbono adyacente al metal (formado por adición Markownikoff o de un 2-alqueno) habrá más repulsión estérica. La pérdida de estabilidad del complejo alquilo podría significar que es de vida demasiado corta para sufrir la lenta adición oxidativa del hidrógeno para formar la especie dihidruro, (D).

Las velocidades de hidrogenación y de isomerización de olefinas terminales son muy similares lo que indica que el complejo alquilo secundario se forma simultáneamente a partir de α -olefinas por adición Markownikoff.

La hidrogenación con $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ tiene la ecuación cinética²⁸

$$\text{velocidad} = \frac{k_1 K_1 [\text{H}_2] [\text{olefina}] [\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]}{1 + K_1 [\text{olefina}]}$$

Con base al mecanismo propuesto, se tiene a K_1 como la constante de equilibrio para la formación del complejo olefínico, y k_1 es la constante de velocidad para la adición oxidativa del hidrógeno al alquilrodio(I) para dar la especie rodio(III), siendo este el paso determinante de la velocidad. Las otras reacciones se considera que son rápidas.

En benceno el $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ pierde su actividad catalítica debido a la formación de un dímero,³⁰ el dicarboniltetrakis(trifenilfosfina) dirodio, $\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_4$. El catalizador se puede regenerar poniendo a ebullición el dímero con un exceso de trifenilfosfina en solución de benceno y con hidrógeno.²⁹

Los complejos de Ir(I), $\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, preparados y estudiados primero por Vaska, presentan un comportamiento hacia

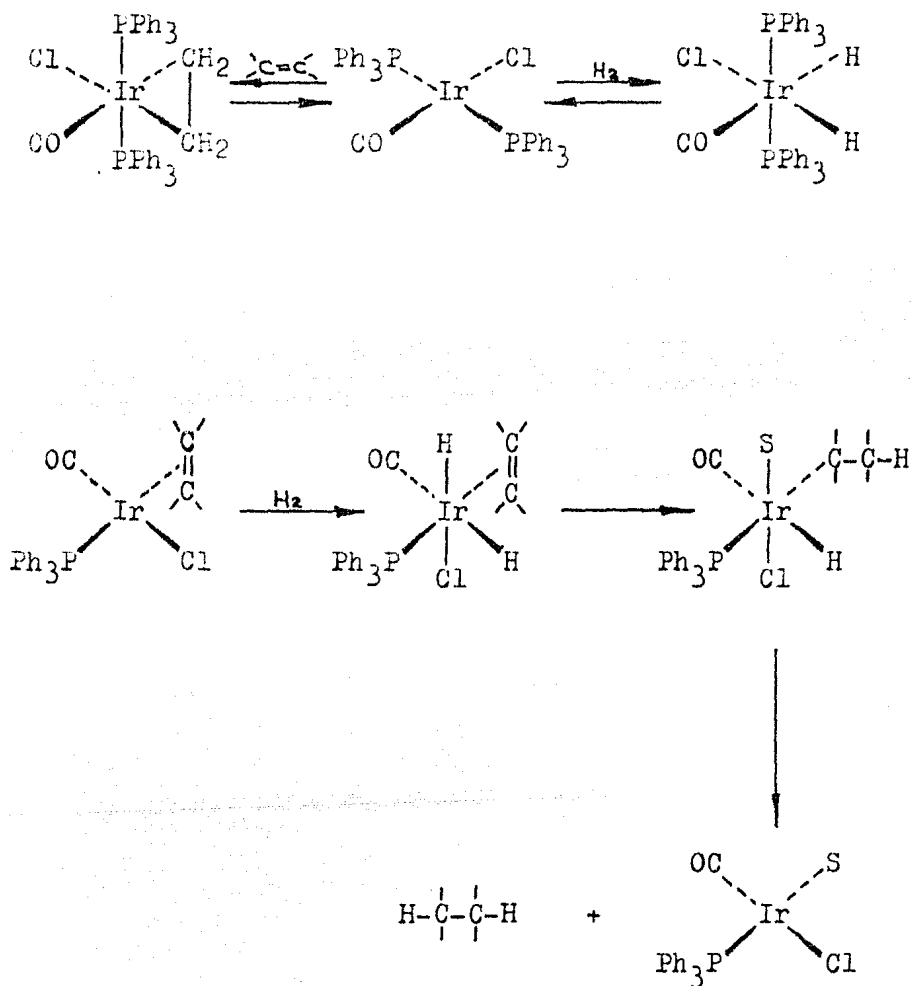


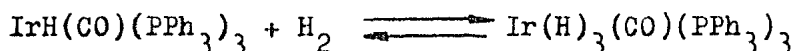
Figura 7.—Mecanismo de la hidrogenación de olefinas catalizada por el Complejo de Vaska, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$.

el hidrógeno similar aunque no idéntico, al del catalizador de Wilkinson. Vaska demostró que los complejos de Ir(I) plano-cuadrados reaccionan reversiblemente con hidrógeno molecular y con etileno. En presencia de cantidades catalíticas de trans- $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ocurre la hidrogenación del etileno. La selectividad es similar a la observada con el catalizador $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.

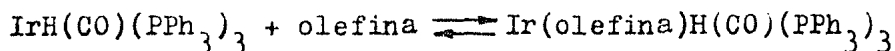
La reacción ocurre a $40\text{--}60^\circ\text{C}$ a presión subatmosférica de los gases reaccionantes. La velocidad de hidrogenación de alquenos con el catalizador de Ir(I) es muy lenta; el rendimiento de etano a partir del etileno a 60°C fué solamente de 40 % en 18 horas.^{23, 24, 29}

Un complejo pentacoordinado, d^8 , monohidruro de iridio (I), $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, cataliza la hidrogenación del etileno a velocidad mucho más rápida que la de los correspondientes complejos plano-cuadrados, $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}(\text{PPh}_3)_2$.²⁹

Se ha sugerido la formación de un complejo heptacoordinado por adición oxidativa de hidrógeno al complejo de Ir(I).



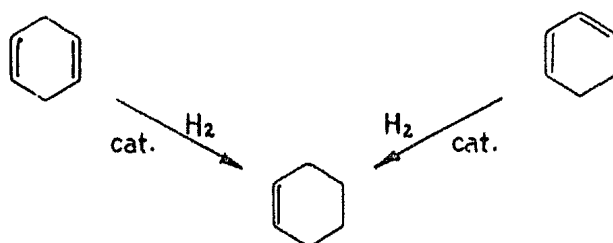
También se propuso un complejo de iridio(I) hexacoordinado con la olefina como ligante,



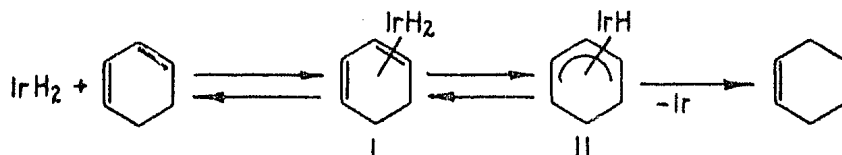
El mecanismo de la adición del ión hidruro a la olefina en el complejo monohidruro debe ser diferente al del complejo dihidruro, $\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{H})_2$, de acuerdo con la diferencia observada en las velocidades de hidrogenación en sistemas que contienen estos complejos.

En condiciones moderadas el complejo de Vaska cataliza la hidrogenación de los ciclohexadienos de manera fácil y selectivamente, para dar ciclohexeno como producto principal (Tabla 4).

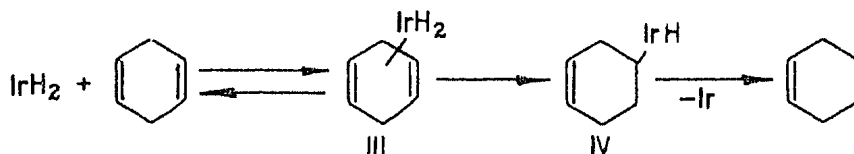
El ciclohexeno se obtiene selectivamente a partir de cualquiera de los isómeros sin que ocurra simultáneamente isomerización del dieno original.³²



El mecanismo de reacción propuesto para la reducción del 1,3-ciclohexadieno es el siguiente:



La hidrogenación del 1,4-ciclohexadieno probablemente procede de manera similar al mecanismo que se muestra abajo:



La conversión del complejo- η , III, al complejo- σ , IV, está representado como un paso irreversible puesto que la rapidez de abstracción de un hidrógeno alílico de IV para dar el complejo 1,3-CHD, I, debe ser más rápido que la abstracción del hidrógeno no alílico que regresa a III. Como esto resultaría en una isomerización, parece que la velocidad del paso de IV a ciclohexeno es rápida comparada con el regreso

HIDROGENACION CATALITICA DE LOS CICLOHEXADIENOS USANDO $\text{trans-}[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$						
DIENO	SOLVENTE	$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ m/l	Tiempo de reacción, hr	Conversión %	Productos, %	
					Ciclohexeno	Ciclohexano
1,3-CHD	Ninguno	1.80×10^{-3}	3.5	80	100	-
1,3-CHD	DMA	6.42×10^{-3}	5.0	69	99	1
1,4-CHD	Ninguno	2.30×10^{-3}	4.0	74	92	8
1,4-CHD	DMA	6.14×10^{-3}	5.0	62	97	2
Ciclo- hexeno	DMA	6.30×10^{-3}	5.0	8	-	100

- a) Las hidrogenaciones se efectuaron a 32 psi de H_2 a 83°C en un tubo de aerosol con vigorosa agitación magnética.
- b) Hidrogenación de 3.0 ml de ciclohexadieno en 7.0 ml de N,N-dimetil acetamida (DMA) seco.

TABLA 4.

al dieno coordinado, I ó III.

No hay isomerización durante la hidrogenación usando trans $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ lo cual es particularmente interesante - puesto que: a) la transferencia de hidrógeno ocurre rápidamente, b) la razón 1,3-CHD/1,4-CHD es de 2/1 en el equilibrio, y c) las velocidades relativas de hidrogenación de - los dos dienos son comparables.

La rápida velocidad de hidrogenación de los ciclohexadienos en presencia del complejo de Vaska es responsable de la selectividad de esta reacción para producir el monoeno. Hay un interesante contraste entre estos resultados y los obtenidos usando $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ como catalizador, porque en este caso la reducción del ciclohexeno es 6 veces más rápida que la reducción de 1,3-ciclohexadieno.

3.3.1.3.-Hidrogenación Asimétrica.

El descubrimiento de Wilkinson de que las soluciones de - complejos de rodio-fosfina catalizan la hidrogenación de-- olefinas y el desarrollo de métodos para hacer fosfinas óp ticamente activas fueron dos factores importantes que hi - cieron posible la hidrogenación asimétrica en fase líquida, esto es, la síntesis de compuestos orgánicos óp ticamente acti vos a partir de materia prima no quiral.

Los primeros catalizadores óp ticamente activos apoyados en una combinación de estos descubrimientos proporcionaron un modesto efecto asimétrico. Estos resultados estimularon las investigaciones para optimizar la preferencia asimétrica - variando las restricciones electrónicas y estéricas impuestas por la fosfina.

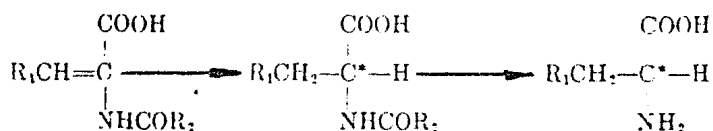
Los primeros trabajos con complejos de rodio-fosfina y me-

til, fenil-n-propilfosfina (fundido) dieron los siguientes resultados:³³

Substrato	% de pureza óptica
Ac. α -fenil acrílico	15
Ac. Itacónico	3
α -metoxiestireno	4
α -etil estireno	8

En el momento de la hidrogenación la olefina, el hidrógeno y el agente quiral están coordinados al metal. De esta manera el problema consiste en sintetizar el ligante apropiado.

Los primeros trabajos sobre hidrogenación homogénea se hicieron principalmente con trifenilfosfina como ligante y con α -olefinas o ciclo-olefinas como sustratos. Los trabajos con olefinas más voluminosas, que resultaron en reacciones lentas, no fueron muy alentadores hasta que se encontró que los ácidos α,β -insaturados, trisubstituidos, se hidrogenaron rápidamente con estos catalizadores solubles. Este resultado abrió el camino a los α -aminoácidos vía el correspondiente ácido α -acilamino acrílico:

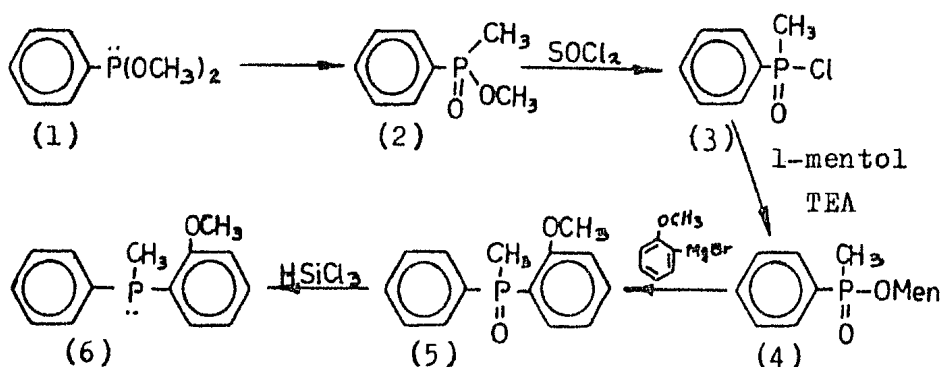


Se lograron purezas ópticas de 25-30 % y velocidades rápidas con un catalizador basado en (-)-metil, fenil-n-propilfosfina.

Los resultados mejoraron al introducir un ligante que po -

día formar un enlace débil con el substrato y la selección ideal fué un grupo metoxil en la cadena lateral. Por ser un ligante débil no puede permanecer muy estrechamente ligado al metal, pero sus electrones se pueden aprovechar para enlazar con el hidrógeno.

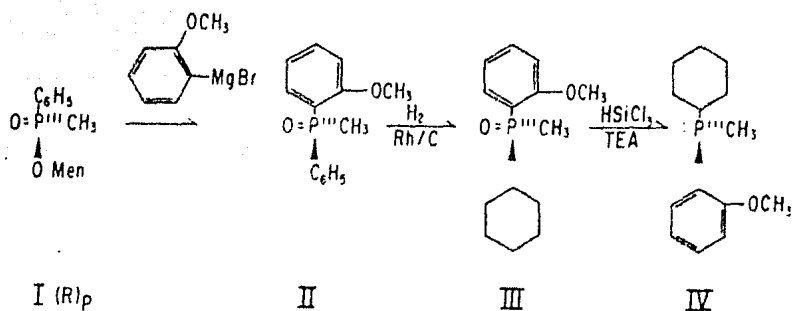
Este producto se obtuvo preparando o-anisil metil fenilfosfina que resultó un ligante muy efectivo para complejarlo con rodio. El intermediario clave es el mentil metilfenilfosfinato (4) porque da una forma R y otra S del fósforo tetraédrico.



De esta manera, por una selección apropiada se puede obtener un aminoácido D ó L en cantidad predominante. La pureza óptica obtenida por la nueva fosfina fué de 55-60% cuando se aplicó a la sal de sodio de los ácidos α -acilaminoacrilico.

Si el fenilo del o-anisilmetilfenilfosfina es reemplazado con isopropilo o ciclohexilo, los rendimientos ópticos obtenidos son de 80-90%.³⁴

El o-anisilciclohexilmetilfosfina se obtuvo del intermediario de Mislow (I) como se muestra en la siguiente reacción:



Men = 1-Menthol

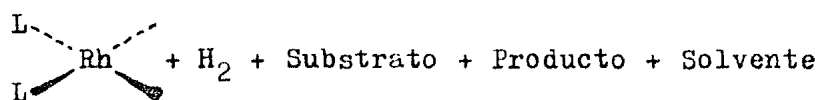
La forma R del intermediario (I) da una fosfina quiral que produce L-aminoácidos, mientras que la forma S da la configuración D. El compuesto III se puede reducir con HSiCl_3 y trietilamina ó Si_2Cl_6 para dar el compuesto IV con inversión de la configuración.

La tabla 5 muestra un resumen de resultados de la hidrogenación usando rodio complejado con o-anisilciclohexilmetilfosfina y diferentes substratos.³³ Estos resultados se obtuvieron a 25°C y presiones menores de 1 atmósfera, en alcohol isopropílico.

El catalizador para estas reacciones se puede hacer de varias maneras dando todos resultados equivalentes. Los complejos de rodio(I) dieno del tipo $[\text{Rh}(1\text{-}5\text{-hexadieno})\text{Cl}]$ ó $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mezclado con dos ligantes quiral seguido de una breve prehidrogenación son totalmente satisfactorios.

También son efectivos los complejos $[\text{L}_2\text{Rh}(1,5\text{-ciclooctadieno})]^+ \text{BF}_4^-$ que en forma cristalina son estables al aire.

La estructura del catalizador es octaédrica con los dos ligantes fosfina fuertemente ligados y las otras cuatro posiciones en equilibrio dinámico con el hidrógeno, el substrato, el producto y el solvente:

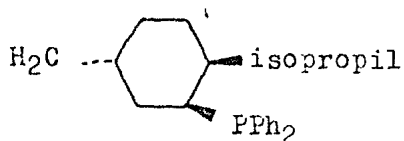


El impedimento para la libre rotación de las cis-fosfinas combinadas con el hidrógeno del grupo amida ligado a una fosfina metoxil evidentemente proporciona la rigidez necesaria para una estereoquímica eficiente.

Substrato	Producto	Aminoácido
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{COOH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{NHCOR}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{R}_1 \text{CH}_2 - \text{C}^* - \text{H} \\ \\ \text{NHCOR}_2 \end{array}$	resultante
R ₁	R ₂	Pureza óptica (%)
3MeO-4-OH-C ₆ H ₃	Ph	90
3MeO-4-AcO-C ₆ H ₃	CH ₃	88
C ₆ H ₅	CH ₃	85
C ₆ H ₅	Ph	85
p-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	77
3-(1-Ac-Indolil)	CH ₃	80
H	CH ₃	60

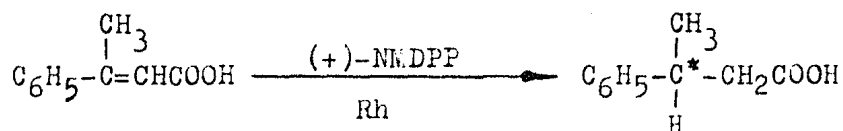
TABLA 5. ³³

Otras fosfinas importantes son la neomentil difenilfosfina (+)-NMDPP,

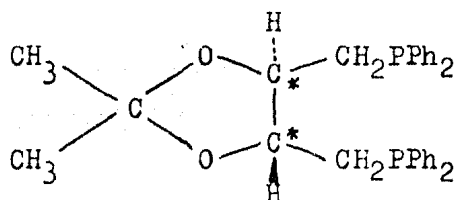


que ha sido preparada y complejada con rodio y usada para la reducción del ácido β -metil-cinámico. Se obtuvo un rendimiento óptico de 61% con esta fosfina cuya quiralidad re

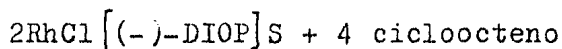
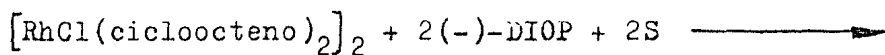
side en la cadena lateral.



Y el ligante de Kagan, 2,3-o-isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfina)butano, [(-)-DIOP] obtenido del ácido (+) tartárico,³⁷



Este producto, cuando se complejó con el rodio en una razón molar de 1/1,



S = Solvente (benceno)

catalizó las hidrogenaciones de los aminoácidos precursor de la Tabla 5 con rendimientos ópticos de 70-80%.

La modificación de DIOP por la incorporación de un grupo metilo en la posición 3- (meta) de cada anillo aromático incrementó el rendimiento óptico de 80% a 90% para un precursor de L-Dopa.

Dado que para cualquier sustrato particular hay varias estructuras disponibles de arsina y fosfina, la optimización del proceso depende de varios factores: eficiencia óptica, facilidad para preparar el catalizador, velocidad de hidrogenación, posibilidad de reciclado, etc.

Las hidrogenaciones asimétricas tienen una gran importancia en la producción de los aminoácidos donde la actividad óptica es generalmente importante.

En un sentido más amplio el potencial de variar la estructura de un ligante permitirá hidrogenar cualquier grupo insaturado proquiral. Dondequiera que se necesite un material ópticamente activo, este procedimiento será preferido al bioquímico.

3.3.2.-Oxidación de olefinas.

Desde hace mucho tiempo se sabe que los complejos y sales metálicas favorecen la reacción de olefinas con oxígeno en fase líquida. Los primeros trabajos establecieron que durante la oxidación de olefinas en presencia de diferentes sales (de Cu, Co y Mn) se producen radicales libres por la descomposición de un catalizador complejo hidroperóxido formado del hidroperóxido alílico generado in situ. Aunque en muchos casos, el metal modifica la naturaleza de los productos, la mayoría de las oxidaciones homogéneas catalizadas por metales presentan características de autooxidación iniciadas por radicales libres.

La oxidación de olefinas a alcoholes, aldehídos y epóxidos es una parte importante de la aplicación industrial de la catálisis en fase líquida.

En los años sesenta el desarrollo del proceso Wacker para la oxidación del etileno a acetaldehído fué fundamental en la substitución del acetileno como fuente principal de abastecimiento para la obtención de productos químicos orgánicos. Las oxidaciones catalizadas por Pd son potencialmente útiles para muchas transformaciones de olefinas. Sin

embargo, solamente los procesos Wacker para obtener acetaldehído a partir de etileno, y acetona a partir de propileno son usados en gran escala por el procedimiento catalítico homogéneo.

La oxidación de olefinas en fase líquida utilizando catalizadores de Rh e Ir se ha investigado muy poco y la literatura existente sobre el tema es muy limitada.^{40,41}

La gran mayoría de las oxidaciones de compuestos orgánicos catalizados en fase líquida por metales de transición caen en tres amplias categorías:

- a) reacciones de autooxidación por radicales libres.
- b) reacciones que involucran ataque nucleofílico sobre compuestos coordinados (Proceso Wacker).
- c) reacciones de compuestos orgánicos con hidroperóxidos catalizados por metal.

De estas tres clases de oxidaciones solo la primera representa la interacción real de oxígeno molecular con un compuesto orgánico. La función del oxígeno en el proceso Wacker es simplemente reoxidar el catalizador después de cada ciclo.

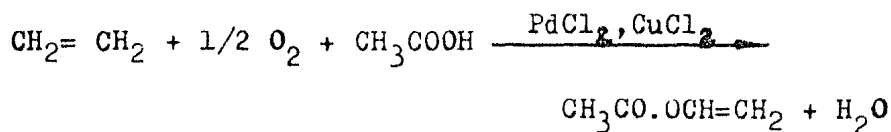
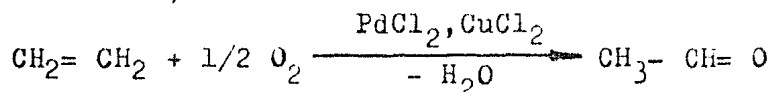
Aunque algunas reacciones de autooxidación se pueden controlar de manera conveniente, es muy frecuente que los substratos orgánicos tiendan a oxidarse de manera no selectiva. Después de todo, el oxígeno es una molécula muy reactiva y ante el se presentan muchas formas de reacción. No obstante es importante que una reacción sea selectiva si va a tener utilidad ya sea como un proceso económicamente atractivo ó como una síntesis conveniente de laboratorio.

A pesar de los rápidos avances hechos durante los últimos

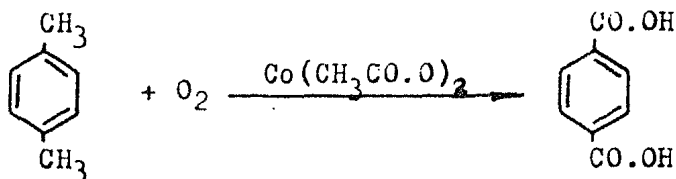
años en el área de la oxidación en fase líquida, todavía queda mucho por aprender en lo que se refiere al control eficiente de reacciones con el oxígeno molecular.

3.3.2.1.-Aprovechamiento industrial y comercial.

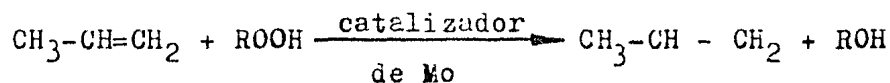
En años recientes la oxidación homogénea de olefinas usando como catalizadores complejos de metales de transición se ha convertido en un medio ventajoso para obtener productos químicos industrialmente importantes. Anualmente se producen de esta manera millones de toneladas de valiosos productos petroquímicos. Ejemplos de tales procesos son la obtención de acetato de vinilo ó acetaldehído mediante el proceso Wacker,



el proceso Medio Siglo para la oxidación de metil-aromáticos tales como p-xileno a ácido tereftálico,



y la producción de óxido de propileno a partir de propileno usando alquil-hidroperóxidos:



3.3.2.2.-El Proceso Wacker.

El ejemplo más importante de la oxidación de una olefina a un compuesto carbonilo es la oxidación del etileno a acetaldenido en presencia de sales de paladio(II). Este es el proceso Wacker de la industria.^{3,42}

La reacción neta está representada por la siguiente ecuación,



La oxidación del etileno por soluciones de cloruro de Pd y de Cu(II) es esencialmente cuantitativa y solo se requieren bajas concentraciones de Pd.

En un sentido estricto no se le puede llamar catalizador a PdCl₂ debido a que es convertido a Pd metálico. La reacción se convierte en un proceso pseudo-catalítico de reoxidación del paladio a ión Pd⁺². Esto se efectúa convenientemente en presencia de cloruro cúprico:

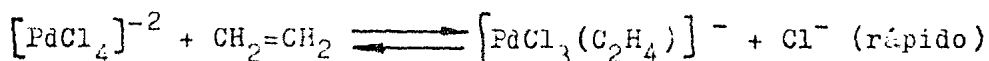


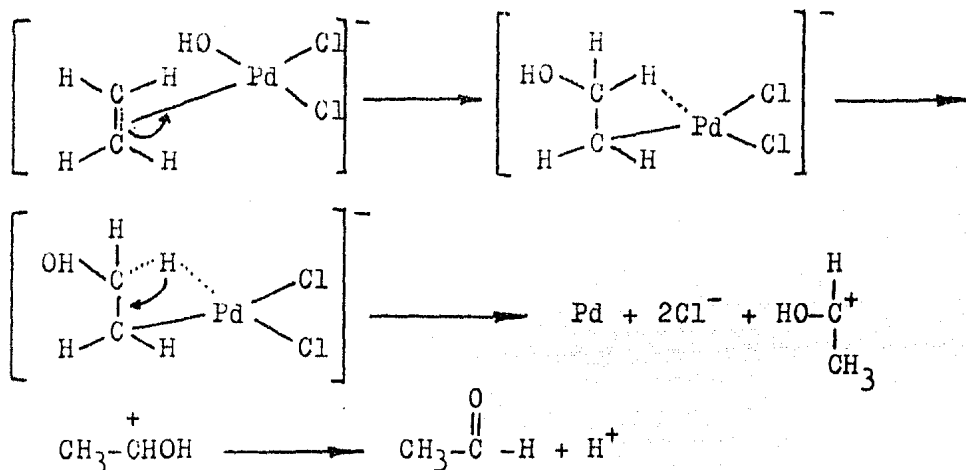
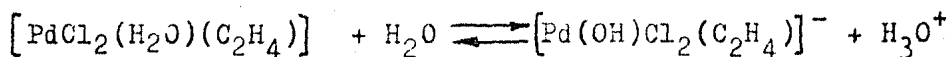
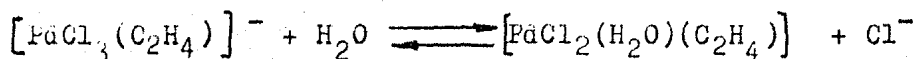
Afortunadamente para el proceso, el cloruro cuproso es fácilmente reoxidado por el oxígeno (aire) a cloruro cúprico



Todas estas reacciones pueden tener lugar en el mismo medio, resultando un proceso de un solo paso, o bien el catalizador se puede regenerar en un paso separado.

El mecanismo de la reacción que se propone aquí parece que satisface los hechos observados.





El átomo de oxígeno de la molécula de acetaldehído proviene de una molécula de agua y no directamente del oxígeno molecular usado en el proceso. El oxígeno molecular oxida al ión cuproso a ión cúprico en presencia de ácido clorhídrico y forma agua. Esta agua puede, a su vez, proporcionar el oxígeno del acetaldehído.

Cuando se usa otro medio diferente al agua, el proceso es diferente. Así, en ácido acético el etileno da acetato de vinilo, mientras que los éteres vinilo se pueden formar en alcoholes; generalmente hay reacciones simultáneas que dan productos secundarios no deseados.

A pesar del abundante estudio industrial de tales procesos y no obstante que las oxidaciones a aldehído se efectúan con buen éxito, una planta para producir acetato de vinilo ha sido abandonada por antieconómica debido a los problemas de corrosión y a la dificultad para recuperar el cata-

lizador.

El proceso Wacker puede usar varias mezclas de sales metálicas como catalizadores, por ejemplo, Rh/Fe, Pd/Cu, Pd/Fe.

3.3.2.3.-Estructura y enlace en compuestos dioxígeno.

Los complejos dioxígeno de metales de transición se pueden clasificar en dos clases: peroxo y superoxo que pueden considerarse como los análogos covalentes formales (aunque no químicos) del peróxido o superóxido iónico. En complejos superoxo el dioxígeno es un ligante aniónico univalente - mientras que en complejos peroxo el oxígeno es formalmente divalente. Vaska representa los tipos de enlace que tienen estos complejos como se muestra en la figura 8.⁴⁰

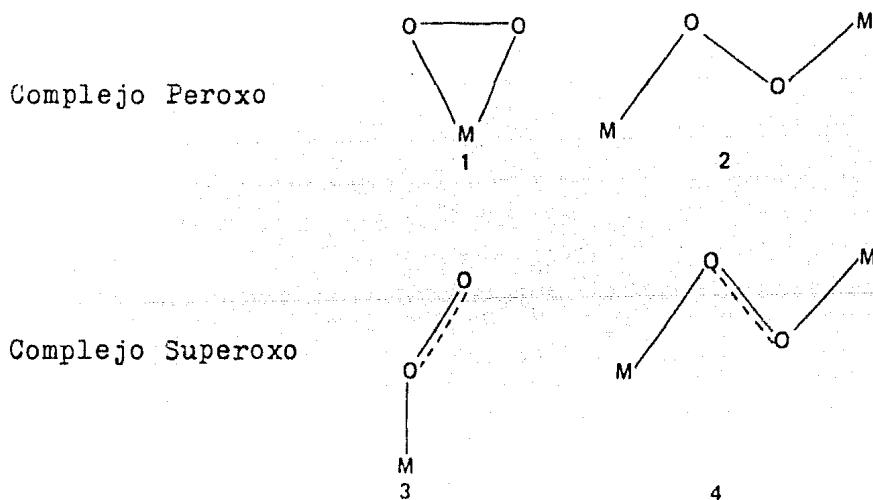


Fig. 8.-Geometrías de complejos peroxo y superoxo.

Se han identificado complejos peroxo y superoxo en los cuales el oxígeno está coordinado a uno o a dos centros metálicos. Los ejemplos de complejos peroxo son más numerosos - que los complejos superoxo de metales de transición. De los

cuatro diferentes tipos de enlace mostrados en la figura 8 los complejos peroxo del tipo 1 son los más comunes mientras que los complejos superoxo del tipo 4 se presentan solo en el caso de algunos complejos de Co(III).

Los complejos peroxo del tipo 1, complejos dioxígeno π -enlazados, son generalmente diamagnéticos. El Rh y el Ir tienen este tipo de enlace.

La longitud y estabilidad del enlace O-O en complejos metálicos puede ser de gran importancia para el uso de estos compuestos como catalizadores para reacciones de oxidación. En la tabla 6 se muestran algunos complejos peroxo mononucleares de Rh e Ir.

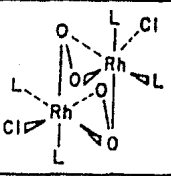
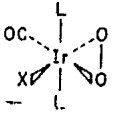
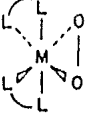
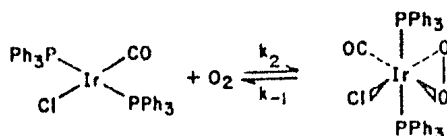
	L	O-O, Å	M-O, Å
	Ph ₃ P	1.44	2.08
	X L		
	Cl Ph ₃ P Br Ph ₃ P I Ph ₃ P Cl Ph ₂ EtP	1.30 1.36 1.51 1.47	2.07 2.00 2.06 2.06
	M L-L		
	Rh Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂ Ir Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂ Co Ph ₂ PCH=CHPPh ₂	1.42 1.62 1.52 1.42	2.03 1.98 2.05 1.89

TABLA 6.-Estructuras de algunos complejos peroxo de rodio e iridio.⁴⁰

Los complejos peroxo de metales de transición que tienen dos centros metálicos ligados a un dioxígeno (2, Fig. 8) son también diamagnéticos y se han reportado para los metales: Mn, Fe, Co, Rh, Mo.

3.3.2.4.-Formación y estabilidad de complejos dioxígeno. Muchos complejos dioxígeno se forman fácilmente al burbujear oxígeno en soluciones del complejo original. El complejo de Vaska en solución de benceno toma oxígeno molecular reversiblemente para formar un complejo peroxo $\bar{\pi}$ -enlazado (1, Fig. 8),

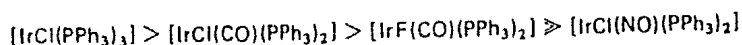


La ecuación de velocidad para esta reacción es:

$$-\frac{d[\text{ML}_n]}{dt} = k_2[\text{ML}_n][\text{O}_2]$$

La velocidad de adición del oxígeno molecular a complejos de la forma $[\text{IrX}(\text{CO})\text{L}_2]$ aumenta con la basicidad del ligante neutro L.

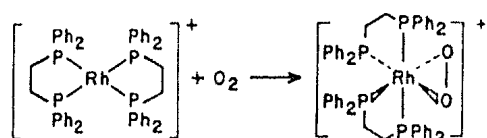
En general, la reactividad también aumenta con ligantes más polarizables y disminuye con ligantes $\bar{\pi}$ -aceptores fuertes como el CO. Los ligantes muy electronegativos o una carga positiva en el metal también disminuyen la reactividad hacia el oxígeno. Por ejemplo, las velocidades de reacción relativas de una serie de complejos de Ir son:



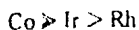
También la geometría del complejo y de los ligantes indi -

viduales tienen un efecto importante sobre la reactividad de los complejos de iridio con el oxígeno. Por ejemplo, $[\text{Ir}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$ forma un complejo dioxígeno mientras que $[\text{Ir}(\text{PPh}_2\text{CH}_3)_4]^+$ no lo hace.

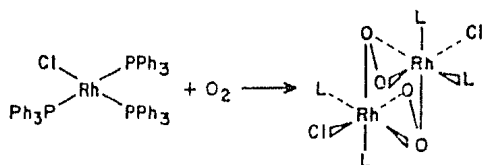
Los complejos de Rh(I) adicionan oxígeno molecular, sin embargo, su reactividad hacia el dioxígeno es considerablemente menor que la de los complejos de iridio análogos.



La secuencia de reactividad para complejos que tienen el mismo sistema de ligantes es



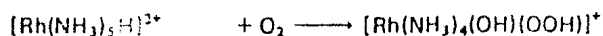
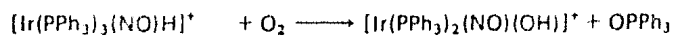
Lo mismo que el Ir, el Rh(I) forma con el dioxígeno complejos peroxo π -enlazados, aunque los productos de la reacción pueden ser completamente diferentes, por ejemplo:



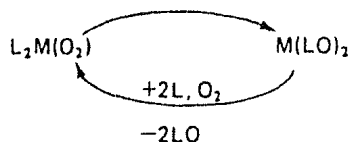
3.3.2.5.-Oxidación de ligantes coordinados.

El oxígeno molecular coordinado reacciona con diferentes substratos obteniéndose la oxidación e incorporación en la esfera de coordinación o bien la oxidación y expulsión de la esfera de coordinación. Este último proceso es el más deseable por su aplicación a las reacciones catalíticas.

Puesto que los hidruros y los alquilos metálicos son por lo general intermediarios de reacciones catalíticas de olefinas, las reacciones de este tipo con O_2 son de gran interés. Los complejos hidruro de Ir y de Rh reaccionan con oxígeno molecular para insertar oxígeno entre el metal y el ligante hidruro:

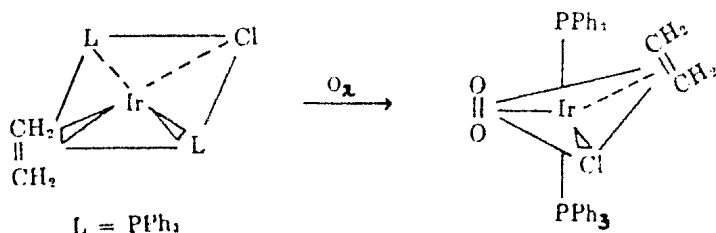


Para que la catálisis ocurra es necesario que el dioxígeno coordinado sea transferido a los substratos que pueden a su vez estar coordinados al metal y a continuación el substrato oxidado abandone la esfera de coordinación. El ligante oxidado débilmente unido puede ser desplazado por otro substrato no oxidado estableciéndose de esta manera un ciclo catalítico,



Si el substrato oxidado se mantiene unido más fuertemente que el substrato original, la catálisis no ocurre.

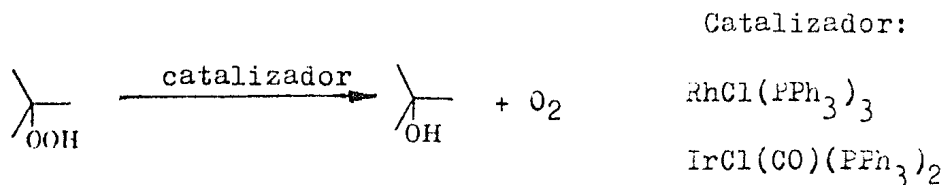
Muchos complejos de metales de transición reaccionan reversiblemente con oxígeno molecular y con olefinas: ^{40, 41}



Se ha intentado activar y transferir catalíticamente oxígeno molecular a olefinas. Sin embargo, no se puede descartar otros métodos por los cuales puede interactuar el oxígeno con olefinas para obtener oxidaciones selectivas. En estos casos generalmente es difícil decidir que productos se originan por catálisis de coordinación o por autooxidación.

Con frecuencia se forman hidroperóxidos intermediarios y generalmente resultan reacciones por radicales libres. La descomposición de un hidroperóxido se efectúa por un mecanismo completamente diferente cuando el complejo metálico está presente como reactivo estequiométrico que cuando están presentes solo cantidades catalíticas del compuesto metálico.

Cuando hay hidroperóxido en exceso, especialmente hidroperóxido terciario, se puede favorecer la reacción de descomposición del mismo inducida por el radical. Los complejos de Rh e Ir descomponen de manera efectiva al tert-butil hidroperóxido. ⁴³

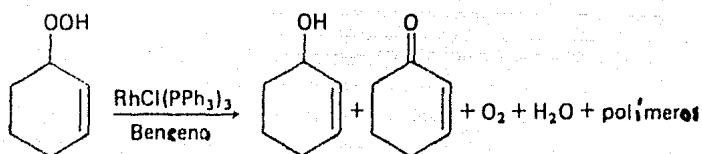


En estas reacciones catalíticas cada centro metálico descompone muchos cientos de moléculas de hidroperóxido, a diferencia de las reacciones estequiométricas en las cuales la razón es aproximadamente 1:1.

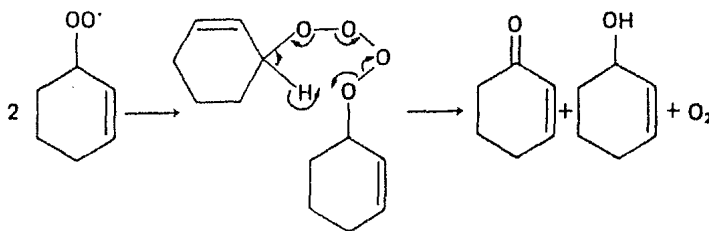
Los hidroperóxidos secundarios dan rendimientos relativamente altos de cetonas en mezclas de reacción.

Los alquil hidroperóxidos primarios se descomponen en presencia de muchas sales metálicas para dar principalmente alcoholes, aldehídos y en algunos casos, ácidos carboxílicos. Es probable que los hidroperóxidos alílicos sean intermedios durante la oxidación de olefinas en presencia de algunos complejos metálicos.

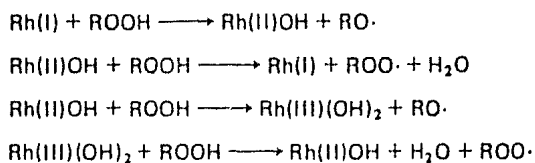
En la siguiente reacción se muestra la descomposición del ciclohexenil hidroperóxido en benceno catalizado por el complejo de Wilkinson:



En el proceso cada molécula de hidroperóxido es descompuesta para dar un radical libre. El oxígeno se obtiene del radical ciclohexenilperoxi:



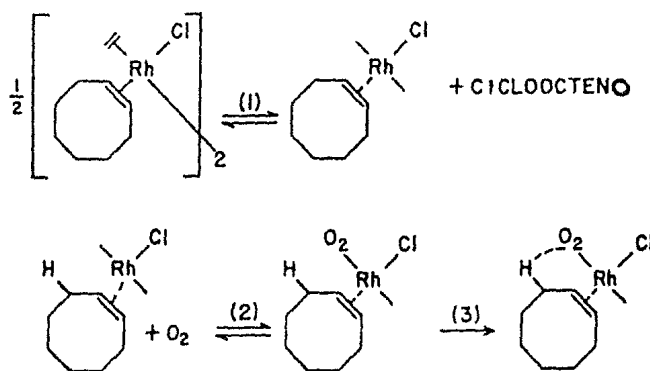
Los estudios cinéticos indican que el mecanismo involucra a Rh(I), Rh(II), y Rh(III):

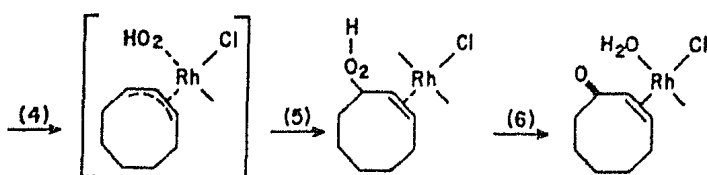


3.3.2.6.-Mecanismos de reacción de la oxidación de olefinas. Los complejos $\text{trans-}[\text{IrX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) y $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ catalizan la oxidación de ciclohexeno para dar principalmente 2-ciclohexen-1-ona. Probablemente un intermediario es el 3-ciclohexenohidroperóxido y la coordinación del oxígeno al metal es tal vez un paso necesario en la reacción.

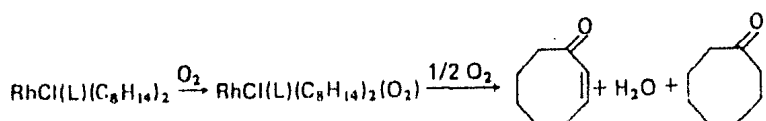
Con el catalizador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, la oxidación del ciclohexeno presenta las características de un proceso de radicales en cadena. Los hidroperóxidos formados in situ son descompuestos a radicales por el catalizador y éstos inician la autooxidación. Se ha sugerido que un complejo dióxígeno metálico es capaz de reaccionar directamente con el hidrocarburo con rompimiento del enlace C-H para formar un radical peroxi, $\text{ROO}\cdot$.

En la oxidación de un complejo cicloocteno rodio(I), el cicloocteno hidroperóxido es un intermediario y la transferencia del oxígeno directamente a la olefina dentro de la esfera de coordinación, puede explicar la formación de 2-ciclohexen-1-ona durante la oxidación del ciclohexeno catalizada por complejos de Rh(I) :





La reacción de $[(\text{C}_8\text{H}_{14})_2\text{RhCl}]_2$ con dioxígeno en benceno a 74°C da cantidades equimolares de 2-cicloocten-1-ona, ciclooctanona y agua. La reacción procede por un mecanismo que es independiente de radicales en cadena y no involucra un ciclo Wacker:



El sistema de iridio análogo no fué efectivo para la oxidación de olefinas en condiciones ambiente.

Durante las primeras etapas de la reacción se observó una actividad única del catalizador. Por ejemplo, pequeñas cantidades de hidropéroxidos eliminaron totalmente los pronunciados periodos de inducción que se observaron cuando el ciclohexeno libre de hidropéroxidos se oxidó en presencia de $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, figura 9.

Con $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ como catalizador, la eliminación de hidropéroxidos tiene poco efecto sobre las velocidades iniciales de la reacción, figura 10.

En el caso de las reacciones catalizadas por iridio, los radicales deben ser generados de los que puedan formar los hidropéroxidos alílicos; pero tal vez en presencia de complejos de rodio los hidropéroxidos se forman de manera diferente.

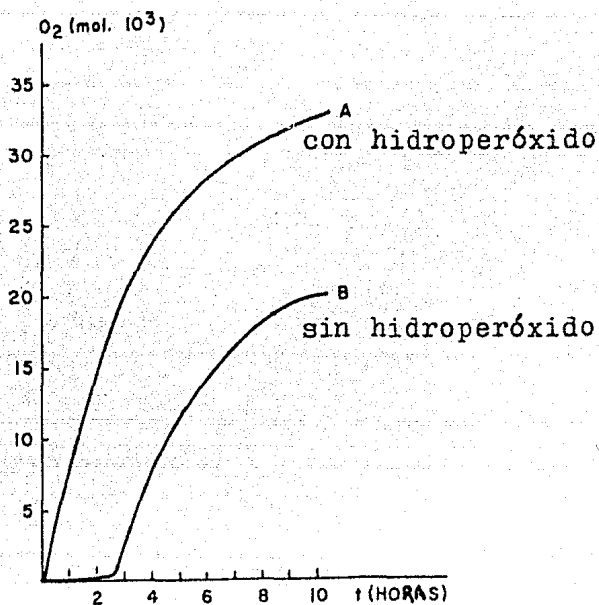


Figura 9.-Efecto de la presencia de hidroperóxido en la oxidación de ciclohexeno catalizada por $\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$.⁴⁰

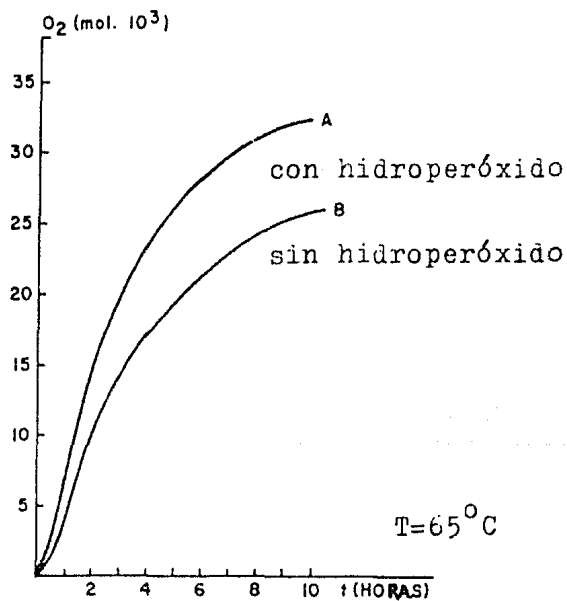
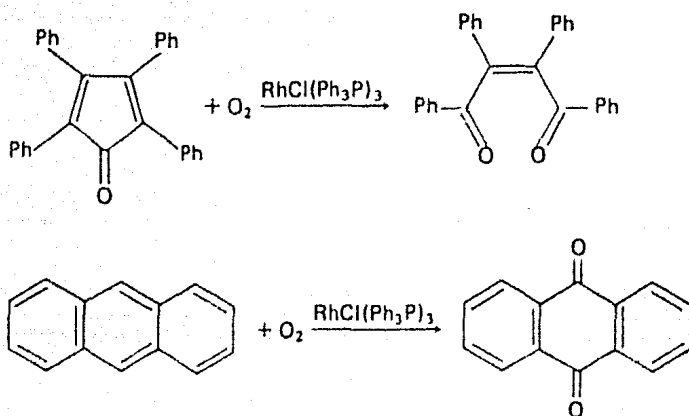
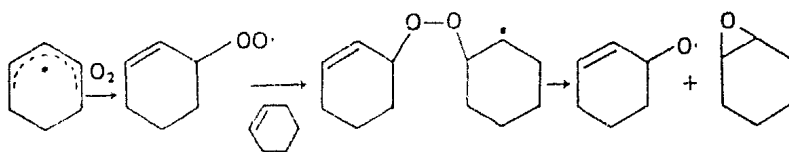


Figura 10.-Efecto de la presencia de hidroperóxido en la oxidación de ciclohexeno catalizada por $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$.⁴⁰

En presencia de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ el oxígeno molecular es muy reactivo, pero no lo es cuando se usa $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$.



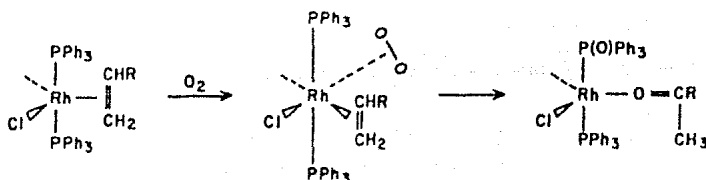
Ambos catalizadores descomponen al ciclohexenilhidroperóxido en oxígeno y productos orgánicos, pero los productos son algo diferentes de los observados en la reacción de ciclohexeno con dióxígeno. La oxidación de ciclohexeno en presencia del catalizador de Wilkinson da óxido de ciclohexeno, 2-ciclohexen-1-ona y 2-ciclohexen-1-ol.



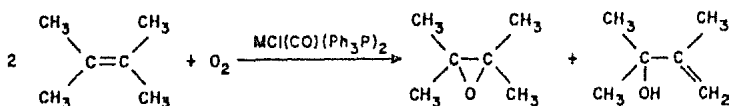
El complejo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ descompone al ciclohexenilhidroperóxido, pero no se obtiene el óxido de ciclohexeno, aún cuando se adiciona ciclohexeno.

El mecanismo de reacción propuesto para la formación del óxido de ciclohexeno es el que se muestra en la ecuación de arriba.

En solución de benceno y a presión y temperatura ambiente, los complejos $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ y $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ catalizan la oxidación de 1-alcenos. Por ejemplo, el oxígeno molecular reacciona con 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno para dar las correspondientes metil-cetonas. Como no se detectan procesos de radicales en cadena, se supone que las reacciones involucran cooxigenación de PPh_3 y de la olefina coordinados al metal:



La oxidación de tetrametiletileno catalizada por $\text{trans} - [\text{MCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$) es rápida y totalmente selectiva en condiciones moderadas de presión y temperatura obteniéndose principalmente 2,3-dimetil-2,3-epoxibutano y 2,3-dimetil-3-hidroxibuteno-1 : ^{40,43}



La reacción del tetrametiletileno es más rápida que la oxidación de olefinas menos sustituidas en presencia de complejos de $\text{Rh}(\text{I})$ e $\text{Ir}(\text{I})$.

En la epoxidación de tetrametiletileno con *tert*-butil hidroperóxido se obtiene buen rendimiento y mejor selectividad con rodio que con iridio. El mecanismo para la forma-

Catalizador	Temp.de reacción °C	Tiempo de reacción hr	Solvente	Producto y rendimiento (% basado en moles de catalizador usado).		
				Benzal- dehído	Oxido de estireno	Acetofe- nona.
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	110	8	Ac.Acético	1280	0	152
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	110	8	Dioxano	0	0	55
$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	110	8	Tolueno	0	0	84
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	110	8	Ac.Acético	Indicios	Indicios	Indicios
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	110	8	Dioxano	611	161	55
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	110	8	Tolueno	148	Indicios	348
$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	80	8	Tolueno	213	Indicios	13

TABLA 7.-Oxidación del estireno en presencia de complejos de rodio e iridio.⁴⁰

como una función de la temperatura. A 80°C se obtiene más benzaldehído que a 110°C pero el rendimiento de acetofenona es muy bajo. A 110°C se forma 30 veces más acetofenona que a 80°C .



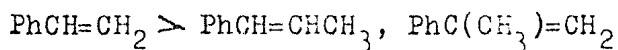
Figura 11.-Oxidación del estireno catalizada por el complejo de Wilkinson.⁴⁰

La reacción del estireno con dióxígeno en presencia de los catalizadores $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ a 75°C presenta periodos de inducción y es severamente retardada por inhibidores de radicales.

En las oxidaciones de estireno, α -metil estireno, β -metil estireno catalizadas por $\text{MX}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}; \text{X}=\text{Cl}, \text{I}$) la actividad catalítica de los complejos es



y la reactividad de las olefinas,



Mientras que la oxidación de ciclohexeno sigue un mecanismo de radicales libres, la oxidación del α -metil estireno depende de la molécula de oxígeno coordinada. Los efectos del solvente son muy importantes.

La pequeña cantidad de acetofenona formada a 80°C y las

grandes cantidades formadas a 110°C se pueden explicar mediante un mecanismo que involucra la coordinación del estireno y del oxígeno al metal.

En resumen, parece que en la mayoría de los casos de oxidación de olefinas catalizadas por complejos de Rh e Ir, los radicales libres juegan un papel muy importante. La forma en que ocurre la oxidación depende de la naturaleza de la olefina y del complejo metálico. Las olefinas sustituidas que tienen hidrógenos alílicos de fácil separación generalmente siguen el mecanismo de radicales libres. Los complejos de rodio parece que son capaces de formar parte de reacciones poco usuales que involucran la coordinación de O_2 y de olefina en un ciclo catalítico, pero los complejos de iridio no reaccionan de esta manera.

3.3.2.7.-Mezclas de complejos metálicos.

Se sabe que los complejos de metales de los grupos VII B, VIII y I B son capaces de iniciar una rápida oxidación de olefinas por diferentes mecanismos y que los complejos de metales de los grupos IV B, V B y VI B son capaces de convertir selectivamente los productos de oxidación inicial (hidroperóxidos y compuestos peroxídicos) en productos deseados, por lo tanto se ha investigado el uso de mezclas de estos complejos metálicos con la esperanza de obtener reacciones que sean fáciles y selectivas.

Por ejemplo, la oxidación selectiva de olefinas a epóxidos utiliza mezclas de dos complejos metálicos clasificados como tipo A y tipo B. Los complejos del tipo A (grupos VII B, VIII, I B) tienden a catalizar eficientemente la oxidación de una olefina a una especie peroxi o hidroperóxido alíli-

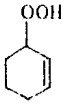
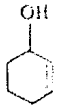
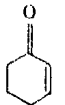
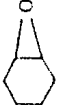
Catalizador A	Catalizador B	Tiempo hr	Conver- sión,%	P R O D U C T O S, %				Razón mol epóxido/ alcohol
								
RhCl(PPh ₃) ₃	-	4	20	76	2	15	7	
RhCl(PPh ₃) ₃	MoO ₅ (HMPA)(H ₂ O)	4	9	28	27	12	33	1.2
RhCl(PPh ₃) ₃	MoO ₂ (acac) ₂	3.3	16	4	37	11	48	1.3
IrCl(CO)(PPh ₃) ₂	MoO ₅ (HMPA)(H ₂ O)	4	19	31	27	22	20	0.7

TABLA 8.-Catalizadores duales de complejos metálicos para la oxidación del ciclohexeno. (Las oxidaciones se efectuaron usando una razón molar A:B de 1:1)⁴⁰

co pero después éstos se descomponen lentamente y de manera no selectiva. Los complejos del tipo B (grupos IVB, VB, VIB) son iniciadores ineficientes de la oxidación pero catalizan la rápida epoxidación de olefinas por compuestos - hidróperóxidos y alquilperoxi. Los productos de reacción de las oxidaciones efectuadas de esta manera son mezclas 1:1 de alcoholes alílicos y epóxidos.

En la tabla 8 se muestran algunos sistemas representativos de catalizadores que se han aplicado a la oxidación de ciclohexeno.

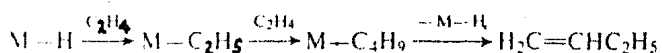
3.3.3.-Oligomerización de olefinas.

Las reacciones de inserción múltiple consisten de una secuencia de pasos en los cuales una serie de moléculas de alqueno son insertadas en un enlace metal-ligante, dando lugar ya sea a largas cadenas de polímero de elevado peso molecular o a sistemas de anillo cerrado. En algunos casos la cadena puede detenerse en un número entero de unidades de monómero, obteniéndose oligómeros y cooligómeros de bajo peso molecular. La polimerización y oligomerización involucran inserción de olefina en un enlace M-C además de la inserción al M-H. En la mayoría de los casos la composición y estructura del catalizador controlan los pesos moleculares y el estereoisomerismo de los polímeros u oligómeros formados.

La formación de oligómeros o cooligómeros permite la síntesis de polienos de longitud de cadena y configuración deseada a partir de alquenos y dienos.

En general, la autoadición de olefinas para formar dímeros,

trímeros y polímeros de bajo peso molecular se llama oligomerización. Este proceso puede ser idéntico en su mecanismo al de la polimerización del etileno excepto en que la terminación de la cadena ocurre mucho más frecuentemente. En la dimerización del etileno a 1-buteno, la cadena se forma por abstracción de hidrógeno- β después de cada inserción en un enlace M-C :



3.3.3.1.-Importancia industrial y comercial.

La dimerización del etileno a butenos es la reacción de oligomerización más simple y una de las mejor estudiadas. Industrialmente no es muy significativa debido a que los butenos son generalmente más baratos que el etileno. Sin embargo, la formación in situ del 1-buteno durante la polimerización del etileno puede ser una manera conveniente de producir polietileno ramificado con propiedades muy parecidas a las del polietileno de baja densidad. Otra reacción potencialmente útil es la dimerización del propileno que convierte a esta olefina barata en compuestos C_6 tales como dimetil butenos y metil pentenos. Los dímeros del propileno son de considerable interés como aditivos para combustible y como materia prima para la preparación de monómeros.

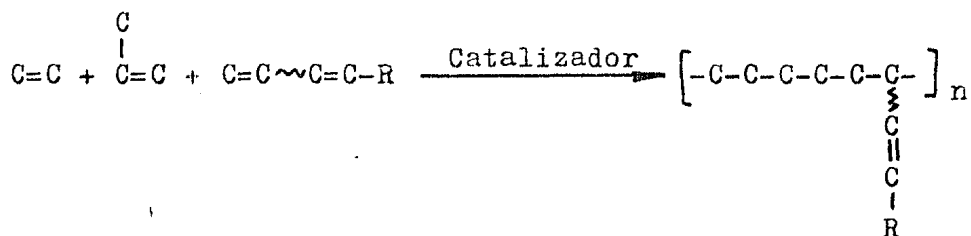
La dimerización de acrilonitrilo a 1,4-dicianobuteno se ha investigado como una síntesis de hexametilendiamina para la producción de Nylon.⁴⁴

Muy importante también es la reacción de codimerización de etileno y butadieno con un catalizador de rodio. Esta reac-

ción se usa para producir trans-1,4-hexadieno, que a su vez se utiliza como un co-monómero en los elastómeros etileno-propileno-dieno.

La síntesis industrial de trans-1,4-hexadieno se hace en reactores de metal bajo presión.

En los años cincuenta se descubrió que el hule sintético - sin propiedades especiales se podía obtener por copolimerización de etileno y propileno usando sistemas catalizados - res de coordinación tipo Ziegler. Sin embargo, estos hules contenían solo esqueletos de hidrocarburos saturados y por lo tanto eran incapaces de adquirir el tipo enrejado o vulcanización necesaria para obtener alta resistencia de tensión. Con el fin de crear sitios entrelazados se debe poner alguna insaturación en la cadena del polímero. Esto se puede lograr introduciendo en el sistema de polimerización un dieno que contenga insaturación terminal que pueda participar en la reacción de polimerización e insaturación interna que será inerte a la polimerización y así pueda permanecer colgando de la cadena de polímero:



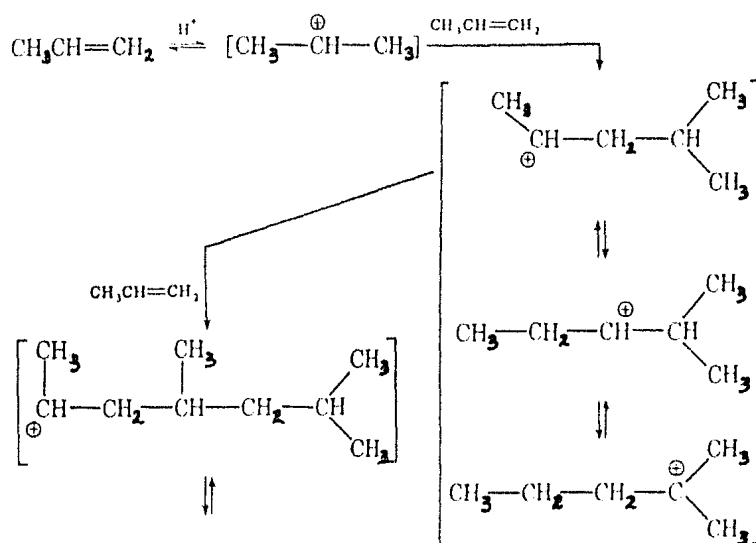
La insaturación colgante proporciona un sitio para vulcanización o entrelazado, por ejemplo, por un derivado de azufre.

El dieno más simple que satisface este requerimiento es el 1,4-hexadieno y es el que se ha adoptado como el lugar de

vulcanización del monómero en el hule comercial etileno - propileno-dieno. Debido a que el 1,4-hexadieno existe en configuraciones trans- y cis-, se han realizado investigaciones para encontrar medios de controlar la selectividad de los catalizadores por uno de los isómeros sobre el otro. Estas reacciones son industrialmente importantes debido a que representan algunas de las maneras más económicas para sintetizar monómeros o polímeros olefínicos.

3.3.3.2.-Mecanismos de reacción.

Las olefinas terminales fácilmente se oligomerizan bajo la influencia de ácidos de Lewis fuertes para dar una mezcla de dímeros lineales, trímeros y oligómeros superiores dependiendo la distribución de productos de las condiciones de la reacción. Esta oligomerización procede por un mecanismo de iones carbonio que en general no es selectivo para un oligómero particular: ⁴⁵



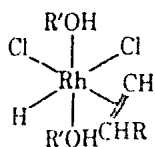
Iones carbonio
isoméricos.

Usando catalizadores homogéneos de complejos organometálicos se ha mejorado notablemente la selectividad en estas oligomerizaciones de olefinas. Por ejemplo, algunos complejos de Ni y de Rh son catalizadores efectivos para la dimerización lineal selectiva de etileno.

La primer dimerización de olefinas sencillas fué descubierta cuando Ziegler estudiaba la oligomerización del etileno a α -olefinas de cadena larga usando como catalizador compuestos de alquil-aluminio. Se observó que indicios de níquel producidos por la corrosión del reactor desviaban la oligomerización del etileno a la producción de 1-buteno. Este descubrimiento casual llevó a la preparación del catalizador de Ziegler para la polimerización, hidrogenación e isomerización de olefinas. Las reacciones del catalizador proporcionaron la base para el proceso Shell para 1-alcuenos.

El mecanismo propuesto para la reacción de dimerización de etileno catalizada por un hidruro de rodio se muestra en la figura 12.

El catalizador activo en el sistema de rodio puede parecerse a ⁴⁶



Este complejo corresponde a la especie hidruro olefina mostrada en el ciclo catalítico.

El mecanismo emplea dos pasos familiares de coordinación de una olefina a un hidruro metálico, inserción en el enlace M-H y luego inserción en un enlace M-C.

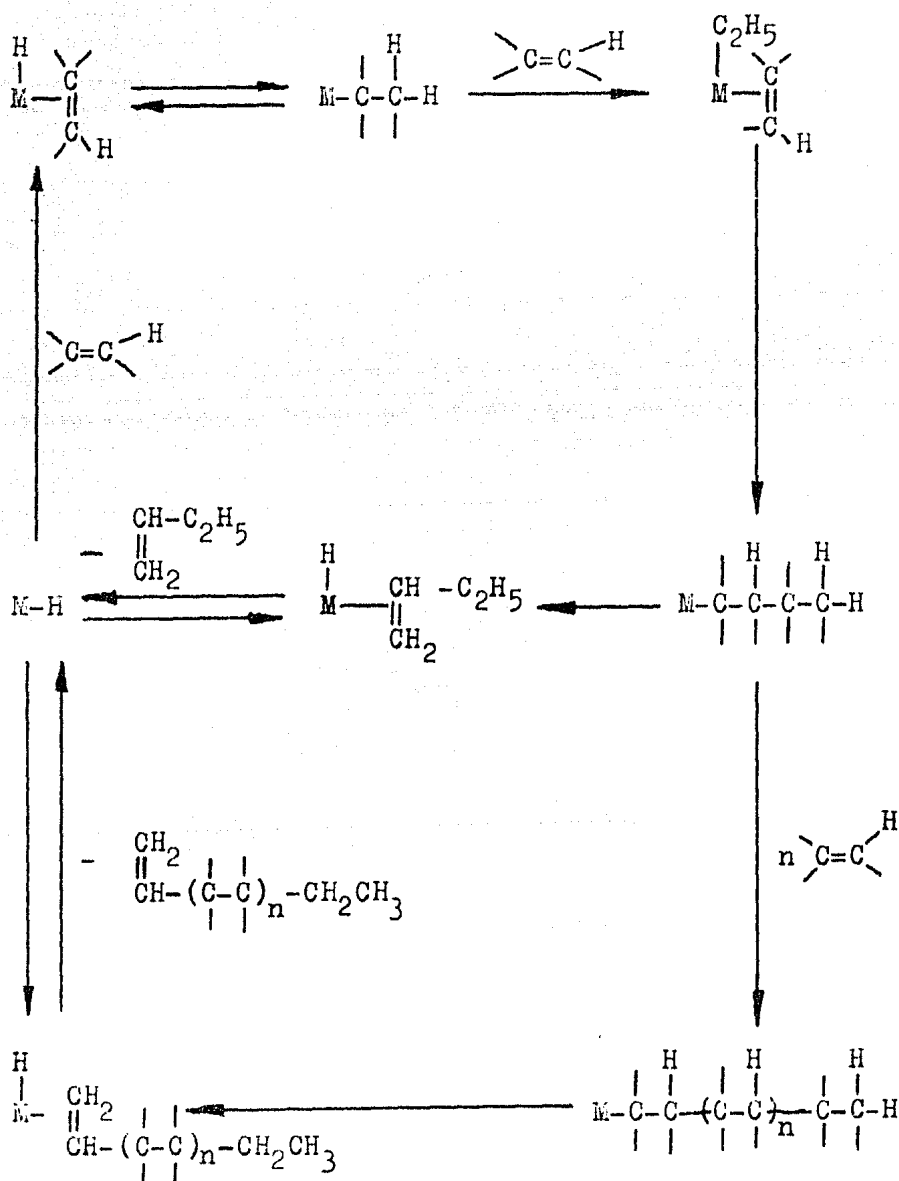


Figura 12.-Ciclo catalítico para la dimerización del etileno usando un catalizador hidruro metálico (M=Rh o Ni).^{46,47}

El catalizador efectúa una abstracción de un hidrógeno de la cadena alquilo después de casi cada inserción en M-C. Como resultado de esto, en el producto predominan los dímeros de la olefina. Solo se forman pequeñas cantidades de trímeros y tetrámeros en condiciones normales de operación. El producto de la dimerización del etileno es, en general, una mezcla de dímeros con cantidades mínimas de oligómeros superiores.

Frecuentemente es posible controlar la selectividad de dimerización vs oligomerización, es decir, el porcentaje de dímeros en el producto. Todavía no es catalíticamente posible convertir selectivamente olefinas como el etileno a oligómeros de cadena abierta diferentes de los dímeros, aunque se conocen reacciones de ciclooligomerización altamente selectivas, tales como la ciclotetramerización de acetileno y la ciclootrimerización de butadieno. El producto de la dimerización de una olefina "asimétrica" tal como el propileno, depende de la dirección de la inserción de las dos unidades olefínicas; en general se obtiene una mezcla de isómeros, como se indica en la figura 13.⁴⁶

Con el fin de obtener un alto rendimiento de un dímero particular, se requiere el control de la regioselectividad de los pasos individuales de inserción en el ciclo catalítico. El número de productos posibles formados en la dimerización aumenta como resultado de la isomerización del doble enlace que puede ocurrir antes, después o durante la reacción.

Si se desea obtener un dímero en particular con alta selectividad, es necesario controlar las velocidades relativas -

de dimerización vs isomerización del doble enlace.

Cuando los aductos del catalizador eliminan al hidruro metálico más lentamente que la adición de otra molécula de olefina, se producen oligómeros de peso molecular más alto. Estos también se pueden formar si inicialmente se producen los dímeros y después estos reaccionan nuevamente ya sea con ellos mismos o con otros monómeros. Los polímeros superiores se forman cuando la eliminación es mucho más lenta que la adición a otra unidad de olefina.

El control óptimo de la selectividad total en reacciones de oligomerización de olefinas depende del control simultáneo de varios tipos diferentes de selectividad (estereo-, diastéreo-, enantio- y regioselectividad).

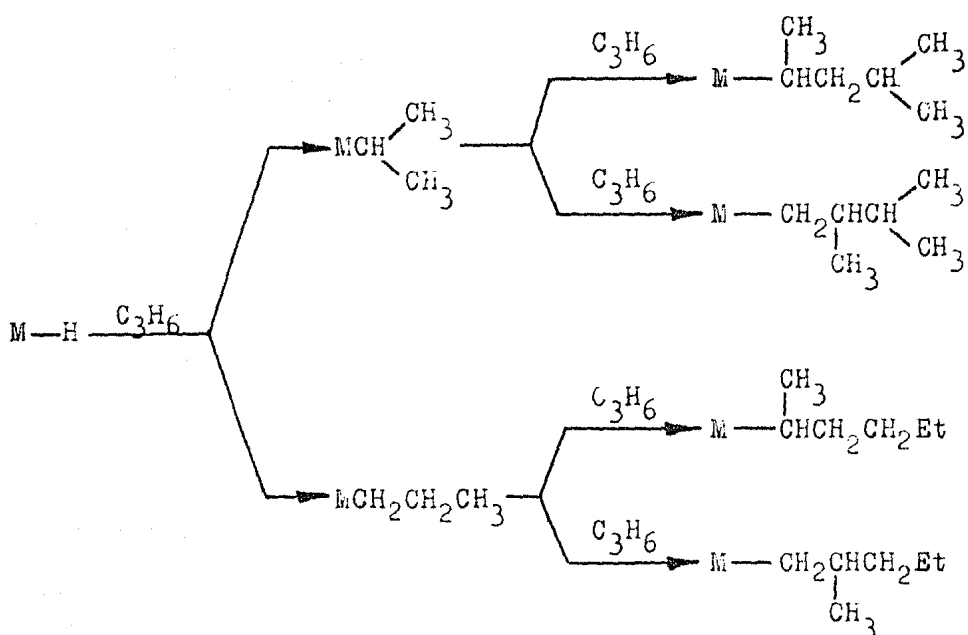


Figura 13.-Dimerización del propileno. El producto de esta reacción es una mezcla de isómeros.

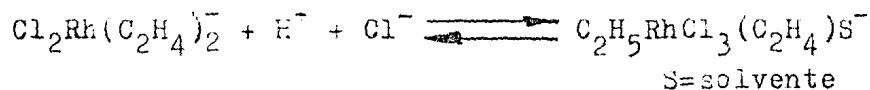
El mecanismo de la dimerización de etileno a 1-buteno catalizada por cloruro de rodio propuesto por Cramer es el que se muestra en la figura 14.⁴⁸

A 1000 atm y en solución alcohólica de cloruro de rodio se obtuvo una mezcla de 1-buteno y 2-buteno, sin productos de alto peso molecular. La distribución del producto depende de la temperatura, el tiempo de reacción y la cantidad del catalizador. A 30°C el 1-buteno constituye el 38% de la mezcla de isómeros, mientras que a 45°C, la composición de la mezcla es 2% de 1-buteno, 78% de trans-2-buteno y 20% de cis-2-buteno. A 150°C se obtuvieron oligómeros superiores de etileno además de los butenos.⁴⁹

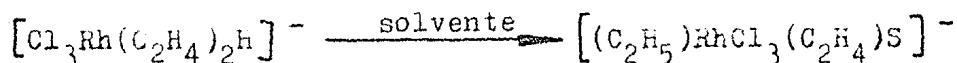
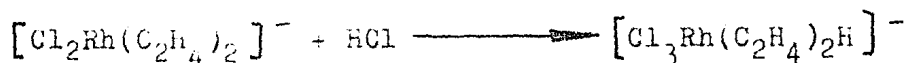
En el mecanismo propuesto el anión complejo (A) se obtuvo por la interacción del cloruro de rodio con el etileno:



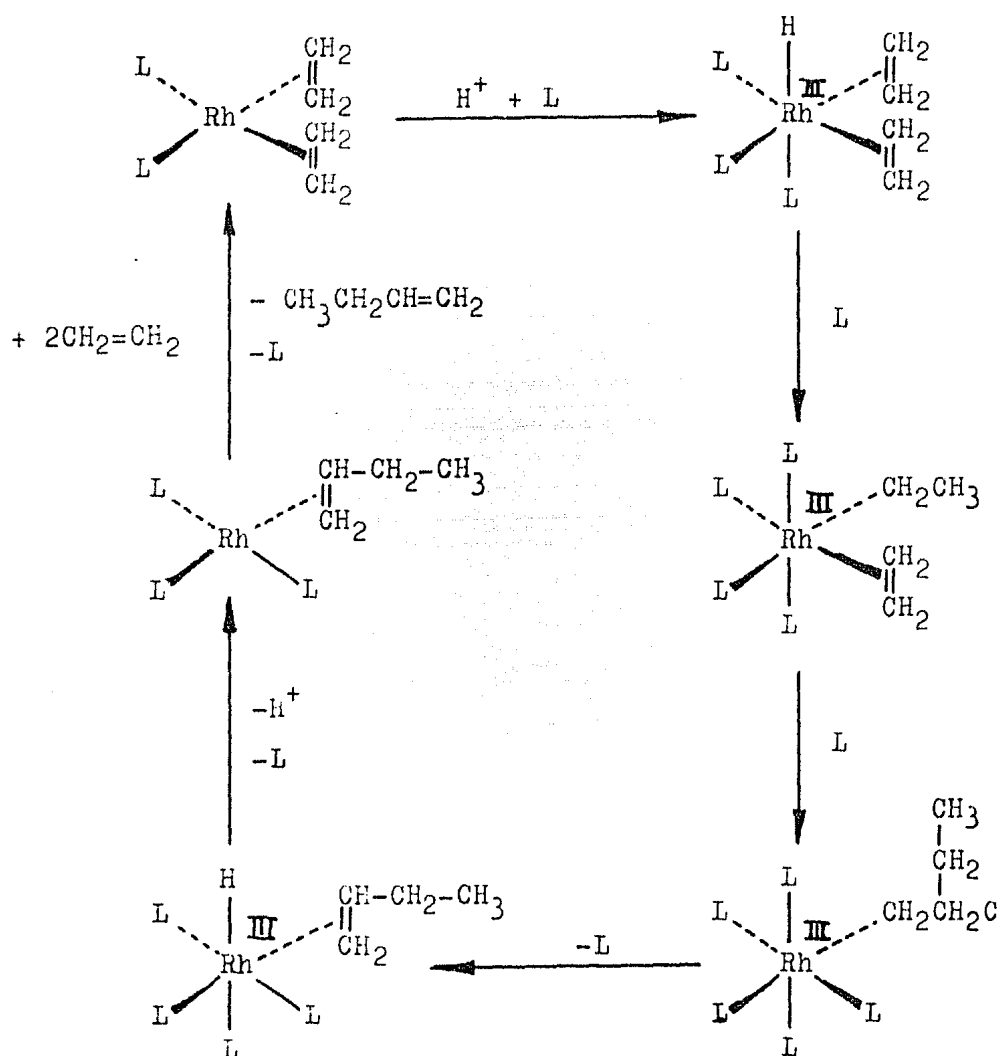
El complejo bis etileno de Rh(I), (A), es rápidamente convertido al reaccionar con ácido clorhídrico, en un complejo etil-rodio octaédrico (C):



Una alternativa a la reacción mostrada para la formación de (C) es la formación de un intermediario hidruro de rodio (B) con adición subsecuente del hidruro a una de las moléculas de etileno,



La presencia de iones cloruro en la esfera de coordinación

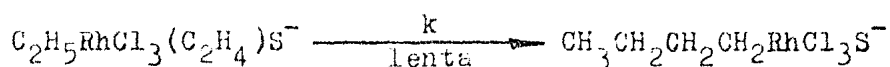


L = Cl⁻ ó solvente.

Figura 14.-Mecanismo de la dimerización de etileno catalizada por cloruro de rodio.⁵¹

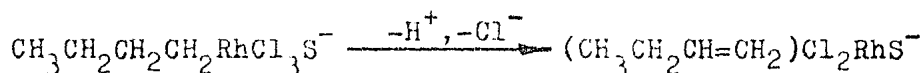
del rodio (III) parece ser esencial para la reacción de dimerización del etileno puesto que la actividad catalítica se pierde si el ácido clorhídrico es reemplazado por ácido sulfúrico, ácido acético, ácido nítrico o ácido trifluoroacético.

La inserción de la olefina en el enlace σ -etil-rodio con la formación de un complejo σ -butil-rodio, (D) es el paso determinante de la velocidad:

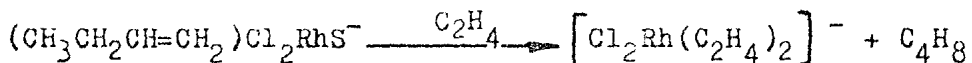


La constante de velocidad k para la dimerización del etileno se ha reportado como $7.4 \times 10^8 e^{-17.2/RT}$.

El paso final de la dimerización del etileno es la formación intramolecular del 1-buteno π -enlazado (E) por la descomposición del anión butilrodio:



El desplazamiento final de 1-buteno o 2-buteno del complejo cloruro buteno-rodio(I), (F), por una molécula de etileno regenera la forma original del catalizador:



Los pasos de isomerización (de 1-buteno a 2-buteno) y desplazamiento son más rápidos que la reacción de inserción de la olefina. De esta manera el 1-buteno o el 2-buteno pueden ser desplazados del complejo cloruro de buteno-rodio I antes de que el etileno entrante se coordine y se inserte. La reacción de desplazamiento es favorecida por el hecho de que la afinidad del etileno por el rodio (I) es más alta que la afinidad de los butenos.

3.3.3.3.-Cocooligomerización de α -olefinas y dienos conjugados.

La codimerización 1:1 de etileno y butadieno se realizó - por vez primera usando como catalizador $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

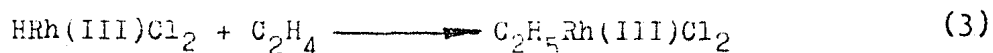
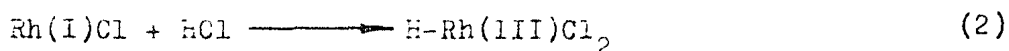
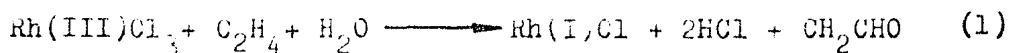
El producto principal fué 1,4-hexadieno con una razón trans/cis que favorecía al isómero trans.

El 1,4-hexadieno resulta de la adición de etileno a butadieno; el dieno conjugado 2,4-hexadieno se produce por la isomerización del doble enlace del 1,4-dieno; las olefinas superiores surgen de la interacción de los dienos conjugados con exceso de etileno. Las cantidades de estos subproductos se incrementan al elevar la temperatura y la conversión del butadieno. La reacción de adición entre moléculas diferentes, por ejemplo etileno y butadieno, es 50 veces más fácil que las reacciones entre moléculas iguales.

La selectividad es bastante sorprendente, ya que el mismo catalizador dimeriza al etileno casi a la misma velocidad y en las mismas condiciones de reacción.

En el mecanismo de reacción propuesto, los resultados están basados en las propiedades de la reacción medidas en un medio alcohólico en condiciones relativamente moderadas.

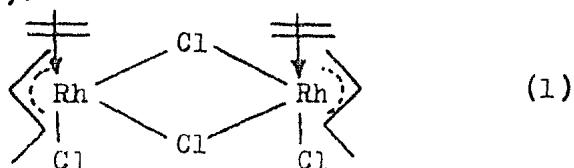
El catalizador al inicio de la reacción, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ debe pasar por una serie de transformaciones antes de que se genere la especie activa real. La reacción de activación ocurre en condiciones de dimerización: ⁵⁰



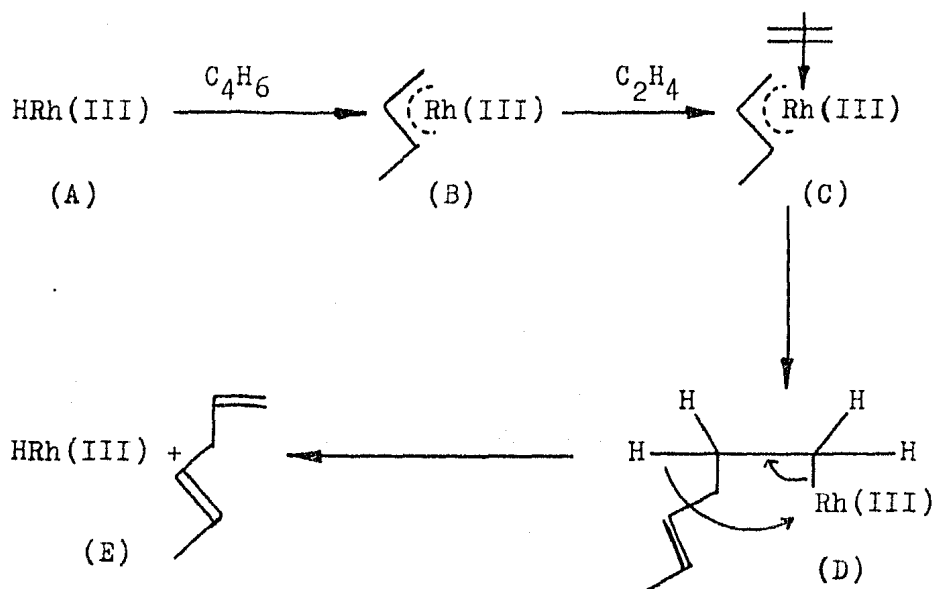


La reacción de activación comienza con la reducción del cloruro de Rh(III) a un complejo de Rh(I) en presencia de H_2O y C_2H_4 con generación de HCl y acetaldehído (Ec.1). La conversión de la especie Rh(I) otra vez en hidruro de rodio (III), por una reacción de adición oxidativa involucra al HCl, (Ec.2). El hidruro reacciona luego con la olefina coordinada, etileno, para dar un alquilo de Rh(III), (Ec.3). En presencia de exceso de butadieno, el etileno puede ser reemplazado por el butadieno para dar un complejo π -crotil de rodio (Ec.4), el cual, como se verá más adelante, se convierte en el complejo intermediario clave en el ciclo catalítico.

Cramer ha aislado este complejo π -crotilo en su forma dimérica estable por la interacción del butadieno con un cloruro de etil-Rh(III):⁵⁰



Como un resultado de la reacción de activación mencionada anteriormente, se puede observar un periodo de inducción, especialmente a temperatura más baja si se usa $\text{RhCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como catalizador inicial. Si se comienza con un complejo de Rh(I), por ejemplo, $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}^{\text{I}}\text{Cl}$ ó $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Rh}^{\text{I}}(\text{acac})$ en presencia de HCl y alcohol, el periodo de inducción es eliminado debido a que el Rh(I) reaccionará inmediatamente con el HCl, formándose la especie activa. En la figura 15 se presenta el ciclo catalítico partiendo de la especie π -crotilo.⁵¹ Este involucra la coordinación de la especie π -crotilo con



Los pasos involucrados en el desprendimiento de 1,4-hexadieno del catalizador de rodio, son:

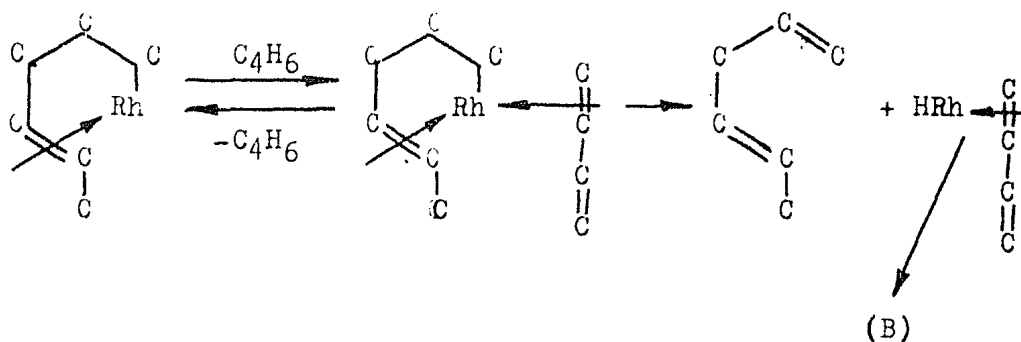


Figura 15.-Ciclo catalítico para la codimerización 1:1 de etileno y butadieno para formar el 1,4-hexadieno. Reacción catalizada por un complejo de rodio.^{50, 51}

etileno para formar el complejo (C) y la inserción de C_2H_4 en el enlace crotilo-Rh resultando en la formación del complejo hexilo (D).

Una reacción de eliminación- β de este complejo hexilo genera el hidruro de rodio y produce el 1,4-hexadieno (E).

El hidruro reacciona después con otra molécula de butadieno (A) para formar el complejo crotilo (B) y completar así el ciclo catalítico. El resultado neto de la reacción corresponde a una adición-1,4 de un hidrógeno y un grupo vinilo al sistema dieno conjugado. Esta secuencia de la adición-1,4 parece que es general para todas las reacciones de adición al 1,3-dieno catalizadas por metales donde las reacciones son iniciadas por la adición de hidruros metálicos. En toda la secuencia de las reacciones del ciclo catalítico, el Rh permanece en el estado trivalente a diferencia de la reacción de dimerización del etileno donde la valencia del rodio oscila entre uno y tres.

La ecuación de velocidad para la dimerización del etileno puede usarse para describir la codimerización en presencia de un gran exceso de butadieno. La velocidad de la reacción de adición medida por la desaparición de etileno es de primer orden en el etileno, protón, cloruro y rodio.⁵⁰

$$\frac{-d [C_2H_4]}{dt} = k [C_2H_4] [H^+] [Cl^-] [Rh]$$

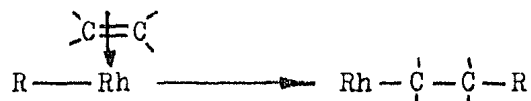
La velocidad también varía con la concentración del butadieno, pero el orden de variación de la velocidad depende de la temperatura, por ejemplo, un orden fraccionario (0.34) a 30°C y de primer orden a 50°C.

El efecto de la temperatura sobre la cinética se debe a que, a 50°C, la reacción de inserción para formar (D) a partir de (C), aunque todavía lenta, ya no es determinante de la velocidad. Más bien el paso determinante de la velocidad es la conversión de la especie hexilo (D) en 1,4-hexadieno o la liberación de hexadieno del complejo catalizador. Esta interacción involucra una transferencia de hidruro del ligante hexilo a un butadieno coordinado. Este paso debe ser rápido. Por lo tanto, el desprendimiento lento del hexadieno se debe a la baja concentración de butadieno.

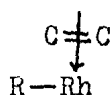
En la práctica, el butadieno está presente en gran exceso, de manera que la reacción de inserción (de C a D), que depende solo de la concentración del etileno, viene a ser el paso determinante de la reacción.

La selectividad hacia una codimerización 1:1 para formar 1,4-hexadieno en lugar de una oligomerización casual, representa una reacción algo singular, especialmente en vista de el hecho de que el mismo catalizador también dimeriza el etileno a buteno casi a la misma velocidad que la codimerización. Esta selectividad se debe a la favorable estabilidad del complejo π -crotilo comparado con otros posibles complejos alquilo-rodio que se pueden formar durante la reacción.

La reacción de inserción



se supone que es lenta a pesar del grupo R en el átomo de rodio. Así, la composición de los productos está determinada por la concentración del complejo intermedio:

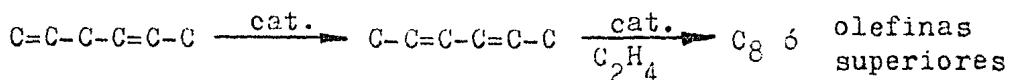


En la codimerización, el complejo predominante es (C), que da el producto de codimerización etileno-butadieno. Si el etileno en (C) es desplazado por el butadieno para formar



antes de que tenga lugar la reacción de inserción, entonces se puede formar una olefina superior ó C_8 en lugar del producto C_6 . Pero esta reacción de dimerización de butadieno es muy lenta en condiciones de codimerización en ausencia del etileno. Además, el butadieno coordinado en (1) puede ser fácilmente desplazado por el etileno en condiciones relativamente moderadas, de manera que es improbable que (2) pueda existir bastante tiempo para permitir una considerable dimerización u oligomerización de butadieno. La presencia de cloruros coordinados en el complejo de Rh impide la ocurrencia de la reacción de polimerización de butadieno.

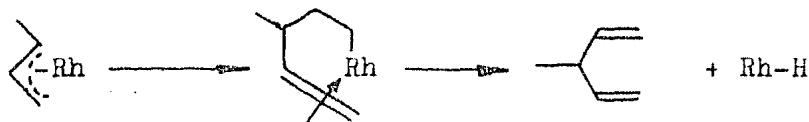
El producto principal de la codimerización es el 1,4-hexadieno pero, la reacción no se detendrá en esta etapa a menos que haya un exceso de butadieno y una cantidad adecuada de etileno. A medida que aumenta la conversión de butadieno parte del catalizador comienza a isomerizar el 1,4-hexadieno a 2,4-hexadieno:



El dieno conjugado (incluyendo los isómeros trans-trans, trans-cis y cis-cis) puede adicionar nuevamente etileno -

para formar olefinas C_8 ó aún olefinas superiores.

También hay una pequeña cantidad (1-3%) de 3-metil-1,4-pentadieno formado como resultado de una adición-1,2 al butadieno:



La cantidad de este subproducto aparentemente no es afectada por la conversión del butadieno o por otros cambios en las condiciones de la reacción.

3.3.3.4.-Decaimiento y reactivación del catalizador.⁵⁰

Después de una reacción prolongada (varias horas) o después de remover los productos y monómeros de la mezcla de reacción, el catalizador de dimerización basado en el rodio decae a una especie inactiva. La forma de decaimiento generalmente reconocida es la degeneración del complejo de rodio(III) activo a un complejo de Rh(I) inactivo, por ejemplo,



Después de separar los productos y monómeros de la mezcla de la reacción, el residuo del catalizador de Rh es inactivo cuando el reactor se vuelve a cargar con los monómeros, por ejemplo butadieno y etileno. Pero si se adiciona bastante HCl a la mezcla de reacción la actividad del catalizador es casi totalmente recuperada.

La clave de la reactivación del catalizador es la rehabilitación de la especie decaída a su valencia activa. Los haluros orgánicos con enlaces C-Cl activados se pueden adicionar a metales de transición de valencia baja y convertir -

los a sus estados de oxidación superiores por adición oxidativa:



Es posible usar haluros orgánicos como activadores in situ para reactivar continuamente el catalizador de Rh en la síntesis del 1,4-hexadieno. Muchos haluros orgánicos son activadores efectivos, esta efectividad depende de la estructura de los haluros orgánicos. En general, los cloruros alílicos, cloruros bencílicos, α -cloroéteres y cloruros con enlaces C-Cl adyacentes a un grupo carbonilo, tal como hexacloroacetona, son activadores efectivos. No lo son los cloruros alifáticos y aromáticos con excepción de CCl_4 que es un activador lento cuando se usa en grandes cantidades. Ciertos cloruros de vinilo como $(CH_3)_2C=CH-Cl$, son moderadamente efectivos, mientras que el cloruro de vinilo y el 1,2-dicloro etileno no lo son.

En la figura 16 se muestran las reacciones para regenerar al catalizador.

La cantidad de la olefina (K) producida no es significativa y puede ser fácilmente separada del producto deseado. Cuando se usa el cloruro de crotilo como activador, el hexadieno puede obtenerse durante el primer ciclo de la reacción, por ejemplo, (K)=1,4-hexadieno. Entre los haluros orgánicos, los derivados cloruro son los activadores más efectivos. Los bromuros son poco efectivos, mientras que los fluoruros y los ioduros son ineficaces.

Lo práctico de estas reacciones de reactivación es que si la mezcla de reacción contiene un activador no volátil o de alto punto de ebullición, el catalizador se puede usar

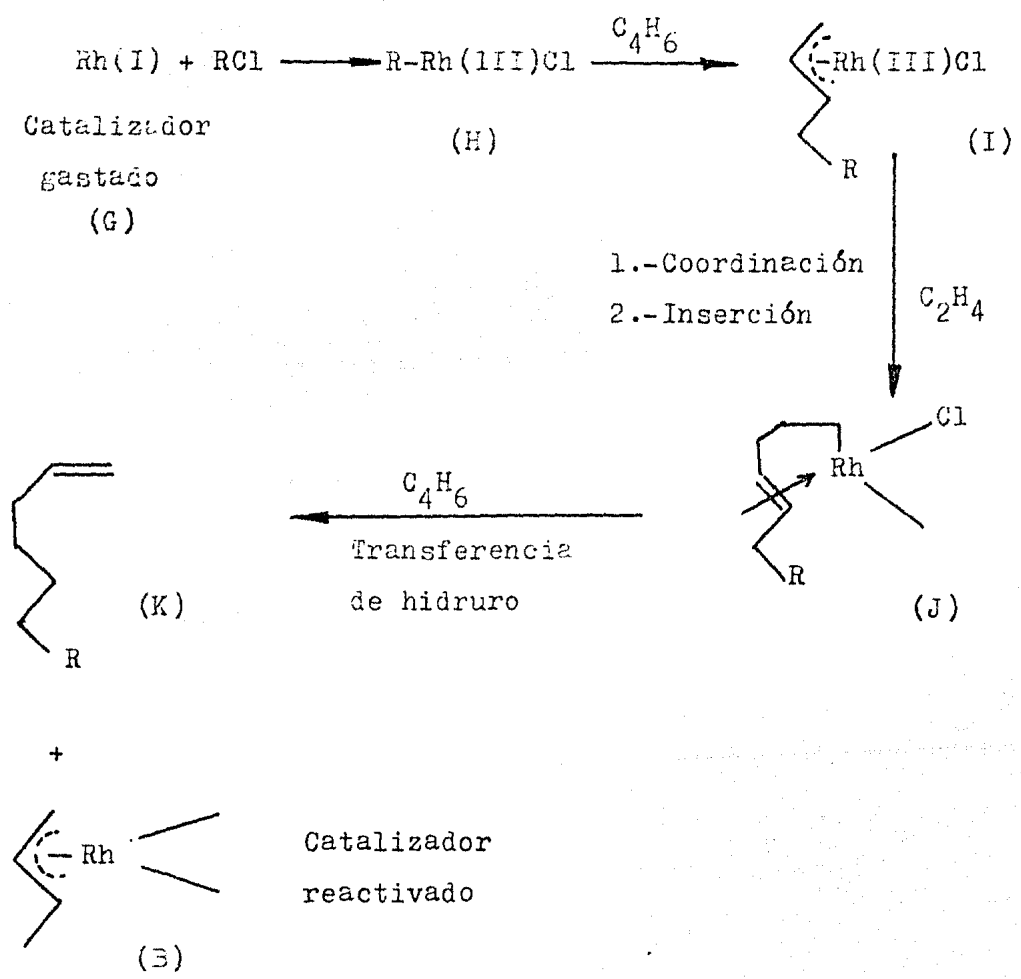


Figura 16.-Activación del catalizador por cloruros orgánicos.

repetidamente o reciclarse después de remover el producto y los monómeros en exceso.

3.3.4.-Hidroformilación de olefinas.

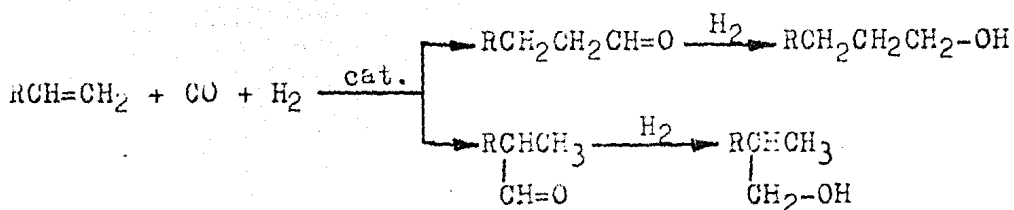
La reacción de hidroformilación fué la primer reacción importante descubierta catalizada homogéneamente por metales de transición. Fué desarrollada en Alemania por Otto Roelen mediante modificación de la síntesis de Fischer-Tropsch, - con el fin de producir aldehídos y cetonas como productos principales, en lugar de hidrocarburos.

Roelen la descubrió en 1938 mientras investigaba la influencia de las olefinas sobre la reacción de Fischer - Tropsch, pero la publicación de los resultados fué postergada por la Segunda Guerra Mundial hasta 1948.

A la reacción se le llamó Síntesis "Oxo" porque resultó en la formación de productos oxigenados a partir de hidrocarburos. También se le llama hidroformilación, ya que el proceso neto involucra la adición de hidrógeno y grupos formilo al doble enlace de un alqueno, generalmente 1-alqueno, para formar un aldehído que casi siempre es hidrogenado a alcohol en una etapa separada de la reacción. El aldehído (o el alcohol) contiene un carbón más que la olefina original.

Los dos términos "Oxo" e hidroformilación se refieren a la misma reacción y serán usados indistintamente.

Las reacciones primarias de oxonación y reducción se pueden representar simplemente por las siguientes ecuaciones, aunque se sabe que otras reacciones tienen lugar en un grado menor:



Estas ecuaciones indican que los alcoholes oxo son siempre primarios, la cadena de carbón puede ser ramificada, pero esto depende de la naturaleza de la olefina de que se parte, el lugar de adición del grupo formilo y la extensión de la isomerización del doble enlace a las condiciones de reacción.

La reacción no procede en ausencia de catalizadores. Aunque el primer catalizador de hidroformilación fué un sólido (66% sílice, 30% cobalto, 2% óxido de torio, 2% óxido de magnesio), se ha llegado a la conclusión y se ha comprobado, que la especie catalítica real es homogénea.

Hasta hace poco tiempo los catalizadores de hidroformilación mejor conocidos consistían de los carbonilos simples de metales de transición del Grupo VIII, por ejemplo el compuesto $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Los procesos de hidroformilación industrial generalmente emplearon compuestos de cobalto como catalizadores en condiciones de reacción bastante rigurosas: temperaturas de 100 a 180°C que requerían presiones de monóxido de carbón-hidrógeno de 240 a 300 atm para evitar la descomposición del catalizador.

De esta manera cada año se producían alrededor de tres millones de toneladas de alcoholes, por lo general C₇-C₉. Ordinariamente el proceso da productos de cadena recta y de cadena ramificada en una razón de 3:1, pero se hacen es-

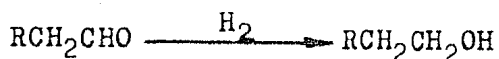
fuerzas considerables para mejorar el rendimiento del producto lineal.

En los últimos años se ha reportado una nueva generación de catalizadores de hidroformilación capaces de funcionar a presiones moderadas (< 500 psi) que consisten de metal-carbonilos substituidos que tienen otros ligantes además del monóxido de carbono. Algunos de estos ligantes imparten propiedades extraordinarias al catalizador, tales como incremento de la selectividad, reactividad y estabilidad. Los ligantes incluyen trialquil- y triaril fosfinas, fosfitos, arsinas y arsenitos. Los catalizadores de hidroformilación basados en complejos de coordinación de rodio e iridio, que han recibido reciente atención incluyen: $\text{Rh}(\text{P}^i\text{Bu})_2(\text{CO})\text{Cl}$, $\text{Ir}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Rh}[\text{P}(\text{OR})_3]_2(\text{CO})\text{Cl}$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$, $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.⁵²

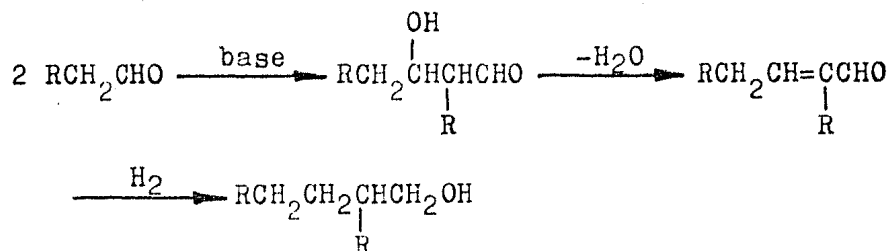
[R = organo-ligantes, especialmente fenilo (Ph) o butilo (Bu) y fenilos substituidos en algunos casos].

3.3.4.1.-Aprovechamiento industrial y comercial.

Los aldehídos son el principal producto de la reacción de hidroformilación. Estos se pueden usar para producir varios derivados útiles; los aldehídos por sí mismos tienen una utilidad mínima. Los principales derivados son los alcoholes, formados por hidrogenación directa,



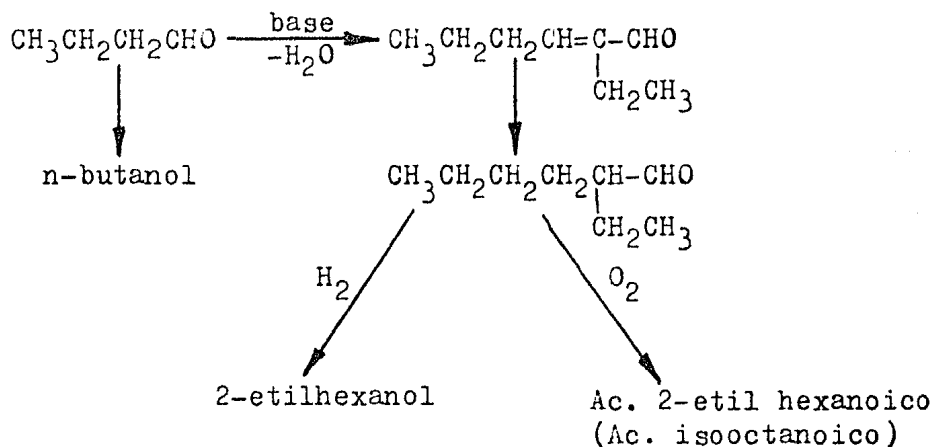
o por una condensación aldólica seguida por hidrogenación:



El ejemplo más importante es la obtención de butiraldehído a partir del propileno y del gas de síntesis ^{53, 54}

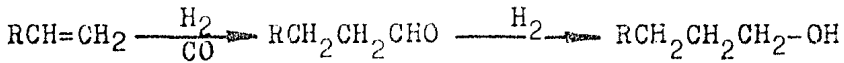


El aldehído es un intermediario químico versátil producido a una escala mundial de aproximadamente 3 millones de toneladas por año. Parte del butiraldehído es hidrogenado a n-butanol, pero la mayor parte es autocondensado para formar derivados 2-etil hexilos



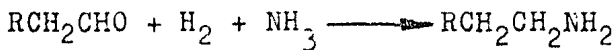
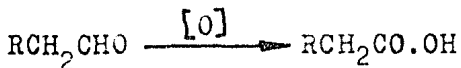
Gran parte del 2-etilhexanol es esterificado con anhídrido ftálico para formar dioctil ftalato (DOP) que se usa como plastificante en resinas de cloruro de polivinilo. El butanol y otros alcoholes de cadena corta hechos por la tecnología de hidroformilación son usados ampliamente como solventes.

También es importante la síntesis de alcoholes grasos a partir de olefinas terminales tales como 1-octeno. El proceso combina algunas veces las etapas de hidroformilación y reducción dado que los catalizadores de rodio-carbonilo son efectivos para ambas reacciones:



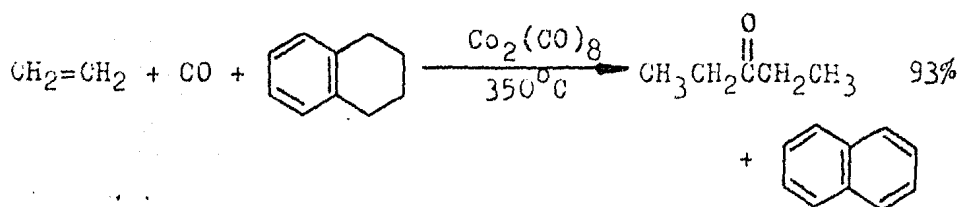
Los alcoholes lineales de mayor longitud de cadena, principalmente C₁₃-C₁₅, se usan en la síntesis de detergentes biodegradables y para la producción de esteres adipato. Este último sirve como lubricante de altas temperaturas y como plastificante.

Otros derivados de los aldehídos son los ácidos y las aminas, producidos por oxidación y aminación reductiva, respectivamente.

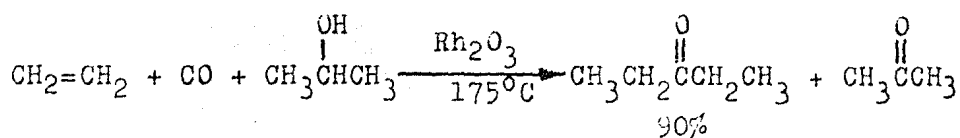


El volumen usado de estos productos es pequeño, comparado con los alcoholes.

Las cetonas se forman algunas veces en pequeñas cantidades en las reacciones de hidroformilación. Pueden convertirse en productos principales si la concentración de hidrógeno se reduce a un bajo nivel. Esta reacción funciona particularmente bien con etileno. Por ejemplo, se ha reportado una reacción en la cual la lenta deshidrogenación in situ de la tetralina proporciona la baja concentración de hidrógeno y se produce la dietil cetona con un rendimiento de 93%⁵⁵



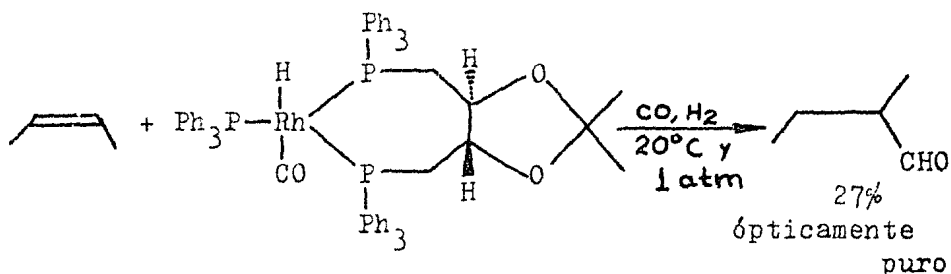
Una reacción similar ha sido efectuada con Rh_2O_3 como catalizador e isopropanol como la fuente de hidrógeno



Además de las aplicaciones industriales, la hidroformilación es una útil síntesis de aldehídos en el laboratorio a partir de olefinas terminales e internas. Estas síntesis se pueden hacer a presión atmosférica usando $\text{HCo}(\text{CO})_4$ o catalizadores de rodio como $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.

La hidroformilación de olefinas internas, por ejemplo el 2-buteno, genera un centro quiral. Cuando se hace la síntesis de aldehídos con un complejo de rodio que lleva ligantes quiral, ocurre la inducción asimétrica y produce aldehídos ópticamente activos.

Un ejemplo ilustrativo del uso de complejos organometálicos quiral en síntesis orgánica es la hidroformilación asimétrica: ^{56, 57}



Los catalizadores para hidrogenación asimétrica formados a partir de las sales de $[\text{Rh}(\text{olefina})_2]^+$ y el ligante quiral DIOP son muy efectivos para este propósito.⁵⁷

La necesidad de productos de alta especificidad y condiciones de reacción moderadas ha llevado a una amplia investigación en la tecnología de la hidroformilación.

En la actualidad, la industria utiliza dos tipos de catalizadores para esta reacción: catalizadores carbonil cobalto simples que se usan en casi el 90% de toda la producción tanto de aldehídos como de alcoholes. La compañía Shell ha desarrollado un catalizador de cobalto modificado con fosfinas específicamente para síntesis de alcoholes lineales. También la Union Carbide recientemente comercializó un nuevo sistema basado en el rodio.

Recientemente se ha manifestado un especial interés en la catálisis por rodio, además del tradicional cobalto, y con modificación del catalizador por triaril fosfinas. El rodio tiene una actividad 10^4 veces mayor que la del cobalto.

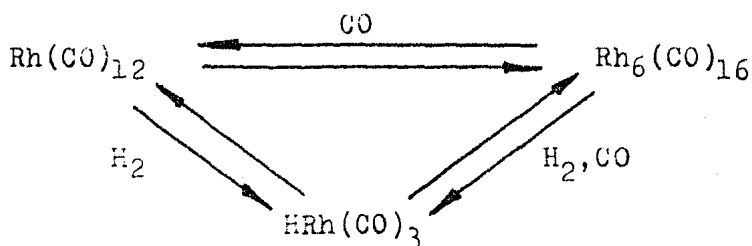
3.3.4.2.-Mecanismos de reacción.

El mecanismo de la reacción de hidroformilación fué aclarado en 1960, casi 22 años después de su descubrimiento. Esta fué la primer reacción catalítica carbonilo-metal de transición explicada en detalle y ha sido fundamental para casi todo el trabajo que posteriormente se ha hecho en el área.

Las principales características del mecanismo de reacción, que incluye reacciones de transferencia de H y de inserción de CO, fueron aclaradas principalmente por Orchin y

por Heck y Breslow mediante estudios efectuados sobre la reacción del hidruro tetracarbonil cobalto, $\text{HCo}(\text{CO})_4$, con olefinas.^{55, 58}

Para los carbonilos de rodio, se ha propuesto un mecanismo similar al de la reacción catalizada con $\text{HCo}(\text{CO})_4$, excepto en que se propone el equilibrio que involucra al probable intermediario $[\text{HRh}(\text{CO})_3]$.



La formación de cúmulos (grupos) multinucleares es mucho más favorable para el rodio que para el cobalto. Esto se hizo evidente al efectuar estudios comparativos de velocidad de hidroformilación de 1-hepteno y de ciclohexeno a 75°C y 150 atm a una razón $\text{H}_2:\text{CO}$ de 1:1. Para la olefina acíclica la expresión cinética es (excepto para olefinas de bajo peso molecular):⁵⁹

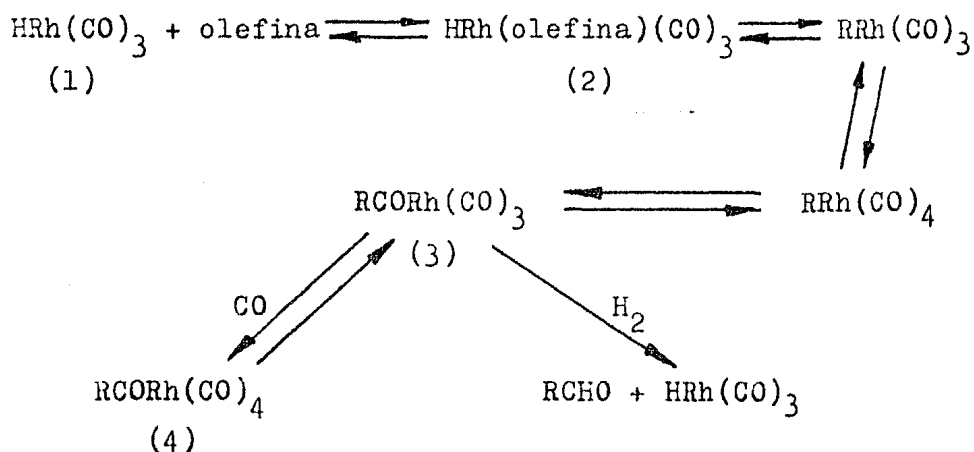
$$\frac{d(\text{aldehído})}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{hepteno}]^0 [\text{Rh}] [\text{P}_{\text{H}_2}] [\text{P}_{\text{CO}}]^{-1}$$

Pero para la olefina cíclica menos reactiva, con $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ como catalizador, la expresión se convierte en⁵⁹

$$\frac{d(\text{aldehído})}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{ciclohexeno}] [\text{Rh}]^{1/4} [\text{P}_{\text{H}_2}]^{1/2} [\text{P}_{\text{CO}}]^0$$

Estos dos resultados se explicaron en función del mecanismo ofrecido para representar el probable curso de la reac-

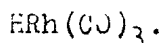
ción:



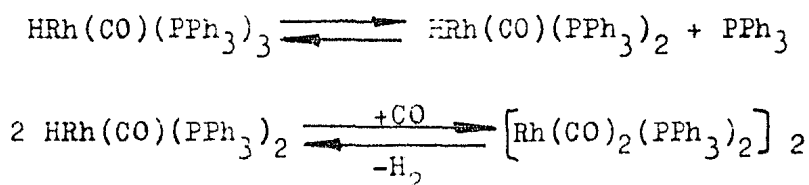
Se concluyó que para el 1-hepteno, el paso determinante de la velocidad es la hidrogenación del intermediario acilo, (3), para obtener el aldehído y $\text{HRh}(\text{CO})_3$ (1). El $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ que se adicionó como catalizador fué transformado después de un corto periodo de inducción, el 1-hepteno reaccionó rápidamente y, en el espectro infrarrojo a alta presión se observó el derivado acilo, no el $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$.

En el caso del ciclohexeno, no se advirtió ningún cambio en el espectro inicial del $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ a temperaturas abajo de 100°C y poco tiempo de reacción. Este resultado está de acuerdo con los datos cinéticos en que la reacción de la olefina con $\text{HRh}(\text{CO})_3$ es el paso determinante de la velocidad con esta olefina menos reactiva, y que el $\text{HRh}(\text{CO})_3$ está en equilibrio con $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$.

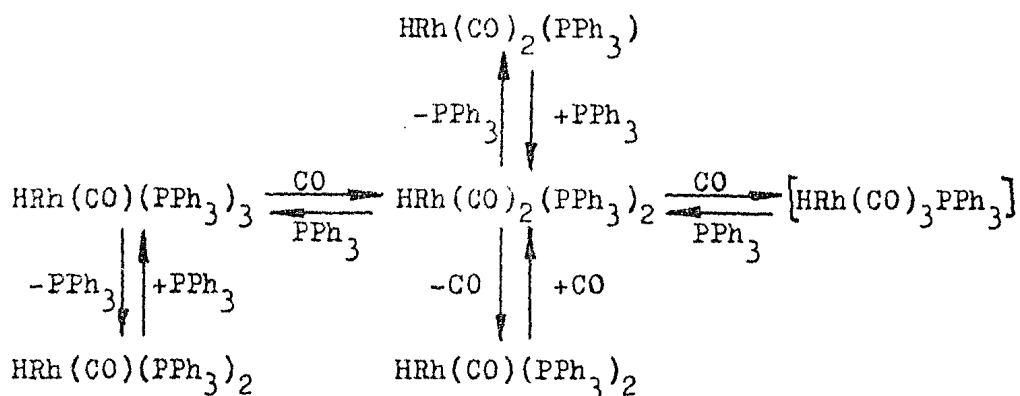
A elevadas temperaturas y prolongados tiempos de reacción, el $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ se observó en el espectro infrarrojo y la reacción fué más lenta. El cúmulo termodinámicamente favorecido bajo estas condiciones es $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, y el equilibrio podría ser menos favorable para la formación de la especie



Yagupsky, Brown y Wilkinson han estudiado la cinética y mecanismo de la hidroformilación de alquenos con hidruro carbonil tris(trifenilfosfina) rodio, $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$.^{60,61,62} Este compuesto es catalíticamente activo aún a 25°C y 1 atmósfera de presión y, en contraste con el sistema de cobalto, produce solamente aldehídos lineales a partir de olefinas terminales. Con el uso de altas concentraciones de PPh_3 o $\text{P}(\text{OPh})_3$, y especialmente de PPh_3 fundida (p.f. 80°C) como solvente, se pueden obtener altos rendimientos de aldehído lineal con poca o ninguna pérdida de alqueno como alcano (que es una desventaja de los sistemas de cobalto). Las investigaciones de Wilkinson lo llevaron a proponer dos mecanismos, uno que involucra la adición de un hidruro coordinativamente saturado a la olefina (mecanismo asociativo) y el otro la adición de un hidruro no saturado (mecanismo disociativo). El mecanismo asociativo se propuso para explicar la más baja especificidad en la hidroformilación entre 1- y 2-alqueno que se observa en la hidrogenación catalítica con el mismo catalizador. Se supone que la hidrogenación solo ocurre por el mecanismo disociativo. Los experimentos efectuados en la hidroformilación con este catalizador involucraron una reacción esencialmente estequiométrica en la cual el $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ se trató primero con CO en benceno para dar el dímero $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$:



Se supone que inicialmente se forma el complejo $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ que es, probablemente, el intermediario principal, aunque puede existir en solución un equilibrio entre varias especies.⁶³



La consideración anterior se justifica al observar que si en una solución están presentes $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ y $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, solo el último reacciona con etileno a 25°C y 1-atmósfera, como se demostró por espectro de R.M.N.

Los dos mecanismos propuestos difieren en el modo de ataque del alqueno sobre el catalizador. El asociativo proporciona mayor impedimento estérico a la coordinación de la olefina y este hecho probablemente da lugar a una formación preferente del intermediario alquil-rodio lineal.

A elevadas concentraciones de catalizador y trifenilfosfina se prefiere el mecanismo asociativo mostrado en la figura 17.

El paso inicial es un ataque asociativo del alqueno sobre la especie $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$, (A), que da lugar al complejo alquilo, (B). Después, este sufre la inserción de CO para formar el derivado acilo (C) que subsecuentemente pasa por la adición oxidativa de hidrógeno molecular para dar el -

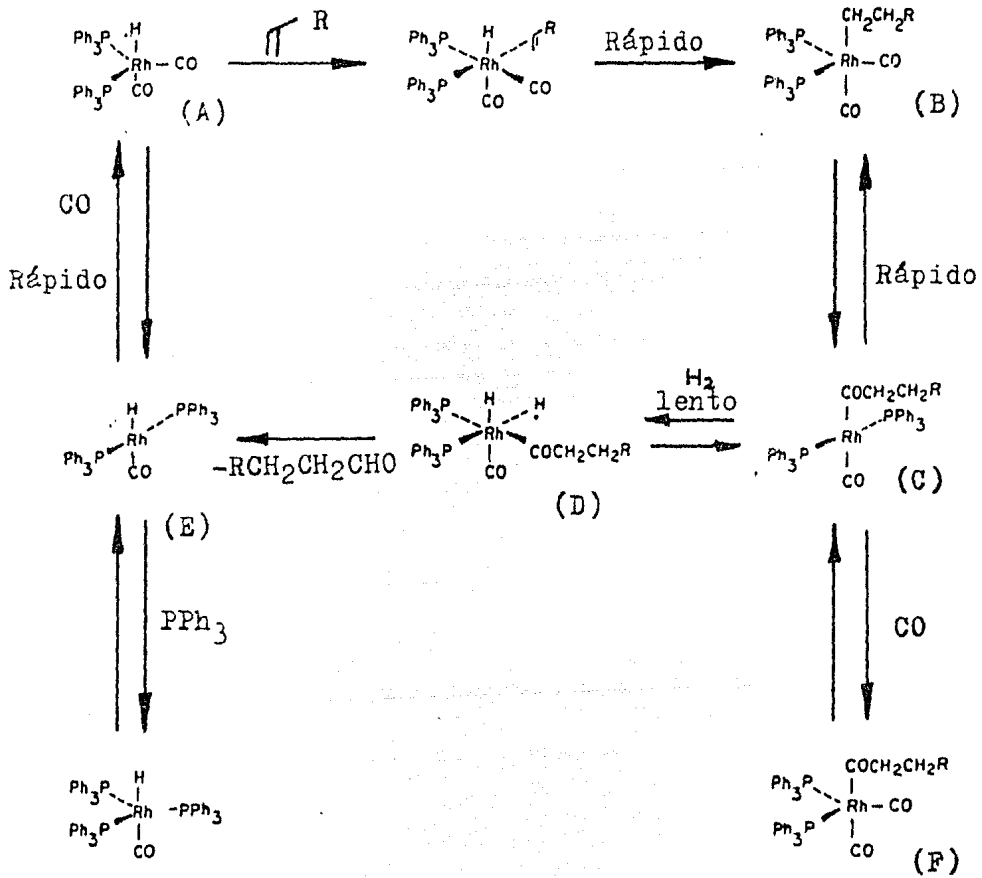


Figura 17.-Mecanismo asociativo para la hidroformilación de olefinas catalizada por rodio-trifenilfosfina.

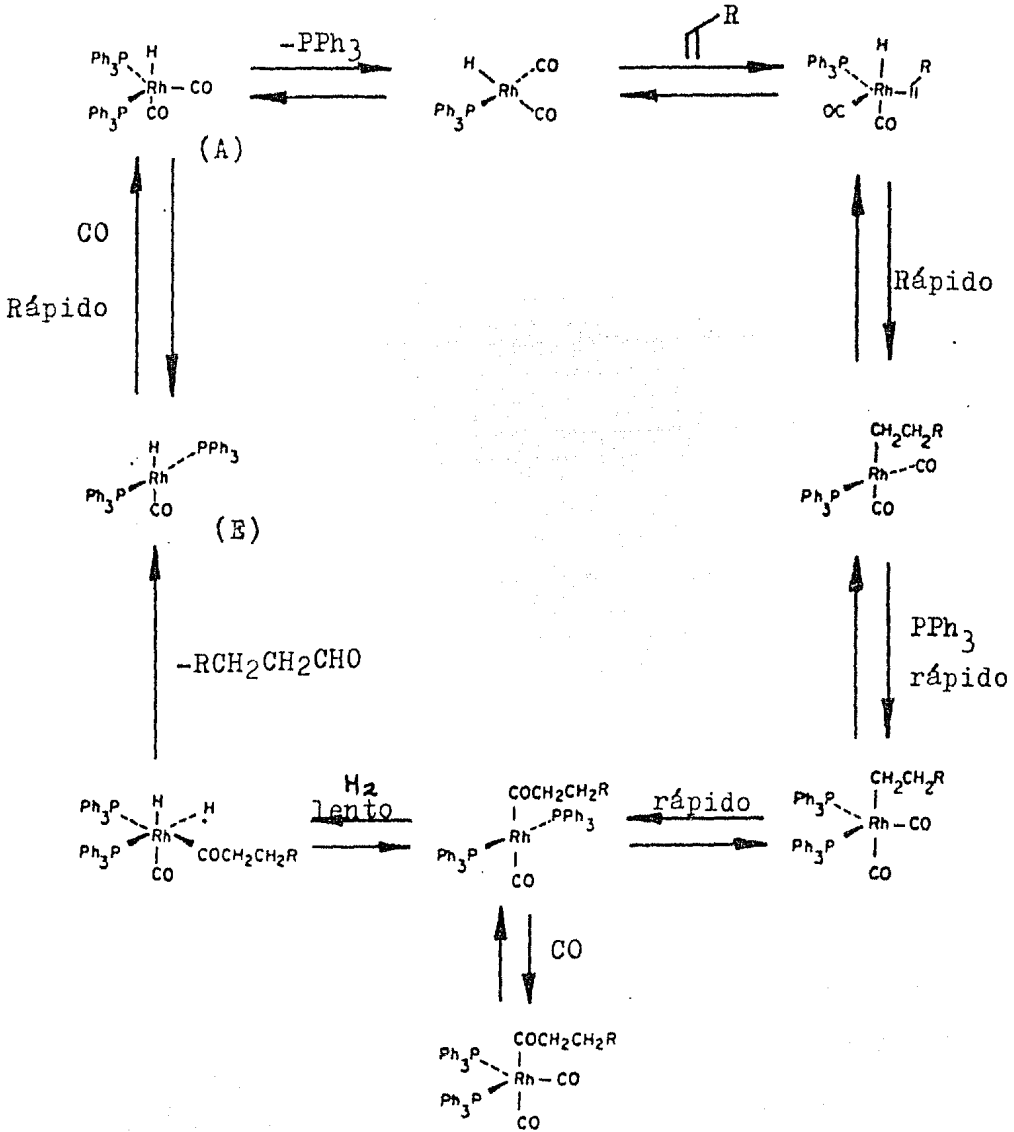


Figura 18.-Mecanismo disociativo para la hidroformilación de olefinas catalizada por rodio-trifenilfosfina.

complejo dihidruro acilo (D).

Este último paso, el único en el ciclo que involucra un cambio en el estado de oxidación del metal, es probablemente el que determina la velocidad de la reacción. Los pasos finales son otras transferencias de H al átomo de carbón del grupo acilo en (D), seguido por la pérdida del aldehído y la regeneración del compuesto tetracoordinado (E). Un exceso de CO sobre H₂ inhibe la reacción de hidroformilación, probablemente por la formación de acilos dicarbonilos penta coordinados (F), que no pueden reaccionar con hidrógeno. Las altas concentraciones de PPh₃, que son esenciales para mantener los elevados rendimientos (> 95%) de aldehído lineal, probablemente son requeridas con el fin de suprimir la disociación y la formación del intermediario monofosfina y también para forzar el ataque asociativo de la olefina sobre la especie bisfosfina (A), para lo cual la especificidad de la adición anti-Markovnikoff es alta.

En ausencia de un exceso de fosfina, el ataque ocurre probablemente sobre una especie tal como HRh(CO)₂(PPh₃) que tiene una diferente razón de adición Markovnikoff a anti-Markovnikoff; claro está que bajo tales condiciones la razón de aldehído lineal a aldehído no lineal es casi la misma que en el sistema de cobalto no modificado, Co₂(CO)₈, o sea, 3:1.

La hidroformilación de olefinas usando el complejo trans-RhCl(CO)(PPh₃)₂ produce aldehídos selectivamente (>99 % en mol) a 100°-125°C y una presión total del reactor de aproximadamente 500 psig. Las principales diferencias entre este catalizador y otros reportados en la literatura, son

la estabilidad y la muy alta selectividad para producir aldehídos normales. No ocurren reacciones de hidrogenación - que puedan resultar en la formación de alcoholes o parafinas aún a elevadas razones $H_2:CO$ y presiones parciales. Con los 1-alquenos la reacción de isomerización se puede con - trolar efectivamente para producir aldehídos lineales (75-80%).⁵²

El catalizador $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, aunque moderadamente activo en benceno o p-xileno, es casi completamente inactivo en 1, 2-dicloroetano. En este solvente y en ausencia del exceso de PPh_3 , se produce una pequeña cantidad de heptanal inme - diatamente después de iniciada la reacción. Sin embargo, la reacción termina pronto en un bajo nivel de conversión de hexeno.⁶⁵

La figura 19 muestra el mecanismo propuesto en el cual se ilustra un mecanismo asociativo que involucra la reacción de una olefina con un complejo pentacoordinado, y un meca - nismo disociativo, involucrando la reacción de una olefina con un complejo tetracoordinado.⁶⁴

En presencia de exceso de PPh_3 , el equilibrio entre las es - pecies D y E se desplaza hacia el complejo D, y predomina el mecanismo asociativo. Este mecanismo conduce a altas se - lectividades para aldehídos lineales debido al impedimento estérico ofrecido por los grupos PPh_3 . A medida que aumenta la concentración de PPh_3 , la velocidad de reacción pasa por un máximo.

Los complejos formados por la adición de la olefina (F y - H) pasan rápidamente a complejos alquilo (G y I) y a conti - nuación ocurre la inserción de CO. El complejo plano-cuadra -

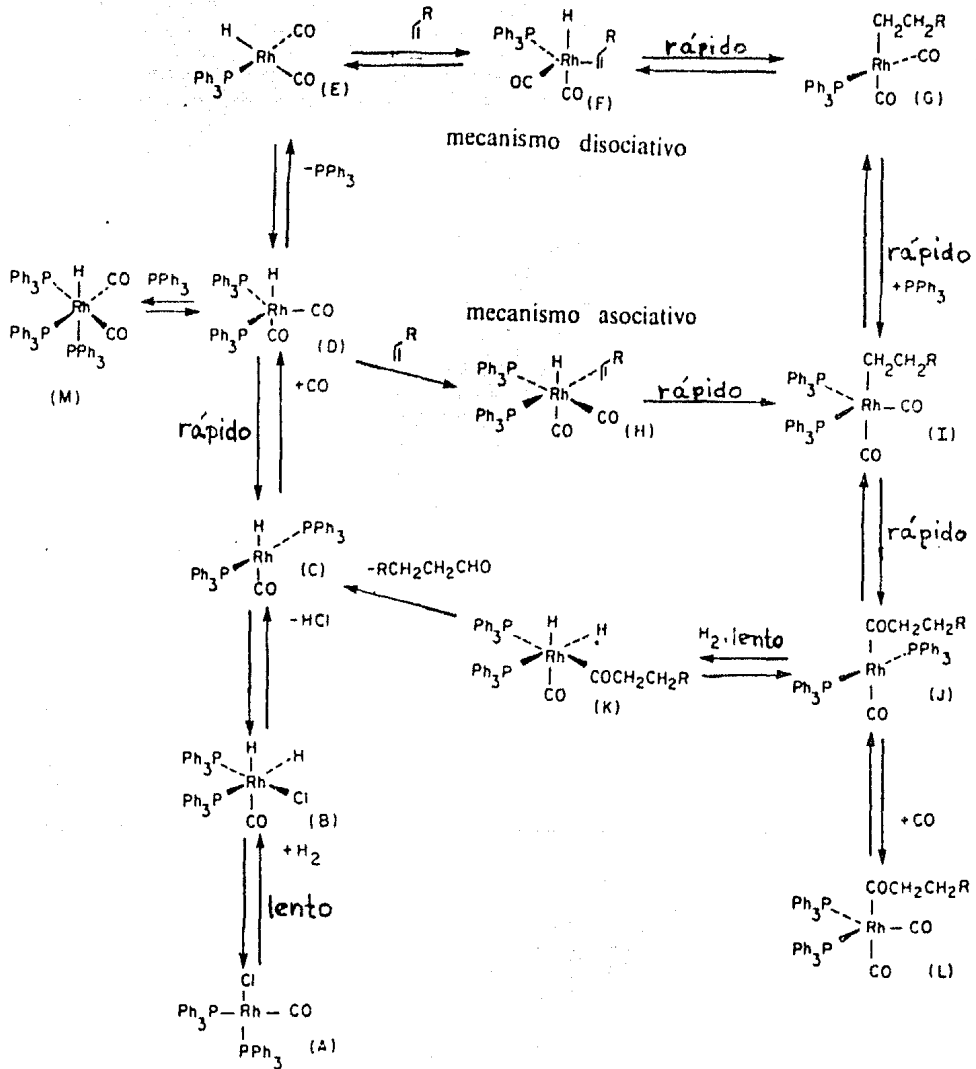


Fig.19.-Ciclo catalítico para la hidroformilación de alquenos involucrando complejos trifenilfosfina-rodio. For simplicidad, solo se muestra el mecanismo para la formación de aldehído lineal.

do (J) experimenta después una lenta adición oxidativa de H_2 , formando un complejo de Rh(III) coordinativamente saturado (K). Los pasos finales son otras transferencias de hidrógeno al átomo de carbón del grupo acilo en (K) y una eliminación reductiva que conduce a la pérdida del aldehído y a la regeneración del complejo de Rh(I) plano-cuadrado (C). Un exceso de CO sobre H_2 probablemente conduce a la formación del complejo L, lo que explica la inhibición observada ocasionalmente de la hidroformilación por el CO.

3.3.4.3.-Reacciones y productos secundarios. ⁵³

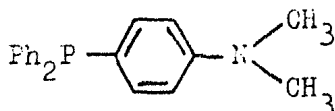
El principal producto de la hidroformilación que tiene, más aplicaciones industriales es el aldehído lineal. De la reacción se obtiene una mezcla de aldehídos lineal y ramificado, siendo este último principalmente un isómero α -metilo. Por ejemplo, en la hidroformilación del propileno se obtiene butiraldehído en una razón de isómeros (por ciento lineal a por ciento ramificado) variable, dependiendo del catalizador usado. No puede usarse el isobutiraldehído para hacer 2-etilhexanol, y el isobutanol tiene menos valor industrial que el n-butanol. En consecuencia, el control de isómeros de la hidroformilación es de una gran importancia económica y además ha motivado investigaciones detalladas del mecanismo, los parámetros de la reacción y efectos del ligante.

Como resultado del deseo por obtener tantos isómeros lineales como sea posible, se han estudiado las hidroformilaciones con cobalto y con rodio teniendo como objetivo la composición del producto.

3.3.4.4.-Separación del catalizador.⁵⁹

Comercialmente es muy importante la separación del catalizador del producto aldehído y/o alcohol, junto con su recuperación y reciclado en la corriente reaccionante; en hidroformilaciones con rodio, la separación y recuperación eficiente del catalizador son absolutamente necesarias debido a la muy costosa naturaleza del compuesto.

Un método para separar al catalizador de rodio de los productos de la reacción consiste en preparar un ligante triarilfosfina que contenga un grupo N,N-dimetilamino unido al fenilo. Este ligante se usa con el rodio para llevar a cabo la hidroformilación. El producto se extrae con ácido acuoso para transferir al metal catalizador y al ligante a una fase acuosa. Luego el catalizador se regenera por neutralización y se extrae con solventes orgánicos.



En otro método, se preparó triarilfosfina con un grupo sulfonilo sobre cada fenilo y se usó con rodio en un sistema acuoso amortiguado. La hidroformilación del propileno se efectuó a 80°C y 50 atm de gas de síntesis. El rendimiento de aldehídos fué de 98% de propileno convertido con una razón n:iso de 6.7:1.

4.-TENDENCIAS ACTUALES DE LOS SISTEMAS DESCRITOS.

La catálisis homogénea por compuestos de coordinación continúa siendo un activo y fructífero campo de investigación. Las características más notables de ésta catálisis son: alta selectividad, alta velocidad de reacción, buena reproducibilidad y susceptibilidad de modificación por variación de ligantes.

En los últimos diez años han surgido varias tendencias significativas en la investigación de las reacciones catalíticas homogéneas. Algunas son una respuesta a las necesidades de la industria química, por ejemplo, el cambio a nuevos tipos de fuentes de abastecimiento y el desarrollo de catalizadores híbridos que combinan las ventajas prácticas de catalizadores homogéneos y heterogéneos. Otras tendencias reflejan la creciente sofisticación de la ciencia catalítica conforme madura, un ejemplo de esto es la tendencia al incremento de la selectividad en las reacciones catalíticas homogéneas. Otro ejemplo es el desarrollo de nuevos tipos de catalizadores que son activados por la luz o aquellos que contienen más de un centro metálico.

A continuación se da un breve bosquejo de algunas de estas tendencias.

4.1.-Nuevas fuentes de abastecimiento.

La crisis del petróleo en los últimos años ha puesto en evidencia que las reservas mundiales de hidrocarburos son limitadas y, en consecuencia, se ha aceptado generalmente la necesidad de disminuir la dependencia del petróleo y del gas natural. Como respuesta, la industria química ha incrementado su interés en el gas de síntesis como fuente de abastecimiento básica. El gas de síntesis se obtiene del

carbón y de desperdicios orgánicos, lo mismo que de yacimientos de hidrocarburos. La química basada en el gas de síntesis es versátil en sus aplicaciones y usa la catálisis homogénea con buena ventaja. Parece más deseable como fuente de abastecimiento para productos que contienen oxígeno tales como alcoholes y ácidos.

Pueden postularse cuatro "eras" de acuerdo con las fuentes de abastecimiento:

1910 - 1950	Acetileno
1950 - 1980	Olefinas
1980 - 2000	Gas de Síntesis
2000 - ...	Biomasa

La primera aplicación industrial de la catálisis homogénea fué en la cloración del acetileno y durante cuatro décadas los catalizadores solubles de metales de transición se usaron casi exclusivamente en las reacciones del acetileno.

Posteriormente se usó el etileno en reacciones catalíticas para producir α -olefinas, polietileno lineal y acetaldehído.

El proceso de hidroformilación de olefinas prosperó en la "era de las olefinas". El gas de síntesis se usó como materia prima en catálisis homogénea desde los años cuarenta.

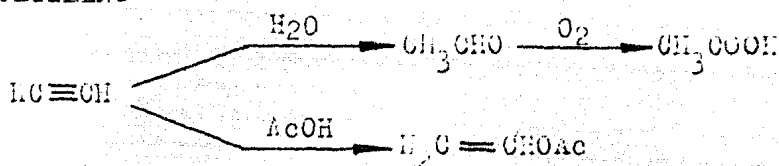
El proceso del ácido acético basado en el gas de síntesis se comercializó veinte años después, pero el mayor incentivo económico para éste proceso han sido las recientes crisis del petróleo.

Es posible la inclusión de una cuarta era en la cual la principal fuente de abastecimiento sean los materiales biológicos tales como la basura, el estiércol, la viruta de madera y el tallo de maíz. Es deseable el uso de éstos materiales como materia prima para conservar el petróleo y pa-

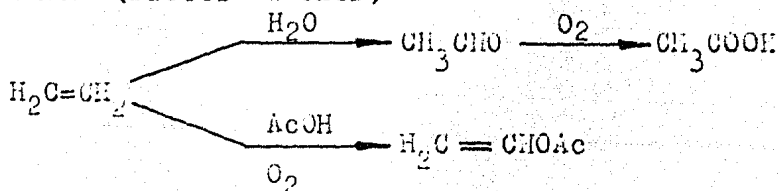
ra deshacerse de estos desperdicios económicamente. El papel de la catálisis homogénea en procesos basados en desperdicios es incierto pero puede ser una área provechosa para la investigación.

Las primeras tres eras están sutilmente delineadas en la historia de la producción comercial de ácido acético y del acetato de vinilo. Las reacciones correspondientes son:

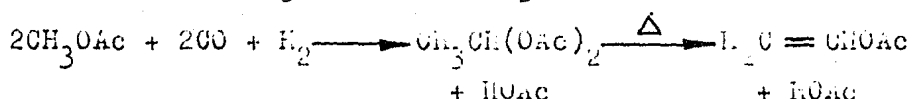
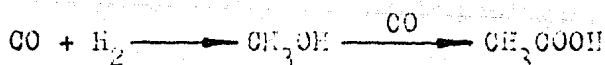
ACETILENO



ETILENO (Proceso Wacker)



GAS DE SÍNTESIS (Proceso Monsanto)



En la actualidad y en el futuro cercano, los alcanos son mucho más baratos que las olefinas y compiten favorablemente con el gas de síntesis en términos económicos. Un ejemplo de esto es la obtención del ácido acético por la oxidación del butano o nafta ligera, reacción que sigue siendo atractiva a pesar de sus rendimientos relativamente bajos:

La fermentación y otros procesos enzimáticos han sido siempre una importante fuente de ácido acético. El ácido acético grado alimenticio (vinagre) se elabora por procesos bio

lógicos, pero alrededor de 1950 también se producía el ácido acético "sintético" por oxidación catalítica homogénea de alcohol de grano. En la actualidad el alcohol de grano y el etanol derivado del etileno están casi iguales en precio. En pocos años más se podrá ver al etanol basado en la bio-masa como una atractiva fuente de abastecimiento.

La misma ventaja puede existir también con el furfural derivado del tallo del maíz y del bagazo (deshecho de la caña de azúcar).

Esta fué la principal materia prima para la elaboración de tetrahidrofurano y 1,6-hexanodiamina antes de que el gas natural y el petróleo se convirtieran en las fuentes de abastecimiento dominantes para productos químicos orgánicos.

4.2.-Incremento de la selectividad.

Una de las más grandes virtudes de la catálisis homogénea es su selectividad. Tal selectividad puede ser sumamente útil en la industria farmacéutica debido a que así se maximiza la actividad biológica en un isómero particular de una sustancia compleja. Por ejemplo, el L-isómero de 3,4-dihidroxifenilalanina es un ingrediente activo en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson. Ha sido posible producir selectivamente este isómero óptico por hidrogenación de una olefina proquiral con un catalizador soluble de rodio que lleva un ligante quirral (asimétrico). Aunque la hidrogenación de olefinas se ha estudiado intensamente como método de síntesis asimétrica, también pueden usarse otras reacciones catalíticas homogéneas para inducir la asimetría.

parece prometer el empleo de complejos metálicos solu -

bles, como reactivos y catalizadores, en las síntesis de esteroides y prostaglandinas.

Los efectos benéficos de la selectividad de catalizadores organometálicos no están necesariamente limitadas al empleo de pequeños volúmenes, también en el campo de las poliolefinas se muestra la utilidad de la estereoselectividad en productos de gran volumen.

4.3.-Catalizadores Híbridos. ^{66, 67, 68}

Tres ventajas de la catálisis homogénea comparada con la catálisis heterogénea son:

- Elevada actividad catalítica que permite el uso de cargas mínimas de metal y/o aplicación de condiciones moderadas de reacción.

- Las reacciones catalizadas homogéneamente exhiben una alta selectividad.

- La variación de los ligantes puede modificar selectivamente las propiedades del catalizador.

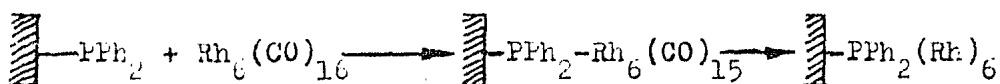
La principal desventaja desde el punto de vista de la ingeniería es que, al final de la reacción, puede ser difícil separar el producto del catalizador.

Otra desventaja es la inestabilidad de la mayoría de los catalizadores homogéneos a temperaturas elevadas, lo que limita su utilidad.

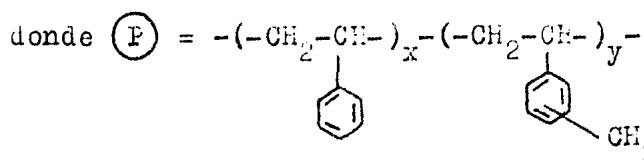
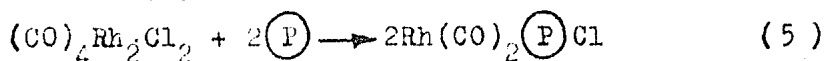
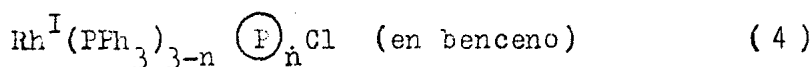
Una solución común a este problema es introducir un catalizador homogéneo ligado químicamente a un soporte inorgánico insoluble o a resinas orgánicas inertes obteniendo así un catalizador híbrido que combina las virtudes de los catalizadores homogéneos y heterogéneos y que puede separarse de la mezcla de reacción por filtración o simplemente decantar los productos conservando el catalizador y libe -

Otro ejemplo es el reportado por Collman que consiste en un polímero entrelazado con grupos para-difenilfosfina que al reaccionar con complejos de rodio e iridio dan lugar a excelentes catalizadores para hidrogenación.

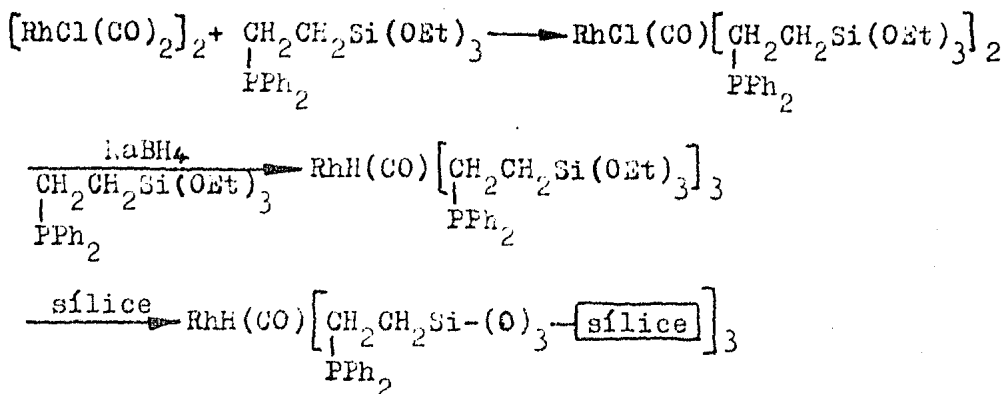
Además, prepararon polímeros metálicos polinucleares a partir de carbonilos metálicos polinucleares. Los polímeros se oxidan con aire y producen grupos metálicos de tamaño extremadamente pequeño dentro de la matriz orgánica. Este polímero-catalizador cataliza la hidrogenación de arenos a 25°C y 1 atm de H₂.⁷⁰



Otros catalizadores híbridos para hidrogenación son (4) y (5):



Con materiales soportados en óxidos metálicos no ocurre la hinchazón mencionada anteriormente y el transporte del solvente ocurre por difusión a través de la estructura porosa del soporte. Por esta razón los soportes de sílice y alúmina usados para los catalizadores heterogéneos convencionales han recibido más atención industrial. Catalizadores semejantes al complejo de Wilkinson pueden ligarse a los óxidos metálicos si el soporte ha sido tratado previamente - con un reactivo tal como $(\text{StO})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$



Parece probable que, en el futuro, los catalizadores híbridos encontrarán un lugar en la práctica industrial, aunque las aplicaciones comerciales puedan ser lentas.^{71, 72}

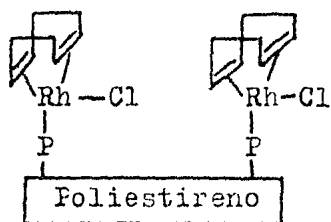


Fig.20.-Producto de reacción de $[\text{Rh}(\text{ciclooctadieno})\text{Cl}]_2$ con poliestireno fosfinado, reportado por Collman.⁷³

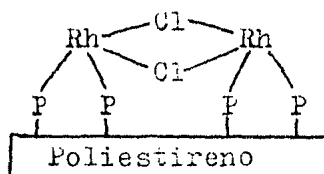


Fig.21.-Producto de reacción de Fig.20, usando 2% de poliestireno entrelazado, reportado por Grubbs.⁷³

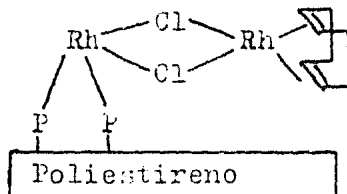


Fig.22.-Producto de reacción de figura 20 usando 20% de poliestireno entrelazado. La mitad de los átomos de rodio ligados como en la Fig.21 y la mitad como aquí.⁷³

4.4.-Desarrollo de nuevos catalizadores.

Otra tendencia aparente es el desarrollo de catalizadores solubles más activos gracias a nuevos conceptos en el diseño de los mismos.

Los catalizadores fotoactivados abren el camino a reacciones a temperaturas aún más bajas que las usadas con catalizadores homogéneos convencionales.

El paso determinante de la velocidad en muchas reacciones catalíticas homogéneas es la disociación de un ligante del ión metálico. Este paso es necesario para crear un sitio de coordinación vacante para la interacción con un sustrato tal como una olefina. En algunas reacciones de hidrogenación las temperaturas necesarias para obtener una razonable velocidad de disociación exceden los 100°C . La energía requerida para la disociación del ligante puede ser proporcionada por la luz. De esta manera se puede efectuar la reacción a bajas temperaturas. La baja temperatura de reacción también permite una mayor selectividad en la hidrogenación de dienos que con catalizadores activados térmicamente.

La reacción que más se ha estudiado con catalizadores fotoactivados es la hidrogenación selectiva, pero también son susceptibles a esta forma de activación otras reacciones catalíticas homogéneas. Se ha trabajado principalmente con catalizadores metal-carbonilos debido a que la fotodisociación del CO es fácil. Se espera, sin embargo, que otros ligantes π -enlazados sean susceptibles a similares procesos de fotoexpulsión.

5.-BIBLIOGRAFIA.

- 1.-Parshall,G.W., "Homogeneous Catalysis", John Wiley, Nueva York, 1980, pág. 2.
- 2.-Farkas,A., Hydrocarbon Process., Mayo 1971, pág. 137.
- 3.-Hatch,L.F., Hydrocarbon Process., Marzo 1970, pág. 101.
- 4.-Nakamura,A. y Tsutsui,M., "Principles and Applications of Homogeneous Catalysis", John Wiley, Nueva York, 1980, pág. 25.
- 5.-Larsen,E.M., "Elementos de Transición", Edit.Reverté, España, 1972, pág. 1-28.
- 6.-Earnshaw,A. y Harrington,T.J., "The chemistry of the transition elements", Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford, 1973, pág. 7-20.
- 7.-Puddephatt,R.J., "The periodic table of the elements", Oxford Chemistry Series, Clarendon Press, Oxford, 1972, pág. 56-73.
- 8.-Powell,J. y Shaw,B.L., J.Chem.Soc. A , 617, (1968).
- 9.-Intille,G.M., Inorg.Chem., 11, 695, (1972).
- 10.-Church,M.J., Mays,M.J., Simpson,R.N.F. y Stefanini,F.P., J.Chem.Soc. A, 2909, (1970).
- 11.-King,R.B., "Transition metal organometallic chemistry", Academic Press, Inc., Nueva York, 1969, pág. 35-39.
- 12.-Cotton,F.A. y Wilkinson,G., "Advanced inorganic chemistry", John Wiley, Nueva York, 1972, pág.1017-1029.
- 13.-Gates,B.C., Katzer,J.R. y Schuit,G.C.A., "Chemistry of catalytic processes", Mc Graw-Hill, Inc., Nueva York, 1979, pág. 114, 126-128.
- 14.-Parshall,G.W., Ref.(1), pág. 12-17.

- 15.-Wilkins,R.G., "The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes", Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1974, pág.184, 252.
- 16.-Swan,J.M. y Black,D.St.C., "Organometallics in organic synthesis", Chapman and Hall Ltd., Londres, 1974, pág.20.
- 17.-Siegel,S., J.Catal., 30, 139, (1973).
- 18.-Heck,R.F., "Organotransition metal chemistry. A mechanistic approach", Academic Press, Inc., Nueva York, 1974, pág. 55-62.
- 19.-Osborn,J.A., Jardine,F.H., Young,J.F. y Wilkinson,G., J.Chem.Soc. A, 1711, (1966).
- 20.-Jardine,F.H., Osborn,J.A. y Wilkinson,G., J.Chem.Soc. A, 1574, (1967).
- 21.-Dedieu,A., Inorg.Chem., 19, 375, (1980).
- 22.-Cotton,F.A. y Wilkinson,G., Ref.(12), pág.788-789.
- 23.-Lyons,J.E., Rennick,L.E., y Burmeister,J.L., Ind.Eng. Chem.Prod.Res.Develop., 9, Marzo 1970, pág. 2.
- 24.-Carrá,S. y Ugo,R., Inorg.Chim.Acta, Reviews 1967, pág. 49.
- 25.-Dedieu,A., Inorg.Chem., 20, 2803, 1981.
- 26.-Nakamura,A. y Tsutsui,M., Ref.(4), pág. 20.
- 27.-Strathdee,G.G. y Given,R.M., J.Catal., 30, 30, (1973).
- 28.-O'Connor,Ch. y Wilkinson,G., J.Chem.Soc. A, 2665, (1968)
- 29.-Taqui Khan,M.M. y Martell,A.E., "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes" Vol.I, Academic Press, Inc., Nueva York, 1974, pág.46-56.
- 30.-Yagupsky,M., Brown,C.K., Yagupsky,G. y Wilkinson,G. J.Chem.Soc. A, 937, (1970).
- 31.-Hjortkjær,J. y Kulicki,Z., J.Catal., 27, 452, (1972).

- 32.-Lyons, J.E., *J.Catal.*, 30, 490, (1973).
- 33.-Knowles, W.S., Sabacky, M.J. y Vineyard, B.D., *Chem. Technol*
Octubre 1972, pág. 590.
- 34.-Knowles, W.S., Sabacky, M.J. y Vineyard, B.D. en "Homogeneous Catalysis II", *Advances in Chemistry Series*, Vol.132 (Edit.: Forster, D. y Roth, J.F.), Washington, D.C., 1974, pág. 274-282.
- 35.-Hjortkjaer, J. en "Homogeneous Catalysis II" (Editores: Forster, D. y Roth, J.F.), 1974, pág. 133-144.
- 36.-James, B.R., *Adv. Organometal. Chem.*, 17, 319, (1979).
- 37.-Kagan, H.B. y Dang, T.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 6429, (1972)
- 38.-Yoshikuni, T. y Bailar, J.C. Jr., *Inorg. Chem.*, 21, 2129, (1982).
- 39.-Schrock, R.R. y Osborn, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2134, (1976).
- 40.-Lyons, J.E., en "Aspects of Homogeneous Catalysis", Vol.3 (Editor: Ugo, R.), D.Reidel Publishing, Co., Holanda, 1977, pág. 3-136.
- 41.-Cant, N.W. y Hall, W.K., *J.Catal.*, 27, 70, (1972).
- 42.-Parshall, G.W., Ref.(1), pág. 101-119.
- 43.-Lyons, J.E., en "Homogeneous Catalysis II", pág. 64-89.
- 44.-Strohmeier, W. y Kaiser, A., *J. Organometal. Chem.*, 114, 273, (1976).
- 45.-Nakamura, A. y Tsutsui, M., Ref.(4), pág. 133.
- 46.-Parshall, G.W., Ref.(1), pág. 56-66.
- 47.-Heck, R.F., Ref.(18), pág. 89-97.
- 48.-Halpern, J., *C.&E.N.*, Octubre 1966, pág. 68.
- 49.-Taqi Khan, M.M. y Martell, A.E., "Homogeneous Catalysis by Metal Complexes" Vol. II, Academic Press, Inc., Nueva

- York, 1974, pág.139-141, 146, 154-157.
- 50.-Su,A.C.L., Adv.Organometal.Chem., 17, 269, (1979).
- 51.-Parkas,A., Hydrocarbon Process., Junio 1971,pág.137.
- 52.-Craddock,J.H.,Hershman,A.,Paulik,F.E. y Roth,J.F.,
I.&E.C. Prod.Res.Dev.,8, 291, (1969).
- 53.-Fowler,R.,Connor,H.,Baehl,R.A., Chem.Technol.,
Diciembre 1976, pág. 772.
- 54.-Fowler,R.,Connor,H.,Baehl,R.A., Hydrocarbon Process.,
Septiembre 1976, pág. 247.
- 55.-Heck,R.F., Ref.(18), pág. 215-224.
- 56.-Alper,H., "Transition Metal Organometallics in Organic
Synthesis", Vol.I, Academic Press, Inc., 1976, pág.72, 29-31
- 57.-Pino,P., Consiglio,G., Botteghi,C. y Salomon,C. en "Ho-
mogeneous Catalysis II", pág. 295-323.
- 58.-Tucci,E.R., I.&E.C. Prod.Res.Dev., 7, Marzo 1968,
pág. 32.
- 59.-Pruett,R.L., Adv.Organometal.Chem.,17, 1, (1979).
- 60.-Brown,C.K. y Wilkinson,G., J.Chem.Soc. A, 2753, (1970)
- 61.-Yagupsky,G., Brown,C.K. y Wilkinson,G., J.Chem.Soc. A,
1392, (1970).
- 62.-Yagupsky,M. y Wilkinson,G., J.Chem.Soc. A, 941, (1970)
- 63.-Evans,D.,Yagupsky,G. y Wilkinson,G., J.Chem.Soc. A,
2660 ,(1968).
- 64.-Gates,B.C.,Katzer,J.R. y Schuit,G.C.A., Ref.(13),
pág. 140-146.
- 65.-Morris,D.E. y Tinker,H.B.,Chem.Technol.,Septiembre -
1972, pág. 554.
- 66.-Hartley,F.R. y Vezey,P.N., Adv.Organometal.Chem., 15,
189, (1977).

- 67.-Candlin, J.P. y Thomas, H., en "Homogeneous Catalysis II" pág. 212-239.
- 68.-Ermakov, Y.I., Kazanskii, V.B. y Krylov, O.V., Kinet. Katal., 16, 1094, 1975.
- 69.-Pittman, Ch.U.Jr. y Evans, G.O., Chem. Technol., Septiembre 1973, pág. 560.
- 70.-Bayer, E., Schurig, V., Chem. Technol., Marzo 1976, pág. 212.
- 71.-Farkas, A., Hydrocarbon Process., Mayo 1978, pág. 213.
- 72.-Heinemann, H., Chem. Technol., Mayo 1971, pág. 286.
- 73.-Michalska, Z.M. y Webster, D.E., Chem. Technol., Febrero 1975, pág. 118.